

Literatur

- 1) G. Senatore, K. R. Subbaswamy, Phys. Rev. B 1986, 34, 5754–5757.
- 2) P. Cortona, Phys. Rev. B 1991, 44, 8454–8458.
- 3) T. A. Wesolowski, A. Warshel, J. Phys. Chem. 1993, 97, 8050–8053.
- 4) J. Neugebauer, Phys. Rep. 2010, 489, 1–87.
- 5) M. E. Casida, T. A. Wesolowski, Int. J. Quantum Chem. 2004, 96, 577–588.
- 6) T. A. Wesolowski, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 11444–11445.
- 7) J. Neugebauer, J. Chem. Phys. 2007, 126, 134116.
- 8) X. Zhou, T. A. Wesolowski, G. Tabacchi, E. Fois, G. Calzaferri, A. Devaux, Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, 15, 159–167.
- 9) C. König, J. Neugebauer, Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 10475–10490.
- 10) T. Klüner, N. Govind, Y. A. Wang, E. A. Carter, Phys. Rev. Lett. 2001, 86, 5954–5957.
- 11) Y. G. Khait, M. R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 2010, 133, 044107.
- 12) S. Höfener, A. S. P. Gomes, L. Visscher, J. Chem. Phys. 2012, 136, 044104.
- 13) A. S. P. Gomes, C. R. Jacob, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem. 2012, 108, 222–277.
- 14) O. Roncero, M. P. de Lara-Castells, P. Villarreal, F. Flores, J. Ortega, M. Paniagua, A. Aguado, J. Chem. Phys. 2008, 129, 184104.
- 15) O. Roncero, A. Zanchet, P. Villarreal, A. Aguado, J. Chem. Phys. 2009, 131, 234110.
- 16) S. Fux, C. R. Jacob, J. Neugebauer, L. Visscher, M. Reiher, J. Chem. Phys. 2010, 132, 164101.
- 17) C. Huang, M. Pavone, E. A. Carter, J. Chem. Phys. 2011, 134, 154110.
- 18) C. Huang, E. A. Carter, J. Chem. Phys. 2011, 135, 194104.
- 19) J. D. Goodpaster, N. Ananth, F. R. Manby, T. F. Miller, III, J. Chem. Phys. 2010, 133, 084103.
- 20) J. D. Goodpaster, T. A. Barnes, T. F. Miller, III, J. Chem. Phys. 2011, 134, 164108.
- 21) C. R. Jacob, J. Chem. Phys. 2011, 135, 244102.
- 22) P. de Silva, T. A. Wesolowski, J. Chem. Phys. 2012, 137, 094110.
- 23) F. R. Manby, M. Stella, J. D. Goodpaster, T. F. Miller, III, J. Chem. Theory Comput. 2012, 8, 2564–2568.

Coupled-Cluster-Methoden

◆ Die (nicht-relativistische) Quantenchemie wird durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben. Das in dieser Gleichung auftretende quantenmechanische Vielteilchenproblem gehört zu den anspruchsvollsten mathematisch-numerischen Problemen, da jedes Elektron mit jedem anderen über die Coulomb-Abstoßung wechselwirkt. Obwohl diese Kraft immer nur paarweise auftritt, entsteht durch Verkettungen der Wechselwirkungen ein Problem hoher Komplexität. Die exakte Lösung dieses Problems erfordert eine unendliche Reihenentwicklung und macht Näherungsverfahren nötig. Ein solches ist die Coupled-Cluster-Methode (CCM).

Die CCM ist ein wellenfunktionsbasiertes Ab-initio-Verfahren, das bei unendlichem Rechenaufwand exakte Lösungen der Schrödinger-Gleichung liefern würde. Obwohl diese potenzielle Exaktheit zunächst akademisch erscheinen mag, ist sie von großer theoretischer und praktischer Bedeutung. Sie erlaubt erstens eine Abschätzung der Konvergenz zum exakten Ergebnis und zweitens die Angabe von Fehlerschranken für Näherungsrechnungen. Darüber hinaus konvergiert die CCM vergleichsweise schnell, da der ihr zu Grunde liegende Wellenfunktionsansatz im Gegensatz zu anderen Ansätzen, etwa Configuration Interaction (CI), die richtige Struktur aufweist. Der Preis dieser positiven Eigenschaften ist der vergleichsweise hohe Rechenaufwand.

Die vorgestellten Entwicklungen des letzten Jahres lassen sich wie folgt klassifizieren: In „Multireferenzansätze“ und „Lokale oder r_{12} -basierte Methoden und Anwendungen“ geht es im weiteren Sinn um die Erhöhung der Effizienz der CCM. „Spezielle Ansätze“ behandelt ausgewählte, eher experimentelle Ansätze, während „Coupled Cluster für Kernwellenfunktionen“ über Fortschritte der CCM für die

Kern-Schrödinger-Gleichung (zur Berechnung von Schwingungen) berichtet.

Multireferenzansätze

◆ Bei vielen chemischen Anwendungsrechnungen – für beispielsweise Übergangszustände, Dissoziationen oder angeregte Zustände – tritt das Problem auf, dass die Wellenfunktion nicht von einer einzelnen Determinante dominiert wird. Die Standard-CCM, das Single-Reference-Coupled-Cluster (SRCC), setzt diese Dominanz jedoch für eine effiziente Expansion der Wellenfunktion voraus. Daher arbeiteten mehrere Forschergruppen seit der Entwicklung des SRCC an der Verallgemeinerung des SRCC-Ansatzes auf einen Multireferenzansatz (MRCC). Gemessen an der Zahl der Publikationen zählt dieses Forschungsfeld im letzten Jahr zu den aktivsten Coupled-Cluster-varianten Themengebieten. Trotz dieses Forschungsaufwands bleibt das MRCC-Problem

Register for free newsletter!



ChemistryViews

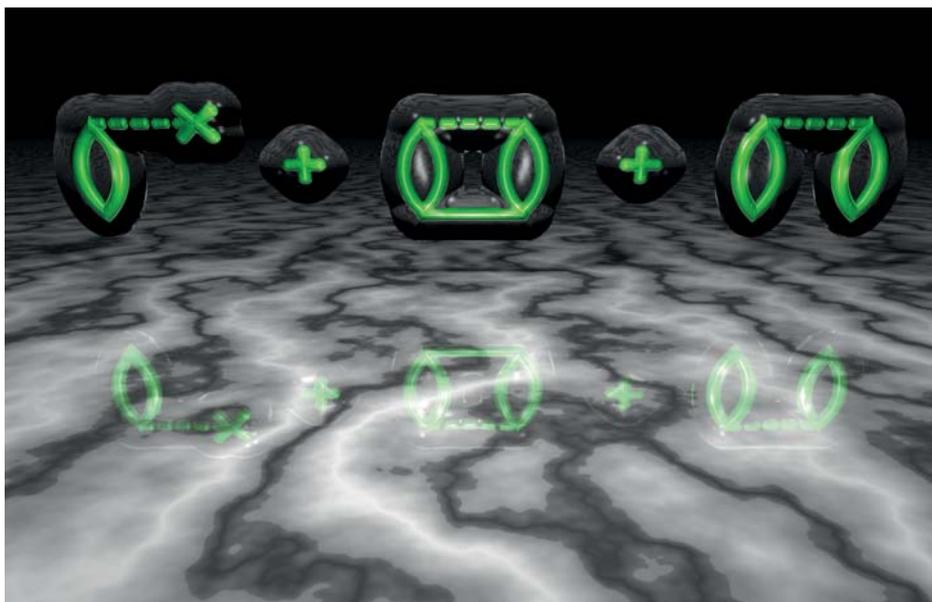
www.chemistryviews.org



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER



ChemPubSoc
Europe



Die Coupled-Cluster-Korrelationsenergie in diagrammatischer Darstellung.

immer noch ungelöst, da keiner der vielen Ansätze alle theoretischen Anforderungen einer idealen MRCC-Methode erfüllt.

Von den MRCC-Ansätzen gehört das MkMRCC-Verfahren von Mukherjee und Mitarbeitern zu den in der Literatur am meisten betrachteten. Sinha, Maitra und Mukherjee verbesserten ihren Ansatz insbesondere durch zwei Aspekte: erstens durch die geschickte Kopplung von Entwicklungskoeffizienten (interne Kontraktion) und zweitens durch die Einführung spingemittelter Operatoren bezüglich der Zahl der zu optimierenden Parameter bei gleichbleibender Genauigkeit.¹⁾ Viele der durch die beim MkMRCC unvollständige Projektionsmenge hervorgerufenen numerischen Probleme lassen sich mit lokalisierten Orbitalen signifikant verringern.²⁾ Analog profitiert die MRExpT-CCM ebenfalls von lokalisierten Orbitalen.³⁾ Diese Arbeit enthält zudem neben einer rein energetischen Fehlerbetrachtung eine Analyse der Qualität der Wellenfunktion. Weitere Arbeiten machten explizit korrelierte Basisätze für MkMRCC- sowie für MkMRCC- und Brillouin-Wigner-MRCC-Rechnungen verfügbar, deren Funktionen vom Teilchenabstand (r_{12} -Methoden) abhängen (siehe unten).^{4,5)}

Jagau und Gauss wandten die Techniken des Linear Response an, um statische und dynamische Polarisierbarkeiten aus der MkMRCC-Wellenfunktion abzuleiten.⁶⁾ Aufgrund der inhärenten Überparametrisierung des MkMRCC-Verfahrens zeigten sich dabei jedoch artifizielle Polstellen bei manchen Frequenzen.

Hanauer und Köhn leiteten eine störungstheoretische Korrektur für einen intern kontrahierten (ic) MRCC-Ansatz ab, der im Gegensatz zum MkMRCC-Verfahren eine einzelne Exponentialfunktion benutzt.⁷⁾ Die dabei auftretenden linearen Abhängigkeiten müssen durch gesonderte Maßnahmen beseitigt werden. In einer weiteren Arbeit zeigten die Autoren, dass die Vernachlässigung nicht kommutierender Terme im Argument der Exponentialfunktion bei vergleichbarer Genauigkeit den Komplexitätsgrad senkt.⁸⁾ Um die Wellenfunktion des icMRCC-Ansatzes direkt zur Berechnung von angeregten Zuständen zu nutzen, erweiterten Datta und Nooijen den Ansatz um einen (nicht exponentiellen) Anrengungsoperator.⁹⁾ Dies setzt zwar eine Übertragbarkeit der Elektronenkorrelation zwischen verschiedenen Zuständen voraus, ist jedoch vergleichsweise kostengünstig zu realisieren.

Lokale oder r_{12} -basierte Methoden und Anwendungen

◆ Während die Forschung zu MRCC häufig noch fundamentalen Charakter hat und praktische Anwendungen eher Mangelware sind, haben lokale und r_{12} -basierte Methoden bereits heute große Bedeutung für quantitative Anwendungsrechnungen. Methodische und implementatorische Verbesserungen erlaubten Yang et al., eindrucksvolle Rechnungen zur Barrierenhöhe an p-Hydroxybenzoat-Hydroxylase (PHBH) und intermolekularen Wechselwirkungen am Beispiel von DNA-Fragmenten durchzuführen.¹⁰⁾ Rechnungen an System dieser Größe waren bis vor Kurzem nur mit DFT-Methoden zugänglich.

Mit einer parametrisierten CCM erreichten Huntington et al. in der Pair-Natural-Orbital-Methode (PNO) eine thermochemische Genauigkeit, wie sie sonst nur wesentlich teurere CCM erzielen.¹¹⁾

Winter und Hättig senkten die Kosten für CCM-basierte analytische Gradienten drastisch.¹²⁾ Dadurch werden Ab-initio-Geometrieoptimierungen für größere Moleküle möglich.

In einer weiteren Veröffentlichung zu Rechnungen an DNA-Fragmenten berechnen Szalay et al. die Anregungsspektren von Adenin, Cytosin, Guanin und Thymin im Vergleich von verschiedenen wellenfunktionsbasierten Methoden und DFT.¹³⁾

Zhang and Valeev erreichten für CCM mit explizit korrelierten Methoden und weitergehender störungstheoretischer Behandlung mittlere Fehler von zirka $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für eine Reihe von thermochemischen Molekülsätzen.¹⁴⁾

Spezielle Ansätze

◆ Neben den etablierten CCM-Forschungsrichtungen existieren neuartige Ansätze, die das Potenzial haben, Bedeutung zu erlangen. Zu diesen Ansätzen gehört die Arbeit von Verma und Bartlett zur Ab-
ini-

tio-DFT.¹⁵⁾ Diese analysiert die Fehler der DFT mit Ab-initio-Wellenfunktionsverfahren. Da die tatsächlichen Korrelationsfunktionale von den in DFT verwendeten signifikant abweichen, lassen sich dadurch DFT-Methoden mit Ab-initio-Verfahren verbessern.

Dagegen versuchten Robinson und Knowles mit ihrem quasivariationalen Coupled-Cluster-Ansatz, Multireferenzprobleme über Verbesserungen des SRCC-Ansatzes zu beschreiben.¹⁶⁾

Yanai et al. arbeiteten beim Canonical-Transformation-Ansatz an einer Symbiose von CCM und Verfahren, die auf der Dichtematrixrenormierungsgruppe (DMRG) basieren.¹⁷⁾ Der Ansatz versucht, den dynamischen Korrelationsanteil in der Wellenfunktion vom Coupled-Cluster-Teil zu beschreiben und den darüber hinausgehenden statischen Korrelationsanteil über DMRG. Insofern ist diese Arbeit im weiteren Sinne auch als MRCC-Verfahren anzusehen.

Coupled Cluster für Kernwellenfunktionen

◆ Ein exponentieller Ansatz ist nicht nur für die elektronische sondern auch für die Kernwellenfunktion zur Beschreibung von Vibrationen zweckmäßig. Die Berechnung von IR-Spektren wird so möglich. Darüber berichteten Arbeiten zu Simulationsrechnungen an Oxazol und Ozon sowie an Formaldehyd.^{18,19)}

Fazit

◆ Entgegen der von Fritz Cöster und Hermann Kümmel – den Erfindern der CCM – vor 50 Jahren geäußerten Meinung, dass ihre Methode zu kompliziert sei, um jemals Anwendung zu finden, erfreut sich die CCM in der Quantenchemie heute großer Beliebtheit. Zudem ist die CCM auch für die Kernphysik (woher sie ursprünglich kam) in den letzten Jahren wiederentdeckt worden. Hermann Kümmel ist letztes Jahr

im Alter von 79 Jahren gestorben. Er war bis ins hohe Alter wissenschaftlich aktiv.

Literatur

- 1) D. Sinha, R. Maitra, D. Mukherjee, *J. Chem. Phys.* 2012, 137, 094104.
- 2) S. Das, M. Kallay, D. Mukherjee, *Chem. Phys.* 2012, 392, 83–89.
- 3) D. Pape, M. Hanrath, *Chem. Phys.* 2012, 401, 157–169.
- 4) R. Haunschild, S. Mao, D. Mukherjee, W. Klopper, *Chem. Phys. Lett.* 2012, 531, 247–251.
- 5) O. Demel, S. Kedzuch, M. Svana, S. Ten-no, J. Pittner, J. Noga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 4753–4762.
- 6) T.-C. Jagau, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* 2012, 137, 044115.
- 7) M. Hanauer, A. Köhn, *J. Chem. Phys.* 2012, 136, 204107.
- 8) F. A. Evangelista, M. Hanauer, A. Köhn, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* 2012, 136, 204108.
- 9) D. Datta, M. Nooijen, *J. Chem. Phys.* 2012, 137, 204107.
- 10) J. Yang, G. K.-L. Chan, F. R. Manby, M. Schütz, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 2012, 136, 144105.
- 11) L. M. J. Huntington, A. Hansen, F. Neese, M. Nooijen, *J. Chem. Phys.* 2012, 136, 064101.
- 12) N. O. Winter, C. Hättig, *Chem. Phys.* 2012, 401, 217–227.
- 13) P. G. Szalay, T. Watson, A. Perera, V. F. Lotrich, R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem. A* 2012, 116, 6702–6710.
- 14) J. Zhang, E. F. Valeev, *J. Chem. Theor. Comp.* 2012, 8, 3175–3186.
- 15) P. Verma, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 2012, 136, 044105.
- 16) J. B. Robinson, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* 2012, 136, 054114.
- 17) T. Yanai, Y. Kurashige, E. Neuscamman, G. K.-L. Chan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 7809–7820.
- 18) B. Thomsen, M. B. Hansen, P. Seidler, O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* 2012, 136, 124101.
- 19) S. Banik, S. Pal, M. D. Prasad, *J. Chem. Phys.* 2012, 137, 114108.

Michael Hanrath diplomierte in Elektrotechnik und Wirtschaftswissenschaften an der RWTH Aachen. Den Naturwissenschaften verbunden wandte er sich danach der theoretischen Chemie zu und promovierte in Bonn zu Multi-Referenz-CI und Störungstheorie. Später wechselte er nach Köln und habilitierte sich dort mit Arbeiten zu Multi-Referenz-Coupled-Cluster-Methoden und effizienten und allgemeinen Implementierungen von quantenmechanischen Viel-Teilchenverfahren. Diese Themen bilden auch seine aktuellen Forschungsschwerpunkte. Michael.Hanrath@uni-koeln.de



Lichtinduzierte Quantendynamik in komplexen Systemen

◆ Die Quantendynamik ist zurzeit eines der florierenden Teilgebiete der chemischen Physik. Dies lässt sich zum einen auf die bemerkenswerten Entwicklungen neuer experimenteller Methoden in der ultraschnellen Spektroskopie zurückführen, die mittlerweile die Untersuchung der Elektronen- und Kerndynamik von Molekülen bis in den Subfemtosekundenbereich (unter 10^{-15} s) und die kohärente Kontrolle von ultraschnellen Prozessen durch geformte Laserpulse ermöglichen. Zum anderen beeinflusst aber auch die Theorie dieses Forschungsgebiet stark. Sie sagt weitere neue ultraschnelle Phänomene voraus und entwickelt effiziente Methoden, um Dynamik und Quantenkontrolle in komplexen molekularen Systemen zu simulieren.

Das Interesse an solchen Fragen beruht jedoch auch auf der grundlegenden Rolle der lichtinduzierten Quantendynamik sowohl in der Photochemie und -biologie als auch in einer Reihe verwandter Bereiche, die sich mit technischen Anwendungen wie Lichtsammelmaterialien, Solarzellen, Biosensoren und sogar Quantencomputern befassen.

Grundsätzlich erzeugt Licht, das auf ein Molekül scheint, kohärente Kern-Wellenpakete, die sich gemäß der Quantenmechanik auf vielen komplexen Potenzialhyperflächen bewegen. Diese Hyperflächen können, insbesondere in Bereichen, in denen ihr energetischer Abstand klein ist – etwa in der Nähe von konischen Durchschneidungen – stark miteinander koppeln. Unter diesen Umständen bricht die Born-Oppenheimer-Näherung zusammen, und die starke Kopplung von Kern- und Elektronenbewegung führt zu einem effizienten Populationstransfer zwischen den elektronischen Zuständen und zur Ver-