

Theoretische Chemie 2012

Subsystemmethoden auf Basis der Dichtefunktionaltheorie beschreiben Moleküle in komplexen

Umgebungen sowie große molekulare Aggregate – Multireferenzansätze und lokale oder r_{12} -basierte

Methoden und Anwendungen erhöhen die Effizienz der Coupled-Cluster-Methoden – Quantendynamik:

Lichtinduzierte nichtadiabatische Molekulardynamik und Quantenkontrolle in komplexen Systemen

Subsystem- und Einbettungsmethoden

◆ Sollen ausgedehnte molekulare Systeme wie Biomoleküle, Molekülaggregate oder Adsorbate quantenchemisch untersucht werden, macht der hohe Rechenaufwand in der Regel Näherungen erforderlich. Dazu gehören Einbettungsmethoden und fragmentbasierte Verfahren mit effektiven, häufig parametrisierten Wechselwirkungen. In der Vergangenheit wurden dafür viele unterschiedliche Methoden vorgeschlagen, unter anderem quantenmechanisch-molekülmechanische Hybridverfahren (QM/MM).

Eine besondere Rolle spielt hier die Dichtefunktionaltheorie (DFT), die es erlaubt, eine formal exakte Referenz für Einbettungsverfahren zu definieren. In den 1980er und 1990er Jahren wurden selbstkonsistente Subsystem-DFT-Methoden entwickelt, mit der Idee, die Elektronendichte in Fragmentbeiträge aufzuteilen. Je ein effektives System nicht-wechselwirkender Teilchen repräsentiert dann die jeweiligen Fragmente.^{1,2)} Statt einer Kohn-Sham-DFT-Rechnung für das gesamte System, wie in der am weitesten verbreiteten Variante der DFT üblich, werden dabei Kohn-Sham-artige Gleichungen für jedes Subsystem einzeln gelöst. Wegen des nichtlinearen Skalierungsverhaltens des Rechenaufwands von Kohn-Sham-DFT-Rechnungen

steigert dies die Effizienz zum Teil erheblich.

In den Subsystemrechnungen taucht neben dem effektiven Potenzial für das jeweilige Subsystem auch ein Einbettungspotenzial auf. Dieses gibt den Einfluss aller anderen Fragmente auf das betrachtete Subsystem wieder. Dieses Einbettungspotenzial hängt nur von der Elektronendichte der Umgebung ab und enthält neben Coulomb- und Austausch-Korrelationswechselwirkungen Beiträge aus einem nicht-additiven kinetischen Energiepotenzial. Dieses hängt mit der Pauli-Repulsion der Subsysteme zusammen und verschwindet bei wechselseitig orthogonalen Molekülorbitalen zwischen den Subsystemen. Wie für die Austauschkorrelationsenergie gilt auch für die nicht-additive kinetische Energie und das zugehörige Potenzial, dass die explizite Form als Funktional der Elektronendichte (abgesehen von Spezialfällen) unbekannt ist. In der Praxis muss es daher durch Näherungen beschrieben werden. Allerdings lassen sich auf Umwegen „exakte“ Potenziale erhalten (siehe unten).

Sind die Eigenschaften einer bestimmten, aktiven Untereinheit Gegenstand des Interesses, empfiehlt sich eine Aufteilung in die Elektronendichte des aktiven Subsystems und die seiner Umge-

bung. Im einfachsten Fall lässt sich dann eine Näherung für die Elektronendichte der Umgebung erzeugen, die während der Berechnung der Eigenschaften des aktiven Subsystems eingefroren wird (frozen density embedding, FDE).³⁾ Optional beschreibt FDE über ein iteratives Einfrieren und Auftauen der Teilelektronendichten die wechselseitige Polarisierung der Subsysteme selbstkonsistent und wird dann äquivalent zur variationellen Subsystem-Dichtefunktionaltheorie. Nachdem sich anfängliche Arbeiten in der Subsystem-DFT hauptsächlich auf die Berechnung von Energien konzentrierten, sind in den vergangenen Jahren Erweiterungen für molekulare Eigenschaften entwickelt worden.⁴⁾

Elektronisch angeregte Zustände

◆ Eine Verallgemeinerung des FDE-Verfahrens auf elektronisch angeregte Zustände entwickelten Casida und Wesolowski zunächst formal.⁵⁾ Anschließend wurde es mit einer Näherung, die von einer auf einem Subsystem lokalisierten Anregung ausgeht, praktisch umgesetzt.⁶⁾ Diese Variante der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (time-dependent density-functional theory, TDDFT) wurde zwischenzeitlich zu einer Subsys-

tem-TDDFT-Methode verallgemeinert, die auch delokalisierte Anregungen in Aggregaten mit vielen Subsystemen beschreibt.⁷⁾ Aktuell wird diese leistungsfähige Methode in unterschiedlichen Bereichen benutzt. Die auf lokalisierte Anregungen beschränkte Variante erwies sich beispielsweise bei der Berechnung der Absorptionseigenschaften von Fluoren in Zeolith L als nützlich.⁸⁾ Die effiziente Näherung für die Elektronendichte eines Zeolithmodells mit mehr als 1300 Atomen machte hier Berechnungen an mehreren hundert Konfigurationen aus einer Molekulardynamiksimulation möglich. Auch die für gekoppelte Anregungen anwendbare Subsystem-TDDFT-Variante lässt sich leicht auf Systeme mit mehreren tausend Atomen anwenden.⁴⁾ So wurde beispielsweise durch In-silico-Mutation die Rolle einzelner Chlorophyllmoleküle im Netzwerk gekoppelter Pigmente des photosynthetischen Lichtsammelkomplexes grüner Pflanzen (LHC-II) untersucht (Abbildung 1).⁹⁾

TDDFT-Standardnäherungen sind für bestimmte Arten elektronischer Anregungen eher ungeeignet. Zudem beeinflusst die Umgebung der Chromophore elektronisch angeregte Zustände mitunter stark. Da daher die Beschreibung relativ großer Systeme nötig ist, richten sich aktuelle Entwicklungen auf DFT-basierte Einbettungspotenziale in hochkorrelierten Wellenfunktions-(WF)-Methoden, um elektronische Übergänge zu berechnen. Der Vorschlag, solche WF/DFT-Einbettungsverfahren für angeregte Zustände zu nutzen, stammt ursprünglich von Carter und Mitarbeitern;¹⁰⁾ mittlerweile wurde er auch formal untersucht.¹¹⁾ Eine konsistente Ableitung von Subsystem-DFT und WF/DFT-Einbettungsmethoden basierend auf einem Quasienergieformalismus, der auch elektronisch angeregte Zustände und molekulare Response-Eigenschaften umfasst, wurde kürzlich vorgestellt.^{12,13)}

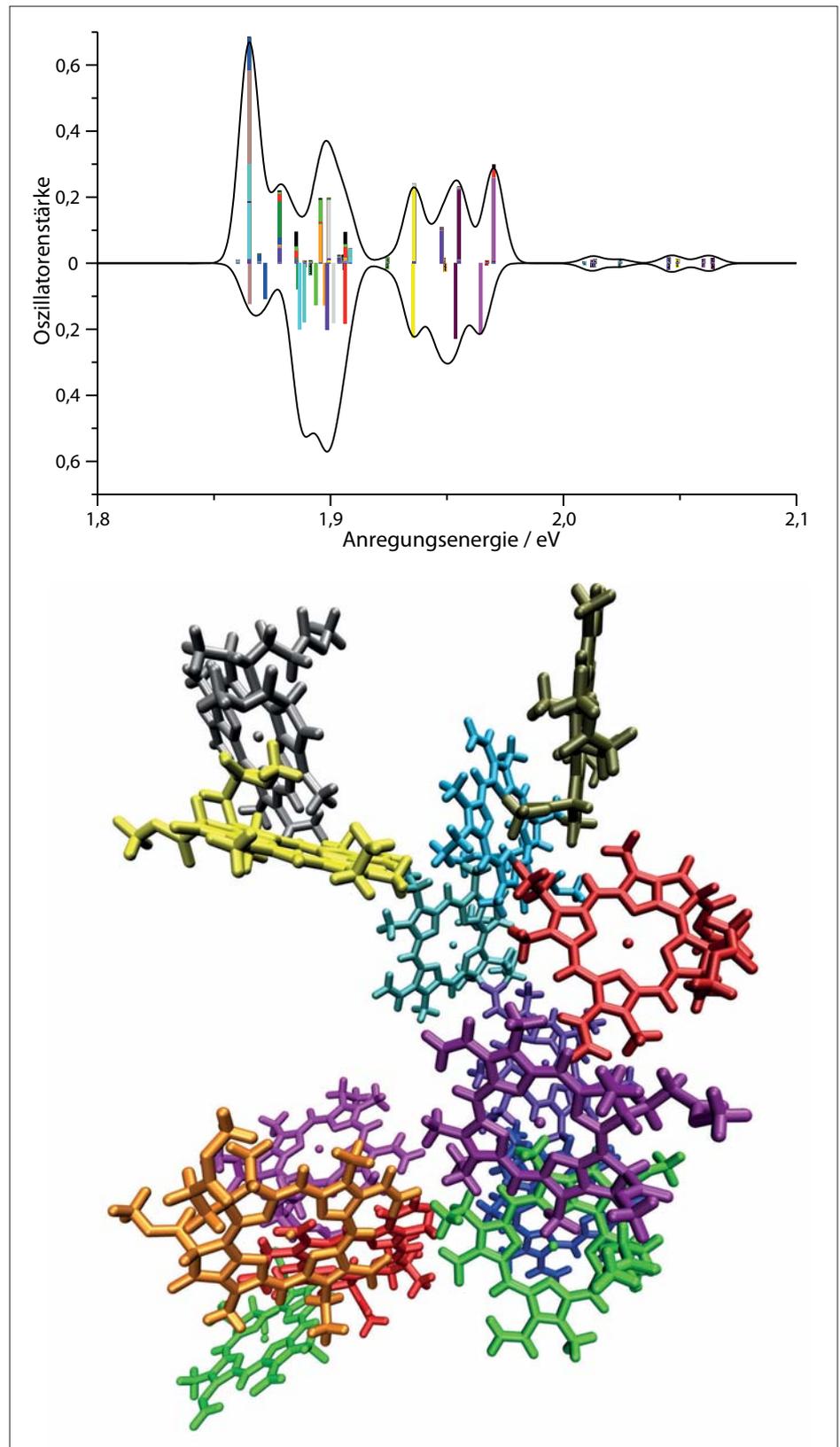


Abb. 1. Absorptionsspektrum eines Netzwerks gekoppelter Chlorophyll-Moleküle (unten) aus dem Lichtsammelkomplex LHCII grüner Pflanzen, erhalten mit der zeitabhängigen Variante der Subsystem-Dichtefunktionaltheorie (SAOP/PW91k/TZP). In einem ersten Schritt wurden dabei die (hypothetischen) lokalen Anregungen der einzelnen Pigmentmoleküle in ihrer jeweiligen Umgebung berechnet (unteres Spektrum). Im zweiten Schritt wurden Wechselwirkungen der einzelnen angeregten Zustände untereinander (Exziton-Kopplungen) berücksichtigt, die zu einer Mischung der lokalen Anregungen führen (oberes Spektrum). Die Beiträge der einzelnen Moleküle zu den Anregungen zeigt die Farbkodierung in den Strichspektren.

„Exakte“ Einbettungspotenziale

◆ Subsystem-DFT-Verfahren erfordern eine Näherung für die nicht-additive kinetische Energie sowie das daraus abgeleitete Potenzial. Während für schwach gebundene Subsysteme – beispielsweise Moleküle in Lösung – die Näherungen oft gute Erfolge erzielen, stellt sich speziell für kovalent gebundene Subsysteme die Frage, ob es tatsächlich ein lokales Einbettungspotenzial gibt, das den Effekt der Umgebung auf ein aktives System hinreichend gut beschreibt. Beispielsweise wäre es vorteilhaft, die Elektronendichte eines Proteins aus Rechnungen an einzelnen Aminosäuren zusammensetzen zu können.

Den Durchbruch bei dieser Frage liefern Potenzialrekonstruktionsverfahren. Sie erlauben es, optimierte effektive Potenziale (OEP) zu berechnen und so beispielsweise die Elektronendichten aus Kohn-Sham-DFT-Rechnungen am Gesamtsystem auf Basis kovalent gebundener Subsysteme genau zu reproduzieren. Eine Variante besteht darin, zunächst die Elektronendichte des Gesamtsystems über eine Kohn-Sham-DFT-Rechnung zu bestimmen. Nach Festlegung einer Umgebungselektronendichte erhält man so eine im Rahmen der Näherungen für Basissatz und Austausch-Korrelationsfunktional „exakte“ Referenz für die Ziel-Elektronendichte des aktiven Systems. Über eine Inversion der Kohn-Sham-artigen Gleichung für das aktive System ist dann dasjenige Potenzial zu bestimmen, das ebendiese Elektronendichte liefert.^{14–18)} Eine ähnliche Methode verwendet ein iteratives Selbstkonsistenzverfahren, bei dem jede Iteration die Gesamtelektronendichte als Summe der Teildichten berechnet. Ein OEP-Schritt erzeugt dann ein lokales Potenzial und die zugehörigen Orbitale, die diese Gesamtdichte reproduzieren. Daraus lässt sich dann ein neues nicht-additives kinetisches Energiepotenzial generieren, das in die nächste Iteration eingeht.^{19, 20)}

Da alle diese Verfahren eine Rechnung am Gesamtsystem erfordern, liefern sie im Vergleich zu Kohn-Sham-DFT-Rechnungen keinen Effizienzgewinn. Sie dienen zum einen als Referenz bei der Suche nach besseren Näherungen, zum anderen können sie vorteilhaft in Wellenfunktions-(WF-)/DFT-Hybridverfahren eingesetzt werden, wenn das zu untersuchende Gesamtsystem für die korrelierte Wellenfunktionsmethode zu groß ist, während Kohn-Sham-DFT-Rechnungen noch ohne Probleme möglich sind. Allerdings stellt sich bei den Rekonstruktionsverfahren das Problem der Uneindeutigkeit der OEP, sofern die Orbitale in finiten Basissätzen ausgedrückt werden. Dieses Problem untersuchte Jacob, der auch vor dem Hintergrund des Einsatzes solcher Potenziale in Einbettungsverfahren ein Kriterium vorgeschlagen hat, um ein OEP eindeutig festzulegen.²¹⁾ Dazu wird gefordert, dass das OEP selbst bei einer Vergrößerung des Orbitalbasissatzes die Zielelektronendichte reproduziert und somit das beste optimierte effektive Potenzial darstellt.

Zu den jüngsten Entwicklungen bei der Suche nach „exakten“ Einbettungsmethoden zählen Rechnungen an Systemen, für welche die funktionelle Form des nicht-additiven kinetischen Energiepotenzials analytisch angegeben werden kann,²²⁾ sowie Einbettungsmethoden, die dieses Potenzial vollständig vermeiden, da sie mit wechselseitig orthogonalen Subsystem-Orbitalen arbeiten.²³⁾ Letzteres erreichen Projektionstechniken, wobei auch hier eine Rechnung am Gesamtsystem nötig ist, die das Verfahren eher für WF/DFT-Hybridmethoden qualifiziert. Manby et al. untersuchten auf diese Weise die Deprotonierungsenergie von Ethanol mit einer CCSD(T)/DFT-Einbettung im Vergleich zu einer reinen DFT-Rechnung. Wurde das CH₂OH-Teilfragment als aktives Subsystem in einer CCSD(T)/DFT-Rechnung benutzt, so betrug die Abweichung der berechneten Ener-

gie vom CCSD(T)-Ergebnis lediglich 4 kJ·mol⁻¹, im Vergleich zu etwa 27 kJ·mol⁻¹ Abweichung bei einer reinen DFT-Rechnung.

Ausblick

◆ Subsystem-DFT- und dichtebezogene Einbettungsverfahren sind in den letzten Jahren, auch im Hinblick auf WF/DFT-Verfahren, weiterentwickelt worden. Viele Arbeiten richten sich auf die Anwendbarkeit der Methoden für chemische Probleme. Speziell mit dem Einsatz und der Weiterentwicklung von WF/DFT-Verfahren bei elektronisch angeregten Zuständen ist in Zukunft zu rechnen, etwa bei der Untersuchung photophysikalischer und photochemischer Prozesse in biologischen Systemen. Ein wichtiger Punkt dabei ist die Beschreibung der dynamischen Polarisation der Umgebung als Reaktion auf elektronische Anregungen. Verstärkt werden auch Methoden mit rekonstruierten Einbettungspotenzialen zum Einsatz kommen, um kovalent gebundene Subsysteme zu beschreiben. Dies kann insbesondere genutzt werden, um hochkorrelierte Wellenfunktionsmethoden zur Untersuchung chemischer Reaktionen in Systemen einzusetzen, die für die Wellenfunktionsmethoden allein zu groß sind.

Johannes Neugebauer, Jahrgang 1976, übernahm im Jahr 2012 den Lehrstuhl für Theoretische Chemie an der Universität Münster. Er studierte Chemie in



Bielefeld und promovierte 2003 in Erlangen über theoretische Schwingungsspektroskopie. Nach einem Postdocaufenthalt an der Vrije Universiteit Amsterdam habilitierte er sich 2009 an der ETH Zürich. Im selben Jahr wechselte er als Associate Professor an die Universität Leiden, bevor er 2011 eine Professur für theoretische Chemie an der TU Braunschweig annahm. In seiner Arbeit befasst er sich hauptsächlich mit dem Einsatz von Subsystem-DFT-Methoden zur Berechnung der Eigenschaften und der elektronischen Anregungen großer molekularer Aggregate z. B. in der Photosynthese und der Entwicklung selektiver Algorithmen für die theoretische Spektroskopie. j.neugebauer@uni-muenster.de

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-verwandten Themengebieten. Trotz dieses Forschungsaufwands bleibt das MRCC-Problem

Register for free newsletter!



ChemistryViews

www.chemistryviews.org



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER



ChemPubSoc
Europe