

## Theoretische Chemie 2013

*Zufallsphasennäherung: der Herr der Ringe in der Quantenchemie. Korrelationsverfahren für große Systeme: Neue effiziente wellenfunktionsbasierte Techniken ergänzen die Dichtefunktionalmethoden. Molekulare Elektronik und Spintronik: Experimente treiben theoretische Entwicklungen an; gleichzeitig führen theoretische Fortschritte zu Vorschlägen für das Experiment.*

### Zufallsphasennäherung

◆ Die Zufallsphasennäherung (Random Phase Approximation, RPA) in Kombination mit Kohn-Sham-Dichtefunktionalmethoden hat sich in den letzten Jahren als ein neues Verfahren etabliert, um die elektronische Struktur von Molekülen und Festkörpern zu beschreiben. Im Gegensatz zu gängigen Ab-initio-Wellenfunktionsverfahren wie Konfigurationswechselwirkungsverfahren oder Coupled-Cluster-Methoden skaliert die RPA sehr günstig mit der Systemgröße  $N$ , und zwar mit  $N^4 \log(N)$ . Zudem beschreibt sie viele thermodynamische und elektronische Eigenschaften genauer als konventionelle Dichtefunktionalmethoden. Darüber hinaus berücksichtigt sie nicht nur dynamische, sondern auch statische Elektronenkorrelationseffekte, letzteres auch bei großen Systemen mit kleiner oder verschwindender Bandlücke.

In der frühen 1950er Jahren veröffentlichten Bohm und Pines eine Reihe von Arbeiten über die „Kollektive Beschreibung der Elektronenwechselwirkungen“ im homogenen Elektronengas. Ihre quantenmechanische Arbeit<sup>1)</sup> beschreibt diese Wechselwirkungen mit einem gekoppelten harmonischen Oszillatormodell für die langreichweitigen Plasmaoszillationen und einer zusätzlichen kurzreichweitigen Korrektur. Diese Näherung ba-

siert darauf, dass Kreuzterme aus Dichteoszillationen mit verschiedenen stochastischen Phasen vernachlässigbar sind oder sich im Energiemittel aufheben, daher der Name „Zufallsphasennäherung“ (Random Phase Approximation, RPA). Später wurde gezeigt, dass die RPA-Wechselwirkungsenergie durch die Summe aller Feynman-Diagramme, die eine Ringform aufweisen, beschrieben werden kann (Abbildung 1).<sup>2a)</sup>

Abbildung 1 zeigt alle Vakuumamplitudendiagramme bis zur vierten Ordnung. Die RPA-Korrelationsenergie enthält alle Ringe dieser Form, das heißt bis zur unendlichen Ordnung. Ein einzelnes Diagramm beschreibt einen quasi-physikalischen Prozess,<sup>2a)</sup> in dem sich Elektronen entlang der grünen Pfeile vorwärts (Pfeil nach oben) oder rückwärts in der Zeit (Pfeil nach unten) bewegen. An den Stellen, die durch eine rote Schlangenlinie markiert sind, tauschen jeweils zwei Elektronen ein virtuelles Photon aus. Da nun die Zustände der Elektronen nicht kontinuierlich, sondern diskret, also gequantelt, sind, ist bei der Auswertung der oberen Diagramme über alle diese Zustände (Orbitale) zu summieren. Dabei sind die nach unten gerichteten Pfeile Lochzustände oder auch besetzte Niveaus unterhalb des Fermi-Niveaus und die

nach oben gerichteten Pfeile Teilchenzustände oder unbesetzte Niveaus oberhalb des Fermi-Niveaus. Durch einfache Regeln<sup>2a)</sup> lassen sich damit alle Diagramme in entsprechende algebraische Ausdrücke transformieren.

Dass überhaupt eine unendliche Summe von Wechselwirkungsprozessen nötig ist, um ein quantenmechanisches Vielteilchensystem zu beschreiben, hat folgenden Grund: Bei der Beschreibung eines Vorgangs – zum Beispiel: ein Elektron fliegt von A nach B – muss nicht nur ein einziger möglicher Pfad, sondern müssen alle Pfade berücksichtigt werden. In Feynmans Worten:<sup>2b)</sup> Statt dass ein Elektron den direkten Weg von A nach B nimmt, gibt es auch eine gewisse Wahrscheinlichkeit für den Pfad, dass A zuerst zum Mond fliegt, von dort aus zum Jupiter, diesen dreimal umkreist und dann erst bei B anlangt. Erst mit der Summe über alle diese Prozesse (Wahrscheinlichkeitsamplituden) lassen sich physikalische Observablen ausrechnen, daher ist ein einzelner solcher Prozess nur als quasi-physikalischer Prozess zu verstehen. Da es unmöglich ist, in einer Rechnung alle Pfade zu summieren, versuchen quantenchemische Näherungen wie die RPA, nur solche Terme zu berücksichtigen, die eine größere Wahrscheinlichkeits-

amplitude haben als andere. So hat der direkte Pfad von A nach B sicherlich eine höhere Wahrscheinlichkeitsamplitude als die oben skizzierte Reise durch das Sonnensystem.

### Kombination mit DFT

◆ Wieso findet die RPA-Methode in den letzten Jahren wieder verbreitete Anwendung, um den elektronischen Grundzustand von Molekülen zu beschreiben? Immerhin sind die Veröffentlichungen über die Behandlung der kollektiven Eigenschaften des homogenen Elektronengases von Bohm und Pines etwa 60 Jahre alt. Die ersten Anwendungen der RPA für molekulare Systeme von McLachlan und Ball stammen aus den 1960er Jahren.<sup>3)</sup> In der Folgezeit sind die Veröffentlichungen über Anwendungen der (Grundzustands-)RPA in der Quantenchemie spärlich.

Für die Berechnung der Terme in der RPA-Korrelationsenergie ist über Einlektronenzustände (Orbitale) zu summieren. Diese Einlektronenzustände müssen aber für die Berechnung der RPA-Energie im Voraus bekannt sein. In den allermeisten historischen Anwendungen der RPA dienten hierfür Orbitale aus der Hartree-Fock-Methode. Neuere RPA-Methoden, die auf Orbitalen aus Kohn-Sham-(KS)-Dichtefunktionalmethoden basieren, beschreiben die Elektronenstruktur von Molekülen allerdings deutlich besser. Um dies zu verstehen, ist es nützlich, die RPA-Korrelationsenergie über das Adiabatische-Verknüpfungs-Fluktuations-Dissipationstheorem abzuleiten.<sup>4)</sup> In diesem wird das nicht-wechselwirkende mit dem wechselwirkenden Teilchensystem über einen adiabatischen Pfad so verknüpft, dass die Dichte von beiden Systemen entlang des Pfades identisch ist. Überraschenderweise ist in der RPA-Näherung dieses Verfahren identisch zu dem oben skizzierten störungstheoretischen Verfahren.<sup>5)</sup> Da die Kohn-Sham-Elektronendichte selbst mit genäherten

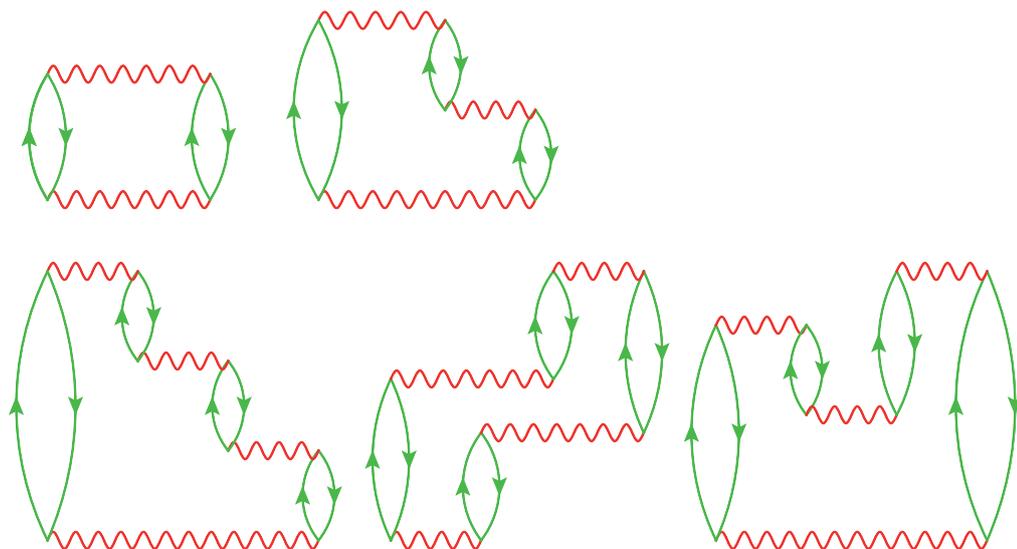


Abb. 1. Vakuumentwicklungen 2., 3. und 4. Ordnung, die zur RPA-Energie beitragen.

Dichtefunktionalen (im Fall von exakter KS ist auch die KS-Dichte per Definition exakt) besser mit der exakten Dichte übereinstimmt als die Hartree-Fock-Elektronendichte, beschreibt auch die adiabatische Verknüpfung des KS-Pseudoteilchensystems mit dem wechselwirkenden Vielteilchensystem die Elektronenwechselwirkungen besser.<sup>4)</sup>

Die RPA-Methode basierend auf Kohn-Sham-DFT beschreibt nicht nur dynamische Elektronenkorrelationseffekte – wichtig etwa für die Beschreibung von nichtkovalenten Wechselwirkungen von Molekülen<sup>6)</sup> oder in molekularen Kristallen<sup>7)</sup> – sondern auch statische Elektronenkorrelationseffekte qualitativ korrekt.<sup>8–10)</sup> Solche Effekte sind bei Systemen mit kleiner HOMO-LUMO-Lücke wichtig, also generell bei Übergangsmetallkomplexen, metallischen Systemen oder bei der Bindungsberechnung von Ein- und Mehrfachbindungen. Solche Fälle lassen sich sonst nur mit sehr teuren Multireferenzverfahren beschreiben, Standard-Einfachreferenzmethoden und selbst Standard-DFT-Verfahren versagen in der Regel bei molekularen Systemen mit kleinem HOMO-LUMO-Abstand.

Die Vielseitigkeit und Genauigkeit der RPA-Methode für die Beschreibung von Korrelationswech-

selwirkungen ist einer der wichtigsten Gründe für die zunehmende Beliebtheit des Verfahrens. Eine Einschränkung ist allerdings, dass die RPA-Methode bei der Beschreibung des Bindungsbruchs in Systemen mit ungerader Elektronenzahl wie dem  $\text{H}_2^+$ -Molekül versagt.<sup>9,10)</sup> Der Grund liegt darin, dass in den Summen über Einteilchenzustände auch solche Terme auftauchen, in denen zwei Elektronen im gleichen Zustand miteinander wechselwirken. Dieser Selbstkorrelationseffekt verletzt das Paulische Ausschlussprinzip für fermionische Vielteilchensysteme. Am deutlichsten wird dieser Fehler des RPA-Verfahrens bei Einlektronensystemen, für welche die RPA-Korrelationsenergie einen Wert ungleich von Null annimmt.<sup>8)</sup> Als Folge hiervon werden auch die Stärke von ionischen und kovalenten Bindungen in der RPA systematisch unterschätzt.<sup>10,11)</sup>

Um dieses Problem zu beheben, sind Austauschbeiträge in der RPA-Korrelationsenergie einzubeziehen. Neben den in Abbildung 1 gezeigten direkten Wechselwirkungen ist also auch zu berücksichtigen, dass die Elektronen nach dem Zusammenstoß ihre Plätze tauschen. Beispiele für entsprechende Austausch-Energiediagramme zeigt Abbildung 2 (S. 322). Solche Wechselwirkungen lassen sich in vielen unter-

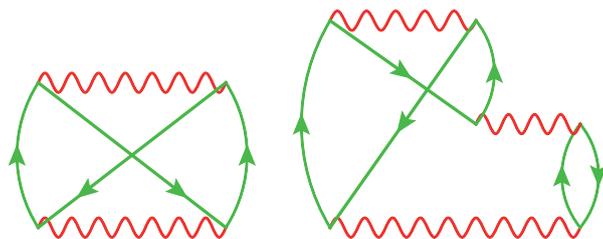


Abb. 2. Austausch-Vakuamplitudendiagramme 2. und 3. Ordnung.

schiedlichen Varianten beschreiben, und so wurden eine Reihe von Austausch-RPA-Verfahren entwickelt.<sup>4,9,12–14)</sup> Diese Methoden sind zwar rechenaufwendiger als das RPA-Verfahren, aber häufig genauer, etwa für intermolekulare Wechselwirkungsenergien,<sup>11,13)</sup> chemische Reaktionsenergien<sup>13)</sup> oder Atomisierungsenergien.<sup>11)</sup> Darüber hinaus besitzen beispielsweise das SOSEX-Verfahren<sup>9)</sup> oder auch das RPAX2-Verfahren<sup>13)</sup> immer noch ein im Verhältnis günstiges Skalierungsverhalten von  $N^5$  mit der Molekülgröße  $N$ .

Eine Alternative, um Austauscheffekte nicht explizit, sondern indirekt durch bekannte Eigenschaften des Austauschlochs zu beschreiben, ist das RXH-Verfahren von Gould.<sup>14)</sup> Dieses Verfahren erfordert den gleichen Rechenaufwand wie RPA, liefert für eine Auswahl von Atomen aber deutlich bessere Korrelationsenergien und  $C_6$ -Dispersionskoeffizienten.<sup>14)</sup> Ob dies auch für molekulare Systeme zutrifft, wurde allerdings noch nicht untersucht.

### Skalierung und Basissatzkonvergenz

◆ Ein weiterer wesentlicher Aspekt neben der Genauigkeit einer Methode, den die Quantenchemie berücksichtigen muss, ist die Anwendbarkeit der Methode für große Systeme. Der Rechenaufwand für die Auswertung der Terme in Abbildung 1 ist im Vergleich zu Standard-ab-initio-Verfahren wie Störungstheorieverfahren zweiter Ordnung ( $N^3$ ) oder Coupled-Cluster-Methoden (mindestens  $N^6$ ) äußerst günstig: Er wächst nur mit

$N^4 \log(N)$ .<sup>15)</sup> Gegenwärtig existieren bereits eine Reihe von effizienten Implementierungen des RPA-Verfahrens in unterschiedlichen Computerprogrammen für Moleküle<sup>13,15)</sup> und Festkörper.<sup>11,16)</sup>

Mit der Implementierung von Eshuis et al. kann man die RPA-Korrelationsenergie für Tetracen (ein System mit 120 Elektronen) innerhalb von etwa einer Viertelstunde auf einem 2,8-GHz-Rechner berechnen – und das bei einem moderaten Bedarf an Arbeitsspeicher von 900 MB.<sup>15)</sup> Dies ist gut genug, um selbst Strukturoptimierungen für sehr große molekulare Systeme durchzustehen.

Zusätzlich zur Skalierung ist allerdings zu berücksichtigen, wie schnell die RPA-Energie mit der Größe des Basissatzes, der für die Darstellung der Orbitale verwendet wird, konvergiert. Da das RPA-Verfahren ebenso wie Standard-Wellenfunktionsmethoden den interelektronischen Cusp der Paarkorrelationsfunktion explizit beschreiben, ist auch die Basissatzkonvergenz in beiden Fällen de facto identisch. Sie lässt sich durch eine invers kubische Funktion der Kardinalzahl des Atombasissatzes beschreiben.<sup>17)</sup> Das bedeutet, dass gewöhnlich sehr große Basissätze<sup>6)</sup> oder Basissatzextrapolationsverfahren<sup>13,17)</sup> in Kombination mit der RPA verwendet werden müssen. Ansonsten wären die mit der RPA berechneten Eigenschaften mit einem Basissatzfehler behaftet.

Eine andere Abhilfe für das Basissatzkonvergenzproblem sind die bereichsseparierten Verfahren. Sie spalten den Coulomb-Operator in einen kurz- und langreichweitigen Teil auf und beschreiben dann die

kurzreichweitigen Wechselwirkungen mit semilokalen Dichtefunktionalen; langreichweitige Wechselwirkungen werden dagegen mit expliziten Wellenfunktions- oder RPA-Methoden beschrieben.<sup>9,18,19)</sup> Da damit ein großer Teil der dynamischen Elektronenkorrelation auf konventionellem DFT-Niveau beschrieben wird, ist die Basissatzkonvergenz im Vergleich zu Wellenfunktionsverfahren schneller. Verschiedene Varianten dieser bereichsseparierten Verfahren beschreiben intermolekulare Wechselwirkungen<sup>18,19)</sup> und Atomisierungsenergien<sup>9)</sup> mit sehr guter Genauigkeit.

### Fazit

◆ Zusammenfassend kann man sagen, dass sich das ursprünglich zur Beschreibung des homogenen Elektronengases entwickelte RPA-Verfahren mittlerweile auch in der molekularen Welt als ein nützliches Elektronenstrukturverfahren etabliert hat. Die Kombination der RPA mit Kohn-Sham-Dichtefunktionalmethoden beschreibt sowohl dynamische als auch statische Elektronenkorrelationseffekte und ist, im Unterschied zu vielen neueren Dichtefunktionalen, frei von empirischen Parametern. Freilich können die in der RPA verwendeten Orbitale aus empirischen Funktionalen stammen, allerdings gibt es bereits auch einige wenige selbstkonsistente Implementierungen des RPA-Verfahrens, welche die Kohn-Sham-Orbitale so optimieren, dass die RPA-Energie minimiert wird.<sup>20)</sup> Solche RPA-Methoden wären dann auch im Wortsinn Ab-initio-Verfahren.

Der entscheidende Vorteil gegenüber gängigen DFT-Methoden ist damit die Möglichkeit einer systematischen Verbesserbarkeit der Methode, wie anhand einiger Beispiele in diesem Trendbericht skizziert wurde. Es ist daher zu erwarten, dass sich RPA-Verfahren in verschiedenen Varianten zu einem neuen Standard in der Quantenchemie entwickeln werden.

## Literatur

- 1) D. Bohm, D. Pines, Phys. Rev. 1953, 92, 609.
- 2) a) siehe z. B.: R. Mattuck, A guide to Feynman diagrams in the many-body problem, Dover Press, New York;  
b) R. P. Feynman, QED: The Strange Theory of Light and Matter, Princeton Science Library, 2006.
- 3) A. D. McLachlan, M. A. Ball, Rev. Mod. Phys. 1964, 36, 844.
- 4) A. Heßelmann, A. Görling, Mol. Phys. 2011, 109, 2473.
- 5) G. E. Scuseria, T. M. Henderson, D. C. Sorensen, J. Chem. Phys. 2008, 129, 231101.
- 6) H. Eshuis, F. Furche, J. Phys. Chem. Lett. 2011, 2, 983.
- 7) D. Lu, Y. Li, D. Rocca, G. Galli, Phys. Rev. Lett. 2009, 102, 206411.
- 8) M. Fuchs, Y.-M. Niquet, X. Gonze, K. Burke, J. Chem. Phys. 2005, 122, 094116.
- 9) T. M. Henderson, G. E. Scuseria, Mol. Phys. 2010, 108, 2511.
- 10) H. Eshuis, J. E. Bates, F. Furche, Theor. Chem. Acc. 2012, 131, 1084.
- 11) X. Ren, P. Rinke, C. Joas, M. Scheffler, J. Mater. Sci. 2012, 47, 7447.
- 12) J. G. Angyan, R.-F. Liu, J. Toulouse, G. Jansen, J. Chem Theory Comput. 2011, 7, 3116.
- 13) A. Heßelmann, Phys. Rev. A 2012, 85, 012517.
- 14) T. Gould, J. Chem. Phys. 2012, 137, 111101.
- 15) H. Eshuis, J. Yarkony, F. Furche, J. Chem. Phys. 2010, 132, 234114.
- 16) H.-V. Nguyen, S. de Gironcoli, Phys. Rev. B 2009, 79, 205114.
- 17) E. Fabiano, F. Della Sala, Theor. Chem. Acc. 2012, 131, 1278.
- 18) J. Toulouse, I. C. Gerber, G. Jansen, A. Savin, J. G. Angyan, Phys. Rev. Lett. 2009, 102, 096404.
- 19) J. Toulouse, W. Zhu, J. G. Angyan, A. Savin, Phys. Rev. A 2010, 82, 032502.
- 20) P. Verma, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 2012, 136, 044105.

**Andreas Heßelmann**, Jahrgang 1974, ist seit dem Jahr 2012 Privatdozent an der Universität Erlangen. Er studierte und diplomierte 1999 in theoretischer Chemie an der Universität Düsseldorf. In seiner Doktorarbeit (Universität Düsseldorf und abschließende Promotion an der Universität Essen (2003)) entwickelte er in Zusammenarbeit mit Georg Jansen (Universität Essen) ein Verfahren zur Beschreibung intermolekularer Wechselwirkungsbeiträge mit Dichtefunktionalmethoden. Nach einem Postdocaufenthalt in Århus im Jahr 2005 in der Arbeitsgruppe von Poul Jørgensen und Jeppe Olsen wechselte er 2006 nach Erlangen, wo er sich 2012 habilitierte. Seine Forschungsschwerpunkte sind die Entwicklung neuer Dichtefunktionalmethoden zur Beschreibung von elektronischen Grund- und angeregten Zuständen von Molekülen. [andreas.hesselmann@fau.de](mailto:andreas.hesselmann@fau.de)



## Korrelationsverfahren für große Systeme

◆ Zur In-silico-Modellierung chemischer Fragen dienen heute meist Methoden auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT), da diese verlässlich und gleichzeitig effizient sind. In manchen Fällen unterscheiden sich die Ergebnisse verschiedener DFT-Verfahren jedoch stark, und es ist nicht eindeutig, welches Funktional die optimale Genauigkeit liefert. Aus diesem Grund ist es wünschenswert, die DFT-Ergebnisse mit einer anderen Methode zu überprüfen und so die Qualität der Rechnung sicherzustellen. Für Systeme mit Single-Referenz-Charakter kommt zu diesem Zweck die Coupled-Cluster-Methode mit Einfach-, Zweifach- und störungstheoretischen Dreifachanregungen (CCSD(T)) in Kombination mit einer ausreichend großen Einteilchenbasis in Frage. Der rechentechnische Aufwand der CCSD(T)-Methode ist wegen der ungünstigen Skalierung der Methode bezogen auf die Dimension der Einteilchenbasis ( $N$ ) enorm. Daher werden CCSD(T)-Rechnungen mit wachsender Systemgröße schnell zeitaufwendig. Aufgrund ihres Skalierungsverhaltens mit  $N^7$  ist der Anwendungsbebereich der CCSD(T)-Methode immer noch auf kleine Systeme beschränkt – trotz der enormen Errungenschaften in der Hardwareentwicklung. Aufgrund der  $N^7$ -Skalierung lässt sich die Systemgröße selbst bei einer Erhöhung der Rechenleistung auf das 100-fache lediglich verdoppeln.

Dieses Skalierungsverhalten zusammen mit der Notwendigkeit, auch große Moleküle genau beschreiben zu können, sind der Ausgangspunkt eines großen, aktuellen Forschungsgebiets der theoretischen Chemie – die Entwicklung niedrig skalierender wellenfunktionsbasierter Rechenverfahren.<sup>1–8)</sup> Wegen ihrer hohen intrinsischen Genauigkeit wird sehr häufig versucht, die CCSD(T)-Methode effizienter zu implementieren.<sup>9–12)</sup> Al-

ternativ zur Effizienzsteigerung der Wellenfunktionsmethoden wird versucht, die Genauigkeit der DFT-basierten Methoden zu verbessern.<sup>13,14)</sup>

Auf lange Sicht sind beide Entwicklungsrichtungen wichtig und notwendig, da konzeptionell unterschiedliche Rechenverfahren mit hoher Genauigkeit entwickelt werden. Falls die Ergebnisse solcher unterschiedlicher Verfahren übereinstimmen, ist dies ein Indiz für die Richtigkeit des Resultats. Es ist nämlich unwahrscheinlich, dass in konzeptionell verschiedenen Methoden der gleiche Fehler auftritt.

### Die Korrelationsenergie

◆ In der Quantenchemie wird die exakte Lösung der nicht-relativistischen Schrödinger-Gleichung in der Born-Oppenheimer-Näherung häufig in zwei Beiträge zerlegt: Zum einen in die Hartree-Fock-Energie und zum anderen in die Korrelationsenergie. Die CCSD(T)-Methode ist ein Verfahren, das die Korrelationsenergie näherungsweise bestimmt. Für große Moleküle ist der rechentechnische Aufwand für  $E_{HF}$  wegen der geringeren Skalierung vernachlässigbar im Vergleich zum Aufwand für  $E_{Korr}$ . Daher konzentrieren sich viele Näherungsverfahren ausschließlich auf die Korrelationsenergie.<sup>1,2,5,8)</sup>

### Skalierung verringern: Lokale Korrelationsmethoden

◆ Lokale Korrelationsmethoden verwenden häufig eine Basis aus lokalisierten Molekülorbitalen. In dieser Basis ist es möglich, die Beiträge der Elektronen nach dem Abstand zu klassifizieren und Näherungen einzuführen, ohne die Genauigkeit der Korrelationsenergie zu stark einzuschränken. Hierbei hilft, dass die Elektronenkorrelation kurzreichweitig ist, sie fällt also schnell mit dem Abstand der Elek-