

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



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 Anwendungsbeereich 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.^{1–8)} Wegen ihrer hohen intrinsischen Genauigkeit wird sehr häufig versucht, die CCSD(T)-Methode effizienter zu implementieren.^{9–12)} Al-

ternativ zur Effizienzsteigerung der Wellenfunktionsmethoden wird versucht, die Genauigkeit der DFT-basierten Methoden zu verbessern.^{13,14)}

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.^{1,2,5,8)}

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-

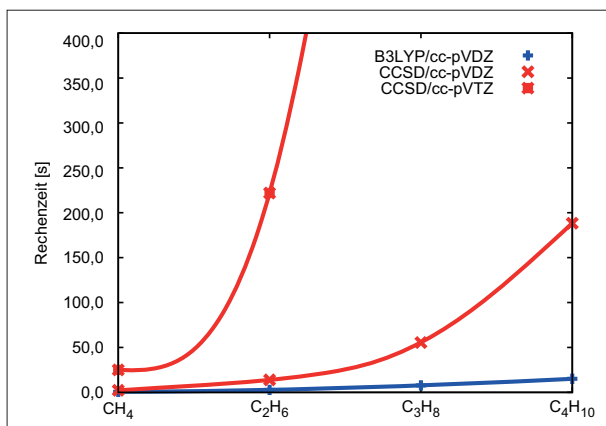


Abb. 1. Der rechentechnische Aufwand von CC-Methoden steigt wegen der ungünstigen Skalierung deutlich mit der Systemgröße an. Eine größere Einteilchenbasis verschärft das Problem.

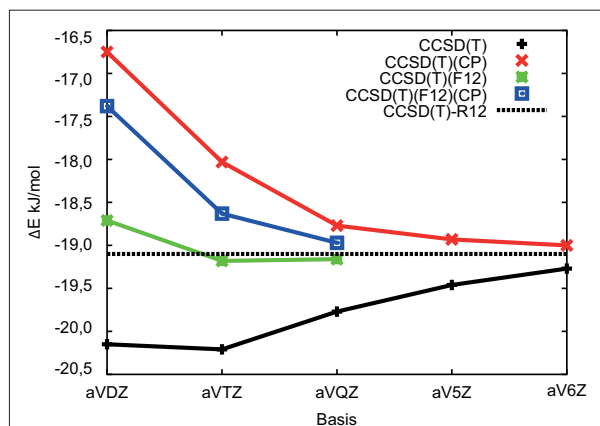


Abb. 2. CCSD(T)-Bindungsenergien des HF-Dimers. Die Konvergenz zum Basissatzlimit ist langsam. Mit explizit korrelierten (F12)-Methoden erreichen kleine Basissätze hohe Genauigkeiten.

tronen ab. In den letzten Jahren gab es bei der Entwicklung lokaler Coupled-Cluster-Methoden (CC) große Fortschritte; heute lassen sich Systeme mit 50 bis 100 Atomen mit verschiedenen lokalen CC-Verfahren behandeln. Um die Skalierung zu verringern, werden verschiedene Ansätze verfolgt: LCCSD(T), DEC-CC, CIM-CC, DLPNO-CCSD(T) sowie die Inkrementenmethode.

Die LCCSD(T)-Methode^{2,9)} macht im Wesentlichen zwei Näherungen: Zum einen unterteilt sie die Anregungen auf Basis des Abstands der besetzten lokalen Orbitale in Klassen. Um die Effizienz zu steigern, werden dabei Anregungen aus lokalen Orbitalen mit größerem Abstand auf MP2- oder ring-CCD-Niveau abgeschätzt. Zum anderen schränkt die LCCSD(T)-Methode den virtuellen Raum ein, indem sie projizierte Atomorbitale oder Pair Natural Orbitals (PNO) verwendet.

Die Divide-expand-consolidate-Methode (DEC) zerlegt die CC-Energie in Beiträge aus Molekülteilen.¹⁵⁾ Die Berechnungen für die Molekülteile sind nicht besonders aufwendig und wegen ihrer Unabhängigkeit parallel durchführbar. Am Ende wird die Coupled-Cluster-Energie aus den Fragment- und Paarbeiträgen berechnet. Eng verwandt mit der DEC-CC-Methode ist die Cluster-in-Molecule-Coupled-Cluster-Methode (CIM-CC).^{16,17)} Auch hier wird die CC-Energie aus

Beiträgen kleiner Fragment-CC-Energien berechnet.

Eine Methode mit einem beeindruckenden Anwendungsbereich ist die von Neese et al. vorgeschlagene DLPNO-CCSD(T) Methode.¹¹⁾ Mit ihr sind seit kurzem CC-Berechnungen an Systemen mit mehr als 500 Atomen möglich.

Eine Alternative ist die von Stoll entwickelte Inkrementenmethode.^{1,3,10,12)} Dieses Verfahren teilt die besetzten Orbitale in kleine Domänen aus lokalisierten Orbitalen ein. Die Gesamtenergie berechnet sich dann aus den Energien der Domänen, der Domänenpaare, Domänentripel usw. Diese Methode eignet sich besonders gut für intermolekulare Wechselwirkungen und Bindungsenergien von Clustern.¹⁸⁾

Explizit korrelierte Verfahren

◆ Ein großes Problem der Post-Hartree-Fock-Methoden ist bei Verwendung einer Orbitalbasis die akkurate Beschreibung des Coulomb-Cusps. Der grundlegende Gedanke der explizit korrelierten R12- oder F12-Methoden ist es, den Coulomb-Cusp explizit in die Wellenfunktion zu parametrisieren. Mit den F12-Termen in der Wellenfunktion können bei gleichbleibender Genauigkeit kleinere Einteilchenbasen verwendet werden. Die Effizienz dieser Methoden ergibt sich aus den deutlich geringeren Anforderungen an die Einteilchenbasis (Abbildung 2). Die methodi-

schen Entwicklungen der letzten Jahre gepaart mit effizienten Implementierungen in verschiedenen Quantenchemieprogrammen haben explizit korrelierte CC-Methoden zu einem nützlichen Werkzeug der Computational Chemistry gemacht.¹⁹⁾ Die Kombination von explizit korreliertem Coupled-Cluster mit lokalen Näherungen steigert die Effizienz doppelt: zum einen durch Reduktion der Basissatzanforderungen (F12) und zum anderen durch Reduktion der Skalierung (lokale Näherungen).^{20–22)}

Fazit und Ausblick

◆ Die Fortschritte der letzten Zeit haben Coupled-Cluster-Rechnungen für große Systeme möglich gemacht. Für die Modellierung chemischer Systeme mit etwa 100 Atomen stehen jetzt eine Reihe effizienter wellenfunktionsbasierter Methoden zur Verfügung. Damit sind DFT-Methoden nicht mehr die einzige Ab-initio-Option, um die Thermochemie größerer Systeme zu berechnen.

In der Zukunft müssen die neu entwickelten effizienten Näherungen zur Berechnung der Energie auch dazu eingesetzt werden, molekulare Eigenschaften zu bestimmen. Für die molekulare Struktur ist ein analytischer Energiegradient notwendig. Auch lokale Näherungen in Multireferenzverfahren werden ein wichtiges Forschungsthema sein. Solche Methoden können

dann auch große Systeme mit komplizierter Elektronenstruktur genau berechnen.

Literatur

- 1) H. Stoll, Chem. Phys. Lett. 1992, 191, 548–552.
- 2) C. Hampel, H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 1996, 104, 6286–6297.
- 3) H. Stoll, B. Paulus, P. Fulde, J. Chem. Phys. 2005, 123, 144108.
- 4) S.A. Maurer, D.S. Lambrecht, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, J. Chem. Phys. 2013, 138, 014101.
- 5) F. Neese, A. Hansen, D. G. Liakos, J. Chem. Phys. 2009, 131, 064103.
- 6) M. Kobayashi, H. Nakai, J. Chem. Phys. 2009, 131, 114108.
- 7) N. Flocke, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 2004, 121, 10935–10944.
- 8) D. G. Federov, K. Kitaura, J. Chem. Phys. 2004, 121, 2483–2490.
- 9) O. Masur, D. Usvyat, M. Schütz, J. Chem. Phys. 2013, 139, 164116.
- 10) J. Friedrich, M. Dolg, J. Chem. Phys. 2008, 129, 244105.
- 11) C. Riplinger, B. Sandhoefer, A. Hansen, F. Neese, J. Chem. Phys. 2013, 139, 134101.
- 12) J. Zhang, M. Dolg, J. Chem. Theory Comput. 2013, 9, 2992–3003.
- 13) Y. Zhao, D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. A 2005, 109, 5656–5667.
- 14) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, J. Chem. Phys. 2010, 132, 154104.
- 15) M. Ziolkowski, B. Jansík, T. Kjærgaard, P. Jørgensen, J. Chem. Phys. 2010, 133, 014107.
- 16) W. Li, P. Piecuch, J. Phys. Chem. A 2010, 114, 6721–6727.
- 17) Z. Rolik, L. Szegedy, I. Ladjánszki, B. Ladóczki, M. Kállay, J. Chem. Phys. 2013, 139, 094105.
- 18) J. Friedrich, E. Perl, M. Roatsch, C. Spickermann, B. Kirchner, J. Chem. Theory Comput. 2011, 7, 843–851.
- 19) C. Hättig, W. Klopper, A. Köhn, D. P. Tew, Chem. Rev. 2012, 112, 4–74.
- 20) T. B. Adler, H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 2011, 135, 144117.
- 21) J. Friedrich, D. P. Tew, W. Klopper, M. Dolg, J. Chem. Phys. 2010, 132, 164114.
- 22) J. Friedrich, K. Walczak, J. Chem. Theory Comput. 2013, 9, 408–417.

Joachim Friedrich, Jahrgang 1977, ist seit dem Jahr 2011 Juniorprofessor an der TU Chemnitz. Er studierte an der Universität in Bonn Chemie und promovierte im Jahr 2007 an der Universität zu Köln in theoretischer Chemie. Es folgte ein vierjähriger Postdocaufenthalt in Köln, mit Kurzzeitaufenthalten in Oslo und Karlsruhe. Die Juniorprofessur wurde 2013 positiv evaluiert. joachim.friedrich@chemie.tu-chemnitz.de



Molekulare Elektronik und Spintronik

◆ Halbleitertransistoren haben heute nur noch eine Gate-Länge von wenigen Nanometern – eine enorme Herausforderung für ihre Fertigung. Schon seit den 1950er Jahren gab es Vorschläge, stattdessen Moleküle als reproduzierbare elektronische Bauteile kleinster Dimension zu verwenden. Die Entwicklung dieser molekularen Elektronik ist maßgeblich durch eine theoretische Arbeit aus den 1970er Jahren beeinflusst,¹⁾ die einen Mechanismus für Moleküle als Gleichrichter vorschlägt. Erste Experimente an Einzelmolekülen begannen in den späten 1990er Jahren. Seither gibt es deutliche Fortschritte in der Kontrolle und Interpretation der Messungen. Grundsätzlich wird dabei ein einzelnes Molekül von zwei Elektroden kontaktiert (Break Junctions, Abbildung 1) und der resultierende Strom als Funktion der angelegten Spannung und äußerer Parameter wie einer Gatespannung gemessen. Eine weitere wichtige Methode, die mehr strukturelle Kontrolle aber kein Anlegen einer Gatespannung ermöglicht, ist das Rastertunnelmikroskop.

Das ursprüngliche Versprechen, konventionelle Elektronik auf sehr kleiner Skala zu ersetzen, hat die molekulare Elektronik bisher nicht eingelöst, und es hat sich eine gewisse Ernüchterung eingestellt. Aktuell bewegt sich das Feld vom reinen Nachbauen konventioneller Schaltelemente weg und zielt stattdessen auf die Besonderheiten von Molekülen, insbesondere auf Quanteneffekte und die Feinjustierbarkeit ihrer Eigenschaften über die chemische Struktur. Daraus ergeben sich Forschungsfelder wie die molekulare Optoelektronik, Quanteninterferenzeffekte, molekulare Spintronik, mechanische Kontrolle über Ladungstransport in Molekülen, Schwingungseffekte, molekulare Thermoelektrik und molekulare Schalter.^{2,3)} Außerdem liefern neue experimentelle und theoretische Methoden Erkenntnisse über die

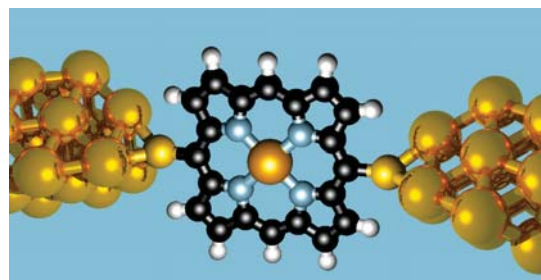


Abb. 1. Molecular Junction, bei der zwei Goldelektroden ein Dithiolatmolekül kontaktieren.

grundlegenden Eigenschaften von Molekülen unter Nichtgleichgewichtsbedingungen, die weit über das Feld hinausreichen. Es wurde auch gezeigt, dass aus Leitwerten von Molekülen auf Elektronentransferraten zu schließen ist und umgekehrt,⁴⁾ sowie unter bestimmten Umständen auf die Austauschspinkopplung in verbrückten Diradikalen (Abbildung 2, S. 326).^{5,6)}

Für die theoretische Beschreibung des kohärenten Tunnelns durch Moleküle hat sich ein Standardansatz durchgesetzt, der auf Nichtgleichgewichts-Greensfunktionen basiert^{7–9)} und meist in Verbindung mit der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie (KS-DFT) verwendet wird. Dieser Ansatz brachte viele Erkenntnisse, ist aber quantitativ und zum Teil auch qualitativ verbesserungsfähig. Darüber hinaus erfordern einerseits experimentelle Fortschritte eine Weiterentwicklung der Theorie, andererseits kann die Theorie neue Experimente vorschlagen.

Evaluation und Verbesserung etablierter theoretischer Ansätze

◆ Ein entscheidender Punkt, um die quantitative Zuverlässigkeit einer Methode zu beurteilen, ist die Extrapolation auf unendlich große Basissätze. Für die oben beschriebene Standardmethode können aus großen Basissätzen unphysikalisch hohe Leitwerte resultieren.^{10,11)} Reuter et al. schlugen als Ursache vor,¹²⁾ dass der Strom zwar durch die Grenzfläche zwischen (erweiter-