Coupled-Cluster-Methoden

In den vergangenen 10-15 Jahren haben sich Coupled-Cluster-Methoden von "Expertenmethoden", die von nur wenigen Gruppen verwendet wurden, zu einem Standard für genaue Rechnungen an mehratomigen Molekülen entwickelt. Neben der Dichtefunktionaltheorie und Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung (MP2) sind Coupled-Cluster-Methoden (CC) heute die am häufigsten verwendeten quantenchemischen Methoden. Dies liegt zum einen an der erreichten Genauigkeit, aber auch an der einfachen Anwendbarkeit. Durch eine exponentielle Parametrisierung der Wellenfunktion konvergiert CC schneller mit der Anregungsklasse (z.B. Doppel- oder Dreifach-Anregungen) zur exakten Lösung der elektronischen Schrödingergleichung, als linear parameterisierte Konfigurationswechselwirkungsmethoden (CI). Im Vergleich zu Störungstheorie höherer Ordnung (MP3, MP4) liefern sie bei ähnlichem Rechenaufwand genauere und zuverläßigere Ergebnisse. Die Anwendungsbereiche von Coupled-Cluster-Methoden umfassen heute neben Strukturbestimmungen, thermodynamischen Größen und Rotations- und Schwingungspektren auch statische und frequenz-abhängige elektrische und magnetische Eigenschaften, sowie Energien und Eigenschaften angeregter oder ionisierter Zustände. Ein Schwachpunkt von Coupled-Cluster ist jedoch bis heute die Beschreibung von Multireferenzproblemen.

Multireferenz-Ansätze

Die exponentielle Parametrisierung des Anregungsoperators, der die CC-Wellenfunktion aus einer unkorrelierten Referenzwellenfunktion (meist SCF) erzeugt, macht die Verallgemeinerung dieser Methoden zu Multireferenzverfahren schwieriger als beim linearen Wellenfunktionsansatz der CI-Methoden. Sollen mehrere Referenzdeterminanten gleich behandelt und die Produktseparabilität der Wellenfunktion (Größenkonsistenz) erhalten bleiben, führt dies zu einer sehr komplexen Beschreibung. Dadurch wird der numerische Aufwand für Multireferenz-CC, wie z.B. State-Universal- oder Valence-Universal-CC, so groß, das diese bislang kaum mit MRCI-Methoden konkurieren können. In 2005 wurde jedoch von Hanrath[1] gezeigt, wie das State-Universal-CC durch eine geeignete Reduktion der Parameter zu einen zustandsspezifischen Ansatz modifiziert und einige der numerischen Komplikationen vermieden werden können.
Eine Alternative ist für viele Anwendungen die Einführung mehrerer Orbitalräume mit der Möglichkeit höhere Anregungen ähnlich wie in RASSCF-Varianten von MCSCF auf eine geringe Anzahl "aktiver" Orbitale zu beschränken. Diese Ansätze ermöglichen es auch für viele typische Singlereferenz-Anwendungen wie z.B. für elektronisch angeregte Zustände den Rechenaufwand zu reduzieren[2].

Hochgenaue Rechnungen

Beindruckende Fortschritte sind in den vergangenen Jahren bei hochgenauen Rechnungen an mehratomigen Molekülen erzielt worden. Ein wichtiger Schlüssel hierzu sind korrelationkonsistente Basissätze. Mit den effizienten zur Verfügung stehenden Implementierungen von CCSD, CCSD(T) und CCSDT sind damit heute für mehratomige Moleküle Rechnungen z.B. zu Geometrien und thermodynamischen Eigenschaften möglich[3,4], die in ihrer Genauigkeit experimentellen Untersuchungen gleich kommen. Die Kalibrierung solcher Rechnungen erfordert die Möglichkeit verbleibende Fehler an Testsystemen durch noch genauere Benchmarks überprüfen zu können. Hierbei sind ein wichtiges Werkzeug Coupled-Cluster-Programme, die beliebig hohe Anregungsklassen berücksichtigen können und eine systematische Untersuchung von Korrelationseffekten jenseits von Dreifachanregungen z.B. auf Atomisierungsenergien[5] und Bindungsabstände[6] ermöglichen. Für elektronisch angeregte Zustände und optische Eigenschaften sind hochgenaue Rechungen bislang auf

Atome und zweiatomige Moleküle beschränkt[7]. Es ist aber zu erwarten, das auch hier in den kommenden Jahren die Implementierungen effizienter werden und genaue Rechnungen für optische Eigenschaften an größeren Systemen ermöglichen.

Coupled-Cluster-R12-Methoden

Eine Ursache für den großen numerischen Aufwand für CC-Rechnungen sind die hohen Anforderungen an die Basissätze um die Coulomb-Cusp zu beschreiben. Explizit korrelierte Methoden, wie z.B. R12, die die Cusp-Bedingung bereits im Ansatz berücksichtigen, eröffnen einen Weg dies zu vermeiden[8]. Zur Implementierung des R12-Ansatzes wurde jedoch bislang eine näherungsweise Auflösung der Identität verwendet, die selbst wiederum hohe Anforderungen an die Orbitalbasis stellte. Seit kurzem gibt es Implementierungen, die dieses Problem durch Verwendung einer Hilfsbasis zur Auflösung der Identität vermeiden. Auch zu anderen technischen Problemen der R12-Methoden sind kürzlich wichtige Arbeiten erschienen, so dass hier in naher Zukunft mit bedeutenden Fortschritten zu rechnen ist.

Auflösung der Identität oder Cholesky-Zerlegung

Für niedrig korrelierte "second-order"-Methoden wie MP2 und dem ähnlichen CC2, das für Rechnungen zu elektronisch angeregten Zuständen und frequenzabhängigen Eigenschaften verwendet wird, war in herkömmlichen Implementierungen ein Engpass die Berechnung bestimmter Zweielektronenintegrale. Durch eine Auflösung der Identität in einer Hilfsbasis (RI-Näherung) oder durch eine Cholesky-Zerlegung der Integralmatrix kann dieser Engpass vermieden werden. Beide Wege führen nach der Integralzerlegung zu ähnlichen Algorithmen und mache diese Methoden für große Moleküle anwendbar, wie durch Anwendungen demonstriert wurde[9,10].

Lokale Korrelationsmethoden

Große Fortschritte wurden in den vergangenen Jahren bei den lokalen Coupled-Cluster-Methoden gemacht, die heute für CCSD[11] und verschiedene Triplesmethoden in effizienten Implementierungen zur Verfügung stehen. Durch die Einführung von Wechselwirkungsdomänen für lokalisierte Orbitale und Screening wird eine lineare Skalierung des Rechenaufwandes mit der Molekülgröße erreicht, so daß bei geringen Einbußen an Genauigkeit Rechnungen für sehr große Systeme durchgeführt werden können. Vorraussetzung ist, das die Clusteroperatoren neben dynamischen Korrelationseffekten keine langreichweitige Relaxationseffekte beschreiben, wie dies z.B. bei elektronischen Anregungen und der Berechnung von frequenzabhängigen Eigenschaften häufig der Fall ist[12].

Fazit

Durch algorithmische und methodische Entwicklungen konnte in den vergangenen Jahren der Rechenaufwand für Coupled-Cluster-Methoden erheblich reduziert und ihr Anwendungsfeld ausgeweitet werden. Viele dieser Entwicklungen sind noch mitten im Gang, so dass zu erwarten ist, dass sich diese Methoden in der nahen Zukunft zu einem immer wichtigeren Werkzeug für viele Anwendungen auch an größeren Systemen entwickeln.

Christof Hättig
Fakultät für Chemie
Ruhr-Universtät Bochum
christof.haettig@theochem.ruhr-uni-bochum.de

Literaturverzeichnis
1) *M. Hanrath*, J. Chem. Phys. *2005*, 123, *084102*.
2) *A. Köhn, J. Olsen,* 41. Symp. f. Theor. Chemie in Innsbruck, *2005*.
3) *K. L. Bak et al*., J. Chem. Phys. *2001*, 114, *6548*.
4) *A. Tajti et al.*, J. Chem. Phys. *2004*, 121,*11599*.
5) *T. A. Ruden, T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen*, Chem. Phys. Lett. *2003*, 371, *62*.
6) *M. Heckert, M. Kallay, J. Gauss*, Mol. Phys. *2005*, 103, *2109*.
7) *O. Christiansen et al.* in "Nonlinear optical properties of matter: From molecules to condensed phases", Kluwer, 2006.
8) *W. Klopper, W. Kutzelnigg*, Chem. Phys. Lett. *1987*, 134, *17*.
9) *C. Hättig, A. Hellweg, A. Köhn*, Phys. Chem. Chem. Phys. , *2006*,im Druck .
10) *T. B. Pedersen, A. M. S. Sanchez de Meras, H. Koch*, J. Chem. Phys. *2004*, 120, *8887*.
11) *M. Schütz, H. J. Werner*, J. Chem. Phys. *2001*, 114, *661*.
12) *T. Korona, K. Plüger, H. J. Werner*, Phys. Chem. Chem. Phys. *2004*, 6, *2059*.

Christof Hättig,
Jahrgang 1967, studierte Chemie in Bonn, wo er sich 1995 in theoretischer Chemie promovierte. Von 1996 bis 1999 arbeitete er in der Gruppe von Poul Jørgensen in Århus, Dänemark, und wechselte anschließend an das Forschungszentrums Karlsruhe. 2003 habilitierte er sich an der Universität Karlsruhe in theoretischer Chemie. Im April 2006 hat er eine W2-Professur an Ruhr-Universität Bochum angetreten. Sein Arbeitsgebiet ist die Entwicklung von CC-Methoden für frequenzabhängige Eigenschaften und angeregte Zustände.

Legende zur Abbildung:
Mit CC2 vollständig optimierte Gleichgewichtsstruktur des niedrigst liegenden elektonisch angeregten intramolekularen Charge-Transfer-Zustandes in 1-*tert*-Butyl-6-cyano-1,2,3,4-tetrahydrochinolin. Dieses Beispiel verdeutlicht die Molekülgröße und Komplexität die inzwischen mit CC-Methoden behandelt werden kann.