Crashkurs Quantenchemie

- Grundlagen:
  - Born-Oppenheimer-Separation
  - elektronischer Hamiltonoperator
  - Wellenfunktion: Orbitale, Hartree-Produkte, Slaterdeterminanten, CSFs
- Methoden:
  - Die Mutter aller Methoden: closed-shell restricted Hartree-Fock (RHF)
  - offene Schalen: ROHF, UHF
  - Korrelation „gemogelt“:
    - Dichtefunktionaltheorie (DFT)
    - Störungstheorie (MP2, MP4, ...)
  - Korrelation „richtig“:
    - full CI, abgebrochenes CI
    - coupled cluster (CC)
  - „HF und CI gleichzeitig“: MCSCF, CASSCF
  - Multireferenzmethoden: MRCI, CASPT2, MRCC
  - zeitabhängige Methoden: TDHF, TDDFT, EOM-CC, ...
  - Beschleuniger: RI, linear scaling
  - ... und das ist noch längst nicht alles ...
- Basissätze: von 6-31G∗ bis CBS und BSSE
- was kann/soll man mit welcher Methode wie genau rechnen?

Born-Oppenheimer-Separation und -Näherung

Elektronen mindestens 1800-mal leichter als Atomkerne
⇒ Elektronenbewegung adaptiert nahezu instantan an Kernbewegung, aber nicht umgekehrt
⇒ *separiere* Schrödingergleichung exakt in

- 1 Gleichung für die Elektronen, mit N Eigenenergien/-funktionen
- N gekoppelte Gleichungen für die Atomkerne, mit jeweils einer dieser Eigenenergien als Potentialfläche

Löse das Gesamtproblem in dieser Reihenfolge.

Problem: eigentlich ist $N = \infty$, und gekoppelte Differentialgleichungen schwierig.
⇒ *Näherung:* vernachlässige Kopplungen ⇒ Kerne bewegen sich nur unter Einfluß einer einzigen Potentialfläche. Näherung gut wenn wenn sich die elektronische Wellenfunktion nur schwach oder gar nicht mit den Kernkoordinaten ändert, also wenn

- Potentialflächen energetisch weit voneinander entfernt,
- z.B. elektronischer Grundzustand in Minimumsnähe.

Näherung unhaltbar bei sich kreuzenden Potentialflächen.

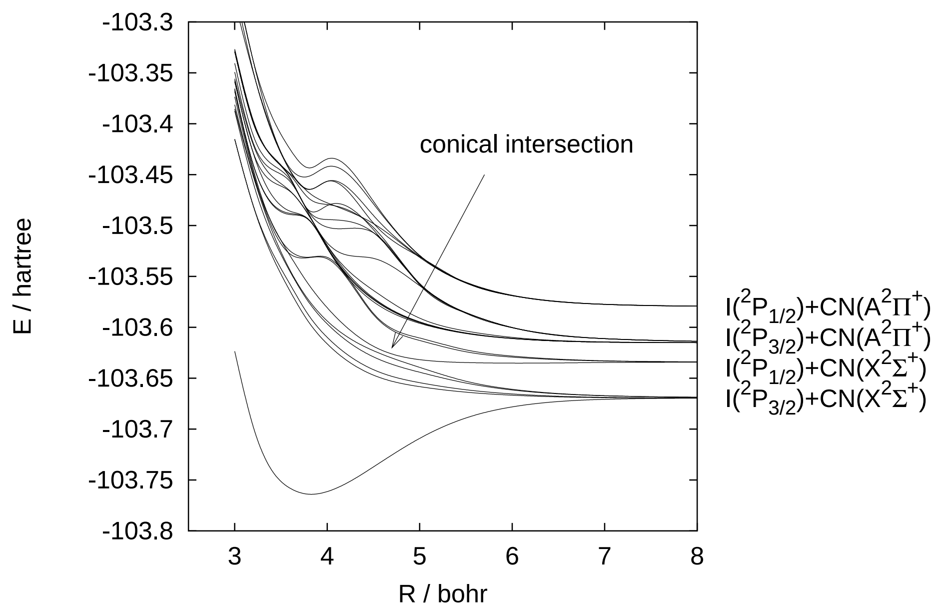


Abbildung 1: Einige Potentialflächen von ICN als Funktion des I–CN-Abstands

praktikable Zwischenstufe:
statt $N = \infty$ nehme $N =$ kleine Zahl ausgewählter Potentialflächen.

Elektronischer Hamiltonoperator

Im Folgenden behandeln wir *nur* den elektronischen Teil des Problems und vernachlässigen relativistische Effekte.

Hamiltonoperator für die Elektronen:

- für jedes Elektron: kinetische Energie (Einteilchen-Operator)
- für jedes Elektron-Kern-Paar: Coulomb-Anziehung (Einteilchen-Operator; Kernpositionen festgehalten)
- für jedes Elektron-Elektron-Paar: Coulomb-Abstoßung (Zweiteilchen-Operator)
- für jedes Kern-Kern-Paar: Coulomb-Abstoßung (triviale Konstante, wird deshalb hier mitgenommen)

Die festgehaltenen Kernpositionen müssen am Anfang der Rechnung bekannt sein: Molekülgeometrie ist *input*.
($\leftrightarrow$ s.u.: Geometrieoptimierung)

Dieser Hamiltonoperator ist in jedem Quantenchemieprogramm implementiert und völlig allgemein, insbes. kann man rechnen:

- Moleküle mit beliebigen (auch exotischen) Atomen
- Moleküle in beliebigen Konformationen
- beliebige Fragmente von Molekülen (auch Einzelatome)
- mehrere Moleküle oder Molekülfragmente in beliebigen Abständen
- daher auch: beliebige Zwischenstufen beliebiger Reaktionen.

Ausnamen:

- semiempirische Verfahren können meist nicht alle Elemente
- empirische Potentiale / Kraftfelder nur gut für bestimmte Systeme in bestimmten Konformationen, insbes. meist keine Bindungsdissoziation möglich!

Vielelektronen-Wellenfunktion

Orbital: Einelektronen-Hilfsfunktion

einfachster Ansatz für Vielteilchenfunktion: Produkt aus Einteilchenfunktionen
Hartree-Produkt: Produkt aus Orbitalen

Fehler der Hartree-Produkt-Form:

- Gesamtwahrscheinlichkeit ist Produkt aus Einzelwahrscheinlichkeiten,
  d.h.: Teilchen völlig *unabhängig* voneinander, keine *Korrelation*
- Antisymmetrie-Eigenschaft für Fermionen nicht vorhanden.

Antisymmetrisiertes Hartree-Produkt aus Orbitalen: **Slaterdeterminante**:

- *Fermi-Korrelation* zwischen Elektronen gleichen Spins
  (unabhängig von ihrer Ladung, „keine physikalische Wechselwirkung")
- aber keine *Coulomb-Korrelation*.

Eine Slaterdeterminante (ein Hartree-Produkt) ist eine exakte Eigenfunktion einer Summe aus Einteilchenoperatoren.
⇒ Eine Slaterdeterminante kann *niemals* eine exakte Lösung einer elektronischen Schrödingergleichung sein.

open-shell-Zustände mit mehreren ungepaarten Elektronen müssen fast immer durch Addition mehrerer Slaterdeterminanten dargestellt werden (allein schon aus Symmetriegründen und um den richtigen Gesamtspin-Wert zu liefern):
configuration state functions (**CSFs**)

Vorsicht:

- Orbitale sind mathematische Hilfsgrößen → nicht meßbar.
- realistische Vielteilchenwellenfunktionen sind *immer* Linearkombinationen vieler Slaterdeterminanten ⇒ Argumentationen aufgrund von Orbitalen sind in diesem Sinne immer Näherungen.

Hartree-Fock (HF)

- Wellenfunktion: 1 Slaterdeterminante
  $\Rightarrow$ keine Korrelation (bis auf Fermi-Korrelation)
- Lösung interpretierbar als
  - entweder näherungsweise Lösung der Schrödingergleichung mit exaktem Hamiltonoperator; Näherungen: 1-Determinanten-Wellenfunktion, Orbitale variationsmäßig optimiert auf niedrigste Energie;
  - oder exakte Lösung der Schrödingergleichung mit einem approximativen, effektiven Einteilchenoperator, in dem über den Aufenthaltsbereich des zweiten Elektrons in der Elektron-Elektron-Abstoßung gemittelt wird.
- dieser effektive 1-Teilchen-Operator ist nur aufstellbar, wenn alle Orbitale bereits bekannt sind $\leftrightarrow$ die Orbitale sind aber die eigentlich gesuchten Lösungen!
  $\Rightarrow$ iterativer Zyklus nötig, mit geratenen Anfangsorbitalen;
  Konvergenzbedingung: Orbitale ändern sich nicht mehr (self-consistent field, **SCF**)

In der Praxis konvergiert der SCF-Zyklus schnell, langsam oder gar nicht (typisch: Oszillationen). Deshalb:

- gute Anfangsorbitale wichtig, aus
  - Einteilchenanteil des Hamiltonperators (**core-Hamiltonian**):
    schlecht, aber immer möglich
  - semiempirischen Rechnungen (extended-Hückel, Harris-Funktional):
    meist default (und ins Programm eingebaut)
  - Wellenfunktion aus vorheriger, anderer ab-initio-Rechnung
- „Tricks“ zur Konvergenzverbesserung: DIIS, EDIIS, Newton-Verfahren bzw. quadratisch konvergentes SCF, ... (ältere Verfahren: Extrapolation, Dämpfung, level-shifts)

einfachste Variante (behandelt in meisten Lehrbüchern):
restricted closed-shell Hartree-Fock (**RHF**):

- alle Ortsorbitale paarweise besetzt (1 Elektron α-Spin, 1 Elektron β-Spin)
- gleiche Ortsorbitale für α- und β-Elektronen

Viele normale Moleküle im Minimum des elektronischen Grundzustands sind closed-shell. Aber Problem: Bindungsdissoziation, angeregte Zustände, Radikale, ...

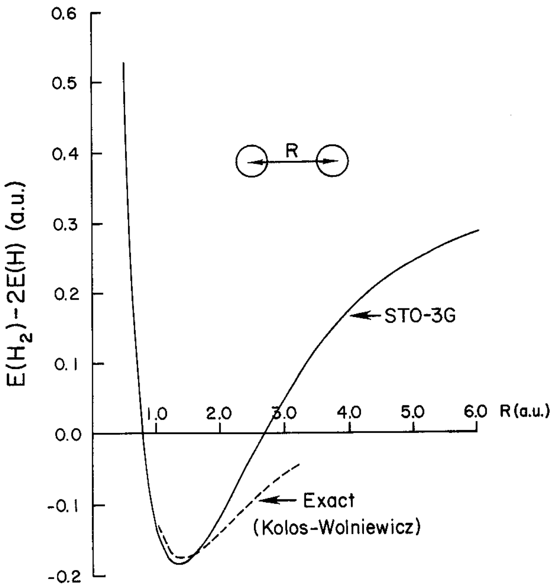
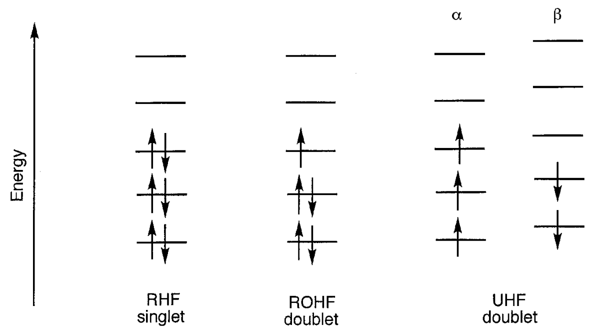


Figure 3.5 Restricted Hartree-Fock potential curve for STO-3G ($\zeta = 1.24$)H_2 compared with the accurate results of Kolos and Wolniewicz.

HF für open-shell-Systeme



restricted open-shell HF (**ROHF**):

- theoretisch komplizierter
- Dissoziation nur dann korrekt, wenn wenigstens eines der Dissoziationsprodukte closed-shell ist
- korrekte Gesamtspin-Werte (keine *Spinkontamination*), aber
- keine Spinpolarisation darstellbar
- Gefahr von artifizieller Symmetriebrechung in der Wellenfunktion

unrestricted open-shell HF (**UHF**):

- theoretisch einfacher: zwei gekoppelte HF-Rechnungen
- Dissoziationsverhalten energetisch häufiger richtig, aber
- Wellenfunktion falsch: Anteile anderer Spinzustände (*Spinkontamination*)
- Spinpolarisation möglich
- keine artifiziellen Symmetriebrechungen

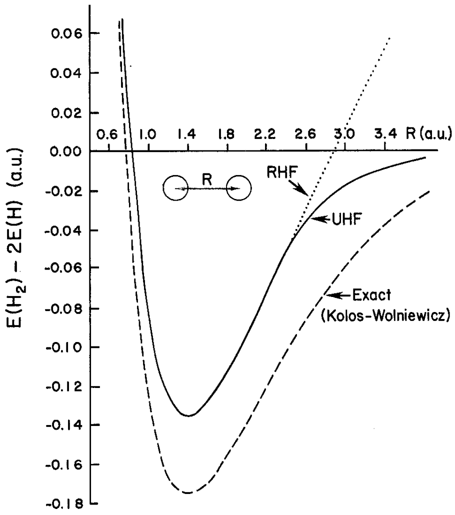


Figure 3.19 6-31G** potential energy curves for H_2.

Basissätze

Außer bei exotischeren Implementationen (numerisches HF) für Implementation auf dem Computer nötig: Entwicklung der Molekülorbitale (**MO**s) in Basisfunktionen (*1-Elektronen-Basis*)
(HF wird dadurch von einem Operator-Differentialgleichungs-Eigenwertproblem in ein Matrix-Eigenwertproblem transformiert. Dabei hängen die Matrixelemente allerdings vom Lösungs-Eigenvektor ab $\rightarrow$ SCF-Iterationen nötig, s.o.)

Prinzipiell mögliche Grundstrategien:

- viele Basisfunktionen möglichst allgemeiner/flexibler Form, z.B. ebene Wellen (vgl. Fourier-Reihen): ca. 10000–1000000 Basisfunktionen nötig für normale Moleküle; wg. Periodizität besser angepaßt an Festkörper-Rechnungen; typischer Physiker-Zugang
- wenige Basisfunktionen möglichst dicht an der erwarteten Lösung: brauchbare Resultate bereits mit ca. 100–1000 Basisfunktionen pro Molekül; typischer Chemiker-Zugang

Erwartete Lösungen $\approx$ Einelektronen-Atomorbitale (**AO**s);
zentriert an den Atomen; mit qualitativer Form wie die H-Atom-Orbitale.

Faktisch generiert man AO-Basen durch Optimierung der (nichtlinearen) Basisfunktionsparameter bei angenommener Anzahl und Art von Basisfunktionen in Rechnungen an Einzelatomen und verwendet diese AO-Basen dann ohne weitere Optimierungen in Molekülrechnungen.

Praxisprobleme:

- Annahme „Einzelatom $\approx$ Atom im Molekül“ ist nicht ganz richtig
- Verhältnisse in unterschiedlichen Molekülen sind unterschiedlich

- Basissatzanforderungen unterschiedlicher Methoden sind unterschiedlich (vor allem: Korrelationsmethoden brauchen erheblich größere 1-Elektronen-Basen als HF und DFT)

- Aufwand skaliert wenigstens wie n^4 mit der Basisgröße, auch bei Methoden, die linear mit der Molekülgröße skalieren $\Rightarrow$ extrem große Basissätze typischerweise nicht möglich; stattdessen: balancierte Rechnung nötig

- Fehlerkompensation kann punktuell gute Resultate aus völlig falschen Gründen vorgaukeln; z.B.: Bindungsabstände werden mit Basisvergrößerung kürzer (mehr Platz für die Elektronen auf kleinerem Raum) aber mit besserer Korrelationsbehandlung länger (bessere Dissoziationsasymptote, stärkere unmittelbare Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen) $\Rightarrow$ schlechte (gar keine!) Korrelationsbehandlung in HF kann durch viel zu kleinen Basissatz kompensiert werden.

Praxis-Folgerungen:

- es gibt keine universell gute und effiziente Basis

- Rechnungen mit einer einzigen Basis bringen wenig Sicherheit;
  $\Rightarrow$ eigentlich muß in jeder Rechnung Konvergenz der Resultate bezüglich der Basissatzgröße gezeigt werden.

Die z.Z. wichtigsten Basissatz-Gruppen (von vielen Dutzenden):

- Pople-Basissätze: 6-31G, 6-311++G∗∗, usw.

  - traditionelle Basissätze im Programmpaket „Gaussian“
  - 6-31G: 6 Gaußfunktionen für die core-AOs, für die Valenz-AOs 3 schmalere und 1 breitere Gaußfunktion (*valence double-zeta*)
  - „∗“-Notation = Polarisationsfunktionen: zusätzlich höhere Winkelfunktionen (nicht nur solche, die den Valenzorbitalen entsprechen) (alternative Notation: Polarisationsfunktionen explizit in Klammern anhängen, z.B. (2d,1f))
    Polarisationsfunktionen vor allem wichtig für Korrelationsmethoden!, aber auch für quantitativ verbesserte HF-Resultate.
  - „+“-Zeichen: zusätzliche sehr breite (*diffuse*) Gaußfunktionen, wichtig für Anionen, langreichweitige Wechselwirkungen, angeregte Zustände, gewisse Eigenschaften, usw.
    (ein „+“-Zeichen für diffuse s,p-Funktionen an Schweratomen,
    zweites „+“-Zeichen für diffuse s-Funktionen an H-Atomen)
  - 3-21G ist für verläßliche Resultate immer zu klein;
    6-31G∗ gilt als Mindestgröße
  - Problem: keine klare Hierarchie verschiedener Pople-Basen

- korrelationskonsistente Basissätze: cc-pVDZ, cc-pVTZ, usw.

  - ursprünglich für explizite Korrelationsmethoden entwickelt (deshalb „cc“), aber jetzt auch gängig für HF- und DFT-Rechnungen
  - „p“ steht für Polarisationsfunktionen, sind also immer enthalten
  - in der Reihenfolge cc-pVnZ mit n=D,T,Q,5,6,... kommen jeweils ganze Gruppen weiterer Basisfunktionen (und dabei immer höhere Winkelfunktionen) dazu, nämlich alle Basisfunktionen, die eine jeweils etwa gleiche, weitere Verbesserung der Energie liefern ⇒ diese Serie stellt eine Hierarchie von Basissätzen dar, in der gleichmäßige Konvergenz vieler Resultate erwartet werden kann
  - ebenfalls erweiterbar durch diffuse Funktionen: aug-cc-pVnZ
  - Anschluß an Pople-Basen: 6-31G∗∗ ≈ cc-pVDZ

CBS-Extrapolation: *complete basis set extrapolation:* Konvergenz ist in der cc-pVnZ-Hierarchie so regulär, daß man Resultate bis zum eigentlich nicht realisierbaren Limit einer unendlich großen Basis extrapolieren kann:

$$E_\infty = E_n + an^3$$

Aus zwei Rechnungen mit unterschiedlichem n (z.B. n=D,T; typischerweise wesentlich verläßlicher: aus n=T,Q) kann man die Unbekannten a und insbes. E_∞ ermitteln.

BSSE: *basis set superposition error:*

- im Molekül A-B sieht Fragment A teilweise auch die an B befindlichen Basisfunktionen, in einer Einzelrechnung für A jedoch nicht $\Rightarrow$ (systematischer) Fehler bei der Berechnung der Dissoziationsenergie A-B $\rightarrow$ A + B
- ist für explizite Korrelationsmethoden wesentlich schlimmer als für HF und DFT
- kann bei schwachen WW (van der Waals) so groß sein wie die WW selber
- tritt auch intramolekular auf, ist da aber kaum zu eliminieren
- mögliche Abhilfen:
  - **CPC:** *counterpoise correction:* rechne Einzelfragment A nicht alleine, sondern mit den Basisfunktionen von B (nicht jedoch den Atomkernen von B) im richtigen Abstand (*ghost basis*)
  - größere AO-Basis verwenden (BSSE muß im Limit einer vollständigen 1-Elektronen-Basis verschwinden)
  - Spezialmethoden ohne BSSE verwenden, z.B. lokale Korrelationsmethoden, symmetrie-adaptierte Methoden (SAC-CI, SAPT)

Großes Problem: Skalierung mit Basisgröße ca. n^4, auch(!) bei linear-scaling-Methoden! Potentielle Auswege: r_{12}-Methoden, Gaußsche Geminale $\leftrightarrow$ ist noch in Entwicklung...

Dichtefunktionaltheorie (DFT) in Kohn-Sham-Form (KS)

- sehr ähnlich zu einer HF-Rechnung, nur statt HF-Austausch-Term das *Austausch-Korrelations-Funktional* (*xc-functional*)
- das exakte xc-Funktional würde Austausch und Korrelation richtig beschreiben, ist aber völlig unbekannt
- *alle* heutigen Funktionale sind mehr oder weniger fundierte Konstruktionen, die in der Praxis mehr oder weniger gut funktionieren
- Hauptklassen der Funktionale:
  - *local density approximation* (**LDA** = **SVWN**)
  - gradientenkorrigierte Funktionale (*generalized gradient approximation*, **GGA**): z.B. **BP86, BLYP, PBE**
    theoretisch besser, weil eine Ordnung mehr in einer Art Taylorreihe
  - Hybridfunktionale: z.B. **B3LYP**
    (z.T. empirische) Mischungen von xc-Funktionalen und HF-Austausch
    ⇒ rechnerisch etwas aufwendiger
- Leistung der Funktionale:
  - in der Regel: LDA < GGA < Hybrid
  - aber: systemabhängig!
  - de-facto-Standard: B3LYP
  - aber: einige moderne GGA-Funktionale können so gut sein wie B3LYP!

Praxisprobleme:

- KS-Wellenfunktion ist eine 1-Determinanten-Funktion
  ⇒ selbes Dissoziationsproblem wie HF
  → analoge (teilweise) Abhilfen: ROKS, UKS
- numerische Integrationsgitter für xc-Teil nötig
  ⇒ zusätzliche numerische Fehler möglich, insbes. bei Gradienten (Geometrieoptimierung) und Frequenzen (Spektren); dabei ggf. genaueres Gitter wählen (mehr Gitterpunkte → mehr Rechenaufwand).
- alle gegenwärtigen Standardfunktionale haben falsche Asymptotik
  ⇒ van-der-Waals-Wechselwirkungen krass falsch!

Störungstheoretische Berücksichtigung der Korrelation

Interpretiere Korrelation als kleine Störung des Systems.
Møller-Plesset-Wahl: Ungestörtes System = HF

Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung (**MP2**) liefert einen Ausdruck für die Energiekorrektur, der

- nicht iterativ ist
- im Nenner Differenzen von Orbitalenergien enthält (aus HF bereits bekannt)
- im Zähler Integrale über den Störoperator und die Molekülorbitale (MOs, aus HF bereits bekannt)

⇒ rechentechnisch einfach.

Einige MP2-Charakteristika:

- der MP2-Aufwand skaliert formal wie N^5 (wegen der Transformation der $2e^-$-Integrale von AO- in MO-Basis), aber nicht alle $2e^-$-Integrale nötig ⇒ bis ca. 100–200 Basisfunktionen ist MP2 nicht teurer als HF.
- MP2 liefert 80–90% der Korrelationsenergie
- höhere Ordnungen und höhere Anregungen werden schnell teurer:
  MP4(SDQ) skaliert wie N^6, MP4(SDTQ) wie N^7,
  MP5 wie N^8, MP6 wie N^9.

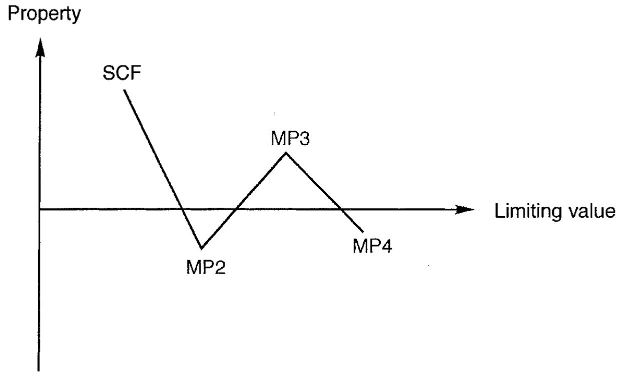


Figure 4.12 Typical oscillating behaviour of results obtained with the MP method

- Höhere Ordnungen uninteressant: MP-Störungsreihe *divergiert* dann meistens. Trotzdem liefert MP4(SDTQ) typischerweise 95–98% der Korrelationsenergie
- MPn ist nicht variationell, aber das ist in Praxis nicht so wichtig:
  - Fehler in absoluten Energien noch so groß, daß diese nicht interessant;
  - Relativenergien $\Delta E = E_1 - E_2$ wichtiger; beachte:
    selbst wenn E_1 und E_2 variationell sind, gibt es *keine* Ober- oder Untergrenze für ΔE !
- viel wichtiger: MPn ist größenkonsistent und -extensiv (formal beweisbar für alle Ordnungen n)
  $\Rightarrow$ Fehler können für verschieden große Systeme relativ konstant bleiben.
- schon mehrfach verfügbar: linear skalierendes MP2 (**LMP2**);
  in der Praxis aber noch nicht ganz unproblematisch (s.u.)

configuration interaction (CI)

- Wellenfunktion = Linearkombination vieler Slaterdeterminanten
- Man kann zeigen: Für einen vollständigen Satz von Orbitalen (Einteilchenfunktionen) bilden alle daraus aufstellbaren Slaterdeterminanten einen vollständigen Basisfunktionensatz (*N-Elektronen-Basisfunktionen*), mit dem man beliebige N-Elektronen-Vielteilchenfunktionen exakt darstellen kann → insbesondere: volle Elektronenkorrelation.
- die Hartree-Fock-Wellenfunktion (*HF-Determinante*) ist nur eine der vielen möglichen Determinanten; man kann die anderen dadurch erhalten, daß man besetzte MOs der HF-Determinante durch unbesetzte (virtuelle) MOs ersetzt
(*Anregung; Einfach-, Doppelt-, Dreifach-…-Anregung = singles, doubles, triples, …*)
(die eine HF-Determinante ist die *Referenz*, man hat einen *single-reference CI*)
- *full CI:* Mitnahme aller möglichen Anregungen, für eine gegebene AO-Basis;
ist vollständig innerhalb dieser AO-Basis.
- Abbruch der Reihenentwicklung nach bestimmten Anregungstypen,
z.B. CISD = singles und doubles mit dabei, aber keine triples, quadruples,…
- Variationelle Optimierung der linearen Entwicklungskoeffizienten (*CI-Koeffizienten*) entspricht der Lösung eines Matrix-Eigenwertproblems.
- energetisch niedrigste Lösung = elektronischer Grundzustand;
andere Lösungen = elektronisch angeregte Zustände

Vorteil von CI: konzeptuell simpel.

Nachteile:

- Anzahl der Determinanten steigt faktoriell(!) mit AO-Basisgröße, also
  - full CI praktisch utopisch für alles außer winzigen Molekülen
  - auch abgebrochener CI noch teuer: CISD skaliert wie N^6, CISDT wie N^8, CISDTQ wie N^{10} usw.
- große AO-Basis nötig für hinreichende Flexibilität (*balancierte Rechnung*)
⇒ Probleme mit faktorieller Skalierung unvermeidlich
- Konvergenz mit Anregungstyp langsam
- abgebrochenes CI ist
  - nicht größenkonsistent (eine Rechnung für zwei nicht-wechselwirkende Systeme A und B liefert nicht dasselbe Resultat wie die Summe zweier Rechnungen für A und B getrennt)
  - nicht größenextensiv (in einem System A_n ist die Korrelationsenergie nicht proportional zu n; in einigen Beispielen verschwindet sie sogar im Limit $n \to \infty$)

  Fehlerkompensation z.B. bei Dissoziation unwahrscheinlich.

CI war nur historisch wichtig, in Ermangelung besserer Alternativen.

coupled cluster (CC)

Grundsätzlich andere Art der Reihenentwicklung in Slaterdeterminanten (Anregungsoperatoren im Exponenten) $\Rightarrow$ dadurch Methoden mit abgebrochener Reihe

- nicht linear (daher iterative Lösung nötig), nicht variationell
- aber größenkonsistent und -extensiv (wichtiger!)

einige wichtige Charakteristika:

- Vorsicht: Notation S,D,T,... dieselbe wie bei CI, aber Bedeutung nicht exakt dieselbe
- iterative CC-Methoden sind direkt verwandt mit den nicht-iterativen MP-Methoden: z.B. MP2-, MP3- und MP4(SDQ)-Resultate ergeben sich bei der ersten Iteration der CCSD-Gleichungen
- neben CCSD und CCSDT usw. gibt es auch
  - störungstheoretische Berücksichtigung höherer Anregungen: CCSD(T)
  - Iterationen nur für niedrigere Anregungen: CC2, CC3
- Genauigkeits-Hierarchie diverser abgebrochener Methoden:
  MP2 < CC2 < MP3 < CCSD < MP4 < CCSD(T) < CC3 < CCSDT
- Aufwandskalierung:
  - n^5: MP2, CC2
  - n^6: MP3, MP4(SDQ), CCSD
  - n^7: MP4, CCSD(T), CC3
  - n^8: MP5, CCSDT
- QCISD etwa dasselbe wie CCSD, QCISD(T) etwa dasselbe wie CCSD(T) (theoretisch nicht ganz, in der Praxis zumindest bei single-reference-Fällen fast dieselben Resultate)

multi-configuration SCF (MCSCF)

Hartree-Fock-SCF: Optimierung der Orbitale (via MO-Koeffizienten)
explizite Korrelationsverfahren (CI, CC): Optimierung der CI-Koeffizienten
MCSCF: gleichzeitige Optimierung von MO- und CI-Koeffizienten

- Konvergenzverhalten problematisch durch viele, gekoppelte Parameter unterschiedlichen Charakters
- wie bei CI: Mitnahme von genügend vielen Determinanten meist nicht praktikabel, daher:
- Auswahl von der wichtigsten Determinanten explizit (durch per-Hand-Inspektion, sehr aufwendig) oder indirekt, über Einteilung der Orbitale:

  inaktive sind in allen CSFs doppelt besetzt

  aktive sind zumindest in einigen CSFs besetzt

  externe bleiben in allen CSFs unbesetzt

  Im „complete active space MCSCF" (**CASSCF**) macht man einen full-CI-Ansatz innerhalb dieser Regeln. Notation: $[n, m]$-CASSCF = n Elektronen in allen möglichen Weisen verteilt auf m Orbitale.
  Anzahl der CSFs trotzdem problematisch hoch:

Table 4.3 Number of configurations generated in a $[n, n]$-CASSCF wave function

n	Number of CSFs
2	3
4	20
6	175
8	1 764
10	19 404
12	226 512
14	2 760 615

- typische Verwendung: Erzeugung einer Wellenfunktion, die die *statische Korrelation* qualitativ richtig beschreibt → Referenzfunktionen für nachfolgende Multireferenzbehandlung der *dynamischen Korrelation* (MRCI, CASPT, . . .)

Multireferenzmethoden

Alle angeregter Slaterdeterminanten/CSFs einer einzelnen HF-Referenzdeterminante (*single-reference-Methoden*) bilden eine *vollständige* N-Elektronen-Basis ⇒ alle Korrelationseffekte werden erfaßt (im Rahmen der jeweiligen 1-Elektronen-Basis) ⇒ full-CI (und full-CC) sind exakt (im Rahmen der jeweiligen 1-Elektronen-Basis)

Rechenaufwand für full-CI/full-CC utopisch hoch
⇒ abgebrochene Reihenentwicklungen nötig!
Aber: S,D,...-Anregungen einer einzigen HF-Determinante erfassen nicht immer alle wichtigen Beiträge der vollständigen Entwicklung. In manchen Situationen (s.u.: Dissoziation, angeregte Zustände, ...) ist das sogar die Regel.

⇒ Multireferenzmethoden: S,D,...-Anregungen nicht nur der HF-Determinante, sondern auch von weiteren Determinanten, z.B. den wichtigsten aus einer CASSCF-Rechnung.
(dadurch natürlich viel mehr Determinanten/CSFs ⇒ erheblich teurer als single-reference)

- **MRCI:** etablierte Standardmethode, meist realisiert als single- und double-Anregungen aus CASSCF-Referenzen, oft mit Davidson-Korrektur für höhere Anregungen (CASSCF/MRCISD+Q)
- **CASPT2, CASPT3:** Multireferenz-Møller-Plesset-Störungstheorie 2. bzw. 3. Ordnung; in neuesten Versionen einiger Programmpakete implementiert
- **MRCC:** ist noch im Entwicklungsstadium, z.Z. nur in kleineren Spezialpaketen implementiert (Aces2/3, Columbus)

Zeitabhängige Methoden

Die zeitliche Entwicklung der quantenmechanischen Wellenfunktion ist darstellbar als Superposition stationärer Zustände (mit gewissen zugehörigen Zeit-Vorfaktoren, die die Eigenenergien dieser stationären Zustände enthalten).

Analog: Aus der Antwort (*(linear) response*) eines Systems (das mit Methoden für den elektronischen Grundzustand beschrieben wird) auf eine zeitabhängige Störung können Informationen über stationäre angeregte Zustände extrahiert werden, ohne im traditionellen Sinn eine spezielle Rechnung für angeregte Zustände zu machen.

- Bereich sehr stark in Entwicklung
- verschiedene unterschiedlich gut entwickelte und etablierte Methoden:
  TDHF, TDDFT, EOM-CC, linear-response-CC, ...
- Tips für TDDFT:
  - nicht traditionelle Funktionale wie B3LYP verwenden!, bessere Resultate mit speziellen Funktionalen für TDDFT: z.B. HCTH(AC) oder PBE1PBE
    (Grund wiederum: falsche Asymptotik traditioneller Funktionale)
  - mit einem Basissatz von triple-zeta-Qualität und diffusen Funktionen dann zumindest für niedrigere Anregungen Resultate wie mit CASPT2 erzielbar.
  - mittlerweile z.T. auch schon verfügbar: Gradienten (Geometrieoptimierung in angeregten Zuständen), Eigenschaftsberechnung, nichtadiabatische Kopplungselemente, usw.

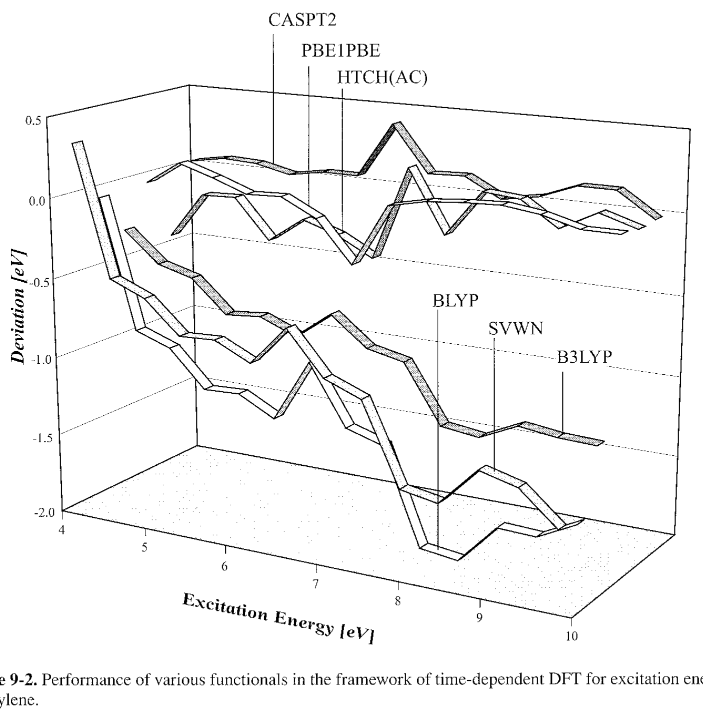


Figure 9-2. Performance of various functionals in the framework of time-dependent DFT for excitation energies of ethylene.

Weitere Methoden:

- zahlreiche weitere, weniger verbreitete Methoden
- Methoden-Kombinationen: z.B. **G2, G3, ...** im Gaussian-Paket: Kombination verschiedener Rechenmethoden mit Extrapolationen, Abschätzungen usw., zur Verbesserung der Genauigkeit gegenüber der besten Einzelmethode
- **relativistische Methoden:** z.Z. nur in Spezialpaketen, sehr aufwendig
- **Semiempirische Verfahren:**
  - wichtigste Vertreter:
    EHT, MNDO, AM1, PM3, PM5 in der Chemie,
    tight-binding (TB), TB-DFT, linear-muffin-tin, ... in der Physik
  - der quantenmechanische Charakter der Rechnung bleibt (teilweise) erhalten, aber
  - typischerweise werden diverse Zwischengrößen (Integrale, Matrixelemente) nicht explizit gerechnet, sondern durch geeignete analytische Funktionen ersetzt (oder einige sogar ganz vernachlässigt); die darin enthaltenen Parameter werden so optimiert, daß experimentelle Größen (oder auch hochkorrelierte ab-initio-Rechnungen) möglichst genau wiedergegeben werden; Idealziel: atomspezifische Parametersätze; daher:
  - nicht alle Elemente dürfen verwendet werden (nur diejenigen, für die Parameter vorliegen)
  - optimale Resultate nur innerhalb des Molekül- und Resultatesatzes, an den angepaßt wurde; Gültigkeit der Methoden jenseits davon unbekannt!
  - mit sorgfältiger Methodenwahl und Optimierung für ein gegebenes System kann für dieses System jedoch ähnlich hohe Genauigkeit erzielt werden wie mit guten ab-initio-Verfahren, bei um Größenordnungen vermindertem Rechenaufwand!
- **empirische Potentiale, Kraftfelder:**
  - vollständige Aufgabe der Quantenmechanik
  - direkte Berechnung der WW-Energie von Atomen und/oder Molekülen aus geeigneten analytischen Funktionen
  - Anpassung der Parameter ans Experiment oder an ab-initio-Resultate
  - hochgradig systemspezifisch, z.T. sogar Bindungstyp-spezifisch (z.B. unterschiedliche Parameter für sp-, sp^2- und sp^3-C-Atome)
  - oft (je nach funktionaler Form) keine Dissoziation möglich
  - aber ca. 4–6 Größenordnungen(!) schneller als quantenchemische Rechnungen

Geometrieoptimierung

Kräfte der Elektronenhülle auf die Atomkerne =
1. Ableitung (Gradient) der elektronischen Energie nach den Kernkoordinaten

Minima auf der Potentialenergiefläche = Nullstellen des Gradienten (und: alle 2.Ableitungen positiv) = (möglicherweise) stabile Konfigurationen des Kerne-Elektronen-Vielteilchensystems = „Molekül“

Alle gängigen Programmpakete können Minima automatisch finden, mit iterativen Optimierungsverfahren.

- rechnerischer Aufwand für analytische Berechnung des Gradienten in etwa selbe Größenordnung wie Energieberechnung, aber analytische Gradienten müssen ins Programm eingebaut sein;
  $\leftrightarrow$ numerische Berechnung (finite Differenzen) des Gradienten geht immer (nur Energieberechnung bei verschiedenen Geometrien), braucht aber ca. 2–4 Energieberechnungen pro Freiheitsgrad
  $\Rightarrow$ wenn irgend möglich immer analytische Gradienten!
  Achtung: Für welche Methoden analytische Gradienten vorhanden sind, ist in unterschiedlichen Programmpaketen unterschiedlich!
- Optimierungsmethoden konvergieren nicht nur zu Minima, sondern zu allen stationären Punkten $\Rightarrow$ zumindest bei nicht 100%ig sicherer chemischer Intuition immer überprüfen, ob die gefundenen Endgeometrien wirklich Minima sind, durch Berechnung der 2.Ableitungen:
  - Minima: Null imaginäre Frequenzen
  - Sattelpunkt n-ter Ordnung: n imaginäre Frequenzen

  Werden imaginäre Frequenzen gefunden: Endgeometrie in Richtung der imaginären Frequenzen stark auslenken und Geometrieoptimierung fortsetzen.
- Vorsicht mit Symmetrie!:
  - Ausnutzung von Symmetrie kann eine quantenchemische Rechnung erheblich beschleunigen $\Rightarrow$ ist meistens default(!)
  - *aber:* der Gradient hat zwangsläufig dieselbe Symmetrie $\Rightarrow$ diese kann durch Geometrieoptimierung nicht verlassen werden;
    möglicherweise würde aber eine symmetrieerniedrigende Auslenkung der Endgeometrie zu einer weiteren Energieerniedrigung führen.
    Per Hand testen: Koordinaten der Endgeometrie mit kleinen, zufälligen Inkrementen verändern und dann mit abgeschalteter Symmetrieausnutzung noch einmal optimieren $\rightarrow$ selbes Resultat?
- Optimierungsalgorithmen im Prinzip universell, aber Effizienz system- und implementierungsabhängig! $\Rightarrow$ bei Konvergenzproblemen andere Algorithmen ausprobieren oder ggf. sogar Programmpaket wechseln!
- Differenzen und 1.Ableitungen erforden höhere numerische Genauigkeit
  $\Rightarrow$ ggf. schärfere Konvergenzanforderungen an SCF-Verfahren, bessere numerische DFT-Integrationsgitter, usw.

Übergangszustands-Suche, Reaktionsweg

Wegen hoher Anzahl interner Koordinaten ($3N$-6) meist erheblich schwerer als gedacht…

Typische Vorgehensweise:

- Edukt- und Produktminima bestimmen (s.o.)
- grobe Annäherung an Bereich des Übergangszustands mit
  - ins Programmpaket eingebauten Verfahren (ggf. mehrere verschiedene)
  - und/oder chemischer Intuition

  (dabei möglichst viel an bereits vorhandener Information verwenden!)
- Übergangszustand mit Geometrieoptimierungsverfahren exakt bestimmen (s.o.), dabei ggf. nötig: Optionen einschalten, die dies erlauben / verbessern.
- Frequenzrechnung (s.u.): hat Übergangszustand genau 1 imaginäre Frequenz?
- in Richtung dieser Frequenz deutlich auslenken und
  - entweder Geometrieoptimierungsalgorithmus (Modus: für Minima)
  - oder (wenn vorhanden) Reaktionsweg-Verfolgungsalgorithmus verwenden,

  um die Minima zu finden, die der Übergangszustand verbindet.
  Falsche Minima? Von oben mit anderem Suchverfahren wiederholen…

Frequenzen

2.Ableitungen (Hessesche Matrix) der Potentialenergiefläche = Krümmungseigenschaften der Fläche $\leftrightarrow$ Schwingungsfrequenzen des Moleküls per Normalkoordinatenanalyse

Praxistips:

- analytische 2.Ableitungen für erheblich weniger Methoden implementiert als für 1.Ableitungen, aber Mehraufwand bei numerischer Ableitung des Gradienten höher $\Rightarrow$ sorgfältige Methoden-/Programmwahl noch wichtiger!
- ebenso: ggf. erhöhte Genauigkeit nötig.
- Vorsicht: Normalkoordinatenanalyse…
  - ist *nur* korrekt an stationären Punkten (Minima, Übergangszustände) $\rightarrow$ unbedingt vorher mit derselben Methode und demselben Basissatz eine Geometrieoptimierung machen!
  - beinhaltet eine lokale *harmonische* Näherung ans Potential $\Rightarrow$ sicher nicht gut bei anharmonischen Schwingungen und/oder hohen Anregungsenergien
- mit vorliegender Frequenzinformation leicht ebenfalls berechenbar:
  - Nullpunktsenergiekorrektur
  - Schwingungszustandssumme $\rightarrow$ komplette Thermodynamik
  - Schwingungsspektren

  Vorsicht: harmonische Näherung!

Eigenschaften

Zahlreiche physikalische Größen als Operator-Erwartungswerte und/oder als geeignete Ableitungen der Energie berechenbar.
⇒ ggf. besser optimierte Wellenfunktion nötig.

Populationsanalyse

Partialladungen, Bindungsordnungen usw. sind keine Observablen im üblichen Sinn ⇒ letztlich nur mit ad-hoc-Annahmen aus der Wellenfunktion ermittelbar:

Mulliken, Löwdin: willkürliche Verteilung der Dichte auf atomare Bereiche nach den AO-Basisfunktionen; konvergiert *nicht* mit Basissatz-Vergrößerung; bestenfalls qualitativ sinnvoll auf eine Dezimalstelle

AIM: atoms in molecules: topologische Einteilung der Einelektronendichte in atomare Bereiche nach Bader; konzeptuell klar, aber einige charakteristische Schwächen

ESP: electrostatic potential: Anpassung atomerer Punktladungen an das äußere elektrostatische Feld des Moleküls; gewisse methodische Nachteile (Konformationsabhängigkeit, unterbestimmtes Problem)

NAO: natural orbital analysis: Blockdiagonalisierung der Dichtematrix; ggf. der z.Z. beste Kompromiß

Generell: Signifikant unterschiedliche Ergebnisse mit unterschiedlichen Methoden für dasselbe System, dieselbe quantenchemische Methode und denselben Basissatz ⇒ Vergleiche von Resultaten unterschiedlicher Methoden *nicht* sinnvoll.

Table 9.2 Atomic charges for oxygen in H_2O

Basis	Mulliken	Löwdin	ESP Fit	NAO	AIM
STO-3G	−0.39	−0.27	−0.65	−0.41	−0.89
3-21G	−0.74	−0.46	−0.90	−0.87	−0.93
6-31G(d,p)	−0.67	−0.44	−0.81	−0.97	−1.24
6-311G(2d,2p)	−0.52	−0.00	−0.74	−0.91	−1.24
6-311++G(2d,2p)	−0.47	−0.12	−0.76	−0.93	−1.25
cc-pVDZ	−0.29	−0.58	−0.76	−0.91	−1.27
cc-pVTZ	−0.48	−0.11	−0.75	−0.92	
cc-pVQZ	−0.51	+0.23	−0.75		
aug-cc-pVDZ	−0.26	−0.39	−0.74	−0.96	−1.26
aug-cc-pVTZ	−0.41	+0.12	−0.74	−0.93	

Einige Praxistips

Intrinsische Methodenfehler für Grundzustands-Geometrien (single-reference-Fälle!):

Methode	Bindungslängen/pm	Bindungswinkel/Grad
HF	3 pm	1.6
CISD	1.7 pm	
MP2	0.5 pm	0.2
CCSD	0.8 pm	0.4
CCSD(T)	0.3 pm	0.1–0.2
Exp.	0.3 pm	0.2–0.5

Fehler bei Atomisierungsenergien für einige kleine Moleküle:

Table 15.21 Errors relative to experiment in atomization energies (kJ/mol), calculated with all electrons correlated. The cc-pcV6Z energies have been obtained as described in Section 15.6.1

		HF	MP2	CCSD	CCSD(T)
$\overline{\Delta}$	cc-pCVDZ	−450.1	−76.2	−125.4	−103.3
	cc-pCVTZ	−426.1	−4.7	−65.1	−34.9
	cc-pCVQZ	−423.7	17.7	−46.1	−14.3
	cc-pCV5Z	−423.2	26.1	−39.8	−7.4
	cc-pcV6Z[a]	−423.1	29.7	−37.3	−4.7
Δ_{std}	cc-pCVDZ	187.3	36.8	51.2	37.4
	cc-pCVTZ	179.6	30.4	37.0	14.7
	cc-pCVQZ	179.1	33.8	32.1	7.3
	cc-pCV5Z	179.3	35.7	30.3	4.9
	cc-pcV6Z[a]	179.3	36.8	29.4	3.8
$\overline{\Delta}_{abs}$	cc-pCVDZ	450.1	76.2	125.4	103.3
	cc-pCVTZ	426.1	23.3	65.1	34.9
	cc-pCVQZ	423.7	28.6	46.1	14.3
	cc-pCV5Z	423.2	33.7	39.8	7.4
	cc-pcV6Z[a]	423.1	36.2	37.3	4.7
Δ_{max}	cc-pCVDZ	901.9	144.7	223.3	155.7
	cc-pCVTZ	857.8	55.2	161.4	58.8
	cc-pCVQZ	855.1	87.7	139.0	32.6
	cc-pCV5Z	854.8	99.3	129.9	21.9
	cc-pcV6Z[a]	854.4	104.5	125.7	17.0

[a]cc-pV6Z for the Hartree–Fock model.

⇒ wichtig: *balancierte Rechnungen!*

Viel Korrelation mit kleinen Basen sinnlos; riesige Basen mit wenig Korrelation ebenso.

Besonders ersteres auch in Literatur oft falsch!
z.B.: CCSD(T) mit 6-31G∗: Basis ist definitiv nicht gut genug, um die Genauigkeit der Methode auszureizen; trotzdem hat man aber den enormen Aufwand der Methode → sinnlos herausgeworfene Rechenzeit!

In Multireferenzfällen werden alle normalen Methoden signifikant schlechter.
Feststellung, ob ein solcher Fall vorliegt:

- chemisch-intuitive Einsicht
- CASSCF-Resultate analysieren
- diverse diagnostische Größen in einigen Rechnungen (basieren letztlich alle auf den CI-Koeffizienten bzw. CC-Amplituden von Einfachanregungen):

  T_1-diagnostic: Faustregel: Multireferenzfall bei $T_1 >= 0.02$; ist nicht größenkonsistent $\Rightarrow$ Probleme bei großen Molekülen, keine Vergleichbarkeit bei verschieden großen Molekülen; gilt daher als etwas veraltet

  D_1-diagnostic: o.k. wenn $D_1 <= 0.015$ für MP2 bzw. $<= 0.02$ für CC; Vorsicht bei $D_1 <= 0.04$ für MP2 bzw. $<= 0.05$ für CC; bei noch größeren Werten von D_1 sind MP2 bzw. CC *nicht* mehr gut genug!

Beispiele für Moleküle, die schon im elektronischen Grundzustand und im Gleichgewicht/Geo-Minimum Multireferenz-Charakter haben: O_3, $(NO)_2$, usw.

Mit Sicherheit ebenfalls in dieser Hinsicht problematisch:

- Übergangszustände:
  - kommen oft tiefliegenden elektronisch angeregten Zustaenden nahe, evtl. sogar (vermiedene) Kreuzungen damit
  - Bindungsdissoziation ist eine genuine Multireferenz-Situation
- angeregte Zustände:
  bis auf reine high-spin-Zustände sind alle open-shell-Zustände zwangsläufig Linearkombinationen mehrerer Slaterdeterminanten $\Rightarrow$ single-reference-Methoden potentiell ungeeignet

Engpässe einer traditionellen HF-Rechnung:

1. Berechnung einer *großen Zahl* von Integralen über Basisfunktionen
2. Diagonalisierung der Fock-Matrix

Wegen (1) temporär große Integralfiles nötig, leicht Dutzende–Hunderte von GBytes $\Rightarrow$ Plattenplatz ggf. nicht ausreichend.
Abhilfe: **integral-direkte** Rechnung: Integrale werden nicht abgespeichert, sondern bei Bedarf immer wieder neu ausgerechnet, d.h. mehr CPU-Zeit für weniger Plattenplatz; ist wegen langsamem I/O bei großen Systemen irgendwann faktisch schneller als eine traditionelle Rechnung.
(integral-direkt geht nicht in allen Paketen für alle Methoden)

effective core potentials (ECPs), Pseudopotentiale: ersetzen die explizite Behandlung chemisch uninteressanter core-Elektronen durch Zusatzterme im Hamiltonoperator $\Rightarrow$ schnellere Rechnung;
brauchen ggf. speziell dafür optimierte Basis für die Valenzelektronen;
einige ECPs sind an relativistische Rechnungen angepaßt $\rightarrow$ liefern (einige) relativistische Effekte „gratis“ mit.

RI / density/Poisson-fitting: ändert nicht die Skalierung der Methoden, aber verkleinert den Vorfaktor stark $\rightarrow$ z.Z. häufig noch besser als angeblich linear skalierende Methoden!

linear skalierende Methoden:

- HF: Anzahl der Zweielektronenintegrale skaliert wie m^4 mit Anzahl Basisfunktionen & Matrixdiagonalisierung ist formal n^3;
  lineare Skalierung nur möglich mit mehreren Maßnahmen:
  - Integrale: prescreening ($m^4 \rightarrow m^2$ oder sogar weniger), *fast multipole methods (FMM)* und/oder Aufspaltung des Coulomb-Operators ($m^2 \rightarrow m^1$)
  - Umformulierung von Matrixdiagonalisierung auf Minimierung eines Energiefunktionals der Dichtematrixelemente, Bearbeitung mit iterativen Techniken (z.B. conjugate gradient) mit Algorithmen für dünn besetzte Matrizen
- Korrelationsmethoden: Elektronenkorrelation sollte eigentlich wie r_{12}^{-6} abklingen $\Rightarrow$ hohe Skalierungen der Korrelationsmethoden sind ein Artefakt der übers ganze Molekül verbreiteten kanonischen MOs (viele kleine Beiträge von allen MOs an einer Stelle anstatt nur weniger größerer lokaler)
  $\Rightarrow$ nach Lokalisierung der MOs können *lokale Korrelationsmethoden* linear skalierend implementiert werden: LMP2, LCCSD(T),...

Probleme:

- in der Praxis linear scaling oft noch nicht wirklich sichtbar, z.B.
- setzt bei zu großen Systemgrößen ein
- ist nicht für 3D-kompakte Systeme gültig
- oder nicht für aromatische, metallische,...
- Domänendefinition problematisch: enthält willkürliche Parameter, führt zu unstetigen Potentialflächen (Sprünge! $\Rightarrow$ katastrophal für Dynamik)

Trotzdem gilt:

- letztendlich sollte die Berechnung von Korrelationseffekten schneller sein als HF
- typische Computerweiterentwicklung reicht *nicht:* z.Z. etwa 10-fache Leistung für den gleichen Preis alle 5 Jahre;
  mit n^4-n^7-Skalierung ist das aber nur ein Zuwachs in der behandelbaren Systemgröße von 1.7 bis 1.4 !
  Nur linear skalierende Methoden werden den Computerleistungszuwachs voll umsetzen können.

Aber: vor lauter ab-initio-Anspruch einfachere Zugänge nicht vergessen: z.B. systemspezifisch optimierte Semiempirie, semiempirische CI-Methoden, Kraftfelder...