

Véges bázis effektusok az intermolekuláris kölcsönhatások elméletében

Basis Set Superposition Errors in Intermolecular Interaction

Bende Attila

Nemzeti Izotóp és Molekuláris Technológia Kutatási és Fejlesztési Intézet,
Kolozsvár, Románia

Abstract

The basis set superposition error (BSSE) is an important problem in the *ab initio* quantum-chemical calculations. Usually the intermolecular energies are affected by these errors and is necessary to remove it. Not only the energies contain BSSE but also their derivative like equilibrium geometry and force constants show the same discrepancy. In this paper are presented the magnitude of these errors in interaction energies, equilibrium geometry in case of formamide-formamide and formamide-water systems. The calculated values are compared with the experimental results and discussions are given according to the applied basis sets.

Bevezető

A legtöbb anyag (a gázaktól – a folyadékokon keresztül a molekula kristályokig) úgy jellemezhető, hogy jól definiált rendszerekből (molekulákból) áll, amelyek között csak viszonylag gyenge kölcsönhatások működnek. Eredetüket tekintve ezek a kölcsönhatások ugyanúgy elektrosztatikus jellegűek, és ugyanúgy a kvantummechanika írja le őket. Más szóval ezek között a kölcsönhatások között nincs elvi különbség, mindazonáltal a kvantitatív leírásuk során részben eltérő problémákat kell megoldani. Ezekkel az ú. n. „gyenge kölcsönhatásokkal” legtöbbit a kvantumkémia foglalkozik. Az *ab initio* típusú számolások során két dolog nagyon lényeges: a bázis, illetve a megfelelő módszer kiválasztása. A bázisok esetében az egyik probléma az, hogy a gyakorlati alkalmazásuk során, nem használhatunk végtelen dimenziójú bázisfüggvény rendszereket, hanem különböző közelítő módszereket kell használni (pl. a hullámfüggvényt felépítő molekulapályákat véges számú atomi pályák lineáris kombinációjaként állítjuk elő). Ez a közelítés azonban magában hordoz egy fontos problémát, amelyet az irodalomba bázis kiterjesztési effektusnak, vagy röviden BSSE-nek (basis set superposition error) szokás nevezni.

Elméleti áttekintés

Két molekula között fellépő kölcsönhatási energiát úgy számolhatjuk ki, hogy előbb meghatározzuk az egyesített molekula rendszer (dimer) teljes energiáját, amelyből majd kivonjuk a szabad molekulák (monomer) teljes energiáit:

$$\Delta E_{AB} = E_{AB}(AB) - E_A(A) - E_B(B) \quad (1)$$

ahol (AB) , (A) , illetve (B) a különböző rendszerekhez tartozó bázisokat jelenti. Általában az tapasztalható, hogy a ΔE_{AB} kölcsönhatási energia irreálisan mély értéket ad amiatt, hogy az egyik monomerre adott leírást a másik monomer bázisfüggvényeinek megjelenése megjavítja. Vagyis a dimeren belüli egyes molekulákra jobb leírást kapunk, mint a szabad monomerekre. Ezt a jelenséget legelőször Boys és Bernardi [1] ismerte fel és a hibák kiküszöbölésére a következő ú. n. „counterpoise” (CP) módszert javasolta:

$$\Delta E_{AB} = E_{AB}(AB) - E_A(AB) - E_B(AB) \quad (2)$$

ahol az (AB) azt jelenti, hogy a számolásaink során figyelembe vettük a másik monomer bázisfüggvényeit is. Ezt a módszert az irodalomban *a posteriori* kiküszöbölésnek nevezik, mivel csak az energiák meghatározása után korrigálja a BSSE hibát. A hátránya az, hogy nem alkalmazható a különböző energia deriváltakra esetében, hacsak nem alkalmazunk numerikus eljárásokat a deriváltak meghatározására. Egy másik megoldás az lenne, ha *a priori* módon már a Hamilton-operátor szintjén megpróbáljuk ezeket a matematikai műtermékeket kiszűrni. Ez lehetővé tenné, hogy nem csak az energiák esetében végezzük el a megfelelő korrekciókat, hanem más mennyiségek esetében is, mint pl. dipólnyomaték, frakcionális töltés vagy elektronsűrűség. Egy ilyen módszer a Mayer István által javasolt „kémiai Hamilton közelítés”, röviden CHA (chemical Hamiltonian approach), amelyről bővebb leírás a [2,3]-as irodalomba található.

Alkalmazások

A formamid molekula egyik legegyszerűbb, biológiailag is érdekelt molekula, mivel az intermolekuláris kölcsönhatások tekintetében hasonló viselkedést mutat mint a DNS molekulák egyes részei. Ebben a dolgozatban bővebben a formamid dimer, valamint a formamid-víz rendszerekkel foglalkozom, amely rendszerek különböző geometriai paraméterei az 1-es ábrán láthatók. A számolásokat részben a heidelbergi Rákkutató Intézet Biofizika Osztályához tartozó gépeken, részben a Debreceni Egyetem Elméleti Fizikai Tanszékéhez tartozó gépeken végeztem. A CHA típusú energiákat a Mayer és munkatársai által módosított Hondo-8 [4] programmal, míg a CP típusú energiákat a Gaussian98 [5] program csomaggal számoltam ki.

A geometriaoptimalizálást numerikus deriválási módszerek segítségével végeztem. Az 1-es illetve 2-es táblázatokban az optimalizálás során kapott különböző belső koordináták értéki találhatóak, a formamid dimer illetve formamid-víz esetében.

1-es táblázat

A formamid dimer intermolekuláris belső koordinátái, Hartree-Fock (HF) illetve másodrendű perturbációs (MP2) elméletek szintjén számolva, három különféle bázis esetén. /Zárójelben a bázisfüggvények száma/

Bázis	Módsz.	$r_{\text{HO}}(\text{Å})$		$\alpha_{\text{NHO}}(^{\circ})$		$\alpha_{\text{HOC}}(^{\circ})$	
		RHF	MP2	RHF	MP2	RHF	MP2
6-31G (66)	Korr.-lan	1.919157	1.912499	126.848	121.962	168.019	172.365
	CHA	1.934196	1.922721	126.818	123.044	168.036	171.298
	CP	1.938718	1.965316	127.580	123.663	167.282	170.666
6-31G** (120)	Korr.-lan	1.998099	1.886595	122.711	118.959	171.454	174.968
	CHA	2.007080	1.898483	123.644	120.909	170.526	173.035
	CP	2.025159	1.946695	123.617	120.374	170.557	173.563
6-31++G** (150)	Korr.-lan	2.016919	1.898734	125.409	121.793	169.152	172.796
	CHA	2.033988	1.954470	125.127	122.642	169.428	171.905
	CP	2.037998	1.953893	125.216	122.483	169.341	172.065

Amint az 1-es, illetve 2-es táblázatokból is látható a BSSE korrekció jelentős még akkor is, hogy ha a pontosabb leírás miatt polarizációs illetve diffúz függvényeket használunk. Az eltérések legjobban az r_{HO} , illetve a formamid-víz esetében a τ_{NHOH} paraméterek esetében figyelhető meg. Összehasonlításképpen, pl. a formamid dimer esetében az r_{HO} kötésre $\approx 1.96 \text{ Å}$ [6] kísérleti értéket kaptak. Általában az tapasztalható, hogy a kötéstávolságok a BSSE korrekciók hatására megnőnek, illetve a τ torziós szög értéke növekszik, ami azt jelenti, hogy a rendszer jobbal lapul a molekula síkjához.

2-es táblázat

A formamid-víz intermolekuláris belső koordinátái, Hartree-Fock (HF) illetve másodrendű perturbációs (MP2) elméletek szintjén számolva, három különféle bázis esetén. /Zárójelben a bázisfüggvények száma/

Bázis	Módsz.	$r_{\text{HO}}(\text{Å})$		$\alpha_{\text{NHO}}(^{\circ})$		$\alpha_{\text{HOH}}(^{\circ})$		$\tau_{\text{NHOH}}(^{\circ})$	
		RHF	MP2	RHF	MP2	RHF	MP2	RHF	MP2
6-31G (66)	Korr.-lan	2.018338	1.978192	138.242	139.650	86.328	84.985	180.000	143.246
	CHA	2.017132	1.958153	138.525	139.281	87.467	89.287	180.000	177.117
	CP	2.020080	1.976003	138.703	140.481	86.932	87.649	180.000	178.941
6-31G** (120)	Korr.-lan	2.158697	2.016780	139.681	140.679	79.124	79.414	121.962	113.069
	CHA	2.152501	2.035380	139.543	140.436	81.979	83.712	142.339	135.197
	CP	2.172080	2.066211	139.955	141.918	80.209	80.291	142.009	131.754
6-31++G** (150)	Korr.-lan	2.198398	2.052351	137.664	137.848	81.846	82.991	155.426	142.656
	CHA	2.218969	2.121234	137.947	139.095	81.749	84.417	164.663	149.774
	CP	2.223408	2.121777	137.809	138.270	81.236	82.094	163.248	152.353

Egy másik jellegzetes mennyiség a kölcsönhatási energia, amely értékeket az alkalmazott bázisok függvényében a 3-as táblázat foglalja össze. Mindegyik energia értéket az adott bázissal kapott egyensúlyi geometriára vonatkozik. A formamid dimér esetében a kísérleti érték ≈ -13.967 kcal./mól.

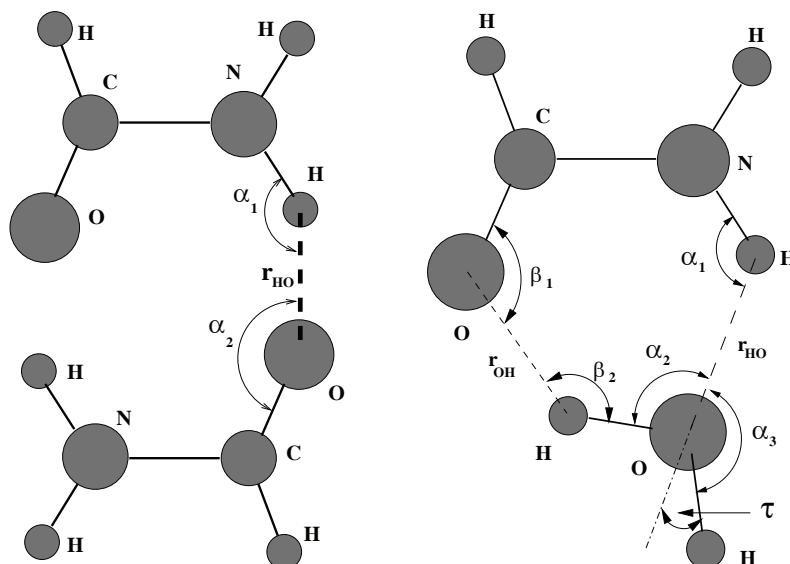
3-as táblázat

A formamid dimer valamint a formamid-víz intermolekuláris kölcsönhatási energiái (kcal./mól), Hartree-Fock (HF) illetve másodrendű perturbációs (MP2) elméletek szintjén számolva, három különféle bázis esetén.

Formamid dimer						
Bázis	6-31G		6-31G**		6-31++G**	
Módsz.	RHF	MP2	RHF	MP2	RHF	MP2
Korr.-lan	-17.39	-18.80	-14.21	-18.33	-12.38	-15.36
CHA	-15.58	-14.50	-12.58	-13.85	-11.97	-13.23
CP	-14.96	-13.71	-12.03	-13.49	-11.83	-13.40
Formamid-víz						
Bázis	6-31G		6-31G**		6-31++G**	
Módsz.	RHF	MP2	RHF	MP2	RHF	MP2
Korr.-lan	-12.93	-14.31	-9.88	-13.23	-8.27	-10.73
CHA	-11.59	-11.26	-8.10	-9.14	-7.78	-8.21
CP	-11.08	-10.63	-7.68	-8.80	-7.83	-9.01

Hasonlóan, mint az egyensúlyi geometria esetében, itt is megfigyelhető, úgy Hartree-Fock, mint korrelációs (másodrendű perturbáció) elméletek szintjén, egy jelentős BSSE korrekció, amely nagyságrendileg akár 10%-a is lehet a korrigálatlan energia értékeknek.

Figyelembe véve az eddig megállapított tényeket azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a BSSE kiküszöbölése nagyon fontos, ha egyre pontosabban szeretnénk leírni a molekulák közötti kölcsönhatásokat. Nem csak az energiák értékeit befolyásolják ezek a hibák, hanem a különböző első és másodrendű energiaderiváltak értékeit is, amelyek során változhat az egyensúlyi geometria, az erőállandók nagysága és ezen keresztül az egyes rezgési frekvenciák. Továbbá, ezek a korrekciók, úgy HF mint MP2 szinten jelen vannak, ami azt jelenti, hogy az elektronkorreláció is terhelt ezekkel a hibákkal és a számolásaink során ezeket is figyelembe kell venni. Ugyanakkor, a különböző kísérleti értékek (kötéstávolság, kötési energia) is jobb egyezést mutatnak a BSSE-korrigált értékekkel mint a korrigálatlan esetben.



1. ábra

A formamid dimer, illetve a formamid-víz geometriai struktúrája

Irodalom

- [1] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **19**, 553 (1970).
- [2] I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.*, **23**, 341 (1983).
- [3] I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.*, **41**, 70 (1998).
- [4] HONDO-8 from MOTEC-91, contributed and documented by M. Dupuis, A. Farazdel, IBM Corporation Center for Scientific & Engineering Computations, Kingston, NZ, 1991.
- [5] J. M. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. a. Jr. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.omperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Callacombe, P. M. W. Gill, B. W. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Program Gaussian98*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [6] C. Defrançois, V. Périquet, S. Carles, J. P. Schermann, L. Adamowicz, **239**, 475 (1998).