

Universita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta
Obor modelování chemických vlastností bio- a nanostruktur



Teoretický popis nekovalentních interakcí v slabě vázaných molekulových systémech

Autoreferát k disertační práci

Mgr. Miroslav Rubeš

Školitel:
RNDr. Ota Bludský, CSc.

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR
Centrum biomolekul a komplexních molekulárních systémů

Praha 2010

Úvod

Nekovalentní interakce hrají důležitou roli v řadě fyzikálně-chemických a biologických procesů (např. mezimolekulové interakce biomolekul, adsorpční a separační procesy, agregační jevy v supra-molekulární chemii a při katalytické aktivitě). Teoretický popis těchto interakcí na atomární úrovni vede k hlubšímu porozumění probíhajících procesů. Přesný popis nekovalentních interakcí v komplexních prostředích je stále výzvou pro současnou výpočetní chemii, jelikož relevantní molekulové modely zahrnují stovky atomů.

Metody založené na funkcionalu hustoty (teorie funkcionalu hustoty, DFT) jsou nepoužívanější ab initio metody pro popis rozsáhlých molekulových systémů. Selhání standardních DFT metod při popisu nekovalentních interakcí (zejména disperze) je v literatuře dobře zdokumentováno. V posledním desetiletí bylo učiněno mnoho pokusů o vylepšení DFT tak, aby nekovalentní interakce byly popsány korektně. Výpočetně dostupné a dostatečně přesné řešení nebylo zatím nalezeno. Vývoj metody (výpočetně dostupné a spolehlivé) je hlavním tématem této disertační práce. Čtyřletý vývoj vyústil v návrhu nové výpočetní metody nazvané DFT/CC (teorie funkcionalu hustoty opravené na přesnost metody sprážených klustrů).

DFT/CC metoda byla úspěšně testována na řadě nekovalentně vázaných systémů včetně nekovalentních molekulových komplexů, molekulových krystalů, malých molekul adsorbovaných na graphitických a mikroporézních materiálech (zeolity). Výsledky získané DFT/CC metodou patří mezi nejspolehlivější teoretické odhady takto vázaných systémů a pro velké molekulové systémy (grafitické materiály a mikroporézní materiály) jsou jedinými spolehlivými teoretickými odhady vůbec.

Metody

Značné úsilí bylo vynaloženo na minimalizaci chyby DFT při popisu disperzní interakce. Fyzikálně ideálním řešením by byl vývoj plně nelokálního funkcionalu. Navzdory četným pokusům nebylo dostatečně přesné řešení dosud nalezeno. Využití symetricky adaptované poruchové teorie v DFT (SAPT-DFT) ukázalo relativně vysokou přesnost při popisu nekovalentně vázaných komplexů, ale tato metoda je výpočetně drahá a méně vhodná pro popis velkých systémů. Empiricky opravené DFT metody (často označované DFT-D, kde D označuje disperzi) patří mezi nejrozšířenější přístupy a jsou implementovány v řadě kvantově-chemických programů. Centrální aproximací v DFT-D je atom-atom párová reprezentace chyby DFT, kde je předpokládána asymptotická závislost R^{-6} společně s exponenciální dampovací funkcí. DFT/CC metoda formálně spadá mezi empiricky korigované metody. V DFT/CC přístupu se využívá atom-atom párové aproximace, ale funkční forma této

korekce není předem definována. Vyšší komplexita DFT/CC přístupu je kompenzována vyšší přesností ve srovnání s DFT-D přístupy.

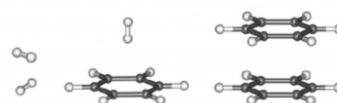
Rozdíl energií mezi referenční teorií (standardně CCSD(T)/CBS) a DFT je spočítán pro vhodně zvolenou sadu molekul

$$\Delta E = E_{\text{CCSD(T)}} - E_{\text{DFT}} \quad (1)$$

Základní předpoklad párové reprezentace chyby DFT (ΔE) je vyjádřen v následující rovnici

$$\Delta E = \sum_i^{N_a} \sum_j^{N_b} \varepsilon_{ij}(R_{ij}), \quad (2)$$

kde N_a a N_b jsou počty atomů odpovídajících monomerů a R_{ij} je meziatomová vzdálenost mezi atomy i a j . Transformace ΔE na odpovídající atom-atom korekční funkce $\varepsilon_{ij}(R_{ij})$ je provedena pomocí interpolace (Reciprocal Power Reproducing Kernel Hilbert Space interpolace) s předpokládaným R^{-6} a R^{-8} asymptotickým chováním. Výsledná soustava rovnic je vyřešena pomocí SVD algoritmu. Párová aproximace není jedinou aproximací, kterou v DFT/CC činíme a předpokládáme následující:



Obr.1 Definice referenční sady molekul: dimer molekulového vodíku (D_{2d}), vodík-benzen komplex (C_{6v}) a dimer benzenu (D_{6h}) byly využity při generování H-H, C-H a C-C korekčních funkcí.

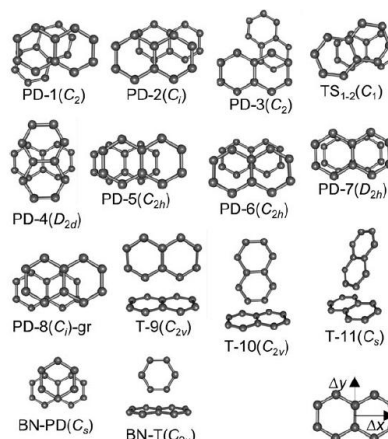
(i) zanedbáváme anizotropii atom-atom korekčních funkcí tj. závislost korekčních funkcí na orientaci monomerů je zanedbatelná, a (ii) je zachována mezisystemová transferabilita korekčních funkcí. Zejména druhý předpoklad je zásadní a je potřeba ho pro daný systém důkladně testovat srovnáním DFT/CC a CCSD(T)/CBS na dalších molekulách mimo referenční sadu. Testovací sadu je vhodné zvolit tak, aby byla co nejbližší studovanému systému.

Výsledky

Nekovalentní molekulové komplexy

Dimer benzenu je zřejmě jedním z nejčastěji počítaných nekovalentních molekulových komplexů pro účely testování různých teoretických přístupů. Referenční sada molekul je zobrazena na Obr.1. Nalezené globální minimum na hyperploše potenciální energie (PES) má tvar nakloněného T s C_s symetrií. Tato struktura je přibližně o 0.4 kJ/mol stabilnější než posunutá paralelní struktura, která odpovídá nejstabilnější paralelní konfiguraci dimeru benzenu.

DFT/CC výsledky jsou konzistentní s CCSD(T)/CBS hodnotami a tuto metodu je možno využít jako referenční pro podobný typ výpočtů.



Obr.2 Nalezené stacionární struktury komplexů dimeru naftalenu a benzen-naftalenu (BN). Komplexy jsou klasifikovány jako paralelně posunuté (PD) nebomající tvar T (T). Symetrie dané struktury je dána v závorkách.

V následující studii byly vyšetřovány hyperplochy potenciálních energií komplexů benzenu-naftalenu a dimeru naftalenu. Stacionární struktury jsou zobrazeny na Obr.2. Výsledky DFT/CC jsou konzistentní s nejlepšími dosud publikovanými výpočty a odhadovaná chyba by neměla překročit 0.8 kJ/mol. Globální minimum ve tvaru T bylo nalezeno jen v případě dimeru benzenu. Větší aromatické molekuly preferují paralelně posunuté strukturní uspořádání.

Molekulové krystaly

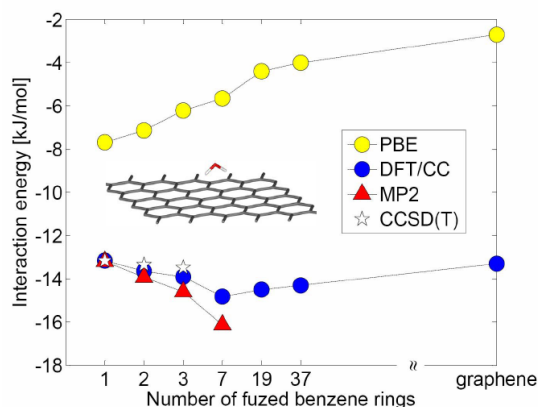
Rozšíření DFT/CC přístupu na výpočty v pevné fázi je přímočaré. Modelování pevné fáze vyžaduje vysoce transferabilní korekční funkce z důvodu přítomnosti mnoha interakcí. Velmi často je také nutné uvažovat vibrační energii nulového bodu (ZPVE). Studovány byly pevný benzen, naftalen, antracen, grafit a pevný fulleren (C_{60}). V těchto molekulových krystalech je disperze hlavní stabilizující interakcí a nekorigované DFT výpočty predikují malý zlomek celkové kohezní energie krystalu. Toto chování je demonstrováno na kohezních energiích a mezivinné vzdálenosti v grafitu (Tabulka 1). Je zřejmé, že DFT/CC výpočty predikují strukturní parametry a kohezní energie ve velmi dobrém souladu s experimentálními hodnotami. Ostatní molekulové krystaly byly popsány s podobnou přesností. Kohezní energie jsou predikovány s přesností do 10 meV/molekula a strukturní parametry by měly být predikovány s přesností na setiny angstromu.

Tabulka 1 Rovnovážné vzdálenosti (a, c) a kohezní energie grafitu

Metoda	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$E_{\text{coh}}/[\text{meV/atom}]$
DFT(PBE)	2.461	~ 9.0	~ 3
DFT(vdW-DF)	2.470	7.52	24
DFT-D			66
DFT/CC	2.463	6.55	57
DFT/CC + ZPVE	2.463	6.60	54
Experiment	2.460	6.67	52 ± 5

Adsorpce malých molekul na grafenu/grafitu

Adsorpční procesy na uhlíkatých materiálech mají potenciální průmyslové využití zejména při návrhu adsorpčních materiálů pro ukládání vodíku či oxidu uhličitého. Ideálním materiálem pro modelování adsorpčních procesů na uhlíkatých materiálech je grafen/grafit. Výhodou tohoto materialu je jeho jednoduchost a dostatek spolehlivých experimentálních dat (např. adsorpční entalpie). Struktura grafenu reprezentuje grafit spolehlivěji než polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH), kde je nutné kontrolovat konvergenci vzhledem k velikosti



Obr. 4 Interakční energie komplexů vody-PAH a vody-grafen v závislosti na velikosti PAHu: DFT(PBE), DFT/CC, MP2 a CCSD(T) metody.

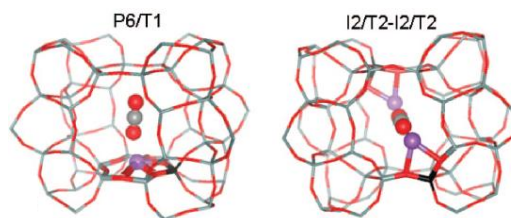
PAHu (Obr.4). Bylo studováno dvanáct různých grafen-A komplexů. A zastupuje Ar, H_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_6H_6 , C_2H_2 , CO, CO_2 , H_2O a NH_3 . Srovnání DFT/CC výsledků s experimentálními

adsorpčními entalpiemi je velmi dobré. V případě H_2 byla spočtena vibrační spektra a jejich soulad s experimentem je velmi dobrý, i když ne plně kvantitativní (chyba 15 cm^{-1})

Adsorpce CO_2 a H_2 na porézních materiálech

Průmyslově důležitou aplikací je adsorpce CO_2 na zeolitech s různými kationty alkalických kovů. Síla interakce s CO_2 může být měněna změnou alkalického kovu, změnou jeho koncentrace či změnou topologie zeolitu. Isosterická tepla byla experimentálně změřena pro CO_2 adsorpci ve ferrieritu a souhlasí s DFT/CC výpočty. Nejstabilnější adsorpční místa se formují na

párech kationtů alkalických kovů (dvojitá kationtová místa viz. Obr.5). Tato adsorpční místa jsou přibližně o 10 kJ/mol stabilnější než samostatná interakční místa. Podobná studie byla provedena pro případ H_2 adsorpce na Ca^{2+} -LTA. Byla detekována dvě různá adsorpční místa a jejich adsorpční entalpie se podstatně liší (8.3 kJ/mol a 19.5 kJ/mol). Obě tato místa mají také různé frekvenční posuny H-H vibrace (-84 cm^{-1} a -351 cm^{-1}). Výsledkem experimentálního VTIR měření byla velmi silná indikace pouze jednoho adsorpčního místa (frekvenční posun H-H 80 cm^{-1}). Stabilnější adsorpční místo je buď neaktivní v IR měření z důvodu symetrie a nebo se vůbec nevytváří.



Obr. 5 Adsorpce CO_2 v K^+ -FER. Definice samostatného (vlevo) a dvojitého (vpravo) kationtového interakčního místa spolu s topologií.

