

VU Research Portal

Frozen-Density Embedding

Jacob, C.R.

2007

document version

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication in VU Research Portal](#)

citation for published version (APA)

Jacob, C. R. (2007). *Frozen-Density Embedding*. [PhD-Thesis - Research and graduation internal, Vrije Universiteit Amsterdam].

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

E-mail address:

vuresearchportal.ub@vu.nl

Samenvatting

De “bevroren dichtheid”-inbeddingsmethode

De “bevroren dichtheid”-inbeddingsmethode (frozen-embedding density, FDE), die op de dichtheidsfunktionaaltheorie (DFT) gebaseerd is, levert een zeer krachtig hulpmiddel voor de kwantumchemische behandeling van grote systemen. Zij is gebaseerd op het opdelen van de elektronendichtheid in de dichtheid van een actief subsysteem en die van een bevroren omgeving. In de berekening van de dichtheid van het actieve subsysteem wordt het effect van de bevroren omgeving meegenomen door middel van een effectieve inbeddingspotentiaal, die bestaat uit de elektrostatistische potentiaal van de omgeving, een bijdrage van de exchange-correlatie potentiaal en een deel van de kinetische energie. In tegenstelling tot de meeste andere inbeddingsmethodes die in de theoretische chemie worden gebruikt, is de FDE-inbeddingsmethode in principe exact.

Dit proefschrift behandelt diverse aspecten van de FDE-inbeddingsmethode. Een inleiding in de methodes van theoretische chemie, in het bijzonder van DFT, en de FDE-inbeddingsmethode wordt gegeven in deel I van dit proefschrift.

Deel II van dit proefschrift behandelt theoretische uitbreidingen en verbeteringen van de FDE-inbeddingsmethode. In hoofdstuk 4 wordt daarom aangetoond hoe de FDE-inbeddingsmethode op de berekening van NMR-verschuivingen kan worden toegepast. Omdat het voor de beschrijving van magnetische eigenschappen in DFT noodzakelijk is om niet alleen de elektronendichtheid als onderliggende variabele te gebruiken, maar ook de stroomdichtheid, moet het FDE-formalisme hiervoor gegeneraliseerd worden. Zo'n generalisatie wordt gevonden door uit te gaan van niet-relativistische (stroom-)dichtheidsfunktionaaltheorie en vervolgens niet alleen de elektronendichtheid, maar ook de stroomdichtheid op te delen. Verder wordt aangetoond dat in dit gegeneraliseerde FDE-formalisme de niet-additieve kinetische energie, die nodig is in de effectieve inbeddingspotentiaal, niet alleen van de elektronendichtheden, maar ook van de stroomdichtheden in de subsystemen afhangt.

Door de gebruikelijke benaderingen te maken en de stroomafhankelijkheid van zowel de exchange-correlatie potentiaal als de niet-additieve kinetische-energie-funktionaal te verwaarlozen, raken de stroomdichtheden van de subsystemen, geïnduceerd door een

Samenvatting

externe magnetische veld, ontkoppeld. Hierdoor kan de NMR-verschuiving worden berekend als de som van de bijdragen van beide subsystemen. Omdat de NMR-verschuiving slechts afhangt van de geïnduceerde stroomdichtheid in de buurt van de NMR-actieve kern, is de bijdrage van de geïnduceerde stroomdichtheid in het subsysteem dat deze kern bevat dominant. Zodoende kan de bijdrage van de geïnduceerde stroom in het bevroren subsysteem gewoonlijk worden verwaarloosd. Alles bij elkaar levert deze uitbreiding van de FDE-inbeddingsmethode een eenvoudige en efficiënte methode op voor het berekenen van NMR-verschuiving in grote systemen.

Alhoewel de FDE-inbeddingsmethode in principe exact is, bevat de effectieve inbeddingspotentiaal een kinetisch-energie component v_T , die door de functionele afgeleide van de niet-additieve kinetisch-energie-funktionaal wordt gegeven. Om deze v_T te berekenen, is een benaderde kinetisch-energie-funktionaal nodig, waardoor de toepasbaarheid van de FDE-inbeddingsmethode wordt beperkt door de nauwkeurigheid van de beschikbare benaderingen. Hoofdstuk 5 is daarom gewijd aan het verbeteren van de beschikbare benaderingen voor de kinetisch-energie-component v_T van de effectieve inbeddingspotentiaal.

Eén mogelijke strategie voor het ontwikkelen van benaderde functionalen is het onderzoeken van limietgevallen, waarin het gedrag van deze functionalen exact bekend is. In dit hoofdstuk wordt de vorm van v_T onderzocht in het geval van een zeer grote afstand tussen de twee subsystemen. Men kan voor deze limiet aantonen dat de beschikbare benaderde kinetisch-energie-funktionalen v_T een verkeerde gedrag vertonen in de gebieden van het bevroren subsysteem. De kinetisch-energie-component v_T zou tegen de elektrostatistische en de exchange-correlatie componenten weg moeten vallen, maar de beschikbare benaderde kinetisch-energie-funktionalen kunnen helaas niet de grote aantrekkingskracht van de kernen compenseren.

Voor twee testsystemen, een $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Li}^+$ complex en een organisch kleurstofmolecuul dat door 30 watermoleculen is omgeven, wordt aangetoond dat dit verkeerde gedrag van v_T tot te lage energieën van virtuele orbitalen leidt. Dit zou tot ernstige problemen kunnen leiden door ofwel convergentieproblemen te veroorzaken of door verkeerde excitaties in berekeningen van respons-eigenschappen te introduceren. Gebaseerd op de kennis van de exacte vorm van v_T in de limiet van lange afstanden tussen de subsystemen, kan een correctie worden opgesteld die in dit geval de juiste vorm afdwingt en zo de waargenomen problemen oplost.

In deel III van dit proefschrift (hoofdstukken 6 en 7) wordt een implementatie van de FDE-inbeddingsmethode beschreven. In deze flexibele implementatie bestaat het totale systeem uit een willekeurig aantal fragmenten (subsystemen). Voor elk bevroren fragment kan worden gekozen of zijn dichtheid volledig bevroren zal worden gehouden of dat het in “freeze-and-thaw”-iteraties (“bevroren-en-ontdooien”-iteraties) zal worden bijgewerkt. Dit maakt verschillende beschrijvingen van het totale systeem

mogelijk. Zo is het mogelijk om door meerdere bevroren fragmenten te gebruiken een benaderde omgevingsdichtheid te verkrijgen die de som is van de dichtheden van geïsoleerde moleculen. Ook is het mogelijk om de dichtheid van alle fragmenten in “freeze-and-thaw”-iteraties bij te werken, wat een efficiënt alternatief voor conventionele DFT-berekeningen kan zijn. Bovendien kan een combinatie van beide technieken gebruikt worden, dan worden slechts de dichtheden van een paar bevroren fragmenten bijgewerkt met “freeze-and-thaw”-iteraties. Dit maakt het mogelijk om de polarisatie van de omgeving als gevolg van het actieve subsysteem te beschrijven.

De implementatie maakt gebruik van een efficiënte methode voor numerieke integratie met een integratierooster dat voornamelijk gecentreerd is op het niet-bevroren subsysteem en bovendien gebruik maakt van “lineaire schalings”-technieken voor de evaluatie van de elektrostatische potentiaal en de elektronendichtheden van de bevroren subsystemen. Doordat voor voldoende grote omgevingen de grootte van het integratierooster niet toeneemt is de vereiste computertijd bijna constant met de grootte van de omgeving. Dit maakt het mogelijk om zeer grote omgevingen, in bijvoorbeeld in studies van oplosmideleffecten, te gebruiken en heeft al geleid tot een aantal toepassingen.

Deel IV van dit proefschrift behandelt twee toepassingen van de FDE-inbeddingsmethode. In hoofdstuk 8 wordt de nauwkeurigheid van de FDE-methode onderzocht voor zwak-wisselwerkende $\text{CO}_2 \cdot X$ ($X = \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{Hg}$) van-der-Waals-complexen. Door de resultaten van “freeze-and-thaw”-FDE berekeningen waarin de dichtheden van beide subsystemen geoptimaliseerd zijn te vergelijken met conventionele DFT-berekeningen voor het totale systeem, is het mogelijk om problemen te onderzoeken in de benaderde functionalen voor de kinetisch-energie-component van het inbeddingspotentiaal. Uit deze vergelijking blijkt dat de berekeningen waarin de basisfuncties van de bevroren subsysteem niet worden gebruikt goed met elkaar overeenkomen. Zodra deze basisfuncties echter worden meegenomen, treden problemen op. Dit wordt toegeschreven aan de problemen in de beschikbare benaderde kinetisch-energie-functionalen die in hoofdstuk 5 werden onderzocht.

Als tweede resultaat toont hoofdstuk 8 hoe de FDE-inbeddingsmethode kan worden gebruikt om verschillende benaderingen voor de exchange-correlatie potentiaal in verschillende gebieden te gebruiken. Voor de onderzochte $\text{CO}_2 \cdot X$ complexen leiden de gebruikelijke exchange-correlatie benaderingen niet tot een goede overeenstemming van de geïnduceerde dipoolmomenten uit de standaard DFT-berekeningen met de experimentele waarden. Het geïnduceerde dipoolmoment is hoofdzakelijk toe te schrijven aan de polarisatie van het edelgasatoom door het quadrupoolmoment van de CO_2 -molecuul. Het blijkt dat geen van de benaderingen zowel de polariseerbaarheid van het edelgasatoom als het quadrupoolmoment van CO_2 correct kan beschrijven. Terwijl een conventionele GGA functionaal zoals PW91 een nauwkeurig quadrupoolmoment voor CO_2 oplevert, overschat zo'n functionaal door zijn verkeerde asymptot-

Samenvatting

tisch gedrag de polariseerbaarheid van het edelgasatoom. Van de andere kant, voor een asymptotisch correcte potentiaal zoals SAOP komen de polariseerbaarheden goed overeen met het experiment, maar zij geven een onnauwkeurig quadrupolemoment voor CO₂. De FDE-inbeddingsmethode is een manier om deze problemen te omzeilen door de PW91 functionaal voor CO₂ en SAOP voor het edelgasatoom te gebruiken. Deze combinatie leidt tot geïnduceerde dipoolmomenten die in goede overeenstemming met het experiment zijn.

Een belangrijk toepassingsgebied van de FDE-inbeddingsmethode is de beschrijving van oplosmiddeleffecten op moleculaire eigenschappen. Voor een realistische beschrijving van de invloed van een oplosmiddel moet een groot aantal oplosmiddel-moleculen meegenomen worden evenals een groot aantal van structuren om de dynamica van het oplosmiddel goed te beschrijven. Daarom is voor de berekening van de moleculaire eigenschappen een efficiënte methode zoals FDE nodig.

In hoofdstuk 9 wordt een vergelijking gemaakt tussen FDE met een ander model voor de berekening oplosmiddeleffecten, het “discrete reaction field” (DRF) model. Dit is een QM/MM methode die een polariseerbaar krachtveld gebruikt. De resultaten van FDE en DRF modellen worden vergeleken voor dipool- en quadrupolemomenten, excitatieenergiën en polariseerbaarheden. Als teststelsel wordt een watermolecuul gebruikt, die door 127 watermoleculen omringd wordt, en er wordt slechts één representatieve structuur gebruikt.

Voor eigenschappen van de grondtoestand (dipool- en quadrupolemomenten) stemmen de twee modellen goed overeen. Dit toont aan dat de elektronendichtheid en de bezette orbitalen, die met FDE en DRF worden berekend, zeer vergelijkbaar zijn. Er zijn echter significante verschillen voor de respons-eigenschappen (excitatieenergiën en polariseerbaarheden). De analyse toont aan hiervoor twee belangrijke oorzaken zijn. Ten eerste verschillen in de twee modellen de beschrijvingen van de virtuele orbitalen. De kinetisch-energie-component van het FDE-inbeddingspotentiaal geeft een nauwkeuriger beschrijving van de Pauli-repulsie dan het uitsluitend elektrostatische model in DRF. Ten tweede, omvat het DRF-model de respons van de omgeving, terwijl deze bijdrage in FDE mist. Deze omgevings-respons is verwaarloosbaar voor excitatieenergiën, maar belangrijk voor polariseerbaarheden.

Er lopen reeds verscheidene projecten die voortbouwen op de resultaten van dit proefschrift. De uitbreiding van FDE voor de berekening van NMR-verschuivingen wordt momenteel toegepast in de berekening van de invloed van verschillende oplosmiddelen op de N-verschuiving van acetonitrile.^a Verder wordt momenteel de FDE-inbeddingsmethode uitgebreid voor de berekening van andere magnetische eigenschappen, zoals spin-spin-koppelingen.

^aR. E. Bulo, Ch. R. Jacob, and L. Visscher, “NMR Solvent Shifts of Acetonitrile from Frozen-Density Embedding Calculations”, to be submitted (2007).

Een zeer veelbelovende uitbreiding van FDE is om door middel van de FDE-inbeddingspotentiaal golffunctie gebaseerde *ab initio* methodes (wave-function theory, WFT) aan DFT te koppelen. Momenteel werken wij aan de toepassing van een dergelijke WFT-in-DFT-inbeddingsmethode om elektronische excitatieenergiën van moleculen in een oplosmiddel te berekenen.^b

Een van de belangrijkste uitdagingen blijft het vinden van een uitbreiding van de FDE-inbeddingsmethode zodat deze toe te passen zal zijn op systemen waarin het actieve subsysteem covalente bindingen heeft met de bevroren omgeving. Dit zal de ontwikkeling van betere benaderde kinetisch-energie-funktionalen vereisen. Een veelbelovende aanpak zou de toepassing van de ideeën van hoofdstuk 5 op de berekening van de exacte inbeddingspotentiaal kunnen zijn.^c

^bA. Severo Pereira Gomes, Ch. R. Jacob, and L. Visscher, in preparation (2007).

^cCh. R. Jacob and L. Visscher, in preparation (2007).