

# Mehrzentrenenergien in $\text{CH}_4 - (\text{H}_2\text{O})_{20}$

O. Konrad, T. Lankau

Job Stiftung & Universität Hamburg, Institut für Physikalische Chemie, Bundesstr. 45, 20146 Hamburg



## Einleitung

Mit zunehmender Größe werden Mehrzentreneffekte für die Eigenschaften eines Clusters immer bedeutender. Leider nimmt der Rechenaufwand zur Bestimmung der Mehrzentreneffekte im Cluster exponentiell zu, so dass ihre exakte Berechnung in ausgedehnten Systemen oft nicht möglich ist. Andererseits ist der Rechenaufwand für ein einzelnes Bruchstück des Clusters so klein, dass die entsprechende Rechnung bequem auf einem Standard-Arbeitsplatzrechner durchgeführt werden kann. Das von uns entwickelte Programm *Traube* verteilt die Rechnungen für die einzelnen Bruchstücke auf solche Standardrechner und ermöglicht so die Berechnung der gewünschten Werte mit geringem Aufwand. Neben dem Programm sollen hier vergleichende Rechnungen für  $\text{CH}_4 - (\text{H}_2\text{O})_5$  und  $\text{CH}_4 - (\text{H}_2\text{O})_{20}$  vorgestellt werden.

## Probleme beim Teilen des Clusters

Wegen der Größe des Ausgangsproblems wurde schon früher versucht, das Problem durch einfaches Teilen zu lösen [1, 2]. Dabei wird der Wasserkäfig in  $n$  Teile zerlegt und die Wechselwirkung des Methans mit den  $n$  Bruchstücken berechnet. Anschließend wird aus den einzelnen Wechselwirkungsenergien die Wechselwirkungsenergie des Methanmoleküls mit dem ganzen Käfig extrapoliert. Abbildung 1 zeigt ein willkürlich gewähltes Beispiel für  $n = 4$ .

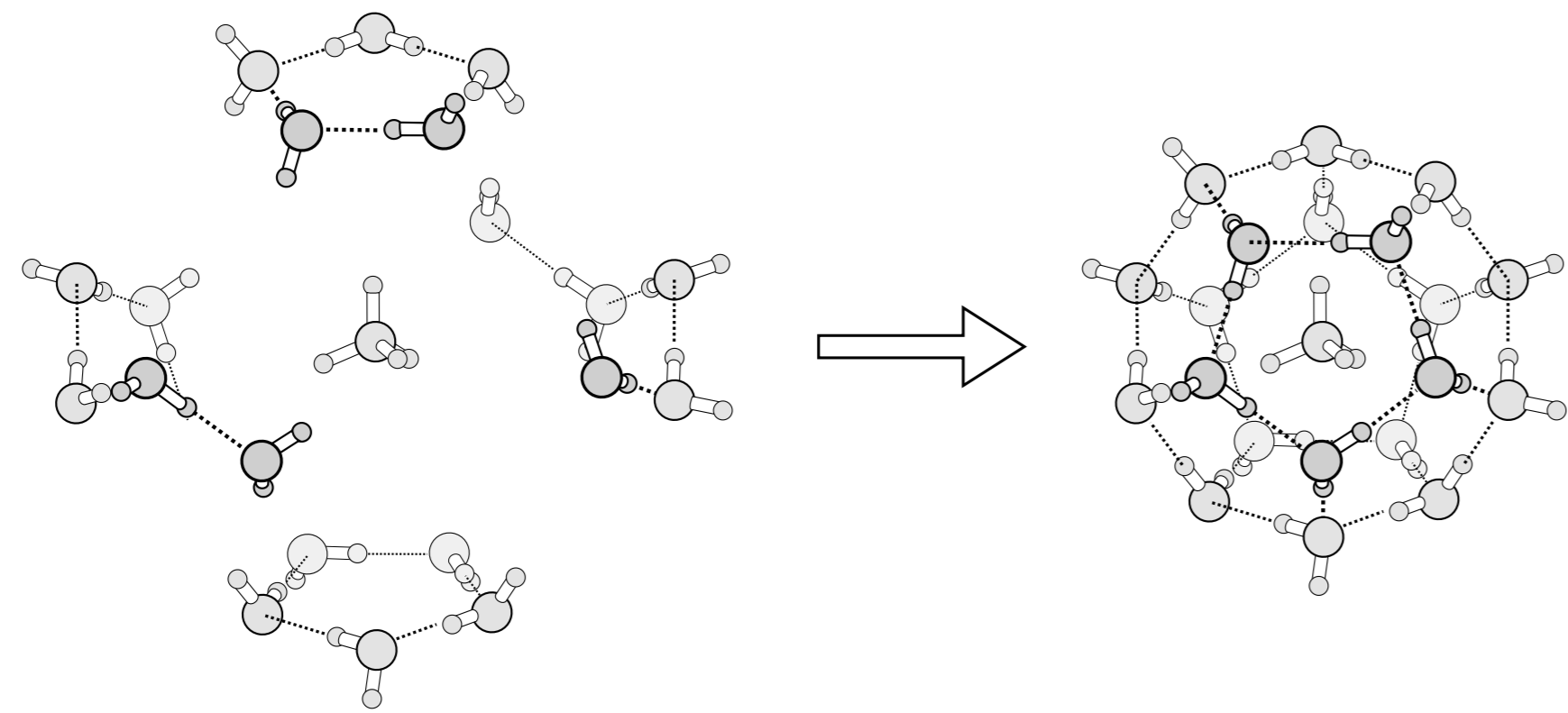


Abb. 1 Vierteilen des Käfigs.

Mit zunehmender Clustergröße wächst auch die Bedeutung der Mehrzentreneffekte, die nur unvollständig bei der Zerlegung des Clusters berücksichtigt werden. Dies soll in der nächsten Tabelle gezeigt werden. Der Zahl der durch die Bruchstücke abgedeckten Mehrzentren-Energiebeiträge wird die Zahl der im vollständigen Cluster auftretenden Summanden gegenüber gestellt.

Zentren	$4 \times \text{CH}_4 - (\text{H}_2\text{O})_5$	$\text{CH}_4 @ (\text{H}_2\text{O})_{20}$	Deckung
1	21	21	100 %
2	30	210	14.29 %
3	80	1330	6.01 %
4	30	5985	0.50 %
5	24	20349	0.12 %
6	4	54264	0.01 %
7	0	116280	0 %

Tab. 1 Mehrzentrenkräfte beim Zerlegen des Clusters.

Mit zunehmender Ordnung nimmt die Bedeutung der Mehrzentreneffekte ab, so dass ein geringer Deckungsgrad bei den Mehrzentreneffekten höherer Ordnung als Folge der Zerlegung nicht weiter ins Gewicht fällt. Wichtiger ist jedoch die relativ geringe Berücksichtigung der Drei- und Vierzentreneffekte bei der Zerlegung. Diese Effekte tragen jedoch noch wesentlich zur Gesamtenergie des Clusters und somit zur Stärke der Methan-Wasser-Bindung bei. Sie müssen deswegen in einem realitätsnahen Modell der Wasser-Methan-Wechselwirkung berücksichtigt werden.

## Der mathematische Apparat

Das Verfahren zur Berechnung der Mehrzentreneffekte [3] wurde ursprünglich von STILLINGER et al. [4] vorgeschlagen. Die Gesamtenergie eines Clusters aus  $N$  Molekülen wird dabei in  $N$  Komponenten ( $E_{1c} \dots E_{Nc}$ ) entsprechend der Zahl der wechselwirkenden Moleküle zerlegt.

$$E_{ABS}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = E_{1c} + E_{2c} + E_{3c} + \dots + E_{Nc}$$

$$= \sum_{i=1}^N E^{(1)}(\mathbf{x}_i) + \sum_{i<j=1}^N V^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) + \sum_{i<j<k=1}^N V^{(3)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k) + \dots + V^{(N)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$$

Die einzelnen Summanden  $E^{(1)}(\mathbf{x}_i)$  und  $V^{(k)}(\mathbf{x}_{i_1}, \mathbf{x}_{i_2}, \dots, \mathbf{x}_{i_k})$  werden mit Hilfe der quantenchemisch berechneten Energien der einzelnen Bruchstücke bestimmt. Dabei wird über alle möglichen Bruchstücke summiert.

$$E^{(1)}(\mathbf{x}_i) \equiv E(\mathbf{x}_i) = E_1$$

$$V^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = E_2(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) - E^{(1)}(\mathbf{x}_i) - E^{(1)}(\mathbf{x}_j)$$

$$V^{(3)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k) = E_3(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k) - E^{(1)}(\mathbf{x}_i) - E^{(1)}(\mathbf{x}_j) - E^{(1)}(\mathbf{x}_k) - V^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) - V^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_k) - V^{(2)}(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k)$$

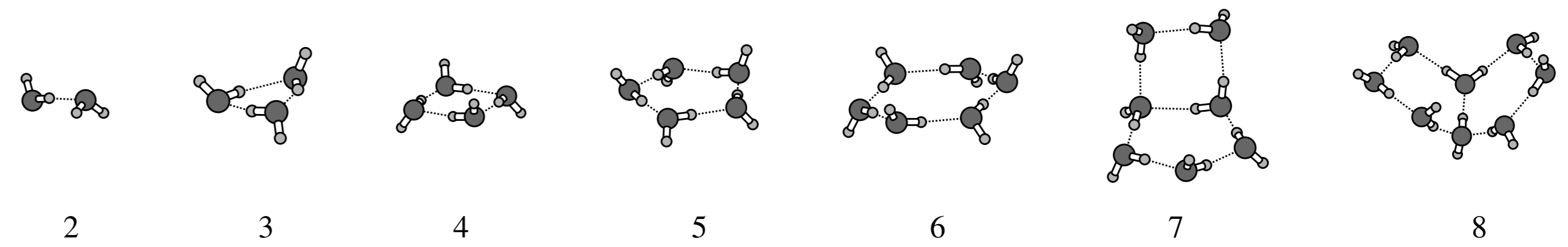
und so weiter

Unser Programm verteilt die Berechnung der einzelnen Clusterenergien über die Arbeitsplatzrechner in der Gruppe und berechnet die nötigen Summen. Die quantenchemischen Rechnungen werden mit GAMESS US und Gaussian 94 bzw. Gaussian 98 durchgeführt. Auf Wunsch werden die einzelnen Clusterenergien mit der Methode von BOYS und BERNADI BSSE korrigiert [5].

## Test der Methode

Als erstes wurde das Programm mit einem Satz von Wasserclustern (Abb. 2) getestet. Die Testergebnisse in Tabelle 2 zeigen deutlich, dass das Programm ( $E_{ABS}^{sym}$ ) die quantenchemischen Rechnungen ( $E_{ABS}^{cal}$ ) für den vollständigen Cluster fehlerfrei bis in die letzte Stelle reproduziert.

## Test der Methode (Fortsetzung)



	$E_{ABS}^{cal}$	$E_{ABS}^{sym}$	$E_{2c}$	$E_{3c}$	$E_{4c}$	$E_{5c}$	$E_{6c}$	$E_{7c}$	$E_{8c}$
2	-152.900073527	-152.900073527	-6.801						
3	-229.367873913	-229.367873913	-18.242	-3.096					
4	-305.837254394	-305.837254394	-28.869	-7.242	-0.761				
5	-382.299673800	-382.299673800	-35.779	-10.614	-1.506	-0.140			
6	-458.762116017	-458.762116017	-43.391	-13.380	-2.149	-0.279	-0.019		
7	-535.226016487	-535.226016487	-55.431	-13.615	-2.078	-0.197	+0.004	-0.001	
8	-611.684800342	-611.684800342	-64.628	-13.515	-1.959	-0.130	+0.024	+0.005	+0.001

$E_{ABS}$  in Hartree,  $E_{ic}$  ( $2 \leq i \leq 8$ ) in kcal/mol

B3LYP/DZP

Abb. 2 und Tab. 2 Ergebnisse für die  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $1 \leq n \leq 8$ ) Clustern.

Die Rechnungen zeigen, dass es möglich ist, die Reihenentwicklung der Clusterenergie ( $E_{ABS}$ ) nach dem 4. oder 5. Glied abzubrechen, ohne große Fehler zu machen. Da die Energie der kleinen Cluster sehr viel genauer berechnet werden kann als die des großen Clusters, kann so die Energie des großen Clusters auf einem höheren Niveau bestimmt werden als bisher möglich. Der größere Rechenaufwand, der mit dem Teilen (Tab. 1) verbunden ist, kann wiederum durch *distributed computing* Techniken ausgeglichen werden.

## Ergebnisse für $\text{CH}_4 - (\text{H}_2\text{O})_5$

Abbildung 4 zeigt die Bindungsenergie von  $\text{CH}_4$  an einen  $(\text{H}_2\text{O})_5$ -Ring (Abb. 3). Deutlich ist zu erkennen, wie die Mehrzentrenkräfte die Bindungsenergie des Methans schwächt. Anti-kooperative Kräfte können also schon in dem kleinen  $\text{CH}_4 - (\text{H}_2\text{O})_5$  Cluster beobachtet werden (HF/6-31G(d)).

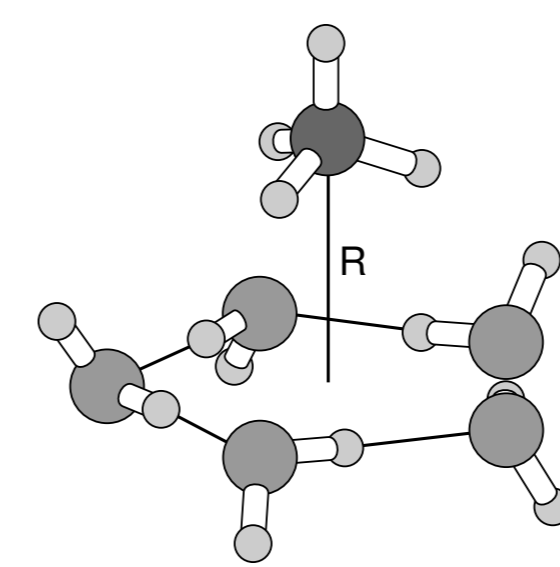


Abb. 3  $\text{CH}_4 - (\text{H}_2\text{O})_5$

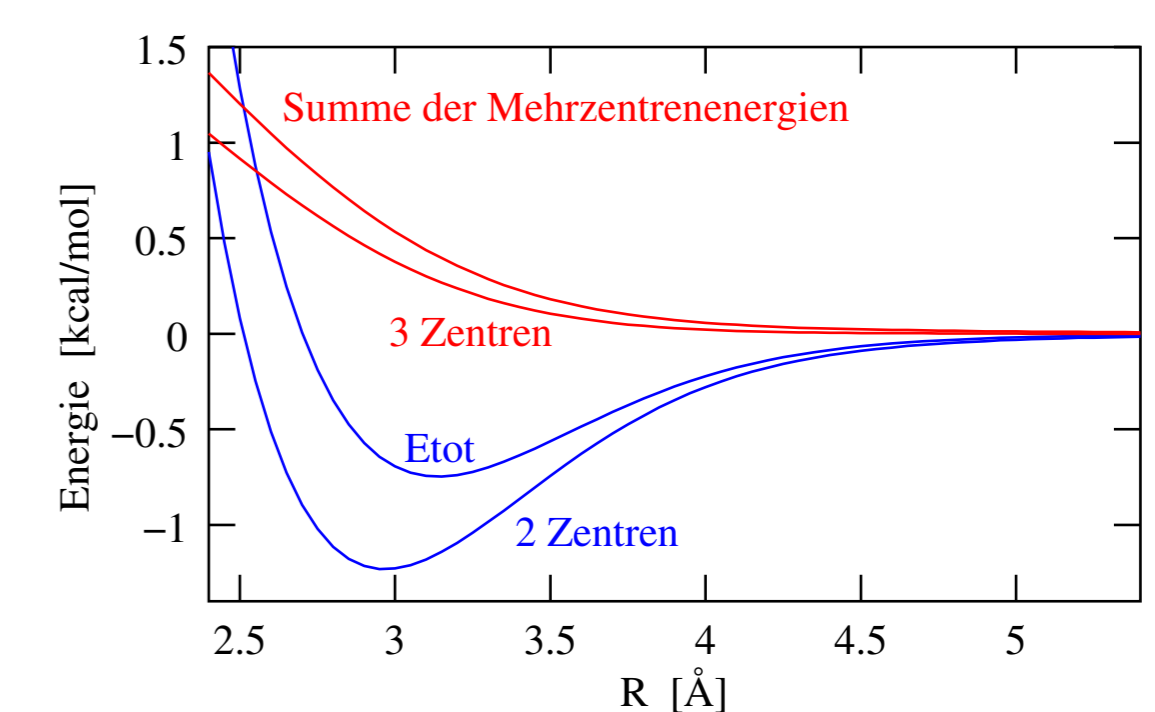


Abb. 4 Dissoziation von  $\text{CH}_4 - (\text{H}_2\text{O})_5$ .

Cluster	Cluster		Bindung		
	nicht	kor.	nicht	kor.	kor.*
2c	-31.572	-25.337	-1.105	+0.178	-0.072
3c	-6.638	-6.986	+0.243	+0.111	+0.008
4c	-0.636	-0.627	+0.097	<b>+0.106</b>	<b>+0.022</b>
5c	-0.039	-0.039	+0.022	+0.022	+0.005
6c	+0.002	+0.002	+0.002	+0.002	0.0
$\Delta_{MCE}$	-7.311	-7.650	+0.364	+0.240	+0.036
$\Delta_{IntE}$	-38.882	-32.987	-0.742	+0.418	-0.036

Tab. 3 Ergebnisse für  $\text{CH}_4 - (\text{H}_2\text{O})_5$ . [kcal/mol]

Tabelle 3 zeigt den Einfluss der BSSE-Korrektur auf die Mehrzentreneffekte. Mit zunehmender Ordnung nimmt der BSSE in seiner Größe stark ab. So scheinen BSSE-Korrekturen für die 5c- und 6c-Energien nicht mehr nötig zu sein. Die Spalte *kor\** enthält die Werte für die BSSE korrigierte Geometrie ( $R_{opt}$ ), die restlichen für die unkorrigierte Geometrie. Typisch für BSSE-korrigierte Berechnungen der Bindungsenergie sind die starken 4c-Kräfte.

## Ergebnisse für $\text{CH}_4 - (\text{H}_2\text{O})_{20}$

Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse (HF/6-31G(d)) für den  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ -Käfig mit verschiedenen Gastmolekülen. Die Struktur des Käfigs (optimiert für  $\text{CH}_4 - (\text{H}_2\text{O})_{20}$ ) wurde beim Austauschen der Gastmoleküle nicht verändert, um den Vergleich zu vereinfachen.

	$\text{CH}_4$ Mitte [6]		Ar Mitte		$\text{H}_2\text{O}$ Mitte		$\text{H}_2\text{O}$ Käfig		$\text{H}_2\text{O}$ aussen	
	Clus.	Bind.	Clus.	Bind.	Clus.	Bind.	Clus.	Bind.	Clus.	Bind.
2	-175.65	-4.99	-171.84	-1.18	-176.02	-5.36	170.67	-15.36	-178.17	-7.50
3	-31.29	+1.95	-32.77	+0.47	-32.62	+0.62	-33.24	-2.69	-33.81	-0.57
4	-3.07	+0.23	-3.21	+0.09	-3.17	+0.13	-3.30	-0.38	-3.16	+0.14
5	+0.05	+0.13	-0.06	+0.02	-0.21	+0.07	-0.09	-0.00	-0.07	+0.02
$\Sigma$	-210.0	-2.66	-207.9	-0.59	-211.8	-4.5	-207.3	-18.69	-215.2	-7.91

Tab. 4  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$  mit verschiedenen Gastmolekülen.

[kcal/mol]

Das Argon genauso wie Methan mit dem Käfig wechselwirkt überrascht nicht. Interessant ist jedoch das Ergebnis für Wasser. Ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül in der Mitte des Käfigs hat das gleiche Muster bei den Mehrzentreneffekten wie Ar oder  $\text{CH}_4$ . Zum Vergleich sind die Ergebnisse für den leeren Käfig ( $\text{H}_2\text{O}$  als Teil des Käfigs) und für ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül ausserhalb des Käfigs angegeben.

## Zusammenfassung und Dank

Unsere Rechnungen deuten darauf hin, dass im Inneren des  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ -Käfigs anti-kooperative Kräfte das Bindungsgeschehen beeinflussen. Dabei scheint es egal zu sein, ob der Gast in der Mitte polar und somit hydrophil ist oder nicht.

Die Autoren danken der Job-Stiftung für die finanzielle Unterstützung der Arbeit, J. Seehusen und L. Herrmann für die Arbeit am Computer und I. Cooper für wertvolle Gespräche.