

El Método ONIOM

Mauricio Esguerra Neira

10 de Septiembre de 2002

Resumen

Se hablará del método ONIOM de Morukuma y colaboradores y su implementación en la revisión A11 de Gaussian98 a disposición en el G.Q.T.

1 El Problema

Hablar del método ONIOM tiene un antecedente claro, queremos realizar cálculos químico-computacionales para sistemas de muchos átomos y que los resultados obtenidos de estos nos permitan realizar buenas predicciones químicas. Es así que es necesario obtener un balance entre la “precisión” y el costo computacional en los cálculos, como es bien sabido desde hace un tiempo se persigue obtener métodos ab-initio que tengan un escalamiento lineal(ver Fig. 1).

Cuando realizamos cálculos de muchos átomos el tiempo de cálculo aumenta en alguna potencia de N especialmente si se trata de métodos de alta correlación como CCSD(T), por ejemplo, que escala a la quinta o sexta potencia. En el momento hay métodos que escalan mejor que el ejemplo dado anteriormente como por ejemplo los métodos de escalamiento lineal usando DFT[1].

Otra opción para sobrellevar el problema del costo computacional es el de utilizar diferentes metodologías de cálculo para diferentes partes del sistema, a estos métodos se les conoce como híbridos y tal vez los más difundidos son los del tipo QM/MM(Quantum Mechanics/Molecular Mechanics) que tienen en cuenta los efectos de solvente, es así que en tales métodos se hace una partición del sistema en soluto(QM) y solvente(MM) y tal partición se tiene en cuenta en el Hamiltoniano del sistema:

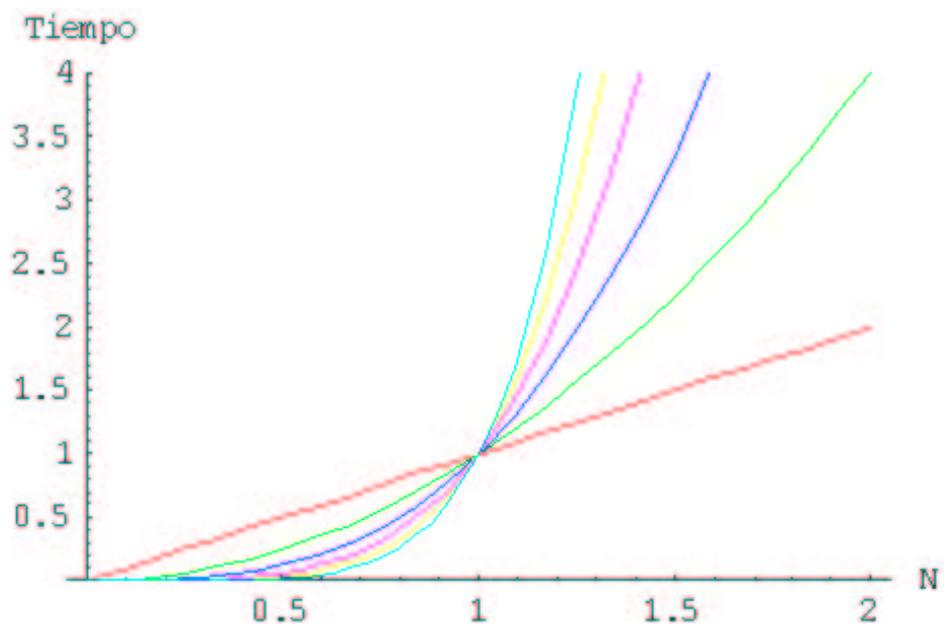


Figura 1: Escalamiento de Métodos

Quantum Mechanics	quality	size	# of non-
<i>Ab initio MO Methods</i>			
CCSD(T)/QZP	quantitative (1~2 kcal/mol) but expensive	$\sim N^6$	5~6 H atoms
MP2/DZP	semi-quantitative and doable	$\sim N^4$	~ 10
(DFT) B3LYP/DZP	semi-quantitative and cheap	$\sim N^{2-3}$	$\sim 10^{2-}$
HF/MZ	qualitative	$\sim N^{2-3}$	$\sim 10^{2-3}$
<i>Semi-empirical MO Methods</i>			
AM1, PM3, MNDO	semi-qualitative	$\sim N^{2-3}$	$\sim 10^3$
Classical Mechanics (Molecular Mechanics Force Field)			
MM3, Amber, Charmm	semi-qualitative (no bond-breaking)	$\sim N^{1-2}$	$\sim 10^4$

Figura 2: Escalamiento y Métodos

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}_X^o + \hat{H}_{Xs} + \hat{H}_{ss} \quad (1)$$

\hat{H}_X^o es el Hamiltoniano del soluto, \hat{H}_{Xs} es el Hamiltoniano que describe la energía de interacción QM/MM entre soluto y solvente y \hat{H}_{ss} es la energía de interacción entre las moléculas de soluto en la partición MM.

En 1995 otro método QM/MM se desarrolló utilizando una metodología un poco diferente que no modifica el Hamiltoniano del sistema sino que simplemente tiene en cuenta particiones de la energía total de acuerdo con el método.

2 Historia del Método

El método ONIOM se puede decir que se ha desarrollado en tres etapas, así

- IMOMM[2]: Integrated Molecular Orbital + Molecular Mechanics
- IMOMO[3]: Integrated Molecular Orbital + Molecular Orbital
- ONIOM[4]: Our Own N-Layered Integrated Molecular Orbital + Molecular Mechanics Method

El último método recoge a los anteriores y es el que se encuentra implementado hoy día en G98 los métodos restantes se implementaron en G92 y G94 respectivamente.

3 El Método ONIOM

En los sistemas híbridos existen dos problemas fundamentales, primero: “Como considerar los átomos de enlace entre un método y otro?” y segundo: “Como se tiene en cuenta la interacción entre la parte “interna” y “externa” del sistema?”

3.1 Energía de Interacción

Del primer problema hablaré más tarde, hay dos formas de tratar el segundo, una se conoce como el *esquema de conexión* donde la energía total del sistema $E(X - Y)$ (X, región interna y Y externa) se define como:

$$E(X - Y) = E_{high}(X) + E_{low}(Y) + E_{interlayer}(X, Y) \quad (2)$$

Y el otro se conoce como *esquema de extrapolación ó embebimiento (embedding)* donde la $E(X - Y)$ se define:

$$E(X - Y) = E_{low}(X - Y) - E_{low}(X) + E_{high}(X) \quad (3)$$

Es importante resaltar que en el caso anterior no se necesita de un Hamiltoniano especial para considerar la interacción ya que como es evidente de la formulación la interacción se trata completamente en el nivel bajo (low) de teoría.

De las ecuaciones (2) y (3) es claro que:

$$E_{low}(Y) + E_{interlayer}(X - Y) = E_{low}(X - Y) - E_{low}(X) \quad (4)$$

Es evidente también que las dos formas de considerar el problema son equivalentes si $E_{interlayer}(X - Y)$ corresponde a la energía de interacción “exacta” en el nivel de teoría bajo.

Para ver más claramente lo anterior es útil guiarse por la Figura 3, donde se grafica el nivel de teoría contra el tamaño del sistema.

De la figura 3 entonces podemos ver que la expresión para el método ONIOM de dos capas (ONIOM2) será:

$$E_{ONIOM2} = E_3 - E_1 + E_2 \quad (5)$$

Donde E_{ONIOM2} es una aproximación a la energía ideal:

$$E_4 = E_{ONIOM2} + D \quad (6)$$

Donde D sería el error del método de extrapolación, que sí resulta constante para dos estructuras diferentes (i.e. Reactivos y Estado de Transición) entonces al hacer una diferencia de energía ΔE_4 entre puntos de la PES este

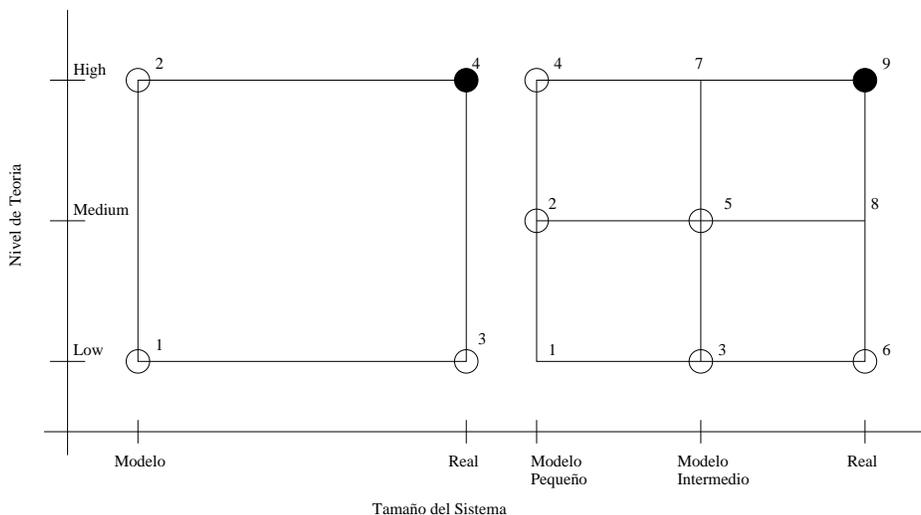


Figura 3: El esquema de extrapolación de ONIOM

valor se anularía y por lo tanto se podría en tal caso realizar predicciones correctas para energías de activación, por ejemplo.

Para un sistema de tres capas la expresión para la energía total E_{ONIOM3} está dada por:

$$E_{ONIOM3} = E_6 - E_3 + E_5 - E_2 + E_4 \quad (7)$$

Lo anterior también resulta claro de la Figura 3. Por otro lado también resulta claro que si se calcula E_{ONIOM2} usando los puntos 1, 4 y 6, y la diferencia entre E_{ONIOM2} y E_{ONIOM3} es constante, entonces se podría omitir la capa intermedia del cálculo de tres capas.

3.2 Átomos de Enlace

Como se dijo anteriormente uno de los problemas a tratar son los átomos de enlace, entre la parte del sistema que se considera a un nivel de teoría alto y el que se considera en uno bajo. Tal vez la mejor forma de ver la subdivisión hecha para considerar cada uno de los subsistemas involucrados en el método es considerando un sistema molecular simple, por ejemplo una reacción S_{N2} y ver los subsistemas formados como se puede ver en la Figura 4:

A los átomos presentes tanto en el sistema modelo como en el real se les denomina como conjunto 1 y sus coordenadas se representan con \mathbf{R}_1 , los

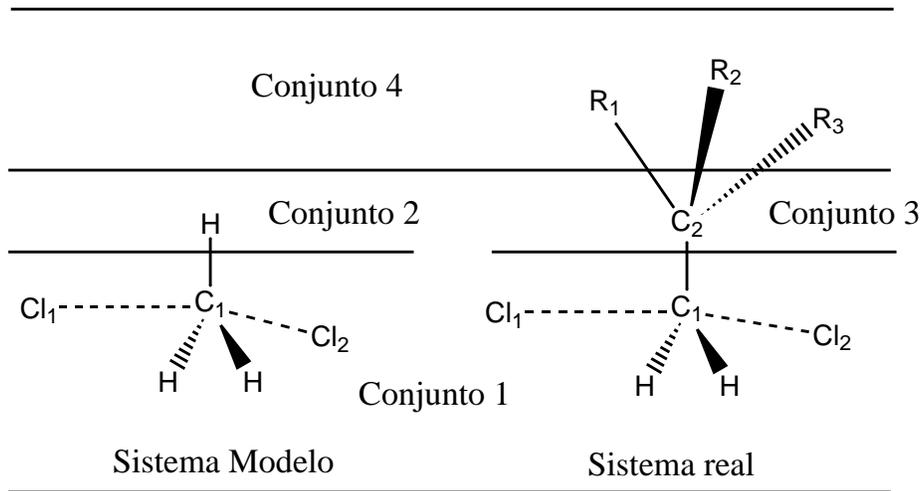


Figura 4: Particiones en ONIOM

átomos del conjunto 2 son aquellos que se introducen artificialmente para poder realizar el cálculo del sistema modelo cuando existen átomos de enlace entre niveles de teoría en la molécula y sus coordenadas se representan por \mathbf{R}_2 , en el sistema real los átomos del subconjunto 2 se reemplazan por los átomos descritos por \mathbf{R}_3 . Por último los átomos que pertenecen a la capa externa y que no son sustituidos por átomos de enlace pertenecen al conjunto 4 con coordenadas \mathbf{R}_4 . Luego la energía del sistema ONIOM depende de las coordenadas anteriores de la siguiente manera:

$$E_{ONIOM} = E_{ONIOM}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) \quad (8)$$

Ahora, uno de los problemas que el método ha tenido desde su primera formulación, ha sido el de mantener el mismo número de grados de libertad que si el problema fuera resuelto en un solo nivel de teoría. La solución, mas bien reciente y reportada en [4] es definir a \mathbf{R}_2 en función de \mathbf{R}_1 y \mathbf{R}_3 :

$$\mathbf{R}_2 = f(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) \quad (9)$$

La forma funcional de la dependencia de \mathbf{R}_2 se puede escoger de cualquier manera, sinembargo la propuesta por Morokuma et. al es:

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1 + g(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1) \quad (10)$$

Es así que \mathbf{R}_2 depende del parámetro g , que se mantiene constante y que puede ser modificado cuando sea necesario.

3.3 Gradientes y Hessiana

Una vez se obtiene una expresión para la energía ONIOM teniendo en cuenta la dependencia funcional entre los átomos del conjunto 2 con los del 1 y el 3, entonces se puede definir fácilmente el gradiente y la Hessiana para la energía ONIOM:

$$\nabla E_{ONIOM2} = \nabla E_3 - \nabla E_1 * \mathbf{J}(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) + \nabla E_2 * \mathbf{J}(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) \quad (11)$$

donde \mathbf{J} es el jacobiano que realiza la transformación de coordenadas debida a la dependencia funcional mencionada anteriormente.

Ahora para las segundas derivadas de la energía respecto a las coordenadas, o la matriz Hessiana:

$$\mathbf{H}_{ONIOM} = \nabla^2 E_{ONIOM} \quad (12)$$

$$\mathbf{H}_{ONIOM2} = \mathbf{H}_3 - \mathbf{J}^T(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) * \mathbf{H}_1 * \mathbf{J}(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) \quad (13)$$

$$+ \mathbf{J}^T(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) * \mathbf{H}_2 * \mathbf{J}(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) \quad (14)$$

Además de poder calcular el gradiente y la Hessiana con ONIOM también se pueden calcular fácilmente propiedades, por ejemplo, propiedades relacionadas con el campo eléctrico \mathbf{F} , así el momento dipolar en ONIOM estaría dado por:

$$\mu = \frac{\partial E_{ONIOM2}}{\partial \mathbf{F}} \quad (15)$$

$$\mu = \frac{\partial E_3}{\partial \mathbf{F}} - \frac{\partial E_1}{\partial \mathbf{F}} + \frac{\partial E_2}{\partial \mathbf{F}} \quad (16)$$

Es así que resumiendo, el método ONIOM en el momento permite realizar cálculos de energía, o bien, optimizaciones o de punto sencillo, gradientes, frecuencias vibracionales y derivadas del campo eléctrico.

4 Bibliografía

Referencias

- [1] Scuseria, G. *J. Phys. Chem.* **103**, 4782 (1999).
- [2] Maseras, F. and K., M. *J. Comp. Chem.* **16**, 1170 (1995).

- [3] Humbel, S., Sieber, S., and K., M. *J. Chem. Phys.* **105**, 1959 (1996).
- [4] Svensson, M., Humbel, S., Froese, R. D., Matsubara, T., Sieber, S., and K., M. *J. Phys. Chem.* **100**, 19357 (1996).