

# Nagy pontosságú elméleti kémiai módszerek számítási idejének csökkentése bonyolult intermolekuláris kölcsönhatások hatékony vizsgálatára

## Reducing the computational cost of highly accurate quantum chemistry methods for the more efficient modeling of intermolecular interactions

Balázs D. LŐRINCZ<sup>1</sup>, Péter R. NAGY<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem  
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék  
Budapest, Műegyetem rkp. 3, 1111  
lorincz.balazs@edu.bme.hu

### ABSTRACT

Complex non-covalent interactions occurring in biochemistry and catalysis still pose considerable challenges from the perspective of both experimental and computational investigations. For example, the routinely applied density functional methods treat these long-range interactions with empirical approximations. In contrast, wave function methods, e.g., the coupled cluster (CC) approach, are systematically improvable, however, the conventional form is only applicable up to molecules of 20-25 atoms. Moreover, the accurate modeling of such interactions require extensive atomic orbital basis sets, the use of which further increases the computational costs. To further improve the performance of wave function approaches, here a new computational protocol is introduced utilizing basis functions not residing on the atomic positions, and placed between the interacting monomers of a molecular complex (non-atom-centered or floating orbitals, FOs). The numerical results reveal that the FO basis approaches improve the accuracy of the interaction energies and reduce the computational cost of reaching the complete basis set limit.

**Keywords:** intermolecular, interactions, wave function, non-atom-centered, accuracy

### ÖSSZEFOGLALÓ

A szupramolekuláris-, bio- és katalitikus kémiában is nagy számban jelen lévő, többek közt a reakciómechanizmust is jelentősen befolyásoló intermolekuláris kölcsönhatások kísérleti és számítógépes vizsgálata is meglehetősen bonyolult. Például a számítási kémiában rutinszerűen alkalmazott sűrűségfüggvény módszerek a távolra ható kölcsönhatásokat jelentős közelítésekkel tudják csak kezelni. Ezzel szemben a nagy pontosságú hullámfüggvény módszerek (pl. a csatolt klaszter, coupled cluster, CC módszer) szisztematikusan pontosíthatók, de hagyományos formájukban 20-25 atomos molekulákra is már túlságosan számításigényesek. További nehézség, hogy a nem kovalens kölcsönhatások pontos modellezésére a CC hullámfüggvény reprezentációja használt, hagyományosan atomi koordinátákra helyezett atompálya bázisfüggvényekből is jóval többet kell alkalmazni, mely még tovább növeli a számítások műveletigényét. Ebben a tanulmányban a kölcsönhatási energiák számítását tovább pontosítjuk a molekula komplexek monomerei közötti kölcsönható régióba helyezett bázisfüggvények felhasználásával (nem atomcentrál, NAC bázisfüggvények). Megmutatjuk, hogy ezen, NAC bázis alapú számítási protokollok jelentősen növelik a számított molekuláris kölcsönhatások pontosságát, illetve csökkentik a teljes bázis határ eléréséhez szükséges számítási igényt.

**Kulcsszavak:** intermolekuláris, kölcsönhatások, hullámfüggvény, nem-atomcentrál, pontosság