

УДК 541.1

Выбор базисного набора для расчетов структурно-электронных свойств в системах с участием супероксидного радикала в водной среде

А.В. Рябых, М.А. Пирогов, О.А. Маслова, С.А. Безносюк

Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

Basis Set Selection for Calculation of Structural and Electronic Properties of Systems Incorporating a Superoxide Radical in an Aqueous Medium

A.V. Ryabykh, M.A. Pirogov, O.A. Maslova, S.A. Beznosyuk

Altai State University (Barnaul, Russia)

Проведено компьютерное моделирование и рассчитаны молекулярные параметры кислорода и супероксид-иона с целью выбора наиболее оптимального базисного набора функций для дальнейших квантово-механических расчетов с участием активных форм кислорода. Для каждой из частиц получены равновесные длины связи и усредненные поляризуемости в континуальной диэлектрической водной среде в рамках Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM) и Solvation Model based on Density (SMD). Были использованы 16 базисных наборов, представленных в программном пакете Orca. Проведено сравнение полученных числовых значений с экспериментальными данными. Главным критерием для отбора послужила энергия сродства молекулы кислорода к электрону. Также учитывалось суммарное время компьютерного расчета для каждого базиса. На основе этого выбраны наиболее оптимальные базисные наборы. Базисы 6-31+G(d), 6-311+G, def2-TZVPD и aug-cc-pVDZ рекомендованы для расчетов молекулярных систем, в которых присутствует молекулярный кислород и продукт его восстановления, супероксидный радикал.

Ключевые слова: физика конденсированного состояния, континуальные модели диэлектрической среды растворителя, супероксид-ион кислорода, энергия сродства к электрону, метод функционала плотности, компьютерное моделирование, поляризуемость.

DOI: 10.14258/izvasu(2021)1-08

Введение

Супероксидный ион-радикал O_2^- является продуктом присоединения одного электрона к нейтральной молекуле кислорода. Он содержит один неспаренный электрон, поэтому ион-радикал обладает большой хи-

In this work, computer simulation has been carried out, and the molecular parameters of oxygen and a superoxide ion have been calculated to select the most optimal basis set of functions for further quantum mechanical calculations that include the presence of reactive oxygen species. For each particle, the equilibrium bond lengths and averaged polarizabilities in a continuous dielectric aqueous medium are obtained with the Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM) and Solvation Model based on Density (SMD). Calculations for the 16 basic sets are conducted using the Orca software package. The obtained numerical values are compared with experimental data. The electron affinity energy of the oxygen molecule is used as the main selection criterion. The total time of computer calculations for each basis set is considered, and the most optimal basis sets are selected. The basis sets 6-31+G(d), 6-311+G, def2-TZVPD, and aug-cc-pVDZ are recommended for numerical calculations of molecular systems incorporating molecular oxygen and superoxide radical as its reduction product.

Key words: condensed matter physics, continuum models of the dielectric medium of a solvent, oxygen superoxide ion, electron affinity energy, density functional method, computer simulation, polarizability.

мической активностью. Поскольку кислород является частью энергетических цепей аэробных организмов, то ион супероксида является промежуточным веществом в цепи биохимических реакций. Биологическая токсичность супероксид-иона обусловлена его спо-

способностью реагировать с компонентами клеток организма, вызывая различные повреждения и, как следствие, различные заболевания [1, 2].

В ходе биохимических процессов молекула кислорода принимает один электрон на внешнюю разрыхляющую π^* -орбиталь и приобретает электронную конфигурацию молекулярных орбиталей вида:

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2pz})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2px}^*)^2(\pi_{2py}^*)^1.$$

Несмотря на то, что электрон заселяет разрыхляющую орбиталь, и что порядок связи уменьшается с двойного до полуторного, сродство молекулы кислорода к электрону происходит с выделением 0,451 эВ в вакууме [3], что обуславливает термодинамическую лабильность кислорода по отношению к присоединению электрона.

Избыточное производство кислородных радикалов в результате метаболизма может приводить к заметным повреждениям клеточных компонентов, когда собственные антиоксиданты организма (например, супероксиддисмутаза) уже не будут справляться с повышенной концентрацией радикальных частиц. Поэтому актуальной является задача поиска способа дезактивации активной формы супероксидного радикала. Сделать это можно либо передачей электрона от радикала O_2^- на другую молекулу (антиоксидант), при этом переведя радикал в молекулярный кислород O_2 , либо присоединив к нему дополнительный электрон, при этом переведя радикал в нестабильный ион O_2^{2-} , который претерпевает дальнейшие превращения в менее активные формы кислорода. Механизм, который включает два этих процесса, объясняет антиоксидантную активность фермента супероксиддисмутаза.

Для выполнения этой задачи прежде всего необходимо изучить электронные свойства кислорода и супероксид-иона. Таким свойством может быть поляризуемость.

Поляризуемость α — способность молекулы изменять свой дипольный момент под действием внешнего электрического поля. В системе СГС поляризуемость имеет размерность объема m^3 , что очень наглядно демонстрирует ее физический смысл. Поляризуемость складывается из двух компонент: ориентационной и деформационной. Для гомоядерных молекул O_2 и O_2^- собственный дипольный момент равен 0, поэтому ориентационной поляризуемости нет. Деформационная поляризуемость складывается из электронной и малой атомной поляризуемости. Электронная поляризуемость — способность электронного облака деформироваться под действием внешнего электрического поля.

Таким образом, электронная поляризуемость показывает способность к переносу электрона. Чем она больше, тем легче будет происходить перенос заряда

от супероксидного иона. Поэтому оценка поляризуемости очень важна для предсказаний механизмов дезактивации радикала.

При квантово-механических расчетах кислородных систем представляет трудность факт наличия открытой электронной оболочки. В случае кислорода суммарный спин равен 1, а в случае супероксидного ион-радикала суммарный спин равен 0,5. В связи с этим крайне важно правильно подобрать параметры компьютерного моделирования, так как не все методы и базисные наборы дают адекватные результаты при расчетах систем с открытыми оболочками. Поскольку биологические реакции с участием кислорода происходят в водно-белковой среде, а не в вакууме, то важно оценить влияние растворителя на электронные характеристики этих молекул.

Исследование вопроса оптимального подбора базиса для расчетов кислородных систем (молекула кислорода и радикал супероксида) с применением неявных моделей растворителя представлено в данной работе.

1. Параметры компьютерного моделирования

Квантово-механические расчеты проводили в программном пакете Orca [4] на уровне теории функционала плотности с функционалом B3LYP. Выбрали 16 базисов, которые представлены в пакете. Они разделены на три группы: базисы Попла, базисы Карлсруэ и корреляционно-согласованные базисы.

Базисы Попла: STO-3G, 3-21G, 6-21G, 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-311G и 6-311+G. Они имеют общий вид n -ijkG, где n — количество орбиталей гауссова типа для внутренних оболочек атома; i, j, k — количество орбиталей гауссова типа для валентных оболочек. Запись (d) означает добавление поляризационных функций d-типа для неводородных атомов, а + означает добавление диффузных функций для неводородных атомов [5, 6].

Базисы Карлсруэ: Def2-SVP, def2-TZVP, def2-QZVPP, def2-SVPD, def2-TZVPD и def2-QZVPD. S означает валентно-расщепленный базис; TZ и QZ означают тройной и четырехкратный соответственно; P — добавление поляризационных функций; D — добавление диффузных функций [7].

Корреляционно-согласованные базисы: aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ и aug-cc-pVQZ. Aug — добавление диффузных функций; DZ, TZ и QZ — двойной, тройной и четырехкратный валентно-расщепленный базис соответственно [8].

Для супероксидного ион-радикала и молекулы кислорода получены равновесные длины связи, средние поляризуемости, а также значение сродства кислорода к электрону.

Для моделирования передачи электрона на кислород в среде растворителя использовали две неявные модели растворителя, которые представлены в про-

граммном пакете, CPCM и SMD. При этом молекула помещалась в топологическую полость, окруженную континуальным растворителем.

Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM) рассматривает объемный растворитель как проводниковый поляризуемый континуум, и основными параметрами, определяющими метод, являются показатель преломления и диэлектрическая проницаемость среды. Одним из основных вкладов в энергию Гиббса растворения является энергия кавитации. Прочие вклады задают электростатические и дисперсионные взаимодействия молекулы с континуальной поляризуемой средой растворителя, а также обменно-дисперсионные взаимодействия на границе кавитационной полости [9].

Метод SMD можно рассматривать как усовершенствование по сравнению с CPCM, поскольку он ис-

пользует полную плотность растворенных электронов для вычисления вклада дисперсии полости, а не только площади [10]. Все необходимые свойства воды как растворителя занесены в пакет Orca.

Для проверки адекватности полученных результатов проводили сравнение молекулярных характеристик, полученных для кислорода в вакууме, с экспериментальными данными по длине связи, поляризуемости и сродству к электрону. Кроме того, время расчета также являлось значимым фактором отбора.

2. Результаты компьютерного моделирования

Для начала рассмотрим результаты расчетов молекулярных параметров без учета влияния растворителя и сравним их с экспериментальными данными — длиной связи [11], средней поляризуемостью [12] и сродством к электрону [3].

Таблица 1

Рассчитанные и экспериментальные параметры равновесных состояний молекулы кислорода и супероксид-иона в вакууме на уровне B3LYP/Базис

Базис	Кислород O ₂		Супероксид O ₂ ⁻		Сродство к электрону, эВ
	R _e , Å	<α>, Å ³	R _e , Å	<α>, Å ³	
STO-3G	1,29	0,473	1,38	0,444	-1,077
3-21G	1,30	0,793	1,43	0,827	-6,518
6-31G	1,25	0,919	1,41	1,041	-0,037
6-31G(d)	1,21	1,001	1,36	1,170	-0,686
6-31+G(d)	1,22	1,310	1,35	2,333	0,495
6-311G	1,26	0,965	1,41	1,120	0,211
6-311+G	1,21	1,243	1,35	2,235	0,484
Def2-SVP	1,20	0,944	1,34	1,082	0,725
Def2-TZVP	1,20	1,236	1,35	1,675	0,184
Def2-QZVPP	1,20	1,340	1,35	1,994	0,254
Def2-SVPD	1,20	1,548	1,34	3,119	0,512
Def2-TZVPD	1,20	1,586	1,34	3,705	0,424
Def2-QZVPD	1,20	1,590	1,34	4,049	0,422
Aug-cc-pVDZ	1,21	1,485	1,34	2,827	0,450
Aug-cc-pVTZ	1,21	1,559	1,34	3,230	0,441
Aug-cc-pVQZ	1,20	1,583	1,34	3,627	0,423
Эксперимент	1,21	1,562	1,35	-	0,451±0,007

Из таблицы 1 видно, что наиболее точно на данном уровне свойства кислорода и супероксид-иона описываются с помощью базисов 6-31+G(d), 6-311+G, всех базисов группы Карлсруэ с добавлением диффузных функций и всех корреляционно-согласованных базисов также с добавлением диффузных функций. Причем энергия сродства к электрону является достаточно строгим критерием, большинство базисов отсеялось именно поэтому. Следует важный вывод: чтобы в достаточной мере хорошо описать электронные свойства анионной формы кислорода (супероксид-иона) и молекулярного кислорода, нужно использовать базисы

с диффузными функциями. Однако использование диффузных функций увеличивает время расчета. Для небольших систем, таких как молекула кислорода или радикал супероксида, это сказывается незначительно. Расчеты переноса электрона между радикалом и другими молекулами задействуют больше атомов, при этом время расчета может увеличиться значительно с расширением базисного набора.

Далее рассмотрим время расчета для супероксид-иона без учета растворителя и с учетом в двух разных моделях с применением указанных 8 базисов.

Таблица 2

Общее время расчета в секундах для супероксид-иона

Базис	Вакуум	CPCM	SMD
6-31+G(d)	12,7	23,0	22,8
6-311+G	16,8	27,1	30,2
Def2-SVPD	16,2	27,5	30,3
Def2-TZVPD	58,1	56,3	63,0
Def2-QZVPD	388,9	260,0	297,8
Aug-cc-pVDZ	19,9	32,3	30,8
Aug-cc-pVTZ	100,0	89,5	97,2
Aug-cc-pVQZ	833,5	662,4	689,6

Комбинируя точность и время расчета, пришли к выводу, что для описания кислородных систем можно использовать минимальные базисы данных групп с добавлением диффузных функций. Это, например, 6-31+G(d), 6-311+G, def2-SVPD и aug-cc-pVDZ.

Далее перейдем к рассмотрению влияния растворителя на электронные свойства молекул при применении выбранных 4 базисов.

Таблица 3

Рассчитанные параметры равновесных состояний молекулы кислорода и супероксид-иона в воде, описываемой CPCM и SMD на уровне B3LYP/Базис

Базис	CPCM				SMD			
	Кислород O ₂		Супероксид O ₂ ⁻		Кислород O ₂		Супероксид O ₂ ⁻	
	R _g , Å	<α>, Å ³	R _g , Å	<α>, Å ³	R _g , Å	<α>, Å ³	R _g , Å	<α>, Å ³
6-31+G*	1,21	1,572	1,35	2,714	1,21	1,663	1,35	2,723
6-311+G	1,21	1,489	1,34	2,572	1,20	1,574	1,34	2,572
Def2-SVPD	1,20	1,887	1,34	3,616	1,20	2,000	1,33	3,616
Aug-cc-pVDZ	1,21	1,805	1,34	3,240	1,21	1,918	1,34	3,266

Из данных таблицы 3 видно, что во всех случаях предсказанная средняя поляризуемость молекулы в водной среде увеличивается. В CPCM увеличение для O₂ составляет 20–22 %, для O₂⁻ увеличение составляет 15–16 %. В SMD увеличение оказалось 27–29 % и 15–17 % соответственно. Этого следовало ожидать, поскольку растворитель должен деформировать электронную оболочку молекул растворенного вещества. Степень деформации зависит от диэлектрической проницаемости растворителя. В нашем случае для воды ε=80,4.

Поляризуемость молекулы кислорода, как и супероксид-иона, увеличивается. Это означает облегчение переноса электрона ввиду улучшения деформируемости электронного облака. Если рассмотреть случай переноса электрона на молекулу кислорода в полярном растворителе, следует ожидать, что полярность растворителя будет способствовать присоединению электрона к молекуле кислорода с учетом положительного сродства к электрону, что было доказано нами ранее [13]. С другой стороны, поля-

ризуемость супероксид-иона также увеличивает-ся, что будет способствовать переносу электрона от него. Но при этом необходимо также учитывать поляризуемость акцептора электрона, чтобы делать окончательные выводы.

Заключение

Из анализа численных результатов компьютерного моделирования следуют общие выводы о выборе оптимального базиса для описания систем с участием активных форм кислорода и их электронных свойств.

Во-первых, для более точного описания свойств таких систем необходимо учитывать диффузию валентных оболочек путем включения диффузных функций в базисный набор.

Во-вторых, наличие диффузных функций увеличивает время расчета, поэтому важно найти компромисс между точностью и временем расчета для каждой изучаемой системы.

В-третьих, показано увеличение поляризуемости молекул в среде растворителя, что должно облегчать перенос электрона.

Библиографический список

1. Barja G. Mitochondrial Oxygen Radical Generation and Leak: Sites of Production in States 4 and 3, Organ Specificity, and Relation to Aging and Longevity // *J. Bioenergetics and Biomembranes*. 1999. Vol. 31.
2. Dawson T.M., Dawson V.L. Molecular Pathways of Neurodegeneration in Parkinson's Disease // *Science*. 2003. Vol. 302 (5646). DOI: 10.1126/science.1087753.
3. Rienstra-Kiracofe J.C., Tschumper G.S., Shaefer H.F. Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102. DOI: 10.1021/cr990044u.
4. ORCA, An Ab Initio, DFT and Semiempirical electronic structure package. Version 4.2.0. Department of theory and spectroscopy. Directorship: Frank Neese. Max Planck Institute fuer Kohlenforschung, Kaiser Wilhelm Platz 1, D-45470 Muelheim/Ruhr, Germany. 2019. URL: www.orcaforum.kofo.mpg.de.
5. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72. DOI: 10.1063/1.438955.
6. Gill P.M.W., Johnson B.G., Pople J.A., Frisch M.J. The performance of the Becke—Lee—Yang—Parr (B—LYP) density functional theory with various basis sets // *Chem. Phys. Lett.* 1992. Vol. 197. DOI: 10.1016/0009-2614(92)85807-M.
7. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. Vol. 7. DOI: 10.1039/b508541a.
8. Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions // *J. Chem. Phys.* 1992. Vol. 96. DOI: 10.1063/1.462569.
9. Cossi M., Rega N., Scalmani G., Barone V. Energies, Structures, and Electronic Properties of Molecules in Solution with the C-PCM Solvation Model // *Chem. Phys.* 2003. Vol. 24. № 6. DOI: 10.1002/jcc.10189.
10. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions // *J. Phys. Chem. B*. 2009. Vol. 113, 18. DOI: 10.1021/jp810292n.
11. Huber K.P., Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV Constants of Diatomic Molecules*. New York, 1979. DOI: 10.1007/978-1-4757-0961-2.
12. Olney T.N., Cann N.M., Cooper G., Brion C.E. Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules // *Chem. Phys.* 1997. Vol. 223. DOI: 10.1016/S0301-0104(97)00145-6.
13. Рябых А.В., Маслова О.А., Безносюк С.А., Жуковский М.С., Масалимов А.С. Компьютерное моделирование устойчивости супероксид-иона O_2^- в континуальной диэлектрической среде // *Известия АлтГУ*. 2020. № 1. DOI: 10.14258/izvasu(2020)1-05.