

HOOFDSTUK VII AB INITIO BEREKENINGEN IN DE PRAKTIJK

Basis sets

Omdat we zowel in de Hartree-Fock als in de CI methode de LCAO-MO benadering gebruiken moeten we bij het opzetten van zo'n berekening beginnen met het kiezen van een basis set van AO's $\{\phi_s\}$. Hiervoor worden meestal geen waterstofachtige orbitals gebruikt omdat de orbitals in meer-elektron atomen een dicht bij de kern teveel daarvan afwijkende r-afhankelijkheid hebben. Men neemt daarom AO's van de vorm

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_n(r) Y_{lm}(\theta, \phi)^* \quad (1)$$

met

- a. $R_n(r) = r^{n-1} e^{-\zeta r}$ voor Slater Type Orbitalen (STO's)
- b. $R_n(r) = r^{n-1} e^{-\alpha r^2}$ voor Gaussian Type Orbitalen (GTO's)

De bolfuncties $Y_{lm}(\theta, \phi)$ hebben dezelfde gedaante als bij het H-atoom; $l=0, 1, 2, \dots$ geeft s, p, d, ...

Van deze twee functie-typen lenen de STO's zich het beste voor de beschrijving van moleculaire golf functies, maar ze hebben het bezwaar dat 3- en 4-center 2-elektron integralen (bijv. $(\phi_A \phi_B | \phi_C \phi_D)$) voor STO's moeilijk te berekenen zijn. Bij GTO's levert de integraalberekening geen problemen op, maar er zijn meer GTO's nodig dan STO's om een zelfde precisie te bereiken (ca. 2 maal zoveel).

Voor de parameters ζ en α (de orbital exponenten) zijn in de literatuur uitvoerige tabellen voorhanden.

In principe zouden we om de exacte HF of volledige CI functie te berekenen met een oneindig grote basis (volledige stelsel) moeten werken. In de praktijk kan dat natuurlijk niet. De nauwkeurigheid van de gevonden resultaten zal dan afhangen van de gemaakte keuze.

We kunnen vaak al goede resultaten bereiken met de kleinste basis die nodig is om een HF functie te kunnen opstellen. Dit is de zogenaamde minimale basis (MB). Een dergelijke basis bevat alleen de AO's die corresponderen met de in de grondtoestand van ieder atoom bezette subshellen (n.1. 1s, 2s, 2p, 3s, ...) Als de valentieschil van een atoom gedeeltelijk gevuld is, dan moeten ook de lege AO's voor die subshell meegenomen worden. Minimale basis sets zijn b.v. geschikt voor het berekenen van evenwichtsgeometrieën van neutrale organische moleculen (elementen C, N, O, F, H).

* Het argument ϕ is hier de poolcoördinaat ϕ , niet te verwarren met de functieaanduiding ϕ_{nlm} , etc.

<1>

Welke STO's bevatten de minimale Slater bases voor BeH_2 , F_2 en Fe_2O_3 ?
(Atoomnummer Fe = 26).

<2>

Wanneer men de HF energie van H_2 wil berekenen voor een minimale basis set, is dan een iteratief proces nodig?

Bij ionen hebben we echter te maken met ladingsverdelingen die sterk afwijken van die in de atomen. zo zitten de elektronen in een kation gemiddeld dichter bij de kernen dan bij neutrale atomen het geval is (dit vergt hogere ζ en α -waarden), terwijl in anionen de ladingsverdeling juist diffuser is. Om dergelijke situaties (denk b.v. ook aan polaire moleculen) te kunnen beschrijven hebben we een zogenaamde Double Zeta (DZ) basis nodig. Zo'n basis krijgen we uit een minimale basis door elke AO te vervangen door twee AO's van hetzelfde type met verschillende exponentiële parameters ζ . Door de betreffende AO-coëfficiënten te variëren wordt de ruimtelijke uitgebreidheid van de lineaire combinatie aangepast aan de situatie in het molecuul.

In gevallen waarin MB en DZ sets tekort schieten (o.a. geometrieberekeningen aan moleculen met Si, P, S en berekeningen aan intermoleculaire krachten) kunnen we nog zogenaamde polarisatiefuncties toevoegen (DZP basis). Dit zijn functies met hoger nevenquantumgetal l dan degene die voorkomen in de minimale basis, dus p-functies voor H, Li, ... en d-functies voor C, N, ... en Si, P, ... Deze functies zijn nodig omdat de symmetrie rondom een atoom in een molecuul lager is dan in een vrij atoom. Vooral de beschrijving van overlapdichtheden tussen atomen wordt beter als men polarisatiefuncties gebruikt.

De HF methode/praktische uitwerking

Voor het berekenen van HF orbitals in termen van de basis AO's moeten in elke iteratie de secularvergelijkingen (VI-26) opgelost worden. Hiervoor zijn goede methoden beschikbaar (diagonalisatie-programma's). In de praktijk convergeren de meeste HF berekeningen in 10-20 iteraties tot een nauwkeurigheid van 5-6 cijfers in de MO-coëfficiënten. De bijbehorende energie is dan geconvergeerd tot 10-12 cijfers. Een dergelijke nauwkeurigheid is vaak nodig om conclusies te kunnen trekken over energieverschillen (b.v. bij de berekening van krachtsconstanten).

Het belangrijkste probleem bij het toepassen van de HF methode ligt in het grote aantal repulsie integralen dat berekend en verwerkt moet worden. We hebben gezien dat de F-matrix repulsie-integralen van de vorm $(ij|jj)$ bevat, waarin i en j de MO's ψ_i en ψ_j voorstellen. Om

zo'n integraal te berekenen moet hij uitgeschreven worden in de basis orbitals ϕ_s . Dit wordt gedaan door de uitdrukking

$$\psi_i = \sum_r c_{ir} \phi_r \quad (2)$$

in te vullen in de uitdrukking voor de repulsie integraal

$$(ii | jj) = \int \psi_i^*(1) \psi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(2) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (3)$$

te substitueren. We vinden dan

$$(ii | jj) = \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u c_{ir} c_{is} c_{jt} c_{ju} (rs | tu) \quad (4)$$

waarin $(rs | tu)$ een repulsie integraal over de AO's ϕ_r , ϕ_s , ϕ_t en ϕ_u voorstelt.

Als we een basis van m ruimte-orbitals hebben dan zijn in principe m^4 integralen nodig. Het aantal benodigde integralen stijgt dus snel als de basis set groter gemaakt wordt. Dit wordt het m^4 probleem in HF berekeningen genoemd*.

<3>

Geef een schatting van het aantal elektronrepulsie-integralen dat berekend moet worden voor een Hartree-Fock-berekening aan HCOOH in een minimale Slater basis. Houd er rekening mee dat (voor reële AO's)

$$(rs | tu) = (rs | ut) = (ut | rs) = (tu | rs) = (sr | tu) = (sr | ut) = (ut | sr) = (tu | sr)$$

zodat ruwweg van elke 8 integralen er maar 1 hoeft te worden berekend.

In de praktijk kunnen, afhankelijk van de beschikbare rekenmachine, HF berekeningen uitgevoerd worden aan moleculen met maximaal 100-1000 elektronen en basis sets met maximaal 200-2000 AO's.

De CI methode/praktische uitwerking

In gevallen waarin de HF methode kwalitatief verkeerde antwoorden levert (b.v. fout dissociatiegedrag) kan men met een klein aantal configuraties (10-100 determinanten) meestal een kwalitatief correct resultaat verkrijgen. Om kwantitatief goede resultaten te krijgen, blijken we echter veel configuraties te moeten meenemen. Het totaal aantal mogelijke configuraties is enorm groot. Voor de meeste moleculen zijn we daardoor gedwongen een selectie van determinanten te gebruiken. Het meest gebruikelijk is de zgn. SDCI methode. Hierbij bestaat

* In praktijk blijken bij Hartree Fock berekeningen, vooral bij grotere moleculen, veel 2-electron integralen verwaarloosbaar klein te zijn. De benodigde rekentijd zal dan ook minder snel dan met m^4 stijgen.

de configuratieset uit de HF determinant, samen met alle enkele en dubbele excitaties die daaruit gemaakt kunnen worden. Met een enkele excitatie bedoelen we een determinant waarin één elektron uit een bezette orbital in een aanvankelijk onbezette orbital is geplaatst; bij een dubbele excitatie zijn twee elektronen uit (een) bezette orbital(s) verwijderd.

Dergelijke berekeningen kunnen in de praktijk gemakkelijk uitgevoerd worden als een minimale basis gebruikt wordt. Bij grotere basis sets loopt het aantal determinanten in een SDCI berekening toch ook al gauw flink op. Dit aantal wordt bij benadering gegeven door $\frac{1}{4} n^2 (2m-n)^2$. Het is duidelijk dat het probleem van het aanmaken en verwerken van grote aantallen tussenresultaten (b.v. H-matrix elementen $\langle \Delta_R | H | \Delta_S \rangle$) hier groter is dan bij de HF methode*. Toch is het tegenwoordig mogelijk berekeningen uit te voeren met 10.000 - 10.000.000 configuraties.

<4>

- Hoeveel MO's levert de minimale basis voor H₂O? Hoeveel determinanten zijn nodig om een volledige CI berekening met deze basis te doen?
- Hoeveel MO's levert de DZ basis voor H₂O? Hoeveel determinanten zijn nodig om een SDCI berekening met deze basis te doen? Geef ook een schatting voor het aantal determinanten dat nodig is voor een volledige CI berekening met deze basis.
- Hoeveel integralen van het type (rs |tu) moeten voor de minimale basis en voor de DZ basis voor H₂O berekend worden?

Storingsrekening : Moleculaire Potentiaal

Als we bij een molecule een positieve test eenheids lading brengen, kunnen we met behulp van storingsrekening de 1^e orde interactie-energie berekenen. (hfdstk 3-(22)). Met als operator de coulomb attractie tussen de eenheids-lading en de elektronen en kernen van het molecule krijgen we :

$$E^{(1)} = \left\langle \Psi^0 \left| \frac{1}{r} \right| \Psi^0 \right\rangle + \sum_A \frac{Z_A}{r_A} \quad (5)$$

waarbij Ψ^0 bijvoorbeeld de Hartree-Fock golf functie voor het ongestoorde molecule is. Deze energie kan vrij snel uitgerekend worden, zodat het mogelijk is het voor een groot aantal

* Voor SDCI berekeningen blijkt de benodigde rekentijd bij benadering op te lopen met de 6^e macht van het aantal MO's (m^6).

posities van de test lading te doen¹. Dit geeft een Moleculair Potentiaal oppervlak (Engels Molecular Electrostatic Potential Surface (MEPS)), waaraan snel gezien kan worden op welke plaatsen een elektrofiel deeltje het liefst zou willen aanvallen. Het geeft zo een goed eerste inzicht in de effecten van de ladingsverdeling in een molecule en is één van de instrumenten bij het met de computer ontwerpen van medicijnen (Computer Aided Drug Design (CADD)).

Møller Plesset storings rekening

Een alternatief voor CI om de correlatie energie te berekenen is door voor \hat{H}^0 de som der 1-elektron Fock operatoren te nemen en het verschil tussen deze Hartree-Fock Hamiltoniaan en de echte Hamiltoniaan als storing te beschouwen:

$$\hat{V} = \hat{H} - \sum_i \hat{f}_i \quad (6)$$

<5>

Laat zien dat in dit geval E^0 de som der orbital energieën is en $E^0 + E^{(1)}$ de Hartree-Fock energie is :

$$E^0 = \sum \epsilon_i$$

$$E^0 + E^{(1)} = \langle \Delta_{\text{HF}} | H | \Delta_{\text{HF}} \rangle$$

Deze storingsrekening is het meest populair in de 2^e orde vorm die dan MP2 genoemd wordt. De correlatie-energie wordt berekend uit 2-elektron integralen over bezette (occupied) en lege (virtuele) orbitals en de orbital-energieën ϵ .

$$E^{(2)} = - \sum_{i < j}^{\text{occ}} \sum_{a < b}^{\text{virt}} \frac{|(ia|jb) - (ib|ja)|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (7)$$

Bij deze 2^e-orde Møller Plesset storingsrekening (MP2), worden alleen dubbel aangeslagen configuraties meegenomen (vergelijk SDCl). Bij hogere ordes worden ook hoger aangeslagen toestanden meegenomen. MP2 storingsrekening is een veel snellere methode om de correlatie-energie te benaderen, dan CI. De evaluatie van (7) kost niet meer tijd dan een paar iteraties van een Hartree-Fock berekening. Het is echter alleen bruikbaar als de Hartree-Fock golf functie, waarvan uitgegaan wordt, al een goede beschrijving van het systeem geeft.

¹Vaak wordt het integreren over de ladingsverdeling van het molecule nog te tijdrovend gevonden (dit houdt het evalueren van 1-elektron integralen over de basis-functies met de 1/r operator in), en wordt een stel puntladingen, eventueel uitgebreid met dipolen, quadrupolen ... (Multipole expansie), aan de ladingsverdeling van het molecule gefit. De Moleculaire potentiaal wordt vervolgens daaruit op elk punt berekend.

In onderstaande tabel¹ tonen we de convergentie van een berekening met MP theorie voor de energie van etheen, en de reactie warmte berekend voor de reactie $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$.

De experimentele reactie-warmte (gecorrigeerd voor 0-punts vibraties) is -57.2 kcal/mol.

Methode	Totale energie (Hartree)	Reactie-warmte (kcal/mol)
Hartree-Fock	-78.03884	-64.0
MP2	-78.31682	-60.9
MP3	-78.33998	-62.4
MP4	-78.35306	-59.7

<6>

We gaan nu storingsrekening toepassen op de berekening van de grondtoestands-energie van He, waarbij de elektronen repulsie als storing wordt gebruikt en deze dus bij \hat{H}^0 geheel wordt weggelaten.

- Geef de Hamiltoniaan voor de elektronen in het He-atoom (atomaire eenheden)
- Geef de uitdrukkingen voor \hat{H}^0 en \hat{V} ;
- \hat{H}^0 kan geschreven worden als een som van 1-elektron operatoren $\hat{h}(1)$ en $\hat{h}(2)$.

Welk systeem wordt beschreven door $\hat{h}(1)$?. Verifieer dat de 1s-orbital

$$\psi_{1s} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} e^{-2r}$$

een eigenfunctie is, en bepaal de eigenwaarde. Wat is dus E^0 ? (Zie Appendix III)

- Bepaal nu de 1^e orde correctie op de energie: $E^{(1)}$. De benodigde integraal kan in appendix 4 gevonden worden.
- Voor He^+ is de energie in de grondtoestand exact bekend. (hoe groot is die?). Met behulp van de in c en d berekende energie $E^0 + E^{(1)}$ kan de 1^e ionisatie-potentiaal voor He bepaald worden. Vergelijk deze met de experimenteel bekende waarde van 24.58 eV

Benaderingsmethoden

Voor grote moleculen (meer dan 300 elektronen) zijn HF berekeningen erg tijdrovend. In dit geval kunnen redelijk betrouwbare resultaten verkregen worden m.b.v. methoden, waarin een aantal repulsie integralen verwaarloosd wordt. Om het effect van deze benadering te compenseren, worden de overblijvende integralen meestal vervangen door parameters die aan de hand van experimentele resultaten bepaald worden. Deze benaderingsmethoden kunnen ook op CI niveau gebruikt worden.

¹Uit W.J.Hehre, L.Radom, P.v.R. Schleyer en J.A.Pople, Ab Initio Molecular Orbital Theory , (Wiley, New York) (1986) pagina 91.

De meeste benaderingsmethoden gaan uit van het Neglect of Differential Overlap (NDO) principe. Dit houdt in dat een aantal integralen ($r_s | t_u$) waarvoor $r \neq s$ of $t \neq u$ is, verwaarloosd worden. Het hangt van de gebruikte methode af, voor welke combinaties van r en s de benadering gebruikt wordt. Wanneer we de benadering voor alle r, s combinaties gebruiken (CNDO), dan houden we alleen de integralen ($r_r | t_t$) over. We hoeven dan slechts $\frac{1}{2} m^2$ integralen in plaats van $\frac{1}{8} m^4$ integralen te berekenen. Het is duidelijk dat dan berekeningen uitgevoerd kunnen worden aan veel grotere moleculen dan bij de ab initio HF methode het geval is. Enkele gebruikelijke benaderingsmethoden zijn CNDO (complete Neglect of Differential Overlap), INDO (Intermediate NDO), MINDO (Modified INDO) en MNDO (Modified NDO).

De meest vergaande benaderingsmethode is de Hückel methode, waarin de elektronrepulsies en de kernrepulsies impliciet in de Hückel-Hamiltoniaan worden verwerkt. Dit vereenvoudigt de berekening enorm; op deze manier gaat echter ook veel informatie verloren. Een extensie van de Hückel methode waarbij ook niet- π -elektron systemen aangepakt kunnen worden is de Extended Hückel Methode (EHM)

Toepassingen

Om een indruk te geven van de bruikbaarheid van ab initio methoden volgt hier een selectie van enkele recente toepassingen. Hieruit zal blijken dat de HF methode goede resultaten geeft voor closed shell moleculen in de grondtoestand, met geometrie nabij de evenwichtsgeometrie. Wil men aan deze beperkingen ontkomen dan is het gebruik van CI meestal noodzakelijk.

Geometrie en krachtveld

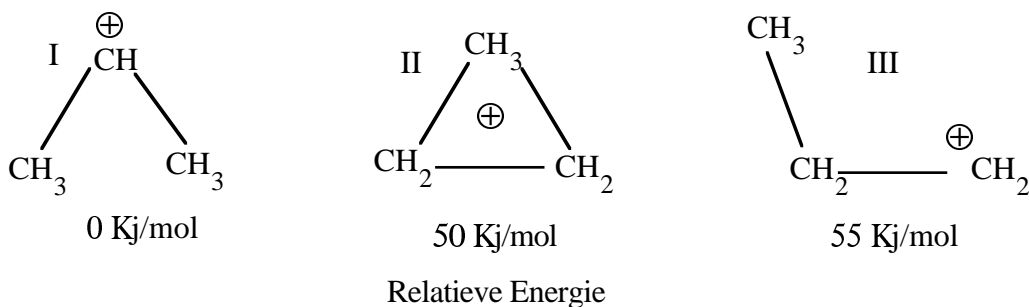
Pople en medewerkers (J. Chem. Phys., 52 4064 (1970) hebben geometrie optimalisatie's uitgevoerd aan een groot aantal (meest organische) moleculen. Zij deden dit met de HF methode in een minimale basis van STO's. Enkele resultaten, in de vorm van gemiddelde afwijkingen t.o.v. experimentele gegevens zijn vermeld in tabel 1. Interkernafstanden blijken goed berekend te kunnen worden, behalve bij een paar uitschieters. Voor bindingshoeken geldt hetzelfde. De berekende krachtsconstanten zijn steeds te groot, maar de trends in een serie vergelijkbare moleculen blijken wel goed weergegeven te worden. Berekeningen met grotere basis sets leveren kleinere afwijkingen (b.v. 0.005 Å in interkern-afstanden als men DZP sets gebruikt) en vooral minder spreiding in de afwijkingen, maar de krachtsconstanten blijven steeds te groot.

Tabel 1. Afwijkingen in minimale STO basis HF berekeningen

Variabele	Gemiddelde afwijking	range in de afwijking	range in de variabele
interkernafstand (Å)	0.04	0.001-0.22	1.0 - 1.5
valentiehoek (graden)	2.0	0.2 - 5.3	100 - 120
krachtsconstante (mdyne/Å)	3.3	2.0 - 9.6	5 - 20

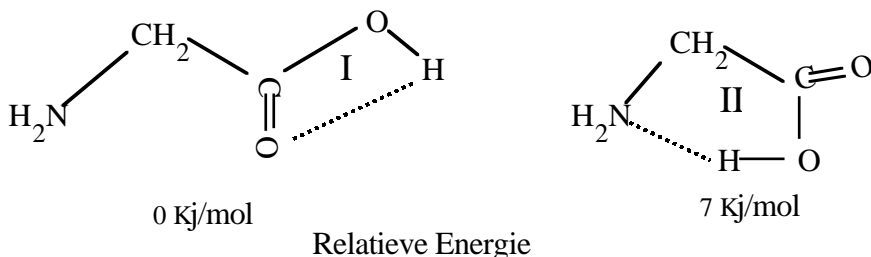
Isomeren, conformatie-analyse

Een voordeel van quantumchemische geometrie-berekeningen is dat ze ook uitgevoerd kunnen worden aan experimenteel moeilijk toegankelijke (of niet bestaande) systemen, zoals ionen, radicalen, en metastabiele isomeren. Zo was het experimenteel bekend dat $C_3H_7^+$ (propylkation) de structuur I heeft: en ook dat er een isomeer bestond met een ca. 40 kJ/mol hogere energie.



Pople en medewerkers (J. Am. Chem. Soc., 96, 599 (1974) toonden met HF berekeningen in een DZP basis aan dat dit isomeer het geprotoneerde cyclopropaan (II) moet zijn. Ook lieten zij zien dat dit isomeer slechts 5 kJ/mol extra energie nodig heeft om ringopening te geven.

Een ander recent voorbeeld van de combinatie van HF-berekeningen en experimenteel werk is het glycine. Hiervan is onlangs het microgolf-spektrum waargenomen, en men kon vaststellen dat dit afkomstig moest zijn van isomeer II.



Maar HF-berekeningen lieten zien dat er nog een isomeer bestaat, dat nog iets stabielere zou zijn. Door het bijbehorende traagheidsmoment en dipoolmoment te berekenen, kon men het microgolf-spektrum voorspellen. Door vervolgens naar de voorspelde lijnen te zoeken kon dit isomeer inderdaad worden aangetoond (Schäfer et al., J.Am.Chem.Soc., 102 , 6566 (1980)).

Ionisatiepotentialen

Ionisatiepotentialen (IP's) kunnen m.b.v. Koopmans' theorema berekend worden. Voor het ioniseren van elektronen uit valentie-orbitals worden dan afwijkingen van 1-2 eV gevonden, terwijl de ionisatiepotentialen zelf van de orde 10 -20 eV zijn. IP's voor binnenschillen kunnen op deze manier minder goed berekend worden.

Elektrische momenten

Het gedrag van moleculen tijdens botsingen en reacties wordt o.a. gestuurd door de elektrische momenten, zoals dipoolmoment, quadrupoolmoment, etc.. HF-berekeningen in een minimale basis geven dipoolmomenten die gemiddeld tot op 0.5 Debye kloppen met het experiment. De gemiddelde afwijking wordt 0.3 D in een DZP basis, en wil men nog nauwkeuriger uitkomsten (~ 0.1 D) dan is CI nodig.¹

Dissociatie-energieën

Voor open shell systemen (b.v. bij een oneven aantal elektronen) en bij aangeslagen toestanden levert de HF methode meestal minder goede resultaten, zodat we dan de CI methode moeten gebruiken. Toch moeten we ook dan meestal eerst een HF berekening doen om orbitals te maken die voor zo'n CI berekening te gebruiken zijn.

Een belangrijke tekortkoming van de HF methode is dat de dissociatie van een closed shell molecule in open shell fragmenten niet goed beschreven kan worden. Dit betekent dat de HF methode meestal niet geschikt is voor het berekenen van dissociatie-energieën. Als voorbeeld nemen we het H₂ molecule.

De HF determinant voor H₂ bij interkernafstand R is

$$\Psi_{\text{HF}}(\mathbf{R}) = \left| \psi(1)\bar{\psi}(2) \right| \quad (8)$$

met

$$\psi = N(\phi_A + \phi_B) \quad (9)$$

ϕ_A en ϕ_B zijn de 1s-AO's voor de twee H-atomen. Wanneer H₂ gedissocieerd is, hebben we in feite twee losse H-atomen. De golf functie die bij deze situatie hoort is

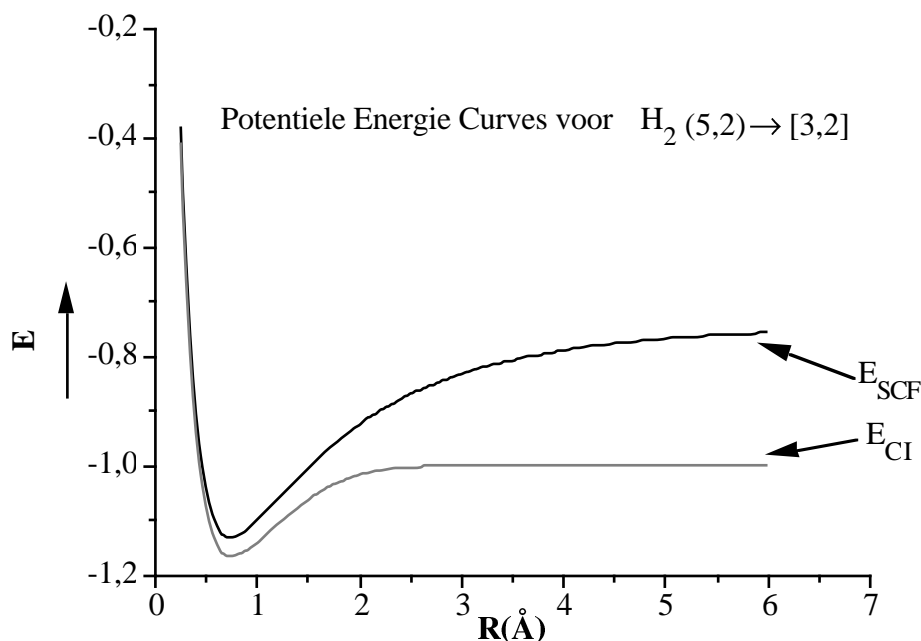
$$\Psi(\mathbf{R}=\infty) = \left| \phi_A(1) \bar{\phi}_B(2) \right| - \left| \bar{\phi}_A(1) \phi_B(2) \right| \quad (10)$$

<7>

Waarom is in formule (10) de - combinatie gebruikt en niet de + combinatie.

¹S. Green, Adv. Chem. Phys., **25**, 179 (1974)

We zien dat bij $R=\infty$ twee verschillende ruimte-orbitals nodig zijn, terwijl in de HF-functie de twee elektronen in dezelfde ruimte-orbital geplaatst zijn. Bij $R=\infty$ hebben we dus met een open shell systeem te maken (twee enkel bezette orbitals), terwijl de HF functie bedoeld is voor een closed shell systeem (één dubbel bezette orbital). Het gevolg is dat Ψ_{HF} bij $R=\infty$ niet voldoet. De corresponderende energie is bij grote R veel te hoog, zoals in onderstaande figuur



Voor dissociaties waarbij het aantal dubbel bezette orbitals niet verandert levert de HF methode wel kwalitatief betrouwbare resultaten. Dit komt doordat de correlatie-energie (de fout die gemaakt wordt doordat slechts één determinant gebruikt wordt als golf functie) ongeveer evenredig is met het aantal dubbel bezette orbitals: zo'n 1.0-1.5 eV per elektronenpaar. De potentiële energiecure die met HF berekend wordt zal daardoor in zo'n geval wel de juiste vorm hebben, omdat de correlatie-energie niet erg van de interkernafstand afhangt (het aantal elektronenparen blijft behouden). Voor die gevallen waarin de HF methode onbetrouwbare resultaten levert, moet de CI methode gebruikt worden. Dit geldt vaak voor systemen met open shell karakter, d.w.z. systemen waarvoor de determinanten met enkel bezette orbitals een belangrijke rol spelen. Voorbeelden hiervan zijn aangeslagen toestanden, de meeste atomen en overgangskomplexen in chemische reacties. Daardoor moet de CI methode gebruikt worden bij berekeningen aan UV spectra, dissociatie-energieën van closed shell moleculen en activeringsenergieën van chemische reacties. Ook bij grondtoestandsberekeningen kunnen we soms niet buiten een beschrijving die boven de HF methode uitgaat. Dit geldt b.v. voor verbindingen van overgangsmetalen met gedeeltelijk gevulde d-schillen (Cr, Ni) en bij van de Waals complexen (dispersie-energie). Om kwalitatief juiste antwoorden te vinden kan in deze gevallen soms genoeg informatie verkregen worden uit een CI berekening met een minimale basis. Voor nauwkeurige resultaten zijn echter CI berekeningen met grotere basis sets nodig.