KVANTNO-HEMIJSKE METODE

St. Jerosimić

16.11.2017. Dvočas. Metode i metodologija fizičkohemijskih istraživanja
Napomene: Osnovni pregled KH metoda bez formula.
Studenti MAS, posebno oni bez znanja kvantne hemije, slobodni su da me kontaktiraju na mejl stanka@ffh.bg.ac.rs.
Test iz ovog predavanja sadržavaće izložene definicije i zaokruživanje jednog ili više tačnih odgovora na pitanja.

„Računarska“ hemija

- Korišćenje kompjutacionih metoda u proučavanju hemije dodiruje skoro svaku oblast hemijskog istraživanja. Još od davnih vremena hemičari su koristili modele za apstraktne teorije i koncepte. Logično je stoga da koriste moć modernih kompjutacionih metoda da bi istražili i proširili razumevanje hemijskih jedinjenja i procesa.

- Pod kompjutacionim ili računarskim ovde ne podrazumevamo samo upotrebu *računara*, već i druge aspekte izračunavanja ili „izvođenja“.

- Kompjutacione aplikacije u hemiji su tako široke i raznolike da bi ih bilo nemoguće pokriti za jedno predavanje. Mi ćemo dati pregled **kvantno-hemijskih metoda**.

Računi, fizika i matematika u hemiji

- Čak i najjednostavnija izračunavanja u hemiji zahtevaju **račun** (stoihiometrija, kinetika, ravnoteža, hem. termodinamika,…)
- Na najelementarnijem nivou hemičari pokušavaju da objasne jedinjenja kao posledicu **prirode atoma** iz kojih se sastoje, **sila** koje vladaju na atomskom nivou (elektrostatičke pre svega, kvantno-mehaničke sile izmene,..) i iz kojih proističu („hemijske“) **veze** izmedju ‘atoma’ i prirode i interakcije pre svega **ELEKTRONA** od kojih su sačinjena.
- Od početka opisa elektrona kao talasa i Šredingerovih **talasnih funkcija**, hemičari su pokušavali da opišu hemijska jedinjenja i procese pomoću čisto matematičkih termina (npr. *funkcija*).
- Ograničenja ovih pokušaja su TEORIJSKA I PRAKTIČNA. Teorijska: koncepcija, modeli nisu savršeni (fizika+matematika).
- Praktična: kompjuterska sredstva nisu savršena.
- Na OBA ova polja se čine pomaci.

Teorija hemije

- **Teorijske postavke** savremene hemije su postavljene 20tih i 30tih godina 20. veka razvojem kvantne mehanike.

- Snaga današnjih **kompjutera** omogućava hemičarima da te principe koriste u praksi:

Kako se teorije testiraju i kako se porede eksperimentalni i kompjutacioni rezultati tako se otkrivaju ograničenja teorijskih koncepata i oni nastavljaju da se unapredjuju.

Programi koje koriste hemičari

- Mnogi od njih su napravljeni tako da se mogu koristiti kao ‘crna kutija’: postavi se odgovarajući **input** (početna struktura), zatim se komandom pokreću programi koji su tu implementirani, i sačeka se da kompjuter generiše finalnu strukturu. Sve je automatizovano u većini softvera za kompjutacionu hemiju.
- Kompjutaciono vreme zavisi kako od kompjutera tako i od kompleksnosti samog računa.

CILJ Predvidjanje i razumevanje:

- Strukture jedinjenja.
- Hemijskih osobina jedinjenja
- Hemijskih reakcija izmedju jedinjenja.

Računi, a da ne moraju biti kvantno-mehanički....

- Neki od kompjutacionih aspekata hemijske kinetike: **numerička rešavanja diferencijalnih jednačina** i **Monte Carlo metod** (modeluju stohasticke dogadjaje hemijskih reakcija umesto da se nalaze numerička rešenja).
- **Simulacije klasične molekulske dinamike** (MD) suštinski zadržavaju Daltonovu intuitivnu sliku hemijskih reakcija u kojoj se atomi sudaraju i prerasporedjuju da bi formirali nova jedinjenja. Ove simulacije zadržavaju klasičan pogled tretirajući *atome kao bilijarske kugle* sa silama izmedju njih nalik *spregama*.
- MD ima široku aplikaciju u hemiji (od odredjivanja konfiguracije najniže energije proteina do proučavanja mehanizma hemijskih reakcija). Primenjuje se **na velike sisteme** sa hiljadama atoma.
- Nuklerna kretanja se tretiraju Njutnovim klasičnim jednačinama. *Force field methods* (sila jednaka negativnom gradijentu pot. energ.). Hemijska reakcija izmedju atoma se modeluje funkcijama potencijalne energije koja opisuje kako energija zavisi od položaja atoma. Parametri u jednačini se fituju prema eksperimentalnim podacima (sofisticirani many-body potencijali). Kvantni efekti kao što su elektronska ekscitacija i jonizacija nisu uključeni.

Podela KH metoda:

- *Ab initio* metode
- **Semiempirijske** metode

Nerelativistička vremenski nezavisna Šredingerova jednačina za sistem *N* elektrona i *M* jezgara

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\Delta_i - \sum_{A=1}^{M}\frac{\hbar^2}{2m_A}\Delta_A - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$+\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}$$

„Sve“ što je potrebno rešiti da bi se dobila (statička) egzaktna rešenja za bilo koji sistem ☺

Glavni zadatak kvantno-hemijskih metoda je naći aproksimativno rešenje ove jednačine!

Osnovna aproksimacija: Born-Openhajmerova (izdvajanje elektronskog hamiltonijana, separacija elektronskog od nuklearnog problema).

Aproksimativne metode rešavanja jednačine svojstvenih vrednosti Hamiltonijana

VARIJACIONE METODE

$$\hat{H}|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \qquad n = 0, 1, 2 \ldots$$

$$\varepsilon \equiv \left\langle \hat{H} \right\rangle_\psi = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0$$

Bira se ket ψ(α) koji zavisi od određenog broja parametara α. Zatim se računa srednja vrednost hamiltonijana u tom stanju kojoj se zatim određuje minimum u odnosu na dati parametar. Tako dobijena minimalna vrednost je aproksimacija za osnovno stanje.

Najčešće se koristi linearni varijacioni metod.

PERTURBACIONE METODE

- Rejli-Šredingerov metod

H(0) je dominantan član, ostalo se gleda kao perturbacija.

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} + \lambda^2 \hat{H}^{(2)} + \lambda^3 \hat{H}^{(3)} + \ldots$$

Ab initio elektronske strukturne metode

JEDNOREFERENTNE METODE

- **Hartree–Fock methods**
- Hartree–Fock (HF)
- Restricted open-shell Hartree–Fock (ROHF)
- Unrestricted Hartree–Fock (UHF)
- **Post-Hartree–Fock methods**
- Møller–Plesset perturbation theory (MP*n*)
- Configuration interaction (CI)
- Coupled cluster (CC)
- Quadratic configuration interaction (QCI)
- Quantum chemistry composite methods

VIŠEREFERENTNE METODE

- **Multi-reference methods**
- Multi-configurational self-consistent field (MCSCF including CASSCF and RASSCF)
- Multi-reference configuration interaction (MRCI)
- n-electron valence state perturbation theory (NEVPT)
- Complete active space perturbation theory (CASPT*n*)
- State universal multi-reference coupled-cluster theory (SUMR-CC)

Ab initio metode

- ***Ab initio* kvantno-hemijske metode su metode kompjutacione hemije koje se zasnivaju na kvantnoj hemiji.** Termin *ab initio* je prvi put korišćen od strane Roberta Para i saradnika:
- *Parr, Robert G. "History of Quantum Chemistry". Parr, Robert G.; Craig D. P.; Ross, I. G (1950). "Molecular Orbital Calculations of the Lower Excited Electronic Levels of Benzene, Configuration Interaction included". Journal of Chemical Physics.* ***18*** *(12): 1561–1563.*
- *Allen, L. C.; Karo, A. M. (1960). "Basis Functions for Ab Initio Calculations". Revs. Mod. Phys.* ***32*** *(2): 275–.*

- *Ab initio,* lat. 'od početka'. Termin se odnosi na izračunavanja koja se izvode direktno iz teorijskih principa *bez upotrebe eksperimentalnih podataka*. (**'iz prvih principa kvantne mehanike**')
- Aproksimacije koje se koriste su obično matematičke aproksimacije, npr. korišćenje jednostavnijeg oblika funkcije ili nalaženje približnog rešenja diferencijalne jednačine itd.

Bazni skup nije kompletan

- Radi se o **približnim** kvantno-mehaničkim izračunavanjima.
- Bazisni skup koji se obično pravi od LCAO formalizma koji se koristi za rešavanje ŠJ **nije kompletan**, i ne razapinje Hilbertov prostor
- To omogućava da se ŠJ tretira kao obična jednačina svojstvenih vrednosti elektronskog molekulskog hamiltonijana sa diskretnim skupom rešenja.

Hartri-Fokova (HF) aproksimacija

- Primarna (prva) aproksimacija je **aproksimacija centralnog polja**. To znači da se Kulonovo elektron-elektron odbijanje uzima u obzir usrednjavanjem člana odbijanja između elektrona. Dobija se usrednjen efekat odbijanja, ali ne i eksplicitna interakcija odbijanja.
- Varijacioni račun: izračunate energije su jednake ili veće od egzaktne energije.
- Višeelektronska ŠJ se razbija na mnogo jednostavnije jednoelektronske jednačine. Svaka jednoelektronska jednačina daje jednoelektronske tal.funkc. koja se naziva **ORBITALA**, i energiju koja se zove orbitalna energija. Orbitala je stanje jednog elektrona u neto polju SVIH drugih elektrona.
- Energije se izračunavaju u atomskim jedinicama, Hartree, 1 Hartree = 27,2116 eV

HF metod: atomska baza

- *Druga* aproksimacija: tal.funkcije (kao probne funkc. u varijacionom računu) se moraju opisati nekom matematičkom funkcijom (egzaktna je poznata za jednoel. sisteme, npr. atom H).
- Najčešće se koriste orbitale Gausovog tipa $\exp(-ar^2)$, GTO (*Gaussian-type orbitals*). Talasne funkcije se formiraju pomoću linearne kombinacije bazisnih funkcija. Gausovske funkcije se množe nekom ugaonom funkcijom da bi se dobile orbitale s, p, d,... simetrije. Konstantan član daje s simetriju, član x, y, z, daje p simetriju. Članovi xy, xz, yz, x^2-y^2, $4z^2$-$2x^2$-$2y^2$ daje d simetriju, itd.
- **Hartri-Fokov limit: kada je baza beskonačna**.

HF: orbitale

- Ukupna talasna funkcija sistema mora biti antisimetrična jer se radi o identičnim česticama (elektroni). Stoga se jednoelektronske talasne funkcije stavljaju u determinantu. Ako elektroni zamene mesta determinanta menja znak.
- Funkcije u determinanti obično nisu primitivne GTO – tj individualne GTO. Linearna kombinacija primitivnih funkc. na istom atomu se uzima da bi izračunavanja bila tačnija i brža (više parametara za variranje).
- Sa druge strane, za molekule je potrebno da orbitale budu simetrije koja odgovara simetriji molekula, pa se kao molekulske orbitale uzimaju orbitale dobijene linearnom kombinacijom orbitala vezanih za atome. Npr za molekul H_2O sa C_{2v} simetrijom orbitale se moraju transformisati prema ireducibilnim reprezentacijama te grupe (A_1, A_2, B_1 ili B_2). Orbitale koje koriste funkcije sa više atoma se zovu **molekulske orbitale**. Na taj način računi postaju još brži jer (grupno-teorijskim razmatranjem) mnogi integrali postaju jednaki nuli.

HF: SCF procedura

- SCF: *self-consistent-field* $x = f(x)$. Početni set orbitala se koristi da se dobije novi set orbitala sledeći matematičku proceduru $f(x)$.
- Počinje se sa probnom funkcijom, tj. pogađanjem orbitalnih koeficijenata. Ona se koristi za izračunavanje očekivane energije i novog seta orbitalnih koeficijenata (iz kojih se pravi novi Fokov operator) koji se onda koristi da se dobije nova energija i novi set orbitala, itd. Procedura se nastavlja iterativno sve dok energije i orbitalni koeficijenti ne ostanu konstantni iz jedne u drugu iteraciju. Kaže se da je račun **konvergirao**.
- Nema garancije da će račun konvergirati. U slučajevima da ne konvergira potrebna je tehnička ekspertiza da se reši problem (dobro poznavanje kriterijuma konvergencije, energije mogu oscilovati između 2 vrednosti, ili slučajne vrednosti kod npr jedinjenja sa otvorenim ljuskama prelaznih metala,...problemi sa simetrijom *symmetry breaking*, sa sistemima koji se ne mogu pisati jednom determinantom, itd)

HF: varijante

- **RHF restricted** HF metod – spareni elektroni ako molekul ima singlet spin, tada se isti orbitalni koeficijenti mogu koristiti i za α i za β elektrone.
- Nespareni elektroni 2 metode:
- **UHF unrestricted** HF matod: dva kompletno različita seta orbitala za α i za β elektrone) spareni elektroni neće imati istu prostornu raspodelu, što dovodi do greške u računu koja se zove spinska kontaminacija (ukupan spinski kvantni broj ne odgovara tačnoj vrednosti 1, 2, 3,...) – u zavisnosti od sistema koji se računa greška može biti beznačajna ili ogromna. Lako se impleentira, odvija se brzo.
- **ROHF restricted open-shell** HF: spareni elektroni dele iste prostorne orbitale, nema spinske kontaminacije. Malo se teže implementira, zahteva nešto više vremena.
- Molekuli u singletnom stanju u ravnotežnoj geometriji: RHF i UHF daju skoro isti rezultat. RHF se koristi za singlete jer je brže.
- RHF metod tera el. da budu spareni: račun neće konvergirati kada se elektroni ′rasparuju′. Npr niz RHF računa na mol. H_2 sa sve većim H-H rastojajem će pokazati da H_2 disosuje na H^+ i H^- umesto na 2 H atoma. UHF tal.fun.disosuju obično korektno.

Svojstva metoda:

- *Size-consistent* metod: energija koja se dobija iz dva fragmenta na dovoljno velikoj udaljenosti je jednaka sumi energija tih fragmenata kada se računaju odvojeno. (mogu biti približno konzistentne, dovoljno tačne jer daju male greške)
- *Size-extensive* metod: daje energiju koja je linearna funkc. broja elektrona. Važno za poredjenje sličnih sistema sa različitim brojem elektrona ili sistema različitih veličina. Metode koje nemaju ovu osobinu će dati manju korelacionu energiju za veće sisteme u proporciji sa brojem elektrona.

Korelacija

- HF ne uključuje elektronsku korelaciju (uzima usrednjeni efekat elektronskog odbijaja). Verovatnoća nalaženja elektrona na nekoj lokaciji oko nekog jezgra je određena rastojanjem od tog jezgra, ali ne i rastojanjem od drugih elektrona.
- Uključivanjem korelacije poboljšava se tačnost izračunatih energija i molekulskih geometrija.
- Za **organske molekule**, korelacija je extra korekcija za rad visoke tačnosti, ali nije neophodno nužna za dobijanje kvalitativnih rezultata. Izuzetak su jedinjenja koja pokazuju Jan-Telerovu distorziju , koja obično zahtevaju dobru korelaciju da bi dala kvalitativno korektne rezultate.
- Ekstreman slučaj su sistemi prelaznih metala, koja obično zahtevaju korelaciju da bi se dobili dobri kvalitativni rezultati.

MP*n* Moller-Plesset perturbaciona metoda

- Korelacija se može uvesti kao perturbacija
- HF je perturbacija prvog reda
- MP2, MP3, ...
- Nije neobično naći MP2 rešenje za energiju koje je ispod egzaktne ukupne energije.

CI (interakcija konfiguracija) metoda

- CI talasna funkcija je više-determinantna talasna funkcija, počinje sa HF funkcijom, i pravi se linearna kombinacija determinanti koje se dobijaju ekscitacijom elektrona iz okupiranih u virtuelne orbitale HF rešenja.
- Klasifikuju se prema broju ekscitacija za pravljenje determinanti: ako se samo 1 el ekscituje CIS (singles), ako se dva - CISD (single-and-double exc.), CISDT,...
- Ako se uzmu sve moguće ekscitacije metoda se zove FCI (full CI). FCI koji koristi beskonačan bazis daje **EGZAKTNO kvantno-mehaničko rešenje!** Veoma retko se radi zbog veoma zahtevnih kompjuterskih resursa.
- CIS daje aproksimaciju ekscitovanih stanja, nemenjajući energiju osnovnog stanja, CISD daje popravku i za osnovno stanje,...
- CI rezultati mogu da variraju od softvera do softvera za molekule sa nesparenim elektronima. Neki prigrami koriste UHF referentnu funkciju (Gaussian), neki koriste ROHF referentu funkciju (MOLPRO ili MOLCAS). U limitu FCI, naravno, nema razlike.

MCSCF (*Multi configurational self-consistent field*)

- MCSCF metode koriste takođe linearnu kombinaciju različitih determinanti. Međutim, ovde se i orbitale unutar determinanti optimizuju.
- U poređenju sa CI računima, daju veću korelacionu energiju sa manje konfiguracija.
- **CASSCF** (Complete active space SCF): prave se determinante tako što se koriste sve moguće kombinacije popunjenosti odredjenog broja elektrona u svim izabranim molekulskim orbitalima, tj u celom aktivnom prostoru.
- Važno je koristiti MCSCF ako HF tal.fun. loše kvalitativno opisuje sistem. To se može proceniti analizirajući težinski faktor HF referentne determinante u CI računu. Ako je manji od 0,9, tada HF daje loš opis sistema.
- Međutim, ove metode zahtevaju više znanja od strane korisnika, jer korisnik mora sam odabrati aktivni prostor, tj koje konfiguracije treba uzeti u razmatranje kada se prethodno izvedu HF računi i pažljivo razmotre dobijene okupirane i virtuelne orbitale. Rezultati mogu biti sasvim loši ako se ne uzme dobar aktivni prostor molekulskih rbitala ili da račun uopšte ne konvergira.

MRCI (*Multi reference CI*)

- Pravi se CI talasna funkcija tako što se ne počinje sa HF determinantom, već sa MCSCF talasnom funkcijom. Ta početna funkcija se zove referentno stanje.
- Ima mnogo više determinanti nego kod običnog CI računa.
- Veoma ’skupi’ računi.

CC (Coupled Cluster)

- CC izračunavanja su slična CI računima u tome što je talasna funkcija linearna kombinacija mnogo determinanti. Međutim, način biranja determinanti je mnogo kompleksniji.
- Postoje različiti redovi CC ekspanzije: CCSD, CCSDT,... Metod CCSD(T) je metod u kojem se trostruke ekscitacije uključuju perturbativno. CCSD je varijacioni metod.
- Prednost je što je *size-extensive* metod, oni su i tačniji od ekvivalentnih CI računa.
- Kada se sve moguće konfiguracije uključe, **full CC račun je ekvivalentan full CI računu! (FCI)**
- Postoje i kombinacije CI i CC algoritma kao što je QCI metod – *quadratic* CI, one su često pogodne u org.hemiji jer su brže a da ju slične rezultate kao odgovarajući CC metod. Dakle, QCISD je aproksimacija CCSD računa.

Coupled-cluster teorija 2

- Dakle, radi se o naročito uspešnom pristupu elektronskoj strukturnoj teoriji, i najefikasnijoj strategiji za tačno izračunavanje elektronskih energija i talasnih funkcija, često u kombinaciji sa perturbacionom teorijom.
- Da bi se u opis uključila osobina *size-extensivity*, talasna funkcija se piše u obliku:

$$|CC\rangle = \left[\prod_{AI}(1+t_I^A\hat{\tau}_I^A)\right]\left[\prod_{A>B,I>J}(1+t_{IJ}^{AB}\hat{\tau}_{IJ}^{AB})\right]\cdots|HF\rangle = \left[\prod_{\mu}(1+t_\mu\hat{\tau}_\mu)\right]|HF\rangle$$

I i *J* su spin-orbitale dva elektrona pre interakcije (elektronske korelacije); kao rezultat trenutne interakcije između dva elektrona, njihovo kretanje se poremeti i elektroni se ekscituju u drugi set spin orbitala *A* i *B*, prethodno nezauzetih. Svakom ekscitacionom procesu pridružujemo *amplitudu* .

Ovu formulu prikazujem samo radi pregleda, nemoguće ju je razumeti bez preciznih definicaja veličina u njoj (ovde je skraćen opis koristeći se metodama druge kvantizacije, tj operatorima podizanja i spuštanja).

Operatore i stanja pravimo od seta elementarnih operatora kreacije i anihilacije.

- Rezime: neermitski klaster operator T sadrži sve jednostruke, dvostuke itd ekscitacije.

$$|CC\rangle = \exp(\hat{T})|HF\rangle \qquad \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \ldots = \sum_{\mu} t_\mu \hat{\tau}_\mu$$

Prirodne orbitale i očekivane vrednosti operatora

- Cilj nije samo dobiti energije, već i odrediti druge osobine sistema.
- Za višedeterminantne metode (MCSCF, CI, CC, MRCI), to se najefikasnije postiže upotrebom prirodnih orbitala. Prirodne orbitale su svojstvene funkcije matrice gustine prvog reda.
- Kada se one nađu, informacije sadržane u talasnoj funkciji se kompresuju iz višedeterminantne funkcije do skupa orbitala i okupacionih brojeva. Occ no. su brojevi elektrona u svakoj prirodnoj orbitali. To je realan broj između 0 i 2.
- Osobine sistema se izračunavaju nalazeći očekivane vrednosti određenih operatora.

Kvantne Monte Karlo metode (QMC)

- Metod koji izbegava HF greške
- Više tipova: varijacione, difuzione, i *Greens-function* MC računi. One rade sa **eksplicitno korelisanim talasnim funkcijama** (one uključuju članove elektronskog odbijanja).
- U varijacionim računima se koriste determinntne za α i β elektrone i člana koji uračunava elektronsku korelaciju. Nove funkcije se stalno predlažu...
- Difuzione i MC metode sa Grinovim funkcijama koriste numeričke talasne funkcije. Vodi se računa da tal.fun. Imaju odgovarajuće osobine (antisimetriju,...)
- Integrali po talasnim funkcijama se računaju numerički koristeći Monte Karlo integracionu shemu.
- Oni mogu biti izuzetno vremenski dugi, ali su oni verovatno najtačnije poznate metode. Ako se budu ubrzale, moguće da će postati veoma raširene primene u budućnosti.
- Napomenimo i da se u poslednje vreme razvijaju metode kvantne molekulske dinamike (QMD). Postoje QM/MM metode koje kombinuju tačnost QM i brzinu MM metoda. Molekulski se simuliraju procesi u proteinima i većim organskim molekulima

(Nobelova nagrada za hemiju, 2013)

Ab initio metode - zaključci

- Daju veoma dobre kvalitativne rezultate i veoma tačne kvantitativne rezultate za **manje molekule**.
- Relativna tačnost rezultata:

HF<<MP2<CISD=MP4=CCSD<CCSD(T)<CCSDT<FCI

- Konvergencija rezultata nije monotona: često manja izračunavanja daju veoma tačan rezultat.
- 4 izvora greške: Born-Openhajmerova aproksimacija, korišćenje nekompletne baze, nekompletna korelacija i zanemarivanje nerelativističkih efekata.
- One su previše skupe! Često zahtevaju veliku količinu CPU vremena, memorije i prostora na disku.

Semiempirijske metode

- One se zasnivaju na istoj generalnoj strukturi kao HF računi u tome što imaju Hamiltonijan i talasne funkcije. Unutar odredjene metode, neke vrtse informacija se aproksimiraju ili skroz izostavljaju.
- Obično, *core* elektroni se ne uključuju u izračunavanja i koriste se mali bazni skupovi. Neki od dvoelektronskih integrala se zanemaruju. Umesto zanemarenih delova stavljaju se **parametri** koji se fituju prema eksperimentalnim rezultatima ili koristeći *ab initio* proračune.
- Primeri: Huckel, PPP, CNDO, MINDO, MNDO, INDO, ZINDO, AMI, PM3,...
- Prednost: One su mnogo **brže** od ab initio izračunavanja.
- Mane: rezultati mogu sadržati geške i manje osobina se može pouzdano pedvideti. *Ako je molekul koji se računa sličan molekulima iz baze podataka kojima se parametrizovao metod, onda rezultati mogu biti veoma dobri. I obrnuto* – ako se molekuli razlikuju mogu se dobiti pogrešna rešenja.
- Mogu biti veoma uspešne u opisu **organske hemije**, gde ima samo nekoliko elemenata koji se često nalaze u jedinjenjima i molekuli su srednje veličine.
- Neke semiempirijske metode su osmišljene da daju dobre rezultate i u neorganskoj hemiji.

DFT *Density Functional Theory* 1

- Veoma popularna poslednjih godina usled toga što je kompjuterski brža od ostalih metoda slične tačnosti.
- **Energija molekula se može odrediti iz elektronske gustine, a ne iz talasne funkcije.**
- Metod je slične strukture kao HF metod. Elektonska gustina se izražava kao linearna kombinacija baznih funkcija koje su slične HF orbitalama. Zatim se formira determinanta od tih funkcija (elektronska gustina mora poticati od antisim.tal.fun.).
- Te orbitale, Kohn-Sham (KS) orbitale, opisuju ponašanje elektrona u molekulu kao i druge obitale, međutim različite su prirode od HF orbitala.
- *Funkcional gustine se zatim koristi da bi se dobila energija* za elektronsku gustinu. Funkcional je funkcija funkcije, u ovom slučaju elektronske gustine.
- (napomena: slobodno je što se mene tiče mozete zvati samo *funkcijom* gustine, tj energija je funkcija elektronske gustine, a ona je funkcija KS orbitala...)
- **Egzaktan funkcional gustine nije poznat.** Prema tome, postoji čitav niz različitih funkcionala koji imaju neke prednosti kao i nedostatke. Neki funkcionali su izvedeni iz fundamentalne kvantne mehanike a neki parametrizovanjem funkcija da bi se dobio rezultat koji reprodukuje eksperimentalni. **Stoga postoje u suštini *ab initio* i semiempirijske verzije DFTa.**

DFT 2

- Prednosti: Elektronska gustina je trodimenziona funkcija, pa su integrali za kulonovo odbijanje jednostavniji.
- Neki tipovi funkcionala uključuju npr. elektronsku izmenu, ali ne i korelaciju. Mnogo kompleksniji funkcionali koriste i elektronsku gustinu i njene gradijente. Postoje i hibridne metode koje kombinuju funkcionale iz drugih metoda, kao i iz HF izračunavanja, obično integrale izmene.
- Generalno, *gradient-corrected* ili hibridni daju najtačnije rezultate.
- Oni takodje koriste **bazni set**, ali je sad pitanje da li se mogu koristiti HF-optimizovani bazni skupovi ili samo DFT-optimizovani. Najčešće se za izačunavanja koriste i jedni i drugi.
- **Budući da DFT izračunavanja koriste numeričku integraciju**, izačunavanja koja koriste GTO nisu ništa brža od onih koja koriste **druge vrste baznih setova!** STO bazni skupovi ili numerički bazni skupovi (*cubic spline basis sets*) mogu biti i tačniji.
- Tačnost rezultata zavisi od izbora baznog skupa i funkcionala gustine. Kreiranje novih funkcionala je veoma aktivno polje istraživanja.
- B3LYP hibridni funkcional se najšire koristi.
- U poslednje vreme se mogu računati i ekscitovana elektronska stanja, primene DFTa su sve veće za veće sisteme.