

# Metode i metodologija u računarskoj hemiji

**Teorijska hemija:** grana hemije koja razvija *teorijska objašnjenja moderne hemije*: koncept hemijske veze, hemijske reakcije, površi potencijalne energije, molekulske orbitale, interakcije orbitala, itd.

**Računarska hemija:** grana hemije koja koristi *kompjuterske simulacije* za pomoć u rešavanju problema hemije. Koristi metode teorijske hemije inkorporisane u dovoljno efikasne kompjuterske programe koji računaju strukturu i osobine *molekula, grupa molekula i čvrstih tela*.

**Napomena:** Računarska hemija koristi metode koje su više ili manje precizne, tako da vrednosti koje se dobijaju nisu egzaktne, već se mogu prikazati sa greškom. Ali predviđaju “stvarnu hemiju”.

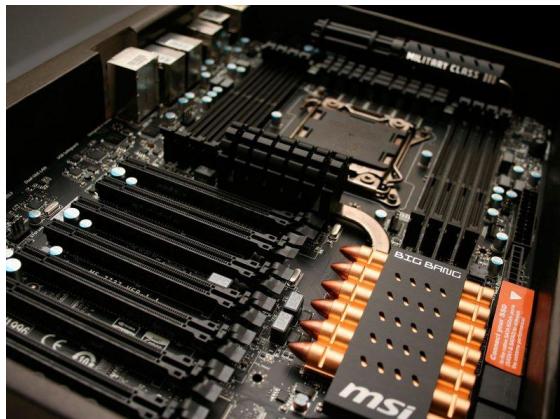
# Teorijski i kompjutacioni hemičari

- ▶ U teorijskoj hemiji hemičari, fizičari i matematičari razvijaju teorijske modele koristeći se formulama, kao i algoritme i kompjuterske programe.
- ▶ Sve je više matematičara i programera koji se angažuju u laboratorijama računarske hemije.
- ▶ Kompjutacioni hemičari mogu primenjivati postojeće programe i metodologije na specifične probleme u hemiji.
- ▶ Potrebno je iskustvo, znanje, pristup što boljim kompjuterskim sistemima i odgovarajući metodološki pristup.
- ▶ Metodologija: Odabratи optimalne metode (ili metod), izvesti račune na pravilan način, poređiti rezultate više metoda, pravilno interpretirati, iskazati rezultat sa nesigurnošću.

# Teorijska hemija



# Računarska hemija



Kompromis između tačnosti i računarskog vremena

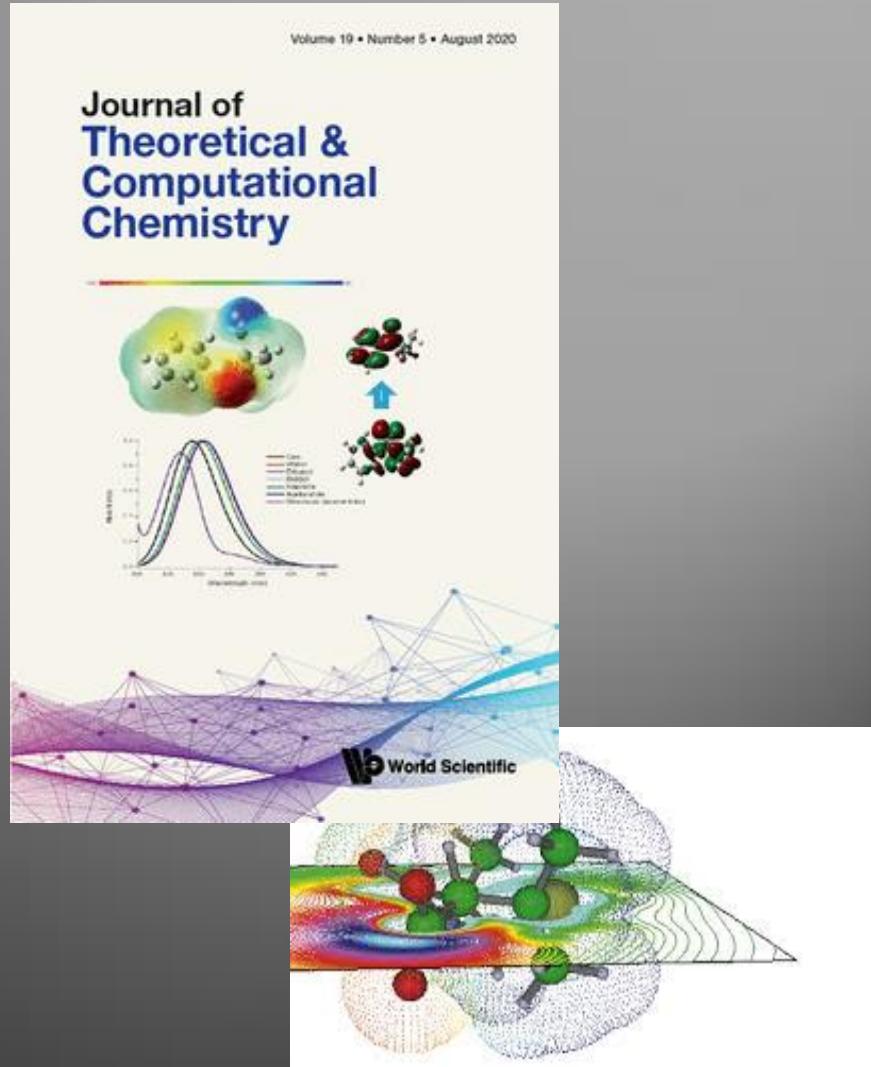
(kompjutersko vreme, memorija, prostor na disku uvećavaju se sa porastom veličine razmatranog sistema i sa poboljšanjem tačnosti metode).

# Odnos prema eksperimentu

- ▶ Možemo postaviti pitanje da li se simulacije koriste da objasne eksperimentalno dostupne podatke ili šire?
- ▶ Računarskom hemijom možemo predvideti strukturu i procese za sisteme koji **nikada do sada nisu bili eksperimentalno razmatrani**.
- ▶ Predviđaju se veličine koje se **ne mogu meriti** (primer: kratko živeći intermedijeri).
- ▶ Koriste se za **dizajn** novih lekova i materijala.
- ▶ Služe za **interpretaciju** ishoda eksperimenata.
- ▶ Izvode se neke **zakonitosti koje postoji u podacima** (npr. određivanje ključnih faktora koji doprinose reaktivnosti niza povezanih molekula)
- ▶ Najbolje je ukoliko postoje i teorijske i eksperimentalne vrednosti (jedni druge **dopunjuju**).
- ▶ Ne može se a priori dati prednost eksperimentalnim vrednostima (zbog postojanja grešaka).
- ▶ Rezultati se iskazuju sa nesigurnošću (**uncertainty**).

# Šta se sve može predvideti?

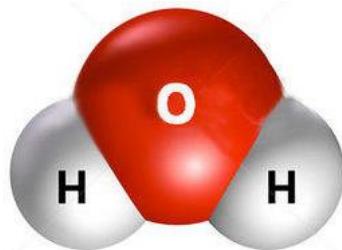
- ▶ Struktura molekula (u osnovnom i pobuđenim elektronskim stanjima, u prelaznim stanjima)
- ▶ Apsolutne i relativne energije
- ▶ Elektronski spektri
- ▶ Raspodela elektronske gustine
- ▶ Elektrostatički potencijal
- ▶ Dipolni momenti i momenti višeg reda
- ▶ Vibracione frekvencije (vibracioni spektri)
- ▶ Rotacione frekvencije (rotacioni spektri)
- ▶ Razne vreste sprezanja ugaonih momenata (spin-rotaciono, spin-orbitno,...)
- ▶ NMR hemijski pomeraji
- ▶ Reaktivnost
- ▶ Konstante brzina reakcija
- ▶ Energija aktivacije
- ▶ Mehanizmi reakcija
- ▶ Energija reakcije ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ), entropija
- ▶ Energija ionizacije, afinitet prema elektronu,...



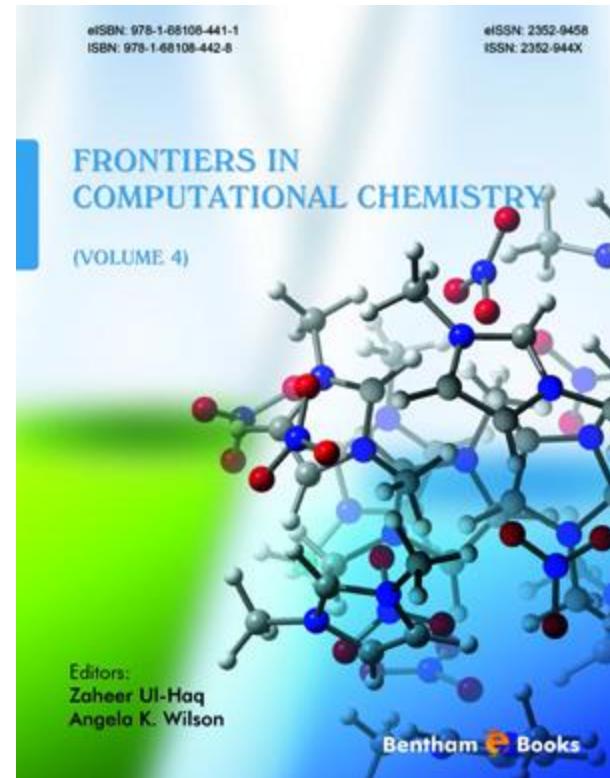
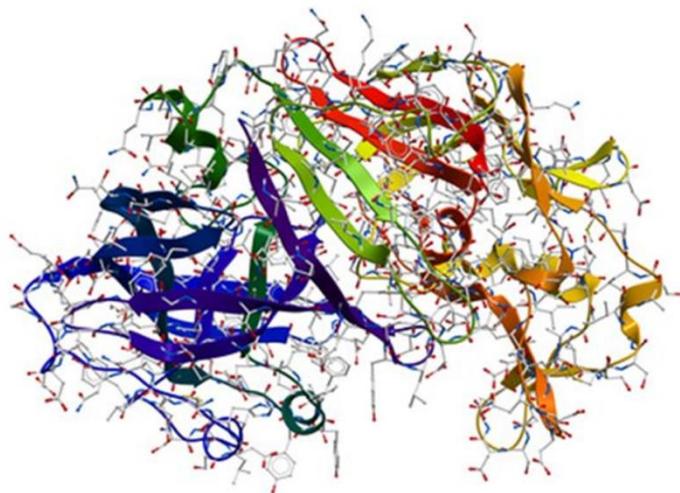
# Istorija – pregled

- ▶ Prva izračunavanja Heitler London 1927
- ▶ Pauling, Wilson 1935 *Introduction to Quantum Mechanics – with Applications to Chemistry*
- ▶ Eyring, Walter and Kimball's 1944 *Quantum Chemistry*
- ▶ Heitler's 1945 *Elementary Wave Mechanics – with Applications to Quantum Chemistry*
- ▶ Coulson's 1952 textbook *Valence*
- ▶ Kohn Nobelova nagrada (za razvoj DFT) 1998
- ▶ Pople Nobelova nagrada (za razvoj kompjutacionih metoda kvantne hemije) iste 1998 godine.
- ▶ 2013 Nobelova nagrada iz oblasti računarske hemije.
- ▶ 1951 rad u *Reviews of Modern Physics* od Clemens C. J. Roothaan 1951, baziran na "LCAO MO" pristupu (Linear Combination of Atomic Orbitals Molecular Orbitals)
- ▶ Prva *ab initio* izračunavanja sa Hartri–Fok metodom za dvoatomske molekule su se izvodila 1956 na MIT, koristeći Slejterove orbitale.
- ▶ Razvoj računara pratio je i razvoj metoda za izračunavanja.
- ▶ *The Journal of Computational Chemistry* prvi put objavljen 1980.
- ▶ Snaga današnjih kompjutera omogućava hemičarima da 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 unapređuju.

# Koji sistemi se mogu analizirati?



Atomi  
Molekuli  
Grupe molekula  
Čvrsto stanje  
Nanočestice  
Proteini, ...



# Podela metoda

- ▶ Postoji više načina na koje se metode mogu klasifikovati.
- ▶ Metode zasnovane na klasičnoj i metode zasnovane na kvantnoj mehanici.
- ▶ Podela na metode koje koriste statičke i dinamičke simulacije.
- ▶ Relativističke i nerelativističke.
- ▶ Podela na metode koje koriste empirijske podatke do onih koji se izvode samo iz opštih principa kvantne mehanike.
- ▶ Koje su zasnovane na opisu preko talasnih funkcija ili one koje se izvode na drugi način.
- ▶ Metode koje za bazu koriste atomski centrirane funkcije ili ravne talase.
- ▶ ...
- ▶ Metode idu u opsegu od veome približnih do veoma preciznih. Poslednje su obično za manje sisteme.

# Metode

- ▶ *Ab initio* metode
- ▶ DFT (Metod funkcionala gustine)
- ▶ Semi-empirijske metode
- ▶ Molekulska mehanika
- ▶ Molekulska dinamika
- ▶ Kvantna mehanika/molekulska mehanika
- ▶ Hemijska dinamika
- ▶ Metode za čvrsto stanje
- ▶ Hemiinformatika (topologija, teorija grafova)
- ▶ Monte-Karlo metode
- ▶ Metode koje koriste veštačku inteligenciju (ML)
- ▶ ...

# *Ab initio* metode

- ▶ Sasvim su bazirane na kvantnoj mehanici i osnovnim fizičkim konstantama.
  - ▶ *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')
  - ▶ 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–*
  - ▶ Ove metode konvergiraju ka egzaktnom rešenju Šredingerove jednačine. Kako se broj aproksimacija smanjuje minimizira se ukupna greška.
  - ▶ Rešavanje vremenski nezavisne i vremenski zavisne Šredingerove jednačine.
  - ▶ Relativističke korekcije.
  - ▶ Rešavanje Dirakove jednačine.
- 
- ▶ Aproksimacije se odnose na
  - ▶ 1. fundamentalne aproksimacije početnih jednačina, npr Born-Openhajmerova.
  - ▶ 2. pojednostavljene oblike jednačina da bi se lakše kompjutaciono rešavale (matematička pojednostavljenja).

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

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

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \Delta_A - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \\ &\quad + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}\end{aligned}$$

„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

Ne poznajemo egzaktna rešenja:

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

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

Bira se ket  $\psi(\alpha)$  koji zavisi od određenog broja parametara  $\alpha$ . 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 linearne varijacioni metod.

## Perturbacione metode

- ▶ Rejli–Šredingerov metod
- ▶ Ukoliko postoji dominantan član

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

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

## Varijacione metode

# *Ab initio* elektronske strukturne metode

(originalni nazivi na engl.)

- ▶ Hartree-Fock metode:
  - ▶ Hartree-Fock (HF)
  - ▶ Restricted open-shell Hartree-Fock (ROHF)
  - ▶ Unrestricted Hartree-Fock (UHF)
- ▶ Post-Hartree-Fock metode:
  - ▶ Møller-Plesset perturbation theory ( $MPn$ )
  - ▶ Configuration interaction (CI)
  - ▶ Coupled cluster (CC)
  - ▶ Quadratic configuration interaction (QCI)
  - ▶ Quantum chemistry composite 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 $n$ )
- ▶ Multi-reference coupled-cluster theory (MRCC)

Jednoreferentne metode

Višereferentne metode

## SR – single reference (jedno-referentne metode)

HF – Hartree-Fock

MPn – Møller-Plesset perturbation theory  
(perturbaciona teorija Molera i Pleseta)

CI – configuration interaction  
(interakcija konfiguracija)

FCI – full configuration interaction  
(kompletna interakcija konfiguracija)

CC – coupled cluster  
(spregnuti klasteri)

## MR – multi reference (više-referentne metode)

MRCI – multi-reference configuration interaction  
(multi-referentna interakcija konfiguracija)

MRCC - multi-reference coupled cluster

# Hartri–Fokova (HF) aproksimacija

- ▶ Primarna (prva) aproksimacija je da se Kulonovo elektron-elektron odbijanje (dinamička korelacija) 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.
- ▶ **Probna funkcija:** Slejterova determinanta.
- ▶ Višeelektronska ŠJ se razbija na mnogo jednostavnije **jednoelektronske jednačine**. Svaka jednoelektronska jednačina daje jednoelektronske talasne funkcije koje se nazivaju **ORBITALE**, 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

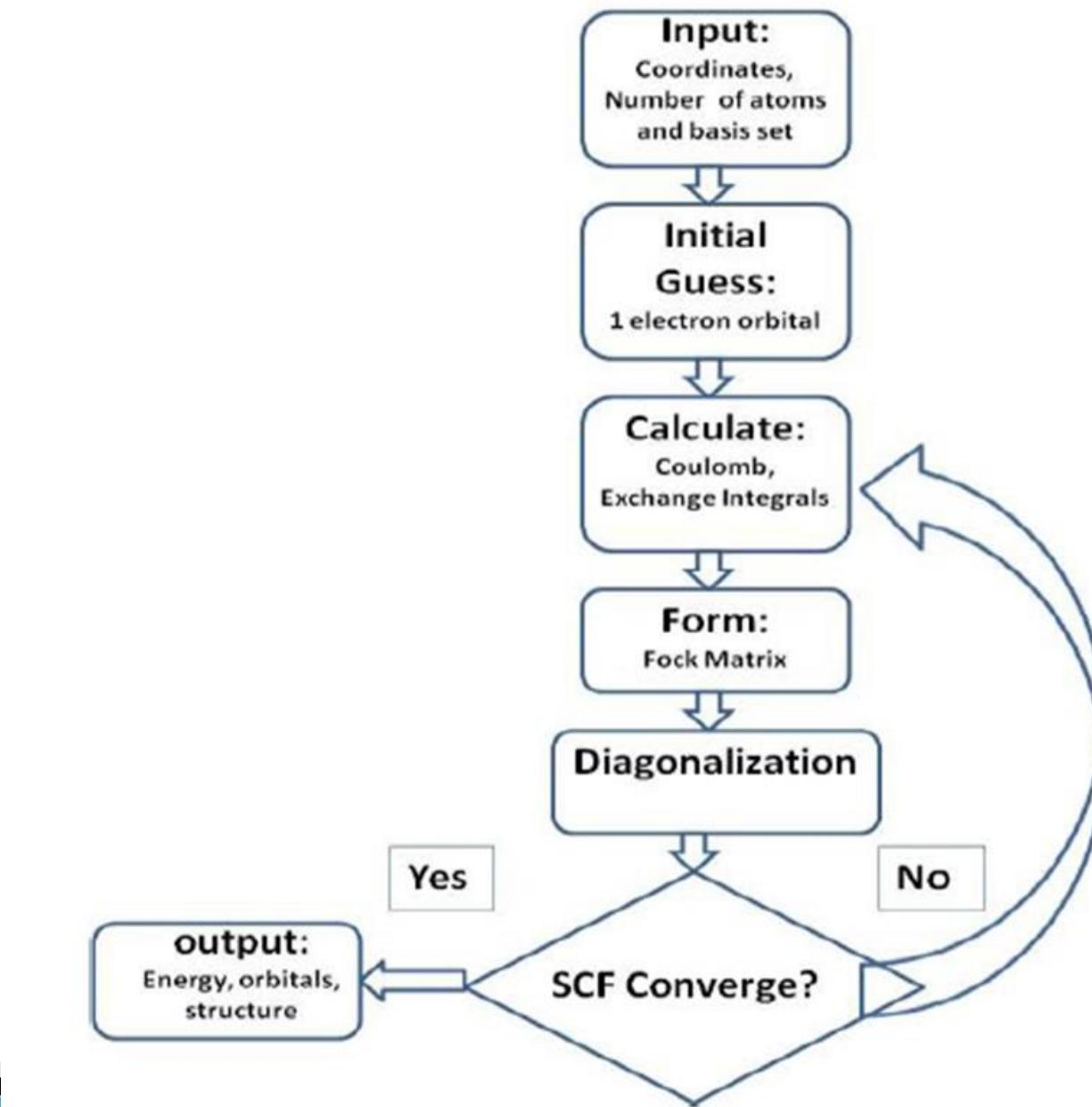
- ▶ Druga aproksimacija: molekulske orbitale su linearne kombinacije nekompletnog skupa atomskih orbitala – samo određeni broj i vrsta orbitala se uzimaju u obzir. tzv. **bazisni set** (skup).
- ▶ Najčešće se koriste orbitale Gausovog tipa  $\exp(-ar^2)$ , GTO (*Gaussian-type orbitals*). Talasne funkcije 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 stavlju u determinantu. Ako elektroni zamene mesta determinanta menja znak.
- ▶ Funkcije u determinanti obično nisu primitivne GTO – tj individualne GTO. Linearna kombinacija primitivnih funkcija 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  $\text{H}_2\text{O}$  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. Slejterovom determinantom sastavljenom od molekulskih orbitala sa proizvoljnim koeficijentima razvoja po bazisu. Ona se koristi za izračunavanje očekivane energije i novog skupa orbitalnih koeficijenata. Na osnovu dobijenih (boljih) molekulskih orbitala se konstruišu novi operatori za dobijanje nove srednje energije i novog poboljšanog seta 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 ljkuskama prelaznih metala,...problemi sa simetrijom *symmetry breaking*, sa sistemima koji se ne mogu pisati jednom determinantom, itd)



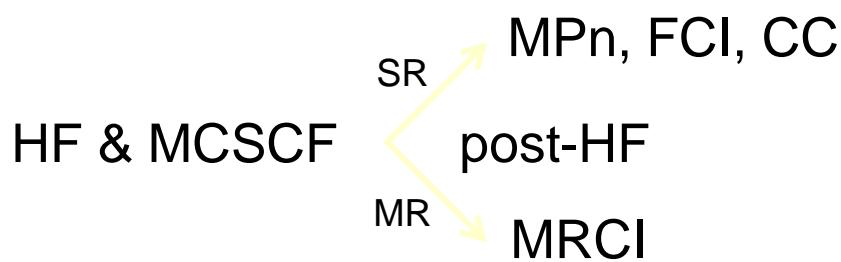
# HF: varijante

- ▶ **RHF restricted HF** metod – spareni elektroni ako molekul ima singlet spin, tada se isti orbitalni koeficijenti mogu koristiti i za  $\alpha$  i za  $\beta$  elektrone.
- ▶ Nespareni elektroni 2 metode:
- ▶ **UHF unrestricted HF** metod: dva kompletno različita seta orbitala za  $\alpha$  i za  $\beta$  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 implementira, 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 elektrone 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.

# Elektronska 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.

# Metode zasnovane na talasnoj funkciji



Energija korelaciјe:

$$E_{cor} = E_0 - E_{HF}$$

$E_{cor}$  – energija korelaciјe

$E_0$  – egzaktna vrednost energije

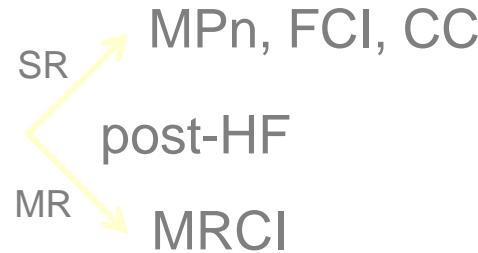
$E_{HF}$  – HF limit

Poboljšanje:

➤ post-HF metode

Metode zasnovane  
na talasnoj funkciji

HF & MCSCF



## MPn Moller–Plesset perturbaciona metoda:

$H_0$  – neperturbovani hamiltonijan

$V$  – perturbacija

$\lambda$  – parametar

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$$

$$\psi_{el} = \psi_0 + \lambda \psi_1 + \lambda^2 \psi_2 + \dots$$

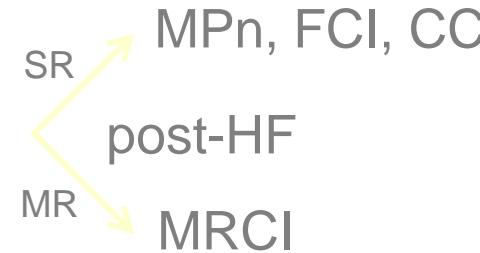
$$E_{el} = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots$$

$\psi_0$  i  $E_0$  su HF talasna funkcija i energija.

MPn metoda: prekid razvoja kod člana  $\lambda^n$ .

# Metode zasnovane na talasnoj funkciji

HF & MCSCF



## Metoda interakcije konfiguracija

$$\psi_{CI} = \psi_0 + \sum_i^{\text{pop}} \sum_a^{\text{virt}} c_i^a \psi_i^a + \sum_{ij}^{\text{pop}} \sum_{ab}^{\text{virt}} c_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} + \dots$$

$\psi_0$  – HF talasna funkcija.

CIS – jednostrukе ekscitacije

CID – dvostrukе ekscitacije

CISD – jednostrukе i dvostrukе ekscitacije

CISDT – jednostrukе, dvostrukе i trostrukе ekscitacije

FCI – full CI, sve moguće konfiguracije su uzete u obzir

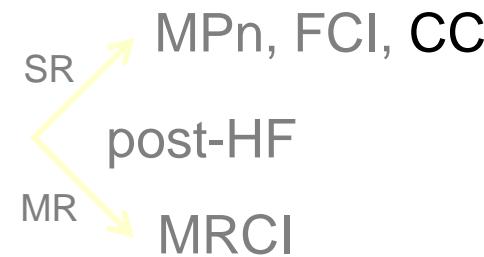
# CI (metoda interakcije konfiguracija)

- ▶ 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 eksperimentovanih 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 programi koriste UHF referentnu funkciju (Gaussian), neki koriste ROHF referentnu funkciju (MOLPRO ili MOLCAS). U limitu FCI, naravno, nema razlike.

Metode zasnovane  
na talasnoj funkciji

HF & MCSCF

Metoda spregnutih klastera – CC



$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots$$

$$|\psi\rangle = e^{\hat{T}} |\psi_0\rangle$$

$\psi_0$  – HF talasna funkcija

$T_i$  – operatori koji uključuju / ekscitacija

CCSD – jednostrukе i dvostrukе ekscitacije

CCSD(T) – jednostrukе i dvostrukе ekscitacije, kao i perturbaciono  
uvedene trostrukе ekscitacije (zlatni standard)

CCSDTQ – jednostrukе, dvostrukе, trostrukе i četvorostruke ekscitacije

# CC (Metoda spregnutih klastera)

- ▶ 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 trostrukе eksitacije 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

(dodatak)

- ▶ 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:

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

/ i / 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 definicija 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 jednostrukе, dvostuke itd ekscitacije.

$$|CC\rangle = \exp(\hat{T}) |HF\rangle \quad \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots = \sum_{\mu} t_{\mu} \hat{t}_{\mu}$$

# 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 popunjenoosti određenog 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 orbitala 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.

## Važna svojstva metoda (nemaju ih sve metode) – dodatak

- ▶ *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 funkcija broja elektrona. Važno za poređenje 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.

# Prirodne orbitale i očekivane vrednosti operatora (dodatak)

- ▶ Cilj nije samo dobiti energije, već i odrediti druge osobine sistema.
- ▶ Za višedeterminantne metode (MCSCF, CI, CC, MRCl), 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.

# *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.

# Primeri računa, a da nisu 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 biljarske kugle* sa silama izmedju njih nalik *spregama*.
- ▶ MD ima široku aplikaciju u hemiji (od određivanja konfiguracije najniže energije proteina do proučavanja mehanizma hemijskih reakcija). Primenuje 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).

# Molekulska mehanika – Force fields

- ▶ Koristi **klasičnu mehaniku** (**Njutnov zakon**) da modeluje molekulske sisteme. Uzima se da je Born–Openhajmerova aproksimacija validna i potencijalna energija se računa kao funkcija nuklearnih koordinata koristeći „**force fields**“ (polje sila).
- ▶ MM je empirijska metoda za izračunavanje osobina molekulske sistema.
- ▶ Koristi se za velike biološke sisteme, npr proteine.
- ▶ Glavna primena je na području molekulske dinamike.
- ▶ Koristi se i za određivanje strukture minimizacijom ukupne energije.
- ▶ Različiti programi koriste različite skupove parametara.
- ▶ Svaki atom se simulira kao jedna čestica.
- ▶ Svakoj čestici se pridružuje radius (obično Van der Valsov), polarizabilnost i konstantno neto nanelektrisanje (izvedeno ili iz kvantno–hemijskih izračunavanja ili iz eksperimenta).
- ▶ Hemiske veze se tretiraju kao opruge sa ravnotežnim rastojanjem (izvedenim ili iz kvantno–hemijskih izračunavanja ili iz eksperimenta).
- ▶ Čestice na okupu drže harmonijske sile.
- ▶ Može se koristiti i Morzeov potencijal za opis interakcija dve čestice (tačniji opis).
- ▶ Simulira sistem u gasu ili još bolje u rastvaraču.

## Dobre strane:

Proračuni su *jeftini* i koriste se za analizu sistema koji sadrži veliki broj atoma (hiljade).

Primena: dinamika makromolekula

## Nedostaci:

Daju dobre rezultate samo za određene klase sistema (one za koje je vršena parametrizacija).

Ne mogu da opišu hemijske transformacije.

# 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  $\alpha$  i  $\beta$  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 koristeci 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)

# TEORIJA FUNKCIONALA GUSTINE

## Elektronska gustina

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \int \cdots \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

je funkcija tri prostorne koordinate  $x$ ,  $y$  i  $z$ , dok  $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  predstavlja verovatnoću pronađaska elektrona u elementu zapremine  $d\mathbf{r}$ .

funkcional: funkcija funkcije (energija sistema je funkcija elektronske gustine, koja je funkcija prostornih koordinata).

## HOENBERG – KONOVE TEOREME

1. Svojstva više-elektronskog sistema u osnovnom elektronском stanju zavise samo od elektronske gustine  $\rho(x, y, z)$ .
2. Energija sistema u osnovnom elektronском stanju se može dobiti varijacionom metodom: elektronska gustina koja minimizira ukupnu energiju sistema predstavlja egzaktnu elektronsku gustinu.

**Problem:** oblik funkcionala nije poznat!

# 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. **Elektronska 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 kulanovo 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 takođe koriste **bazni set**, ali je sad pitanje da li se mogu koristiti HF-optimizovani bazni skupovi ili samo DFT-optimizovani. Najčešće se za izračunavanja koriste i jedni i drugi.
- ▶ **Budući da DFT izračunavanja koriste numeričku integraciju**, izračunavanja 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 eksitovana elektronska stanja, primene DFT-a su sve veće za veće sisteme.

LDA – local density approximation  
(aproksimacija lokalne gustine)

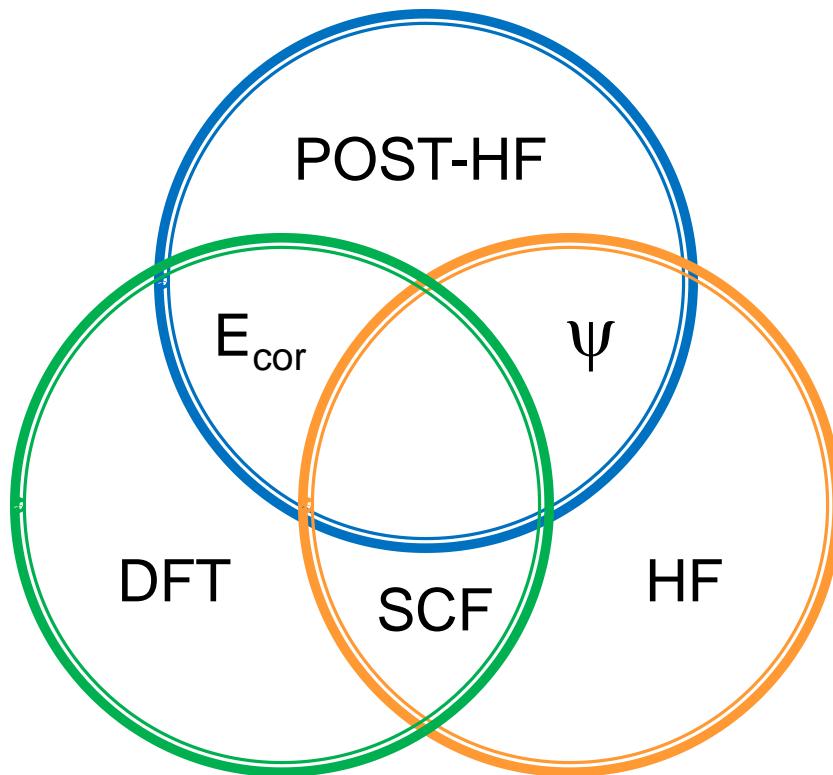
LSDA – local spin-density approximation  
(aproksimacija lokalne spinske gustine)

GGA – generalized gradient approximation  
(aproksimacija generalizovanog gradijenta)

hybrid GGA – delimično se oslanja na HF

meta GGA – elektronska gustina, gradijent elektronske  
gustine, Laplasijan elektronske gustine

# Veza različitih kvantno-hemijskih metoda



# SEMI-EMPIRIJSKE METODE

- Između kvalitativnih rezultata koje nudi molekulska mehanika i preciznih ali skupih *ab initio* metoda.
- Empirijski parametri
- Brze su, daju zadovoljavajuće rezultate kada se primenjuju za analizu sistema sličnih onima na osnovu kojih je vršena parametrizacija i mogu se koristiti za analizu veoma velikih sistema.

# Semiempirijske metode

- ▶ One se zasnivaju na istoj generalnoj strukturi kao HF računi u tome što imaju Hamiltonian 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.

“The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and a whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be solvable.”

Paul Dirac