

Konformacijska i vibracijska analiza N-supstituiranih imidazolijskih 2-aldoksima

Ilievski, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:753469>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Tomislav Ilievski

KONFORMACIJSKA I VIBRACIJSKA ANALIZA N-SUPSTITUIRANIH IMIDAZOLIJEVIH 2-ALDOKSIMA

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistra kemije

Zagreb, 2021.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc.
Tomice Hrenara i neposrednim voditeljstvom Karla Sovića, mag. chem.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom
Aktivnošću i *in silico* usmjeren dizajn malih bioaktivnih molekula (IP-2016-06-3775).

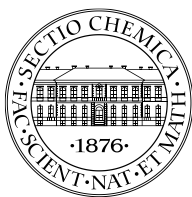
Zahvale

Zahvaljujem se mentoru, prof. dr. sc. Tomici Hrenaru, zato što me je za vrijeme studija, kroz svoja predavanja, upoznao s teorijskom kemijom i spektroskopijom te mi omogućio izradu ovog diplomskog rada. Zahvaljujem se neposrednom voditelju, Karlu Soviću, mag. chem, na pomoći pri pisanju i konceptualizaciji rada, na pomoći pri obradi podataka i za usmjeravanje prema željenom cilju. Zahvaljujem se prof. dr. sc. Ines Primožič i Zlatanu Spahiću, mag. chem. na ustupljenim kemijskim spojevima za analizu. Također se zahvaljujem prof. dr. sc. Snežani Miljanić i doc. dr. sc. Adriani Kendel za pomoć prilikom snimanja spektara. I na kraju, zahvaljujem se obitelji i prijateljima koji su mi bili podrška tijekom studija.

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Primjene aldoksima u medicini.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Konformacijska analiza.....	3
2.2. Tehnike snimanja IR i Ramanovih spektara.....	4
2.2.1. Elektromagnetsko zračenje–osnove i interakcija s molekulama.....	4
2.2.2. Oblik i širina vrpca	6
2.2.3. Dijelovi spektrometra i snimanje spektara	7
§ 3. TEORIJSKA OSNOVICA.....	10
3.1. Teorija funkcionala gustoće	10
3.1.1. Uvod u kvantu mehaniku i ab initio metode.....	10
3.1.2. Funkcije gustoće	18
3.1.3. Thomas–Fermi–Dirac model	22
3.1.4. Hohenberg–Kohn teoremi.....	23
3.1.5. Kohn–Shamov pristup	26
3.1.6. Izmjensko–korelacijski funkcionali.....	29
3.2. Vibracijska analiza	34
3.2.1. Kvantnomehanički harmonički oscilator	34
3.2.2. Vibracije poliatomnih molekula–harmonička aproksimacija	35
3.2.3. Vibracije poliatomnih molekula–anharmonička aproksimacija	39
§ 4. EKSPERIMENTALNI DIO	42
4.1. Infracrvena i Ramanova spektroskopija	42
4.2. Računalne metode.....	42
§ 5. REZULTATI I RASPRAVA	44
5.1. Konformacijska analiza.....	44
5.1.1. IB	44
5.1.2. IBM.....	46
5.2. Vibracijska analiza	48
5.2.1. IB	48
5.2.2. IBM.....	55

§ 6. ZAKLJUČAK	67
§ 7. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	68
§ 8. LITERATURNI IZVORI.....	69
§ 9. ŽIVOTOPIS	XIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

Konformacijska i vibracijska analiza *N*-supstituiranih imidazolijskih 2-aldoksima

Tomislav Ilievski

Aldoksimi su skupina organskih spojeva strukturne formule $RCH=NOH$ (oksimi aldehida) čiju primjenu nalazimo u medicini kao reaktivatore enzima acetil- i butirilkolinesteraze nakon izloženosti organofosfornim spojevima te kao potencijalne agense s antimikrobnim djelovanjem. U sklopu ovog rada istraživana su prethodno sintetizirana dva nova aldoksima, (E)-*N*-benzilimidazol-2-karbaldoxim i (E)-*N*-benzil-2-hidroksiiminometil-3-metilimidazolijski bromid, korištenjem transmisijske infracrvene spektroskopije i Ramanove spektroskopije. Za oba spoja provedena su teorijska istraživanja koja su uključivala potpunu konformacijsku analizu spojeva metodom holističkog pretraživanja na višedimenzijskoj koordinatnoj hiperrešetki te kvantno-kemijske izračune harmoničkih i anharmoničkih infracrvenih i Ramanovih spektara. Proračuni su provedeni za najzastupljenije konformere korištenjem teorije funkcionala gustoće na B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije. Na temelju tih rezultata određeni su potpuni konformacijski prostori, a usporedbom i analizom teorijskih te eksperimentalnih vibracijskih spektara asignirane su najvažnije vibracijske vrpce u vibracijskim spektrima.

(70 stranica, 16 slika, 4 tablice, 24 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Sveučilište u Zagrebu Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: DFT, IR, konformacijska analiza, Raman, vibracijska analiza

Mentor: prof. dr. sc. Tomica Hrenar

Neposredni voditelj: Karlo Sović, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Tomica Hrenar
 2. prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak
 3. prof. dr. sc. Snežana Miljanić
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Gordan Horvat

Datum diplomskog ispita: 30. rujna 2021.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

Conformational and Vibrational Analysis of *N*-substituted Imidazole 2-aldoximes

Tomislav Ilievski

Aldoximes are a group of organic compounds with structural formula $RCH=NOH$ (oximes of aldehydes) which are used in medicine as reactivators of the acetyl- and butyrylcholinesterase enzymes after exposure to organophosphorus compounds and as potential antimicrobial agents. In this thesis two previously synthesized aldoximes, (E)-*N*-benzylimidazole-2-carbaldoxime and (E)-*N*-benzyl-2-hydroxyiminomethyl-3-methylimidazolium bromide, were investigated using Infrared transmission spectroscopy and Raman spectroscopy. For both compounds a computational study involving conformational analysis using grid search method on multidimensional hyper grid and quantum-chemical calculations of anharmonic and harmonic Infrared and Raman spectra were performed. Calculations were performed for conformers with most significant content using density functional theory at the B3LYP-D3/6-311++G(d,p) level of theory. Based on these results complete conformational spaces were determined, and by comparison and analysis of theoretical and experimental vibrational spectra, most important vibrational bands in vibrational spectra were assigned.

(70 pages, 16 figures, 4 tables, 24 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, University of Zagreb Faculty of Science, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: conformational analysis, DFT, IR, Raman, vibrational analysis

Mentor: prof. dr. sc. Tomica Hrenar
Assistant mentor: Karlo Sović, mag. chem.

Reviewers:

1. prof. dr. sc. Tomica Hrenar
 2. prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak
 3. prof. dr. sc. Snežana Miljanić
- Substitute: izv. prof. dr. sc. Gordan Horvat

Date of exam: 30th September 2021.

Tomislav Ilievski

Diplomski rad

§ 1. UVOD

1.1. Primjene aldoksima u medicini

Prijenos živčanih impulsa jedna je od esencijalnih fizioloških karakteristika svih živih bića. Shodno tome esencijalna je i terminacija nekog impulsa. U živčanim sinapsama enzim acetilkolinesteraza (engl. *acetylcholinesterase*, AChE) terminira transmisiju živčanog impulsa hidrolizom neurotransmitera acetilkolina u octenu kiselinu i kolin. Istu reakciju može katalizirati i enzim butirilkolinesteraza (engl. *butyrylcholinesterase*, BChE), čija nam funkcija u tijelu nije potpuno jasna te se pretpostavlja da služi kao sigurnosna alternativa AChE i kao zaštita AChE od nekih ksenobiotika. Neadekvatna aktivnost AChE i BChE uzrokuje nakupljanje acetilkolina u sinapsama, to jest neterminirani živčani impuls, što dovodi do stalne kontrakcije mišića te naposljetku smrti organizma. Organofosforni spojevi poput pesticida (pr. diazinon, paration, malation) ili bojnih otrova (pr. sarin, VX, soman, tabun) vežu se na hidroksilnu skupinu serina u aktivnim mjestima AChE i BChE. Kovalentna veza P–O koja nastane je iznimno stabilna, takvi spojevi su ireverzibilni inhibitori navedenih enzima. Brza, dostupna i učinkovita administracija protuotrova ključna je za spašavanje života unesrećenih. Trenutačno odobrene terapije za trovanje organofosfornim spojevima su: intramaskularna injekcija piridinijevih aldoksima, antagonista receptora acetilkolina (atropin), antikonvulziva (benzodiazepin) i intravenozna injekcija pročišćene ljudske BChE.

Terapija piridinijevim aldoksimima bazira se na nukleofilnoj reaktivaciji AChE. Glavni nedostatak terapije je brza eliminacija iz organizma te nemogućnost prolaska piridinijevih aldoksima kroz krvno–moždanu barijeru. Iz tih razloga često je potrebno administrirati terapiju kako bi se održala dovoljna koncentracija aldoksima u tijelu.

Terapija ljudskom BChE bazirana je na uklanjanju organofosfornih spojeva u organizmu vezanjem tih spojeva na dodanu BChE kako bi se onemogućilo vezanje na AChE. Nedostatak tome pristupu je potreba za velikim količinama administrirane BChE. Omjer molekulskih masa BChE i organofosfornih spojeva je oko 500–600 te je jasno da je potrebna velika količina BChE za uklanjanje organofosfornih spojeva.

Imidazolijski aldoksimi nova su klasa efikasnih reaktivatora ljudske BChE i AChE. Jednostavni *N*-alkil imidazolijski aldoksimi proučavaju se kao reaktivatori BChE inhibirane organofosfornim spojevima, dok se kvarterni imidazolijski aldoksimi proučavaju kao

reaktivatori AChE inhibirane organofosfornim spojevima. Aldoksimi se vežu za atom fosfora što rezultira pucanjem veza između fosfora i serina u aktivnom mjestu enzima te se organofosforni spojevi uklanjaju u obliku aldoksim-fosfonata.^{1,2}

Bakterije otporne na lijekove ozbiljna su prijetnja javnom zdravstvu. ESKAPE (*Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa* i *Enterobacter* vrste) grupa bakterijskih patogena odgovorna je za većinu infekcija stječenih u bolnicama. Različite zdravstvene organizacije pozivaju na hitno razvijanje novih antibiotika, specijalno protiv rezistentnih gram-negativnih ESKAPE bacila. Kao potencijalni agensi s antimikrobnim djelovanjem protiv gram-negativnih rezistentnih bakterija pokazali su se *N*-alkil derivati oksima kinuklidina.³

U ovom diplomskom radu proučavana su dva aldoksima: (E)-*N*-benzilimidazol-2-karbaldoksim (**IB**) i (E)-*N*-benzil-2-hidroksiiminometil-3-metilimidazolijev bromid (**IBM-Br**). Provedena je konformacijska i vibracijska analiza spojeva, a dobiveni rezultati će poslužiti za identifikaciju spojeva te daljnja istraživanja reakcijskih mehanizama.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Konformacijska analiza

Konformacijska analiza je grana kemije s ciljem proučavanja konformacija molekula i njihovog utjecaja na svojstva molekula. Konformacije molekula definirane su kao prostorni razmještaji atoma koji mogu prelaziti jedni u druge rotacijama oko formalno jednostrukih veza. Fizikalna, kemijska i biološka svojstva molekule ovise o svim mogućim trodimenzijskim strukturama, to jest konformacijama, u kojima se molekula može naći. U srži konformacijske analize je konformacijsko pretraživanje, koje pronalazi preferirane konformacije odgovorne za svojstva molekule. Budući da se traže minimuni na plohi potencijalne energije, prilikom konformacijskog pretraživanja najčešće se provodi *single point* račun, to jest izračun energije za fiksni položaj jezgara. Metode konformacijskog pretraživanja mogu se podijeliti u sljedeće kategorije: algoritmi sustavnog pretraživanja, model izgrađujuće metode, metode nasumičnog pristupa, metode geometrije udaljenosti i opis preko simulacije molekularne dinamike.

Algoritmi sustavnog pretraživanja, kako im ime sugerira, generiraju nove konformacije za *single point* račun, mijenjajući sustavno konformaciju. Najjednostavnija takva metoda je holističko pretraživanje (engl. *grid search*). U takvom pristupu prvo se identificiraju sve rotabilne veze. Duljine i kutovi veza su fiksirani tijekom računanja te se rotabilne veze sustavno rotiraju 360° u proizvoljnim koracima. Pretraživanje je gotovo kada su generirane konformacije svih mogućih kombinacija torzijskih kuteva te izračunane njihove energije. Glavi problem holističkog pretraživanja je kombinatorna eksplozija. Broj mogućih struktura raste ekponencijalno s brojem rotabilnih veza. Broj struktura je dan izrazom:

$$\prod_{i=1}^N \frac{360}{g_i} \quad (1.1.1)$$

gdje je g_i korak pomaka torzijskog kuta i -te rotabilne veze. Na takav način generirane konformacije mogu imati steričke smetnje ili neku drugu karakteristiku zbog čega je vidljivo da nema značajno niskog minimuma (minimuma koji ima dovoljno nisku energiju da ima značajnu populaciju) u blizini početne strukture. Takve konformacije možemo odmah odbaciti kako bi smanjili prostor pretrage i samim time povećali brzinu pretrage. Pri donošenju odluka

o smanjenju prostora koji se pretražuje korisna su stabla struktura. Stabla struktura nam daju uvid koje su strukture generirane iz kojih i kojom rotacijom. Jasno je da ako neka struktura ima steričku smetnju da će sve strukture generirane iz nje (rotacijama koje ne mijenjaju tu smetnju) također imati tu smetnju i neće dati nizak minimum u blizini početne strukture te ih možemo odbaciti. Nakon pretrage konformacijskog prostora relativna populacija pojedinih konformacija može se izračunati prema Maxwell-Boltzmannovoj raspodjeli.⁴

2.2. Tehnike snimanja IR i Ramanovih spektara

2.2.1. Elektromagnetsko zračenje – osnove i interakcija s molekulama

Elektromagnetsko zračenje je val oscilacija električnog i magnetskog polja. Smjerovi oscilacija električnog odnosno magnetskog polja okomiti su jedan na drugoga i na smjer širenja vala. Elektromagnetsko zračenje u vakuumu širi se brzinom svjetlosti, dok brzina širenja kroz materiju ovisi o indeksu loma materije i manja je od brzine svjetlosti. Ako se val širi u smjeru x osi tada su jakosti polja:

$$E_y = A \sin(2\pi vt - kx) \quad (1.2.1)$$

$$H_z = A \sin(2\pi vt - kx) \quad (1.2.2)$$

gdje je A odgovarajuća amplituda. Elektromagnetsko polje je kvantizirano, sačinjeno od fotona te je samim time i elektromagnetsko zračenje kvantizirano i sačinjeno od fotona. Energija fotona ovisi o valnoj duljini zračenja:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.2.3)$$

Spektar elektromagnetskog zračenja podijeljen je uzlazno prema valnoj duljini na: gama zračenje, x-zračenje, ultraljubičato zračenje, vidljivo zračenje, infracrveno zračenje, mikrovalno zračenje i radio zračenje. Budući da su molekule izgrađene od električno nabijenih čestica, dolazi do interakcije elektromagnetskog zračenja i tih čestica, to jest molekula. Do interakcije može doći ako energija fotona zračenja odgovara razlici energija kvantnih stanja sustava. Vjerojatnost interakcije dvaju kvantnih stanja (samim time i intenzitet) dana je kvadratom modula odgovarajućeg prijelaznog dipolnog momenta. Prijelazni dipolni moment definiran kao:

$$R^{nm} = \int \psi_n^* \hat{\mu} \psi_m d\tau \quad (1.2.4)$$

tenzor je drugog reda, gdje n odnosno m označava kvantno stanje molekule, a $\hat{\mu}$ je operator električnog dipolnog momenta:

$$\hat{\mu} = \sum_i q_i r_i \quad (1.2.5)$$

Moguće interakcije zračenja i molekula su: inducirana apsorpcija, spontana emisija, inducirana emisija i raspršenje. Molekulske vibracije pobuđuju se infracrvenim zračenjem (IR aktivne vibracije) ili zračenjem jakog intenziteta koje je više energije od pojedinih vibracija (Raman aktivne vibracije). Vibriranje molekule je superpozicija vibracija normalnih modova i njihovih pobuđenja (više informacija o njima nalazi se u poglavlju o vibracijskoj analizi). Da bi neki normalni mod bio u stanju apsorbirati zračenje, razlika energija kvantnih stanja toga moda mora odgovarati energiji fotona i prilikom vibracije mora doći do promjene dipolnog momenta (IR aktivan mod), odnosno polarizabilnosti (Raman aktivan mod). Ramanova spektroskopija bazira se na raspršenju zračenja. Elektromagnetsko zračenje može se raspršiti na molekuli. Većina raspršenog zračenja odgovara Rayleighevim raspršenjem: oscilirajuće električno polje inducira oscilacije naboja u molekuli te taj oscilirajući naboj emitira zračenje u svim smjerovima. Frekvencija upadnog i raspršenog zračenja je jednaka i zračenje ne gubi energiju, to jest raspršenje je elastično. Tek mali dio zračenja prilikom raspršenja predaje energiju molekuli koja prelazi u više vibracijsko stanje. Budući da se pobuđuje vibracija molekule upadno zračenje prilikom takvog raspršenja treba biti veće energije od energije pobude vibracije. Takvo raspršenje zove se Ramanovo raspršenje i ono je neelastično zato što je dio energije predan molekuli. Intenzitet Ramanova raspršenja osam je redova veličine manji od Rayleighova raspršenja te je zbog toga potreban intenzivan izvor zračenja za Ramanovu spektroskopiju, najčešće je korišten laser.

Interakcija elektromagnetskog zračenja i molekula obično se prikazuje grafički kao ovisnost intenziteta prijelaza o valnoj duljini, frekvenciji ili valnom broju zračenja. Takav prikaz naziva se spektar. Obično se u infracrvenom području snimaju apsorpcijski spektri, ali mogu se snimati i emisijski ili transmisijski spektri. Spektar sniman s velikom razlučivosti sastoji se od niza linija, koje odgovaraju istovremenim prijelazima između vibracijskih i rotacijskih kvantnih stanja. Međutim ako razlučivost nije dovoljno velika, linije se stapaju u vrpce koje odgovaraju

prijelazima između pojedinih vibracijskih stanja, a fina struktura prijelaza pojedinih rotacijskih stanja se gubi.^{5, 6}

2.2.2. Oblik i širina vrpca

Tipična linija u spektru ima oblik lorentziana. Glavni razlozi tome su prirodno proširenje, Dopplerov efekt, tlačno proširenje, proširenje zbog zasićenja. Prema Heisenbergovom načelu neodređenosti ne može se znati istovremeno, s proizvoljnom preciznošću, vrijeme postojanja nekog stanja i energija:

$$\tau \Delta E \geq \hbar \quad (1.2.6)$$

Energija nekog stanja bila bi točno poznata samo ako bi vrijeme postojanja stanja bilo beskonačno, što nikada nije slučaj te su sve energije svih stanja raspodjeljene oko neke vrijednosti. Takva neodređenost energije prouzročava proširenje linija u spektru. Iznos proširenja ovisi o valnoj duljini na kojoj se linija nalazi:

$$\Delta \nu \geq \frac{32\pi^3 \nu^3}{4\pi\epsilon_0 3hc^3} |R^{nm}|^2 \quad (1.2.7)$$

Ako molekula putuje prema detektoru brzinom v_a te dođe do prijelaza između energijskih stanja, frekvencija prijelaza koju zabilježi detektor zbog Dopplerovog efekta je:

$$\nu_a = \nu \left(1 - \frac{v_a}{c} \right)^{1/2} \quad (1.2.8)$$

Molekule u uzorku prate Maxwell-Boltzmannovu raspodjelu brzina i može se izvesti izraz za Dopplerovo raspršenje:

$$\Delta \nu = \frac{\nu}{c} \left(\frac{2kT \ln 2}{m} \right)^{1/2} \quad (1.2.9)$$

Prilikom sudara molekula u plinskoj fazi dolazi do izmjene energije, koja uzrokuje širenje energijskih razina. Ako je τ srednje vrijeme između dva sudara i svaki sudar rezultira prijelazima između stanja, tlačno proširenje je:

$$\Delta \nu = (2\pi\tau)^{-1} \quad (1.2.10)$$

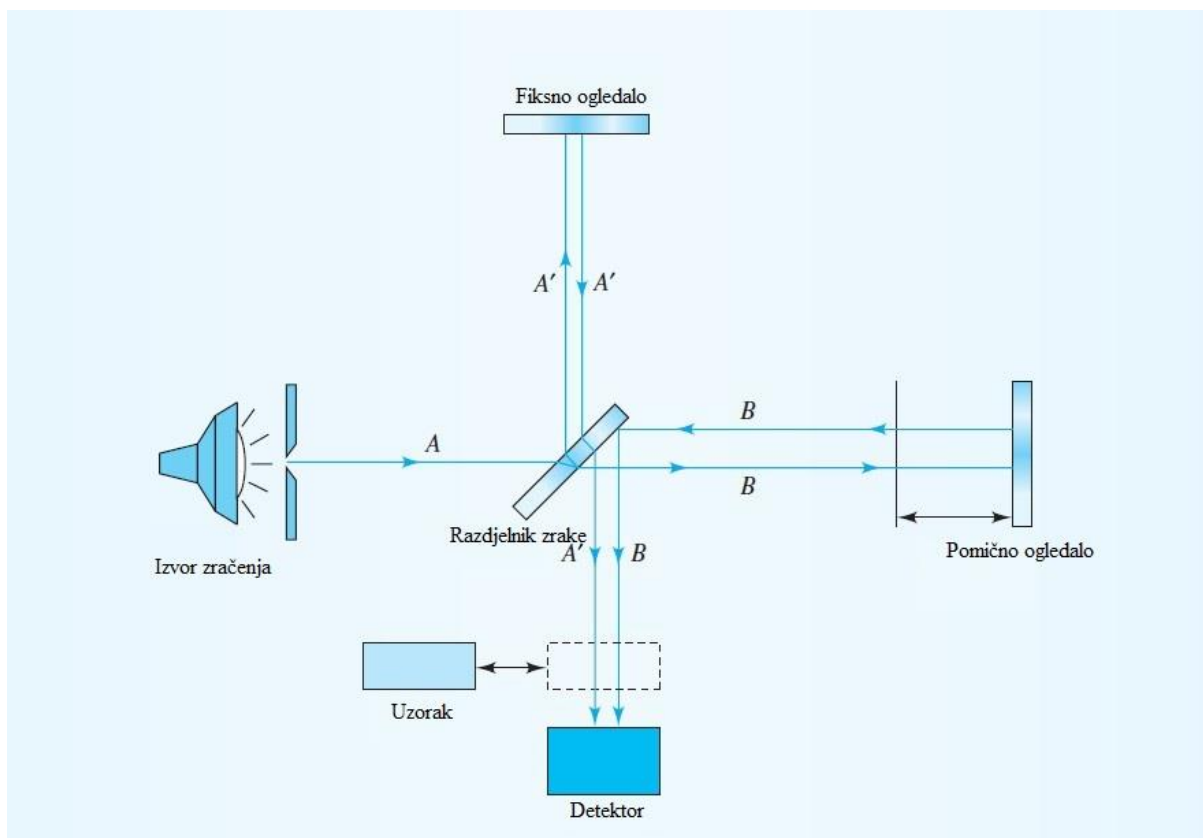
Tlačno proširenje se može ukloniti smanjivanjem tlaka. Do proširenje zbog zasićenja dolazi kada su osnovno i pobuđeno stanje bliskih energija. Prema Maxwell-Boltzmannovoj raspodjeli omjer populacija stanja je blizu jedinice te prilikom interakcije zračenja i molekula dolazi do velikog odstupanja od ravnoteže dvije populacije stanja. Molarni apsorpcijski koeficijent postaje ovisan o intenzitetu zračenja te Beer-Lambertov zakon ne vrijedi što uzrokuje smanjene intenziteta vrpce. Ovaj se efekt može pojaviti i kod intenzivnih izvora zračenja poput lasera, a umanjuje se smanjivanjem snage izvora i skraćivanjem puta zrake.^{5, 6}

2.2.3. Dijelovi spektrometra i snimanje spektara

Svaki spektrometar ima četiri glavne komponente: izvor zračenja, ćelija s uzorkom, disperzirajući element i detektor. Izvor zračenja u idealnom slučaju daje kontinuum zračenja jednakog intenziteta pri svim valnim duljinama. Najčešće korišteni izvori za infracrveno područje su inertne krutine, primjerice štapić silicijevog karbida ili Nernstov štapić, sačinjen od cirkonijevog i itrijevog oksida, ugrijane protjecanjem električne struje. Budući da je vjerojatnost Ramanova raspršenja jako mala, za Ramanovu spektroskopiju potreban je izvor zračenja velikog intenziteta poput lasera. Uzorak može biti plin, tekućina ili krutina. Ako uzorak nije čista tvar, već otopina, nije poželjno da otapalo također apsorbira zračenje. Kruti uzorci se obično melju s kalijevim bromidom te se prešaju u pastile. Stijenke ćelije uzorka moraju biti od materijala koji je proziran za valne duljine pri kojima se snima spektar, najčešće se koristi kristal natrijevog klorida. Disperzirajući elementi zračenje rastavljaju na sastavno zračenje prema valnoj duljini. Stariji uređaji obično su koristili prizme ili optičke rešetke. Oba ta elementa se baziraju na manipulaciji puta zrake. Kako su indeksi loma ovisni o valnoj duljini, prilikom manipulacije puta zrake zračenje se rastavlja na sastavne valne duljine. Optičkim elementima može se na detektor propustiti uzak raspon valnih duljina.

Većina novijih uređaja za snimanje IR spektara su Fourier transformirani-infracrveni (FT-IR) spektrometri, koji umjesto disperzirajućeg elementa imaju Michelsonov interferometar. Prednost takvih uređaja je što istovremeno mjere zračenje pri svim valnim duljinama izvora što ubrzava vrijeme provođenja eksperimenta. Također imaju visoku razlučivost, osjetljivost, preciznost i točnost. Osnovni princip rada Michelsonovog interferometra je sljedeći (Slika 1.): Upadno zračenje (A) pada na razdjelnik zrake koji je zakošen za 45° u odnosu na put zrake. Razdjelnik zatim zraku razdjeli na dvije zrake. Odbijena zraka (A'), koja je okomita na put ulazne zrake, ide prema fiksnom ogledalu te se odbija od njega, prolazi razdjelnik i ide prema detektoru. Druga zraka (B) prolazi razdjelnik i odbija se

na pomičnom ogledalu, pada na razdjelnik, te se dio te zrake preusmjeri prema detektoru. Budući da su dvije zrake koje idu prema detektoru koherentne (A' i B) dolazi do interferencije. Pomicanjem pomičnog zrcala mijenja se put zraka te različite valne duljine interferiraju konstruktivno ili destruktivno.



Slika 1. Schema Michelsonovog interferometra. Uređeno prema S. Crouch, D. West, F. Holler, D.A. Skoog.⁷

Mjerenjem inteziteta zračenja na detektoru u ovisnosti o vremenu, tijekom pomicanja zrcala dobiva se interferogram. Signal na njemu je intenzitet zračenja u vremenu, to jest spektar u vremenskoj domeni. Signal na detektoru sačinjen je od intenziteta pojedinih valnih duljina koji se mijenjaju u vremenu. Spektar se Fourierovom transformacijom zatim prebacuje u domenu valne duljine. Fourierova transformacija matematički je postupak koji iskorištava činjenicu da se svaki val može zapisati kao linearna kombinacija beskonačno mnogo sinusoida. Fourierova transformacija nam daje informaciju koje valne duljine i kojim intenzitetom doprinose signalu na detektoru, to jest spektar u domeni valne duljine. Velika uporaba FT–IR spektrometara krenula je tek nakon 1990. godine kada su dovoljno snažna računala za Fourierovu

transformaciju postala lako dostupna. Najčešće korišteni detektori u spektrometrima su radijacijski transduktori. Ti elementi pretvaraju radijacijsku snagu u električni signal koji se pojačava i procesira. Korišteni transduktori trebaju imati brz i ujednačen odziv za raspon valnih duljina korištenih u eksperimentu. Signal koji daju transduktori tih karakteristika ima minimalan šum koji linearno ovisi o radijativnoj snazi.⁷

§ 3. TEORIJSKA OSNOVICA

3.1. Teorija funkcionala gustoće

3.1.1. Uvod u kvantu mehaniku i ab initio metode

Početkom 20. stoljeća, nakon razvitka kvantne mehanike, kemičari, koji su tada novi pristup problemu gibanja elektrona primjenili za opis atoma i molekula, počeli su razvijati teorijsku kemiju. Osnovni cilj teorijske kemije je predviđanje svojstava tvari na temelju njihove strukture, odnosno na položaju i konektivnosti jezgara molekula i interakcija među molekulama od kojih su tvari sačinjene. Kako bi dobili željene informacije o sustavu potrebno je riješiti Schrödingerovu jednadžbu za promatrani sustav:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(q, t)\rangle = \hat{H} |\Psi(q, t)\rangle \quad (2.1.1)$$

Jednadžba (2.1.1) je parcijalna diferencijalna jednadžba prvog reda s obzirom na vremensku varijablu te drugog reda s obzirom na prostorne varijable te uobičajan postupak rješavanja takve jednadžbe je pretpostavka da valnu funkciju $|\Psi(q, t)\rangle$ možemo zapisati kao umnožak dviju funkcija, $|\psi(q)\rangle$, koja ovisi o prostornim koordinatama i $|\varphi(t)\rangle$ koja ovisi o vremenu. Takva pretpostavka je opravdana samo ako potencijal nije vremenski ovisan. Uvrštavanjem umnoška u (2.1.1) i pojednostavljenjem dobivamo:

$$\hat{H} |\psi(q)\rangle = E |\psi(q)\rangle \quad (2.1.2)$$

odnosno:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\varphi(t)\rangle = E |\varphi(t)\rangle \quad (2.1.3)$$

Jednadžba (2.1.2) zove se vremenski neovisna Schrödingerova jednadžba, a njezina rješenja, koja su diskretnog broja ili ih je beskonačno mnogo za neke sustave (pr. harmonički oscilator), zovu se stacionarna stanja. Očekivane vrijednosti svih mjerljivih opservabli sustava u stacionarnom stanju vremenski su neovisne. Rješenje jednadžbe (2.1.3) glasi:

$$|\varphi(t)\rangle = e^{\frac{-iE_it}{\hbar}} \quad (2.1.4)$$

gdje je E_i energija i -tog rješenja pripadajućeg stacionarnog stanja. Iako većina stvarnih problema ne odgovara stacionarnim stanjima, svako nestacionarno stanje sustava može se zapisati kao vremenska evolucija stacionarnih stanja:

$$|\Psi(q,t)\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i |\psi_i(q)\rangle e^{\frac{-iE_it}{\hbar}} \quad (2.1.5)$$

pronalaženjem odgovarajućih koeficijenata za početne uvjete.^{8,9}

Glavni problem teorijske kemije je riješiti vremenski neovisnu Schrödingerovu jednadžbu za sustav M jezgara i N elektrona:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1.6)$$

za koji je hamiltonijan određen vektorima položaja $\mathbf{R}_A$ za jezgre, odnosno $\mathbf{r}_i$ za elektrone i nabojima jezgara Z_A , to jest tipovima jezgara. Hamiltonijan zapisan u atomskim jedinicama glasi:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.1.7)$$

gdje, slijeva nadesno, članovi odgovaraju: kinetičkoj energiji elektrona, kinetičkoj energiji jezgara, potencijalnoj energiji između elektrona i jezgara, potencijalnoj energiji između elektrona te potencijalnoj energiji među jezgrama. M_A je omjer mase jezgre A i elektrona, a $\mathbf{r}_{iA}$, $\mathbf{r}_{ij}$ i $\mathbf{R}_{AB}$ vektori udaljenosti između elektrona i i jezgre A , elektrona i i j te jezgara A i B . Takav sustav sačinjen je od više tijela i nije analitički rješiv te se zbog toga koriste aproksimacije i numeričke metode rješavanja odgovarajuće Schrödingerove jednadžbe. Born–Oppenheimerova aproksimacija, koja je centralna aproksimacija teorijske kemije, dodatno pojednostavljuje izraz (2.1.7) rastavljajući gibanje elektrona od gibanja jezgara. Budući da su jezgre puno teže od elektrona, količina gibanja koju elektroni prenose jezgrama neznatno mijenjaju brzinu jezgara, te u jako dobroj aproksimaciji jezgre naspram elektrona miruju, dok se elektroni gibaju u polju fiksnih jezgara. Born–Oppenheimerova aproksimacija opravdana je za sustave koji su opisani jednom plohom potencijalne energije. Prema njoj drugi član u jednadžbi (2.1.7) može se

zanemariti, dok je posljednji član konstantan. Preostali članovi hamiltonijana, koji opisuju gibanje N elektrona u polju M točkastih naboja nazivaju se elektronski hamiltonijan:

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.1.8)$$

Rješenje Schrödingerove jednadžbe s tim hamiltonijanom:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (2.1.9)$$

je elektronska valna funkcija $\Psi_{el}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})$ koja eksplicitno ovisi o koordinatama elektrona i parametarski o položaju jezgara. Samim time i elektronska energija E_{el} ovisi o položaju jezgara. Ukupna energija za fiksne jezgre sadrži i konstantno odbijanje jezgara:

$$E_{tot,in} = E_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{\mathbf{R}_{AB}} \quad (2.1.10)$$

Budući da se elektroni gibaju puno brže od jezgara, pri razmatranju gibanja svih jezgara (molekule), u hamiltonijanu članovi koji ovise o koordinatama elektrona se zamjenjuju s očekivanom vrijednošću, što je upravo elektronska energija:

$$\begin{aligned} \left\langle -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{\mathbf{r}_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} \right\rangle &= E_{el} \\ \hat{H}_{nu} &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{el}(\{\mathbf{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{\mathbf{R}_{AB}} \\ \hat{H}_{nu} &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot,in}(\{\mathbf{R}_A\}) \end{aligned} \quad (2.1.11)$$

Ukupna “unutarnja” energija $E_{tot,in}$, djeluje kao potencijal za gibanje jezgara, te sačinjava plohu potencijalne energije po kojoj se gibaju jezgre. Rješenje nuklearne Schrödingerove jednadžbe:

$$\hat{H}_{nu} \Psi_{nu} = E_{tot,ex} \Psi_{nu} \quad (2.1.12)$$

je valna funkcija $\Psi_{nu}(\{\mathbf{R}_A\})$ i pripadajuća energija $E_{tot,ex}$ koja opisuje vibracije, rotacije i translaciju molekule te se može zapisati kao umnožak valnih funkcija za određeno gibanje, odnosno zbroj pojedinačnih energija, uz aproksimaciju neovisnosti gibanja. Budući da se gibanje elektrona i jezgre (ukupno gibanje sustava, opisano kinetičkim dijelom hamiltonijana (2.1.7)) odvojilo na dva nezavisna gibanja, ukupna valna funkcija sustava može se zapisati kao umnožak dviju nezavisnih funkcija:¹⁰

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\};\{\mathbf{R}_A\}) = \Psi_{el}(\{\mathbf{r}_i\};\{\mathbf{R}_A\})\Psi_{nu}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.1.13)$$

$$E = E_{tot,ex} + E_{tot,in} \quad (2.1.14)$$

Hamiltonijan u jednadžbi (2.1.8) ovisi samo o prostornim koordinatama elektrona, no da bi se elektron u potpunosti opisao potrebno je specificirati njegov spin. U nerelativističkoj teoriji to se postiže množenjem prostorne valne funkcije spinskim funkcijama $\alpha(\omega)$ i $\beta(\omega)$ koje ovise o nespecificiranoj spinskoj varijabli ω . Spinske funkcije su ortonormirane i tvore potpuni skup:

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \alpha \rangle &= \langle \beta | \beta \rangle = 1 \\ \langle \alpha | \beta \rangle &= \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.1.15)$$

Elektron je u potpunosti opisan s trima prostornim koordinatama i spinskom koordinatom koje se mogu sjediti u jednu koordinatu:

$$\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\} \quad (2.1.16)$$

Valna funkcija N elektrona tada je funkcija koordinate $\mathbf{x}$ za svaki elektron. Budući da su elektroni fermioni, valna funkcija više-elektronskog sustava mora biti antisimetrična s obzirom na zamjenu koordinata bilo koja dva elektrona:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.1.17)$$

Taj uvjet, koji je jedan od postulata kvantne mehanike, zadovoljava se korištenjem determinante kao valne funkcije.

Orbitala je jednočestična valna funkcija. Prostorna orbitala, $\psi_i(\mathbf{r})$, funkcija je vektora položaja $\mathbf{r}$ i opisuje prostornu raspodjelu elektrona, to jest $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ je vjerojatnost pronalaženja elektrona u elementu prostora $d\mathbf{r}$ oko $\mathbf{r}$. Prostorne molekularne orbitale su ortonormirane i tvore potpun skup:

$$\begin{aligned}\langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_j(\mathbf{r}) \rangle &= \delta_{ij} \\ f(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^{\infty} a_i \psi_i(\mathbf{r})\end{aligned}\tag{2.1.18}$$

Kombinacijom K prostornih orbitala sa spinskim funkcijama dobiva se $2K$ spin orbitala koje su međusobno ortonormirane:

$$\begin{aligned}\chi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega)\end{aligned}\tag{2.1.19}$$

Aproksimacija valne funkcije za sustav N elektrona, koja zadovoljava uvjet antisimetričnosti i Paulijev princip je normirana determinanta matrice koja po stupcima sadrži spin orbitale, a po retcima koordinate elektrona u spin orbitalama, takozvana Slaterova determinanta:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}\tag{2.1.20}$$

Zamjenom dvaju redaka, što odgovara zamjeni dviju koordinata elektrona, mjenja se predznak determinante. Kad bi dva elektrona bila u istoj spin orbitali, dva stupca determinante bi bila jednaka te bi determinanta bila nula. Uobičajno je postaviti redoslijed koordinata elektrona koji popunjavaju spin orbitalne uzlazno od 1 do N te radi skraćenog zapisa, izostaviti koordinate te pisati samo dijagonalne elemente determinante:

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N\rangle\tag{2.1.21}$$

Konstruiranjem Slaterove determinante za dva elektrona, kvadriranjem takve valne funkcije, te integracijom po ω dobije se vjerojatnost istovremenog pronalaženja jednog elektrona na položaju $\mathbf{r}_1$ i drugog elektrona na položaju $\mathbf{r}_2$. Vjerojatnost nalaženja za elektrone suprotnog spina je:

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \left[|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 \right] \quad (2.1.22)$$

odnosno za elektrone istog spina:

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \left\{ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 + \right. \\ \left. - \left[\psi_1^*(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_1) \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \psi_1(\mathbf{r}_2) + \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2^*(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \psi_1^*(\mathbf{r}_2) \right] \right\} \quad (2.1.23)$$

Vjerojatnost nalaženja dva elektrona istog spina manje je od vjerojatnosti nalaženja elektrona različitih spinova. Ako uvrstimo $\psi_1 = \psi_2$ vjerojatnost za nalaženje dva elektrona suprotnih spinova (2.1.22) na istom položaju u prostoru različita je od nule, dok je u slučaju elektrona istog spina prema (2.1.23) nula. Valna funkcija zapisana preko Slaterove determinante uključuje Fermijevu korelaciju, to jest korelaciju elektrona istog spina.¹⁰

Prema varijacijskom principu, aproksimativna funkcija koja najbolje opisuje N elektronski sustav je ona koja daje najmanji iznos energije:^{8,9}

$$E = \langle \Phi_{SD} | \hat{H} | \Phi_{SD} \rangle \quad (2.1.24)$$

gdje je $\hat{H}$ elektronski hamiltonijan. Jedina varijacijska sloboda u izrazu (2.1.24) je odabir spin orbitala koje sačinjavaju Slaterovu determinantu. Metoda koja koristi Slaterovu determinantu u varijacijskom principu zove se Hartree–Fock (HF) metoda. Takvim pristupom može se izvesti pseudo jednadžba vlastitih vrijednosti, Hartree–Fock jednadžba:

$$f(i) \chi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon \chi(\mathbf{x}_i) \quad (2.1.25)$$

gdje je $f(i)$ jednoelektronski operator, Fockov operator:

$$f(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad (2.1.26)$$

a $v^{HF}(i)$ prosječni potencijal kojega osjeća i -ti elektron zbog ostalih elektrona. Budući da prosječni potencijal kojeg osjeća i -ti elektron ovisi o spin orbitalama ostalih elektrona, Fockov operator (2.1.26) ovisi o svojim vlastitim funkcijama, te se HF jednadžba (2.1.25) rješava iterativno metodom samousklađenog polja (engl. *self consistent field*, SCF). Rješenje Hartree–Fock jednadžbe je beskonačan skup ortonormiranih spin orbitala $\{\chi_i\}$ s orbitalnim energijama $\{\epsilon_i\}$. Budući da se prilikom implementacije metode početne spin orbitale raspišu u konačnoj bazi K osnovnih prostornih funkcija $\{\varphi_\mu\}$, konačno rješenje je skup $2K$ spin orbitala. Prvih N spin orbitala najmanje energije zovu se popunjene orbitale, dok se preostale $2K-N$ orbitale zovu virtualne orbitale. Slaterova determinanta sačinjena od popunjenih orbitala najbolje je rješenje valne funkcije konstruirane od samo jedne determinante.

Energija osnovnog stanja sustava opisanog Slaterovom determinantom je:

$$E = \langle \Phi_{SD} | \hat{H} | \Phi_{SD} \rangle \quad (2.1.27)$$

gdje je $\hat{H}$ elektronski hamiltonijan (2.1.8), koji se može rastaviti na jednoelektronske operatore koji opisuju kinetičku energiju elektrona i privlačenje elektrona i jezgara i dvoelektronske operatore koji opisuju odbijanje dva elektrona:

$$\begin{aligned} \hat{h}_i &= -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ \hat{g}_{ij} &= \frac{1}{r_{ij}} \\ \hat{H} &= \sum_i^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{g}_{ij} \end{aligned} \quad (2.1.28)$$

Raspisom izraza (2.1.27) slijedi:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.1.29)$$

prvi član odgovara kinetičkoj energiji elektrona i privlačenju elektrona i jezgara:

$$h_i = \langle \chi_i | \hat{h}_i | \chi_i \rangle \quad (2.1.30)$$

drugi član odgovara energiji interakcije elektrona i i j . Sadrži dva dijela, Coulombski integral J_{ij} :

$$J_{ij} = \langle \chi_k(i) \chi(j)_l | \hat{g}_{ij} | \chi_k(i) \chi(j)_l \rangle \quad (2.1.31)$$

koji odgovara klasičnom odbijanju dviju nabijenih čestica i integral izmjene. Integral izmjene K_{ij} :

$$K_{ij} = \langle \chi_k(i) \chi(j)_l | \hat{g}_{ij} | \chi_l(i) \chi(j)_k \rangle \quad (2.1.32)$$

je kvantno mehanički fenomen, nema klasičnog analoga i direktna je posljedica uvjeta antisimetričnosti valne funkcije, to jest nemogućnosti razlikovanja elektrona.¹⁰ Valja napomenuti da prema izrazu (2.1.29) i -ti elektron sam sa sobom ostvaruje Coulombsku interakciju i interakciju izmjene što je fizički besmisleno, no prema (2.1.31) i (2.1.32) vidimo da za slučaj $i=j$ te dvije interakcije jednake i međusobno se poništavaju. Za razliku od Hartree–Fockove metode, u teoriji funkcionala gustoće se samointerakcije ne krata što uzrokuje probleme.¹¹ Hartree–Fock metoda temelji se na varijacijskom principu te shodno tome daje veću energiju od prave energije sustava unutar Born–Oppenheimerove aproksimacije. Svaki elektron promatra se u prosječnom potencijalu drugih elektrona. Elektroni su korelirani te su udaljeniji nego predviđa Hartree–Fock metoda i ukupna energija manja je od Hartree–Fockove energije. Razlika energija zove se korelacijska enegija:

$$E_C^{HF} = E_0 - E_{HF} \quad (2.1.33)$$

Postoje brojne metode, koje uključuju korelaciju elektrona, temeljene na Hartree–Fock teoriji, poput konfiguracijske interakcije, Møller–Plesset perturbacijske teorije, teorije spregnut grozdova. Svim tim metodama zajedničko je da koriste dodatne determinanate koje se generiraju pobuđivanje elektrona iz popunjenih u virtualne orbitale. Takve metode koje opisuju elektronsku strukturu koristeći valnu funkciju bez ikakvih empirijskih parametara zovu se *ab initio* metode. Za razliku od njih teorija funkcionala gustoće temeljena je na elektronskoj gustoći, a ne na valnoj funkciji.

3.1.2. Funkcije gustoće

Teorija funkcionala gustoće (engl. *density functional theory*, DFT) metoda je rješavanja problema elektronske strukture temeljena na činjenici da je hamiltonijan, a time i ravnotežna geometrija i sva kemičarima važna svojstva sustava, funkcional elektronske gustoće. Funkcional je pridruživanje skalara nekoj funkciji, u ovom slučaju elektronskoj gustoći pridružuje se energija. Elektronska gustoća $\rho(\mathbf{r})$ funkcija je tri prostorne varijable definirana u cijelom prostoru. Elektronska gustoća određuje vjerojatnost pronalaženja bilo kojeg elektrona proizvoljnog spina na položaju $\mathbf{r}$, dok preostalih $N-1$ elektrona imaju proizvoljan spin i položaj u sustavu opisanim s valnom funkcijom Ψ .¹¹

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\omega_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.1.34)$$

Višestruki integral u izrazu (2.1.34) predstavlja vjerojatnost da se jedan elektron nađe u djeliću prostora $d\mathbf{r}_1$. Kako elektrone ne možemo razlikovati, vjerojatnost pronalaženja bilo kojeg elektrona u tom prostoru jednaka je umnošku broja elektrona i vjerojatnosti pronalaženja jednog elektrona. Prema tome elektronska gustoća mora isčezavati u beskonačnosti i integriranjem po preostaloj varijabli $\mathbf{r}_1$ dobiva se ukupni broj elektrona:

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.1.35)$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 = N \quad (2.1.36)$$

Prednost korištenja elektronske gustoće naspram valne funkcije je u tome što elektronska gustoća ovisi o samo 3 prostorne varijable, dok valna funkcija ovisi o $4N$ varijabli. Također elektronska gustoća ima smislenu fizičku interpretaciju, te se može eksperimentalno mjeriti, naprimjer difrakcijom Röntgenskih zraka na kristalnom uzorku. Elektronska gustoća ima maksimume u položajima jezgara i nakupine vjerojatnosti pronalaženja elektrona u području veza, te eksponencijalno trne prema nuli udaljavanjem od jezgara:

$$\rho(\mathbf{r}_A) \propto e^{-2\sqrt{2I}|\mathbf{r}_A|} \quad (2.1.37)$$

gdje je I prva ionizacijska energija a r udaljenost od jezgre. Koncept elektronske gustoće može se proširi na par elektrona, definiranjem gustoće para, koja sadrži informacije o korelaciji elektrona:

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.1.38)$$

Gustoća para predstavlja vjerojatnost da se neki elektron nalazi na položaju $\mathbf{r}_1$ sa spinom s_1 , dok je drugi elektron na položaju $\mathbf{r}_2$ sa spinom s_2 , a preostalih $N-2$ elektrona imaju proizvoljan položaj i spin.

Pretpostavimo da želimo iznos neke observable F , opisane operatorom $\hat{F}$ zapisati preko elektronske gustoće. Prema postulatima kvantne mehanike očekivana vrijednost je:

$$\langle F \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{x}_1) \hat{F} \Psi(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \quad (2.1.39)$$

ako je operator samo množenje, npr. operator konstatnog potencijala, tada izraz (2.1.39) postaje:

$$\langle F \rangle = \int \hat{F} \rho(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \quad (2.1.40)$$

No ako je riječ o operatoru koju uključuje integriranje ili deriviranje, kompleksno konjugirana valna funkcija ne može se prebaciti zdesna operatoru. Zamjenimo li varijablu $\mathbf{x}_1$ u kompleksno konjugiranoj valnoj funkciji s varijablom $\mathbf{x}'_1$, operator ne djeluje na novu varijablu te možemo pisati:

$$\langle F \rangle = \int \hat{F} \Psi(\mathbf{x}_1) \Psi^*(\mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1 = \int \hat{F} \gamma_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1 \quad (2.1.41)$$

gdje je $\gamma_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1)$ poopćena funkcija gustoće, takozvana reducirana matrica gustoće definirana kao:

$$\begin{aligned} \gamma_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) &= \\ &= N \int \dots \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \end{aligned} \quad (2.1.42)$$

Naziva se matrica zato što je opisana s dva skupa nezavisnih varijabli i dijagonalni elementi odgovaraju elektronskoj gustoći. Takvo poopćenje može se provesti i za gustoću para što daje:

$$\begin{aligned} \gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = \\ = N(N-1) \int \dots \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \end{aligned} \quad (2.1.43)$$

Funkcije γ_1 i γ_2 dovoljne su za opis problema elektronske strukture molekula zato što hamiltonijan (2.1.8) sadrži samo jednoelektronske i dvoelektronske operatore te se mogu svesti na funkcije analogne za slučaj kada su spin elektrona odnosno spinovi para proizvoljni integracijom funkcija po spin varijablama.^{12,13}

Gustoću para moguće je rastaviti na dva dijela, jedan dio koji odgovara umnošku gustoća za dva nekorelirana elektrona i korelacijski dio, koji sadrži Fermijevu i Coulombovu korelaciju:

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2)[1 + f(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)] \quad (2.1.44)$$

gdje je $f(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)$ korelacijski faktor. Ako je korelacijski faktor jednak nuli, izraz (2.1.44) opisuje potpuno nekorelirani slučaj, no gustoća para je krivo normirana i ta raspodjela sadrži jedan par elektrona više, koji odgovara fizički besmislenoj samointerakciji. Sada se definira uvjetna vjerojatnost, vjerojatnost pronalaska elektrona na položaju 2, ako znamo da je već jedan elektron na položaju 1:

$$\Omega(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) = \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} \quad (2.1.45)$$

uvjetovana gustoća integrira se na $N-1$, što odgovara raspodjeli svih elektrona bez jednog elektrona koji je već na položaju 1:

$$\int \Omega(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 = N-1 \quad (2.1.46)$$

Razlika između uvjetovane vjerojatnosti i nekorelirane vjerojatnosti pronalaženja dva elektrona odgovara promjeni uvjetovane vjerojatnosti uzrokovane samointerakcijom, Fermijevom i Coulombovom korelacijom u odnosu na nekoreliranu situaciju:

$$h_{xc}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) = \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} - \rho(\mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_2) f(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) \quad (2.1.47)$$

Budući da korelacija uzrokuje smanjenje gustoće na položaju 2 u odnosu na nekoreliranu situaciju, veličina h_{xc} zove se izmjensko-korelacijska rupa. Integral izmjensko-korelacijske rupe je upravo naboj elektrona:

$$\int h_{xc}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 = -1 \quad (2.1.48)$$

Nakon integracije jednadžbe (2.1.47) po spinskim varijabalama, izmjensko-korelacijska rupa formalno se može podijeliti na dva dijela, Fermijevu rupu i Coulombovu rupu:

$$h_{xc}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = h_x^{s_1=s_2}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) + h_c^{s_1, s_2}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) \quad (2.1.49)$$

Fermijeva rupa je posljedica antisimetričnosti valne funkcije i postoji samo za elektrone istog spina i svugdje u prostoru je negativna, dok Coulombova rupa postoji između elektrona različitih i istih spinova. Fermijeva rupa po iznosu dominira Coulombovu rupu i integrira se na minus jedan:

$$\int h_x(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1 \quad (2.1.50)$$

To znači da se uvjetovana vjerojatnost za elektrone spina s integrira na $N_s - 1$ umjesto na N_s zato što je već jedan elektron spina s na položaju 1, te se jedan elektron miče iz raspodjele. Time se ujedno i rješava problem samointerakcije. Prema Paulijevom principu dva elektrona istog spina ne mogu biti na istom mjestu u prostoru te Fermijeva rupa postaje jednaka negativnoj gustoći elektrona s istim spinom na položaju referentnog atoma:

$$h_x(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1) = -\rho(\mathbf{r}_1) \quad (2.1.51)$$

Ako se jednadžba (2.1.47) prilagodi za samo izmjenski član:

$$h_x(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_2) f_x(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) \quad (2.1.52)$$

vidimo da oblik Fermijeve rupe ne ovisi samo o Fermijevom korelacijskom faktoru već i o elektronskoj gustoći na položaju 2. Fermijeva rupa obično je najveća oko testnog elektrona, međutim ako je referenti atom na položaju 1 udaljen od jezgara, Fermijeva rupa se malo mijenja u području znatne elektronske gustoće. Oko referentnog atoma bit će skoro zanemariva zato što je gustoća $\rho(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1)$ mala. Fermijeva rupa zaostaje za elektronom kada elektron izlazi iz područja normalne elektronske gustoće.

Iz izraza (2.1.48) i (2.1.50) jasno je da Coulombovu rupu vrijedi:

$$\int h_c(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = 0 \quad (2.1.53)$$

što ima fizičkog smisla zato što je vjerojatnost pronalaženja elektrona suprotnog spina, s , bilo gdje u prostoru, ukupni broj elektrona toga spina, N_s . Coulombova rupa negativna je i najveća na referentnom atomu budući da proizlazi iz Coulombove interakcije dvaju naboja. Coulombova rupa u slučaju $h_c(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1)$ nema određenu vrijednost zato što postoji konačna vjerojatnost da se dva ista točkasta naboja nađu jedan na drugom, te Coulombova rupa ne može skroz poništiti uvjetovanu elektronsku gustoću. Jasno je da Coulombova rupa negdje mora biti pozitivna, a negdje negativna kako bi se integrirala na nulu, što znači da se vjerojatnost nalaženja elektrona miče s referentnog atoma i premještava u prostor dalje od njega.¹¹

3.1.3. Thomas–Fermi–Dirac model

Pokušaji korištenja elektronske gustoće umjesto valne funkcije gotovo su stari kao i sama kvantna mehanika. Llewellyn Thomas i Enrico Fermi pristupili su problemu elektronske gustoće koristeći kvantno statistički model elektrona koji daje funkcional kinetičke energije, dok privlačenje jezgara i elektrona, odnosno odbijanje elektrona promatra potpuno klasično. U tome modelu takozvanog elektronskog plina, koji je zamišljeni model konstatne elektronske gustoće, funkcional kinetičke energije je:

$$T_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.1.54)$$

Kombinirajući izraz (2.1.54) s klasičnom interakcijom elektrona i jezgre, odnosno elektrona i elektrona dobije se izraz za Thomas–Fermijevu energiju sustva N elektrona i M jezgara:

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = T_{TF}[\rho(\mathbf{r})] - \sum_{A=1}^M Z_A \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r_A} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.1.55)$$

Ta jednadžba, iako jako loše aproksimira kinetičku energiju i potpuno zanemaruje energiju izmjene i korelaciju, prvi je funkcional elektronske gustoće, te je zbog toga značajna. Odgovarajuća elektronska gustoća traži se varijacijskim principom, minimiziranjem energije (2.1.55) uz ograničenje da je integral elektronske gustoće jednak broju elektrona u sustavu. Izmjenska energija može se zapisati kao interakcija gustoće naboja spina s i Fermijeve rupe za taj isti spin:

$$E_x = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) h_x(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.1.56)$$

John Slater je kao aprosimaciju za izmjenski član u Hartree–Fockovoj metodi, aproksimirao Fermijevu rupu te ju uvrstio u izraz (2.1.56). Pretpostavio je da je Fermijeva rupa sferično simetrična i centrirana oko referentnog atoma na položaju 1. Unutar sfere iznos Fermijeve rupe je $-\rho(\mathbf{r}_1)$, a izvan sfere je nula. Budući da Fermijeva rupa sadrži jedan elementarni naboj (2.1.50), radijus takve sfere je:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r}_1)^{-1/3} \quad (2.1.57)$$

Radijus r_s može se interpretirati kao prosječna udaljenost dva elektrona. Prostor bogat elektronima prema (2.1.57) ima mali radijus i obrnuto. Budući da je potencijal jednoliko nabijene sfere proporcionalan radijusu, izraz za izmjensku energiju postaje:

$$E_x[\rho] \cong C_x \int \rho(\mathbf{r}_1)^{4/3} d\mathbf{r}_1 \quad (2.1.58)$$

Uključivanjem semiempirijskog parametra α u prefaktor C_x , te dodatkom tako modificiranog izraza (2.1.58) u Thomas–Fermijev model dobiva se Thomas–Fermi–Dirac model koji sadrži kinetički doprinos, klasični Coulombov doprinos i izmjenski doprinos kao funkcionalne elektronske gustoće. Takav model također nije uspješan u kemijskoj primjeni.¹¹

3.1.4. Hohenberg–Kohn teoremi

Teorija funkcionala gustoće intenzivno se počela primjenjivati u kemiji nakon 1964. Tada su Pierre C. Hohenberg i Walter Kohn izdali rad¹⁴ u časopisu *Physical Review*, u kojemu su dokazali dva teorema na kojima je građena moderna teorija funkcionala gustoće.

Prvi teorem: Vanjski potencijal $V_{ext}(\mathbf{r})$ je, do na konstantu, jedinstveni funkcional elektronske gustoće $\rho(\mathbf{r})$. Budući da vanjski potencijal $V_{ext}(\mathbf{r})$ definira hamiltonijan, onda je i osnovno stanje sustava jedinstveno određeno elektronskom gustoćom. Prvi teorem dokazuje se *reductio ad absurdum* metodom. Pretpostavljeno je da postoje dva vanjska potencijala $V_{ext}(\mathbf{r})$ i $V'_{ext}(\mathbf{r})$, koji su različiti za više od konstante, te daju istu elektronsku gustoću $\rho(\mathbf{r})$ nedegeneriranog osnovnog stanja sustava N čestica. Neka takva dva vanjska potencijala tvore hamiltonijane koji se samo po njima razlikuju. Shodno tome odgovarajuće valne funkcije i energije osnovnog stanja ta dva sustava se razlikuju:

$$\hat{H}_1 = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (2.1.59)$$

$$\hat{H}_2 = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext} \quad (2.1.60)$$

$$E_{0,1} = \langle \Psi_{0,1} | \hat{H}_1 | \Psi_{0,1} \rangle \quad (2.1.61)$$

$$E_{0,2} = \langle \Psi_{0,2} | \hat{H}_2 | \Psi_{0,2} \rangle \quad (2.1.62)$$

Prema varijacijskom principu, ako energiju prvog stanja (2.1.59) računamo probnom valnom funkcijom koja odgovara hamiltonijanu drugog stanja (2.1.60) dobivena energija će sigurno biti veća od prave energije prvog stanja:

$$E_{0,1} < \langle \Psi_{0,1} | \hat{H}_2 | \Psi_{0,1} \rangle \quad (2.1.63)$$

Raspisom hamiltonijana u izrazu (2.1.63), te uvrštavanjem definicije elektronske gustoće i sređivanjem slijedi (2.1.34):

$$E_{0,1} < E_{0,2} + \int \rho(\mathbf{r}) \{ \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} \} d\mathbf{r} \quad (2.1.64)$$

Analognim postupkom, ukoliko se procjenjuje energija drugog stanja probnom valnom funkcijom prvog stanja slijedi:

$$E_{0,2} < E_{0,1} - \int \rho(\mathbf{r}) \{ \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} \} d\mathbf{r} \quad (2.1.65)$$

Zbrajanjem izraza (2.1.64) i (2.1.65) dobivamo kotradiktornu nejednažbu:

$$E_{0,1} + E_{0,2} < E_{0,2} + E_{0,1} \quad (2.1.66)$$

te je time dokazan prvi Hohenberg-Kohnov teorem. Potencijali $V_{ext}(\mathbf{r})$ i $V'_{ext}(\mathbf{r})$, ne mogu definirati istu elektronsku gustoću pa stoga ona jedinstveno određuje valnu funkciju osnovnog stanja i njenu pripadajuću energiju:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (2.1.67)$$

Prva dva funkcionala u izrazu (2.1.67) univerzalna su za sve sustave, to jest ti članovi ne ovise o broju, rasporedu i naboju jezgara, stoga ga ih možemo sjediniti u jedan, Hohenberg-Kohnov funkcional, $F_{HK}[\rho_0]$. Kada bi poznavali taj funkcional s jednakom lakoćom bi mogli riješiti Schrödingerovu jednadžbu za kompleksni biološki sustav poput DNA i molekulu vodika:

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{Ne} d\mathbf{r} \quad (2.1.68)$$

Funkcional koji opisuje odbijanje elektrona može se rastaviti na klasični Coulombski dio i na neklasični funkcional koji opisuje samointerakciju, Coulombsku i izmjensku interakciju:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.1.69)$$

Posljednji funkcional u izrazu (2.1.67) opisuje interakciju elektrona i jezgara, te prema tome ovisi o sustavu.

Drugi teorem: Funkcional $F_{HK}[\rho_0]$ daje najnižu energiju osnovnog stanja sustava ako i samo ako je elektronska gustoća na koju djeluje prava elektronska gustoća osnovnog stanja. Drugi teorem je zapravo preformulacija varijacijskog principa. Neka je ρ_0 elektronska gustoća osnovnog stanja promatranog sustava te $|\Psi_0\rangle$ njena pridružena valna funkcija s pripadajućom energijom E_0 . Za bilo koju drugu valnu funkciju $|\tilde{\varphi}\rangle$, za koju je definirana elektronska gustoća $\tilde{\rho}$, pokazat će se da, prema varijacijskom principu, njena pripadajuća energija će biti veća od E_0 :¹⁰

$$\langle \tilde{\varphi} | \tilde{\varphi} \rangle = 1 = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \tilde{\varphi} | \varphi_{\alpha} \rangle \langle \varphi_{\alpha} | \varphi_{\beta} \rangle \langle \varphi_{\beta} | \tilde{\varphi} \rangle = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \tilde{\varphi} | \varphi_{\alpha} \rangle \delta_{\alpha\beta} \langle \varphi_{\beta} | \tilde{\varphi} \rangle \quad (2.1.70)$$

$$\langle \tilde{\varphi} | \tilde{\varphi} \rangle = \sum_{\alpha} \langle \tilde{\varphi} | \varphi_{\alpha} \rangle \langle \varphi_{\alpha} | \tilde{\varphi} \rangle = \sum_{\alpha} |\langle \varphi_{\alpha} | \tilde{\varphi} \rangle|^2 \quad (2.1.71)$$

Analogno raspisu gore slijedi:

$$\langle \tilde{\varphi} | \hat{H} | \tilde{\varphi} \rangle = \sum_{\alpha} E_{\alpha} |\langle \varphi_{\alpha} | \tilde{\varphi} \rangle|^2 \quad (2.1.72)$$

Budući da je $E_{\alpha} \leq E_0$ onda:

$$\langle \tilde{\varphi} | \hat{H} | \tilde{\varphi} \rangle \geq E_0 \quad (2.1.73)$$

Prema tome, energija dobivena izrazom (2.1.67) za bilo koju gustoću, koja zadovoljava rubne uvjete $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$, $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ i koja je vezana za vanjski potencijal $\tilde{V}_{ext}$, je veća (ili jednaka ako se koristi prava gustoća) od prave energije sutava:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] \quad (2.1.74)$$

Odgovarajuća elektronska gustoća osnovnog stanja promatranog sustava bit će ona koja minimizacijom energije po cijelom prostoru antisimetričnih valnih funkcija spada u podprostor valnih funkcija s najnižom energijom, te se daljnjom minimizacijom energije u tom podprostoru izdvaja kao prava elektronska gustoća za N -elektronski problem, zato što više antisimetričnih N -elektronskih valnih funkcija može dati istu elektronsku gustoću. Tu tvrdnju možemo zapisati jednadžbom:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(\min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) V_{Ne} d\mathbf{r} \right) \quad (2.1.75)$$

taj minimizacijski problem nazvan je prema Melu Levyju koji je u svom radu 1979. godine predložio taj postupak.¹⁵ Hohenberg i Kohn svojima su teoremima pokazali da se kvantno-kemijski problemi mogu riješiti bez aproksimacija korištenjem teorije funkcionala gustoće, no i dalje ostaje problem kako pronaći funkcional $F_{HK}[\tilde{\rho}]$.

3.1.5. Kohn–Shamov pristup

Hohenberg–Kohnovi teoremi su omogućili izgradnju rigorozne teorije sustava N elektrona koristeći elektronsku gustoću kao fundamentalno svojstvo, no njihov pristup sam po sebi ne daje praktično rješenje problema zato što svi članovi u raspisu energije nisu eksplicitno poznati. Godinu dana nakon što su objavljeni Hohenberg–Kohnovi teoremi, Walter Kohn i Lu Jeu Sham pronašli su način kako praktično implementirati teoriju funkcionala gustoće u rješavanje kvantno-kemijskih problema.¹⁶ Prepoznali su da je glavni problem Thomas–Fermijevog modela i modela izvedenih iz njega način na koji se određuje kinetička energija. Kao rješenje problema uveli su referentni sustav elektrona bez interakcija građen od seta orbitala, zato što Hartree–Fockov orbitalni pristup puno bolje opisuje kinetičku energiju. Tako je većina

kinetičke energije dobro izračunana, dok se djelić kinetičke energije pridružuje ostalim neklasičnim doprinosima energiji koji se dobivaju aproksimativnim funkcionalom.

Kako bi se postavio sustav bez interakcija definira se hamiltonijan:

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_S(\mathbf{r}_i) \quad (2.1.76)$$

gdje je $V_S(\mathbf{r})$ efektivni lokalni potencijal. Valna funkcija osnovnog stanja opisanog hamiltonijanom (2.1.76) dana je determinantom:

$$\Theta_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{x}_N) & \varphi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.1.77)$$

gdje su spin orbitale, nazvane Kohn–Shamove (KS) orbitale, rješenja jednadžbe:

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.1.78)$$

Kohn–Shamov operator $\hat{f}^{KS}$ definiran je kao:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\mathbf{r}) \quad (2.1.79)$$

Takav referentni sustav povezan je sa stvarnim N elektronskim sustavom odabirom efektivnog potencijala V_S . Efektivni potencijal odabran je tako da je gustoća dobivena sumacijom kvadriranih modula orbitala $\{\varphi_i\}$ jednaka gustoći sustava od interesa:

$$\rho_S(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\omega} |\varphi_i(\mathbf{r}, \omega)|^2 = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (2.1.80)$$

Gornja jednadžba glavna je poveznica Kohn–Shamova pristupa s Hohenberg–Kohnovim teoremima. Kinetička energija referentnog sustava je:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.1.81)$$

Kinetička energija sustava bez interakcije nije jednaka kinetičkoj energiji sustava s interakcijom, iako imaju jednaku gustoću, pa se prema tome se univerzalni funkcional modificira:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.1.82)$$

gdje je E_{xc} izmjensko–korelacijska energija definirana:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = (T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]) + (E_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})]) \quad (2.1.83)$$

Izmjensko–korelacijska energija je prema tome zbroj svih doprinosa energije koji nam nisu poznati. Važno je napomenuti da u njoj spada i dio kinetičke energije. Energija sustava prema Kohn–Shamovom pristupu tada je:

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ne}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= T_s[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ne}\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \iint |\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\quad + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \sum_{i=1}^N \int \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1 \end{aligned} \quad (2.1.84)$$

Primjenom varijacijskog principa uz ograničenje $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ dobiju se jednadžbe:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}_1) \right) \varphi_i &= \varepsilon_i \varphi_i \\ V_{eff}(\mathbf{r}_1) &= \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{xc}(\mathbf{r}_1) - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \end{aligned} \quad (2.1.85)$$

Efektivni potencijal je točno V_s potencijal referentnog sustava. Jednadžbe (2.1.85) nazivaju se Kohn–Shamove jednadžbe te se rješavaju iterativno metodom samousklađenog polja, kao i Hartree–Fockove jednadžbe. Izraz (2.1.84) je egzaktni, to jest kada bi znali pravi izmjensko–korelacijski funkcional i potencijal mogli bi smo točno riješiti Schrödingerovu jednadžbu za sustav N elektrona. U Hartree–Fock metodi i njezinim unaprijeđenjima točno rješavamo aproksimativni model, dok u Kohn–Shamovu pristupu aproksimativno rješavamo točan model. Kohn–Shamov pristup je egzaktni, aproksimaciju uvodimo tek kada odabiremo izmjensko–

korelacijski funkcional i potencijal. Glavni cilj moderne teorije funkcionala gustoće je naći što bolju aproksimaciju tih dviju veličina.¹¹⁻¹³

3.1.6. Izmjensko-korelacijski funkcionali

Jedna od većih poteškoća pri pronalasku odgovarajućeg izmjensko-korelacijskoga funkcionala je činjenica da nema strategije kojom bi se sustavno približavali pravom funkcionalu. Glavna strategija je postavljanje modela gustoće, dobivanje izmjensko-korelacijske rupe iz modela, te konstrukcija funkcionala. Izmjensko korelacijska rupa modela mora zadovoljavati rubne uvjete (2.1.48) i (2.1.51). Što je rupa proizašla iz modela sličnija pravoj rupi, funkcional bolje opisuje nekласične efekte. Izmjensko-korelacijska rupa sadrži sve informacije o nekласičnim interakcijama elektrona, dok izmjensko-korelacijski funkcional unutar Kohn-Shamova pristupa sadrži i razliku kinetičke energije između sustava s interakcijama i bez njih $T_C[\rho]$:

$$E_{XC}[\rho] = \{T[\rho] - T_s[\rho]\} + E_{ncl} = T_C[\rho] + E_{ncl} \quad (2.1.86)$$

prema tome informacija o $T_C[\rho]$ se mora implementirati u odgovarajuću rupu. To se postiže adijabatskim spajanjem sustava bez interakcija i sustava s interakcijama:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext}^{\lambda} + \lambda \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} \quad (2.1.87)$$

tako da se parametar sprege λ u izrazu (2.1.87) postepeno povećava s nule na jedinicu. Za svaki parametar λ vanjski potencijal $\hat{V}_{ext}^{\lambda}$ je takav da gustoće uvijek jednaka gustoći sustava s interakcijama. Energija sustava s interakcijama se može zapisati kao:

$$E_{\lambda=1} = \int_0^1 dE_{\lambda} + E_{\lambda=0} \quad (2.1.88)$$

gdje je dE_{λ} promjena energije uzrokovana infinitezimalnom promjenom parametra sprege. To je očekivana energija odgovarajućeg hamiltonijana:

$$d\hat{H}_{\lambda} = d\hat{V}_{ext}^{\lambda} + d\lambda \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} \quad (2.1.89)$$

te se može zapisati u formalizmu rupe kao:

$$\begin{aligned}
dE_{\lambda} = & \int \rho(\mathbf{r}) d\hat{V}_{ext}^{\lambda} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} d\lambda \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
& + \frac{1}{2} d\lambda \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)h_{XC}^{\lambda}(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2)\rho(\mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2
\end{aligned} \tag{2.1.90}$$

što uvrštavanjem u izraz (2.1.88) daje:

$$\begin{aligned}
E_{\lambda=1} - E_{\lambda=0} = & \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext}^{\lambda=1} - \hat{V}_{ext}^{\lambda=0}] d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
& + \frac{1}{2} \int \int_0^1 \frac{\rho(\mathbf{r}_1)h_{XC}^{\lambda}(\mathbf{x}_1;\mathbf{x}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\lambda
\end{aligned} \tag{2.1.91}$$

Zamjenom $\hat{V}_{ext}^{\lambda=0}$ s V_S , odnosno $\hat{V}_{ext}^{\lambda=1}$ s V_{eff} , te koristeći izraz za energiju Kohn–Shamova sustava bez interakcija:

$$E_{\lambda=0} = T_S + \int \rho(\mathbf{r}) V_S d\mathbf{r} \tag{2.1.92}$$

i izmjensko–korelacijsku rupu integriranu po parametru sprege:

$$\bar{h}_{XC}(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2) = \int_0^1 h_{XC}^{\lambda}(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2) d\lambda \tag{2.1.93}$$

dolazimo do jednadžbe za energiju stvarnog sustava s interakcijama:

$$\begin{aligned}
E_{\lambda=1} = & T_S + \int \rho(\mathbf{r}) V_{eff} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
& + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\bar{h}_{XC}(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2
\end{aligned} \tag{2.1.94}$$

Izmjensko–korelacijska energija Kohn–Shamova pristupa može se izraziti preko izmjensko–korelacijsku rupu integrirane po parametru sprege:

$$E_{XC} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\bar{h}_{XC}(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{2.1.95}$$

Najjednostavniji model gustoće, za koji jedini znamo točnu izmjensko–korelacijsku energiju, je aproksimacija lokalne gustoće (engl. *local density approximation*, LDA). U srži LDA

je homogeni elektronski plina, model prema kojemu se elektroni gibaju na pozitivnoj pozadini. Volumen i broj elektrona sustava idu u beskonačnost, a gustoća je svugdje jednolika i konstantna. Thomas–Fermi–Dirac model je primjer LDA. Prema LDA Izmjensko–korelacijski funkcional se može zapisati kao:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.1.96)$$

gdje je $\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ izmjensko–korelacijska energija po čestici homogenog plina gustoće $\rho(\mathbf{r})$ i može se razdvojiti:

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_X(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_C(\rho(\mathbf{r})) \quad (2.1.97)$$

Izmjenski dio ε_X izveli su Bloch i Dirac, krajem dvadesetih godina 20. stoljeća:

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}} \quad (2.1.98)$$

Za korelacijski dio nema eksplicitnog izraza, no postoje razni izrazi koji su dobiveni interpolacijom rezultata kvantnih Monte–Carlo simulacija homogenog elektronskog plina. Ako se LDA proširi na slučaj kada nema ograničenja da su gustoće pojedinih elektrona određenih spinova jednake, dobivamo aproksimaciju lokalne spin–gustoće (engl. *local spin density approximation*, LSD):

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.1.99)$$

te se mogu dobiti analogni izrazi za energiju takozvanih spin polariziranih slučajeva, za koje $\rho_\alpha(\mathbf{r}) \neq \rho_\beta(\mathbf{r})$. Stupanj spin polarizacije izražava se spin–polarizacijskim parametrom:

$$\xi = \frac{\rho_\alpha(\mathbf{r}) - \rho_\beta(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \quad (2.1.100)$$

Korištenjem LDA mogu se dobiti iznaneđujuće dobri rezultati za ravnotežne geometrije, harmoničke frekvencije ili nabojne momente (u rangu s ili čak bolji od HF metode) s obzirom da se gustoća tretira kao konstanta, što je za molekule daleko od stvarnosti. Razlog dobrih rezultata za ta svojstva je činjenica da izmjensko–korelacijska rupa homogenog elektronskog

plina zadovoljva spomenute rubne uvjete (2.1.48) i (2.1.51). Na drugu stranu, energije dobivene LDA nisu kemijski dovoljno točne. LDA izmjensko korelacijska rupa najbolje se slaže s stvarnom izmjensko korelacijskom rupom za male udaljenosti referentnog i drugoga elektrona, zato što je u blizini referentnog elektrona gustoća najhomogenija.

Do ranih osamdesetih godina prošlog stoljeća LDA je bila jedina dostupna aproksimacija koja daje izmjensko korelacijski funkcional, te su DFT koristili uglavnom fizičari čvrstih tvari, zato što LDA nije dovoljno točna za računalnu kemiju. Tada je razvijena aproksimacija gradijentne ekspanzije (engl. *gradient expansion approximation*, GEA). Logični slijed nadogradnje LDA je pretpostavka da gustoća nije homogena i uključivanje informacije o promjeni gustoće. Ako se gustoća na položaju $\mathbf{r}$ raspiše u Taylorov red, LDA zadržava samo prvi član, dok GEA uključuje i sljedeći članove. GEA funkcional je:

$$E_{XC}^{GEA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\mathbf{r} + \sum_{s,s'} \int C_{XC}^{s,s'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla \rho_s}{\rho_s^{2/3}} \frac{\nabla \rho_{s'}}{\rho_{s'}^{2/3}} d\mathbf{r} + \dots \quad (2.1.101)$$

Ovaj funkcional ne dovodi do poboljšanja, naprotiv daje lošije rezultate od LDA. Razlog tome je što LDA izmjensko–korelacijska rupa bolje aproksimira pravu rupu nego GEA rupa. No do poboljšanja se može doći ako se GEA rupi silom nametnu odgovarajući rubni uvjeti koje ima stvarna rupa. Takav postupak naziva se poopćena gradijentna aproksimacija (engl. *generalized gradient approximation*, GGA), a opći oblik tako dobivenih funkcionala je:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) d\mathbf{r} \quad (2.1.102)$$

Obično se razdvajaju na izmjenski i korelacijski dio:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (2.1.103)$$

Postoje semiempirijski GGA funkcionali koji imaju jednu ili više ugođenih konstanti.

Budući da je u izmjensko–korelacijskom funkcionalu prevladava izmjenski član, iznimno je bitno konstruirati dobar izmjenski funkcional. Unutar HF teorije izmjensku energiju je moguće točno izračunati, pa prema tome uzimanje izmjenskog člana iz HF teorije i konstrukcija korelacijskog člana djeluje kao dobra strategija za konstrukciju izmjensko–korelacijskog funkcionala:

$$E_{XC} = E_X^{HF} + E_C^{KS} \quad (2.1.104)$$

Takav pristup primjenjen na atomima daje dobre rezultate, međutim ne daje dobre rezultate ako se primjeni na molekule. Razlog tome je što je GGA izmjenjsko–korelacijska rupa lokalna, ovisi samo o regiji oko položaja drugog atoma naspram referentnog, izmjenjska rupa i korelacijska rupa su isto lokalne. HF izmjenjska rupa je egzaktna i delokalizirana, ovisi o gustoći cijelog sustava. Kombinacija delokalizirane izmjenjske rupe i lokalne korelacijske rupe rezultira izmjenjsko–korelacijskom rupom koja ima krive karakteristike. Međutim egzaktan izmjenjski član može se uključiti u izmjenjsko–korelacijske funkcionalne adijabatskim spajanjem:

$$E_{XC} = \int_0^1 E_{ncl}^\lambda d\lambda \quad (2.1.105)$$

Za slučaj $\lambda = 0$, u sustavu nema interakcija, integrand E_{ncl}^λ sadrži samo izmjenjski član. Ako je $\lambda = 1$, integrand sadrži izmjenjski i korelacijski član. Takva izmjenjski član može se aproksimirati s nekim izmjenjsko–korelacijskim funkcionalom. Aproksimiranjem ovisnosti E_{ncl}^λ o λ i integriranjem (2.1.105) dobivamo izmjenjsko–korelacijskim funkcional. Najjednostavnija aproksimacija ovisnosti integranda o λ je linearna ovisnost, koja daje:

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1} \quad (2.1.106)$$

Takav funkcional je kombinacija pola egzaktnog izmjenjskog i pola DFT izmjenjsko–korelacijskog člana. Uvođenjem semiempirijskih parametar i drugačijim aproksimacijama ovisnosti E_{ncl}^λ o λ dobivaju se različiti funkcionali koji se zajedno zovu hibridni funkcionali. Trenutno najkorišteniji hibridni funkcional je B3LYP, te on glasi:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSD} + aE_X^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LSD} \quad (2.1.107)$$

i daje dobre rezultate u raznim kemijskim primjenama.¹¹

3.2. Vibracijska analiza

3.2.1. Kvantnomehanički harmonički oscilator

Najjednostavniji teorijski model za opis molekulskih vibracija baziran je na harmoničkom oscilatoru. Harmonički potencijal dan je izrazom:

$$V = \frac{1}{2} kx^2 = 2\pi^2 \nu^2 m x^2 \quad (2.2.1)$$

gdje je k konstanta sile, m masa promatranog sustava, a ν klasična vibracijska frekvencija. Schrödingerova jednačba za sustav s harmoničkim potencijalom je:

$$\hat{H}_{vib} \psi_{vib} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi_{vib} = E_{vib} \psi_{vib} \quad (2.2.2)$$

a njeno rješenje, dobiveno *power-series* metodom rješavanja diferencijalnih jednačbi glasi:

$$\psi_v(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} (2^v v!)^{-1/2} e^{-\alpha x^2/2} H_v \alpha^{1/2} x \quad (2.2.3)$$

$$\alpha = \frac{2\pi\nu m}{\hbar}$$

$$\nu = 0, 1, 2, \dots$$

Gdje su H_v Hermitovi polinomi definirani:

$$H_n(z) = (-1)^n e^{z^2} \frac{d^n e^{-z^2}}{dz^n} \quad (2.2.4)$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

a energija pojedinog stanja ν je:

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (2.2.5)$$

Stacionarna stanja harmoničkog oscilatora sadržavaju ν čvornih točaka. Hermitov polinom sa parnim brojem čvornih točaka sadrži samo parne potencije x i odgovarajuća funkcija ψ_ν je parna. Obrnuto vrijedi za stacionarna stanja s neparnim brojem čvornih točaka. Za razliku od

klasičnog harmoničkog oscilatora u kojemu je položaj strogo ograničen energijom u sustavu, valna funkcija kvantnomehaničkog oscilatora svugdje je različita od nule (osim u čvornim točkama), što znači da se čestica može naći u klasično zabranjenom području.¹⁷

3.2.2. Vibracije poliatomnih molekula–harmonička aproksimacija

Nuklearno gibanje može se aproksimativno razdvojiti na nezavisna gibanja: translaciju, rotacije i vibracije. Nuklearna valna funkcija je funkcija $3N$ varijabli (N je broj jezgara). Translacijska valna funkcija ovisi o tri koordinate, a rotacijska valna funkcija ovisi o tri koordinate za nelinearne molekule, odnosno o dvije za linearne molekule. Vibracije nelinearnih molekula opisuju se s preostalim $3N-6$ koordinata, odnosno $3N-5$ koordinata za linearne molekule. U daljnjem tekstu broj koordinata za vibracijsko gibanje, to jest broj stupnjeva slobode vibracija, često će se spominjati i radi jednostavnosti pretpostaviti će se da molekula u pitanju nije linearna. Svi izvodi i razmatranja jednako vrijede i za linearne molekule samo je potrebno korigirati broj stupnjeva slobode na $3N-5$. Model za opis vibracija poliatomnih molekula je skup N točkastih masa koje vibriraju oko ravnotežnog položaja. Kvantnomehanički hamiltonijan za zadani sustav konstruira se iz klasičnog hamiltonijana.

Vibracijsko gibanje opisano je korištenjem glavnih osi tromosti a , b i c koje se rotiraju i transliraju s molekulom. Neka su a_α , b_α i c_α Kartezijeve koordinate jezgre α u sustavu osi tromosti, dok su $a_{\alpha,e}$, $b_{\alpha,e}$ i $c_{\alpha,e}$ ravnotežne vrijednosti tih koordinata. Tada je $3N$ Kartezijevih koordinata pomaka iz ravnoteže definirano:

$$\begin{aligned}x_\alpha &= a_\alpha - a_{\alpha,e} \\ y_\alpha &= b_\alpha - b_{\alpha,e} \\ z_\alpha &= c_\alpha - c_{\alpha,e}\end{aligned}\tag{2.2.6}$$

Budući da je vibracijama dostupno $3N-6$ stupnjeva slobode, te koordinate nisu sve nezavisne. Klasična kinetička energija vibriranja oko ravnotežnog položaja je:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} \left[\left(\frac{dx_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz_{\alpha}}{dt} \right)^2 \right]\tag{2.2.7}$$

uvođenjem masom vaganih Kartezijevih koordinata pomaka $q_1, \dots, q_{3N}$:

$$\begin{aligned} q_1 &= m_1^{1/2} x_1, & q_2 &= m_1^{1/2} y_1, & q_3 &= m_1^{1/2} z_1 \\ q_4 &= m_2^{1/2} x_2, & \dots & & q_{3N} &= m_N^{1/2} z_N \end{aligned} \quad (2.2.8)$$

izraz za kinetičku energiju postaje:

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \left(\frac{dq_i}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (2.2.9)$$

Neka je $\dot{\mathbf{q}}$ vektor stupac s elementima $\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N}$, kinetička energija zapisana u matričnom obliku tada je:

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^T \dot{\mathbf{q}} \quad (2.2.10)$$

Potencijalna energija vibracija, koja je elektronska energija i energija odbijanja jezgara (2.1.10), funkcija je masom vaganih Kartezijevih koordinata. Raspisom u Taylerov red oko ravnotežnog položaja dobiva se aproksimativni izraz za nju:

$$\begin{aligned} U &= U_e + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_e q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \right)_e q_i q_k \\ &+ \frac{1}{6} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_e q_i q_j q_k + \dots \end{aligned} \quad (2.2.11)$$

Prve derivacije po ravnotežnim položajima su jednake nuli, a u harmoničkoj aproksimaciji odbacuju se članovi viši od kvadratnih:

$$U = U_e + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} u_{ik} q_i q_k = U_e + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \mathbf{U} \mathbf{q} \quad (2.2.12)$$

$$u_{ik} \equiv \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \right)_e \quad (2.2.13)$$

gdje je $\mathbf{q}$ vektor stupac koji sadrži koordinate q , a matrica $\mathbf{U}$ sadrži elemente u_{ik} . Potencijal (2.2.12) sadrži duple sume miješanih koordinata, te radi dobivanja jednostavnijeg rješenja, koje će imati jednostruku sumu kvadratnih članova, promjenit će se varijable. To geometrijski odgovara rotaciji koordinatnog sustava takvoj da se pojedino gibanje odvija po jednoj koordinati. Neka je $\mathbf{L}$ matrica vlastitih vektora matrice $\mathbf{U}$. Budući da slijed parcijalne integracije nije bitan matrica $\mathbf{U}$ je realna i simetrična ($u_{ik} = u_{ki}$), te je $\mathbf{L}$ ortogonalna matrica. Jednadžba vlastitih vrijednosti za $\mathbf{U}$ glasi:

$$\mathbf{U}\mathbf{L} = \mathbf{L}\mathbf{\Lambda} \quad (2.2.14)$$

te se nakon rješavanja sljedeće sekularne jednačbe:

$$|\mathbf{U} - \lambda_m \mathbf{I}| = 0 \quad (2.2.15)$$

mogu pronaći i vlastiti vektori matrice $\mathbf{U}$, rješavanjem sustava jednačbi:

$$(\mathbf{U} - \lambda_m \mathbf{I})\mathbf{L}^{(m)} = \mathbf{0} \quad (2.2.16)$$

Sada se mogu definirati normalne koordinate Q_i , elementi vektora $\mathbf{Q}$, kao linearna kombinacija masom vaganih Kartezijevih koordinata:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{L}^T \mathbf{q}, \quad \mathbf{q} = \mathbf{L}\mathbf{Q} \quad (2.2.17)$$

$$Q_i = \sum_{k=1}^{3N} l_{ki} q_k, \quad i = 1, \dots, 3N \quad (2.2.18)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} l_{ik} Q_k, \quad i = 1, \dots, 3N \quad (2.2.19)$$

Uvrštavanjem (2.2.17) u (2.2.12) te sređivanjem slijedi:

$$U = U_e + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 \quad (2.2.20)$$

Kinetička energija (2.2.10) u normalnim varijablama glasi:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2 \quad (2.2.21)$$

U gornjim izrazima se sumira po $3N-6$ normalnih koordinata umjesto po $3N$. Razlog tome je što $3N$ vaganih Kartezijevih koordinata nisu sve međusobno nezavisne. Šest koordinata moglo se eliminirati, što bi rezultiralo sa šest normalnih koordinata manje. Zbog toga je šest vlastitih vrijednosti matrice $\mathbf{U}$, λ_k , jednako su nuli te su izbačeni iz sumacije.

Zbrajanjem kinetičke (2.2.21) i potencijalne (2.2.20) energije te zamjenom klasičnih veličina s operatorima i sređivanjem dobivamo kvanto-mehanički vibracijski hamiltonijan za poliatomnu molekulu:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k \hat{Q}_k^2 + U_e \quad (2.2.22)$$

Elektronska ravnotežna energija je konstanta pa ne utječe na vlastite vektore hamiltonijana (2.2.22), već samo umanjuje vlastite vrijednosti. Zbog toga se izbacuje iz hamiltonijana. Budući da je svih $3N-6$ koordinata nezavisno, hamiltonijan možemo zapisati kao sumu hamiltonijana za svaku normalnu koordinatu:

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{3N-6} \hat{H}_k \quad (2.2.23)$$

$$\hat{H}_k = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k \hat{Q}_k^2 \quad (2.2.24)$$

Vibracije opisane hamiltonijanom (2.2.24) zovu se normalni modovi. Za svaki normalni mod vibracijska amplituda svakog atoma je konstantna. Normalni modovi ovise o molekulskoj geometriji, masama jezgara i vrijednostima konstanta sile u_{jk} . Vlastite vrijednosti matrice $\mathbf{U}$, λ_k , određuju relativne amplitude vibracija koordinata masom vaganih Kartezijevih koordinata u svakom normalnom modu. Vibracijska valna funkcija produkt je valnih funkcija normalnih modova, koje su vlastiti vektori svakoga hamiltonijana (2.2.24), te je energija vibriranja zbroj vlastitih vrijednosti tih hamiltonijana:

$$\psi_{vib} = \prod_{k=1}^{3N-6} \psi_k(Q_k) \quad (2.2.25)$$

$$E_{vib} = \sum_{k=1}^{3N-6} E_k \quad (2.2.26)$$

Usporedbom (2.2.24) i (2.2.2) jasno je da je (2.2.24) hamiltonijan jednodimenzionalnog harmonijskog oscilatora s koordinatom x zamjenjenom s Q_k , konstantom sile λ_k i masom $m=1$. Normalne koordinate linearna su kombinacija masom utežanih Kartezijevih koordinata te zbog toga hamiltonijan ne sadrži masu. Prema tome:

$$\psi_k(Q_k) = \frac{1}{(2^{v_k} v_k!)^{1/2}} \left(\frac{\alpha_k}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha_k Q_k^2}{2}} H_{v_k}(\alpha_k^{1/2} Q_k) \quad (2.2.27)$$

$$\alpha_k = \frac{2\pi v_k}{\hbar} = \frac{\lambda_k^{1/2}}{\hbar} \quad (2.2.28)$$

$$E_{vib} = \sum_{k=1}^{3N-6} \left(v_k + \frac{1}{2} \right) h\nu_k \quad (2.2.29)$$

Valne funkcije harmoničkog oscilatora su normirane, pa je i njihov umnožak, to jest vibracijska valna funkcija (2.2.25) normirana. Uvrštavanjem (2.2.27) u (1.2.4) te rješavanjem integrala jasno je da su unutar harmoničke aproksimacije u apsorpciji ili emisiji dozvoljeni prijelazi normalnih modova kojima je apsolutna razlika kvantnih brojeva v jednaka jedinici.^{6,18}

3.2.3. Vibracije poliatomnih molekula–anharmonička aproksimacija

Usporedbom krivulje harmoničkog potencijala (parabole) s krivuljom koja opisuje ovisnost potencijala između dvije jezgre o udaljenosti jasno je da harmonički potencijal dobro ne opisuje potencijal između jezgara koje se udaljavaju. Bolji opis stvarnog potencijala postiže se primjenom anharmoničke aproksimacije. Schrödingerova jednačba za sustav opisan anharmoničkim potencijalom nije analitički rješiva te se koristi vibracijska perturbacijska teorija drugoga reda (engl. *second-order vibrational perturbation theory*, VPT2).

Perturbacijska teorija je metoda koja aproksimativno rješava Schrödingerovu jednačbu za sustav opisan perturbiranim (malo promjenjenim) hamiltonijanom koristeći rješenja sustava opisanog neperturbiranim hamiltonijanom. Glavna pretpostavka teorije je da se hamiltonijan perturbiranog sustava može zapisati kao:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} + \lambda^2 \hat{H}^{(2)} + \dots \quad (2.2.30)$$

gdje je $\hat{H}^{(0)}$ hamiltonijan neperturbiranog sustava za koji znamo rješenja Schrödingerove jednačbe, $\hat{H}^{(n \neq 0)}$ je hamiltonijan perturbacije n -tog reda. Parametar λ služi za grupiranje članova prema redu perturbacije. Valna funkcija za perturbirani sustav je:

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \quad (2.2.31)$$

gdje je $\psi^{(0)}$ valna funkcija neperturbiranog sustava, a $\psi^{(n \neq 0)}$ je korekcija valne funkcije perturbiranog sustava n -tog reda. Energija sustava je:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (2.2.32)$$

Raspisom Schrödingerove jednadžbe koristeći izraze (2.2.30), (2.2.31) i (2.2.32) te grupiranjem članova prema redu perturbacije (prema tome koju potenciju parametra λ množe) dobiva se:

$$\begin{aligned} & \lambda^0 \left\{ \hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \right\} + \lambda^1 \left\{ \hat{H}^{(0)} \psi_n^{(1)} + \hat{H}^{(1)} \psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} - E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \right\} + \\ & + \lambda^2 \left\{ \hat{H}^{(0)} \psi_n^{(2)} + \hat{H}^{(1)} \psi_n^{(1)} + \hat{H}^{(2)} \psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} - E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} - E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} \right\} + \dots = 0 \end{aligned} \quad (2.2.33)$$

Taj izraz može biti jednak nuli jedino ako su izrazi za pojedine redove perturbacije jednaki nuli. Za svaki red perturbacije dobivamo jednu jednažbu. Sada se postavi parametra λ na jedinicu (nakon dobivanja sustava jednadžbi više nije potreban). Budući da vlastita stanja neperturbiranog sustava tvore potpuni skup, korekcije n -tog reda mogu se zapisati u bazi vlastitih stanja neperturbiranog sustava. Uz matematičku manipulaciju može se doći do korekcija energija prvog i drugoga reda:^{8,9}

$$E_n^{(1)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{H}^{(1)} \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle \quad (2.2.34)$$

$$E_n^{(2)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{H}^{(2)} \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\left| \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{H}^{(1)} \right| \psi_m^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.2.35)$$

Uključivanjem članova viših redova u Schrödingerovu jednadžbu može se doći do korekcija viših redova za energiju i valnu funkciju. Poznavanjem korekcije valne funkcije n -tog reda moguće doći do korekcija energija reda $2n+1$.

U anharmoničkoj aproksimaciji, harmoničkom potencijalu dodaju se kubni član i član četvrtog reda u raspisu potencijala u Taylerov red oko ravnotežne udaljenosti jezgara (2.2.11). Analogno izvodu za harmoničku aproksimaciju, koristeći novi modificirani potencijal, može se izvesti anharmonički hamiltonijan za k -ti normalni mod. Taj hamiltonijan može se rastaviti na neperturbirani hamiltonijan (harmonički) i na perturbirani hamiltonijan:

$$\hat{H}_k = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k \hat{Q}_k^2 + \frac{1}{6} \lambda_k \hat{Q}_k^3 + \frac{1}{24} \lambda_k \hat{Q}_k^4 \quad (2.2.36)$$

$$\hat{H}_k^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k \hat{Q}_k^2 \quad (2.2.37)$$

$$\hat{H}_k^{(1)} = \frac{1}{6} \lambda_k \hat{Q}_k^3 \quad (2.2.38)$$

$$\hat{H}_k^{(2)} = \frac{1}{24} \lambda_k \hat{Q}_k^4 \quad (2.2.39)$$

Perturbacijskom teorijom sada se mogu naći energije i valne funkcije za k -ti normalni mod unutar anharmoničke aproksimacije. Analogno harmoničkoj aproksimaciji, svaka vibracija može se zapisati kao linearna kombinacija anharmoničkih normalnih modova. Kako su normalni modovi neovisna gibanja, vibracijska valna funkcija produkt je valnih funkcija svih normalnih modova, dok je ukupna vibracijska energija suma energija pojedinih normalnih modova^{6,18,19}

Energije harmoničkih vibracija, samim time i spektri mogu se izračunati iz ravnotežnih geometrija molekula računanjem matrice drugih derivacija energije po položaju. Iz harmoničkih rezultata i matrica trećih i četvrtih derivacija, pomoću VPT2, mogu se izračunati anharmonički spektri.

§ 4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Infracrvena i Ramanova spektroskopija

Snimljeni su transmisijski FT-IR spektri krutih uzoraka **IB** i **IBM**-Br koristeći Bruker Equinox 55 interferometar. Odvagano je po 1 mg svakog spoja te im je dodano 100 mg KBr. Uzorci su zatim bili usitnjeni u tarioniku i otisnuti u KBr pastilu. Snimljeni IR spektri, koji su prosjek 128 snimaka, obuhvaćaju spektralno područje od $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ i imaju razlučivost od 2 cm^{-1} .

Snimljeni su FT-Ramanovi spektri oba spoja koristeći Bruker Equinox 55 interferometar opremljen s FRA 106/S Raman modulom. Uzorci spojeva utisnuti su bili u aluminijski držač. Kao izvor pobude korišten je laser s čvrstom jezgrom od neodimijem–dopiranog itrijevog aluminijevog granata (engl. *neodymium–doped yttrium aluminum garnet*, Nd-YAG) valne duljine 1064 nm i snage 300 mW. Snimljeni Ramanovi spektri, koji su prosjek 128 snimaka, obuhvaćaju spektralno područje od $3500\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ i imaju razlučivost od 2 cm^{-1} .

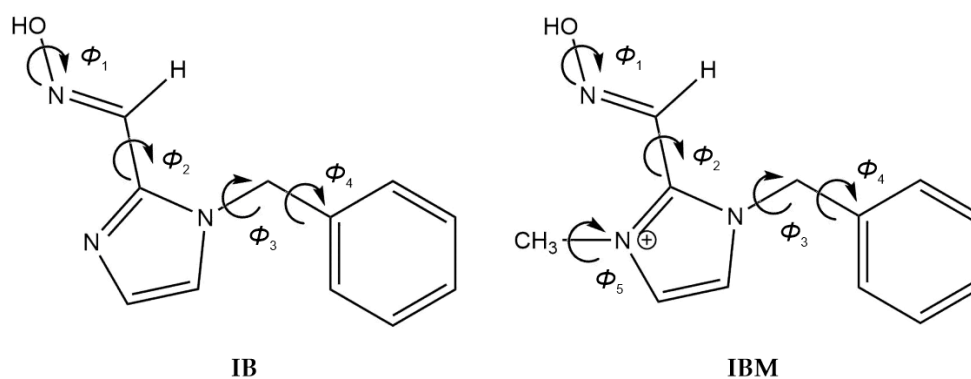
4.2. Računalne metode

Istražen je konformacijski prostor spojeva **IB** i **IBM** koristeći metodu holističkog pretraživanja. Korištena su dva algoritma: *rigid scan* i *adaptive relaxed scan*. *Rigid scan* algoritam nakon generacije konformacije provodi *single point* račun dok *adaptive relaxed scan* algoritam nakon generacije konformacije provodi optimizaciju svih atoma osim onih koji su uključeni u definiciju torzijskih koordinata. Na slici 2 prikazani su torzijski kutovi koji razapinju konformacijski prostor **IB**, odnosno **IBM**. Pomoću modula za generaciju konformacija unutar *qcc*²⁰ programa proveden je *rigid scan*, dok je pomoću programa *msa*²¹ proveden *adaptive relaxed scan* algoritam. Istražene su plohe potencijalne energije (engl. *potential energy surface*, PES) generirajući konformacije mijenjanjem vrijednosti torzijskih kutova za 10° . Proveden je *single point* račun odnosno optimizacija za svaku konformaciju koristeći MOPAC2016²² programski paket na semiempirijskoj razini teorije s PM7 hamiltonijanom. Potpune plohe potencijalne energije razapete su sa 4 torzijska kuta za **IB**, odnosno sa 5 torzijskih kutova za **IBM**.

Pomoću programa *moonee*²³ izvršena je pretraga strogih lokalnih minimuma na dobivenim plohamo potencijalnih energija. Strukture koje odgovaraju strogim lokalnim minimumima dalje su optimizirane koristeći programski paket Gaussian16²⁴ na B3LYP-D3/

6-311++G(d,p) razini teorije. Proveden je i harmonički račun kako bi se osiguralo da dobivene strukture zbilja odgovaraju lokalnim minimumima na plohama potencijalnih energija i da se izračunaju standardne Gibbsove energije stvaranja pri sobnoj temperaturi. Iz Gibbsovih energija stvaranja izračunane su zastupljenosti konformera prema Maxwell-Boltzmannovoj raspodjeli.

Anharmonički IR i harmonički Ramanovi spektri izračunati su za najviše populirane konformere spoja **IB** i **IBM**, koji kumulativno doprinose više od 90% ukupne zastupljenosti, na B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije korištenjem vibracijske perturbacijske teorije drugog reda (VPT2) unutar Gaussian16 programskog paketa uz kriterije uske konvergencije i ultrafine integracijske mreže.



Slika 2. Strukture (E)-N-benzylimidazol-2-karaldoksima (**IB**) (lijevo) i (E)-N-benzil-2-hidroksiiminometil-3-metilimidazolijevog kationa (**IBM**) (desno) s prikazanim torzijskim kutovima za konformacijsku analizu.

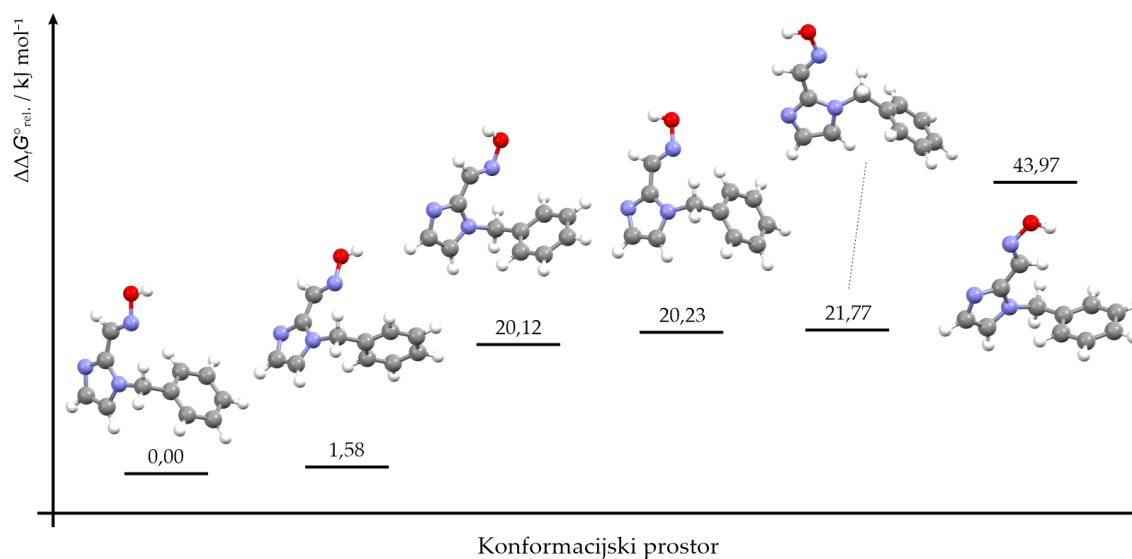
§ 5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. Konformacijska analiza

5.1.1. IB

Konformacijska analiza spoja **IB** provedena je holističkim pretraživanjem korištenjem *rigid scan* te *adaptive relaxed scan* algoritma. Strogi lokalni minimumi na dobivenim plohama na semiempirijskoj razini teorije s PM7 hamiltonijanom određeni su pomoću **moonee** programa. Nadalje, izvršene su optimizacije struktura na semiempirijskoj razini koje odgovaraju opisanim strogim lokalnim minimumima i nakon klasteriranja te eliminacije redundantnih struktura, prema geometrijskom kriteriju sličnosti struktura, dobiven skup konformera optimiziran je na B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije koristeći Gaussian16 programski paket. Nakon spomenute optimizacije na višoj razini teorije, provedena je dodatna provjera sličnosti struktura radi dobivanja neredundantnog skupa konformera.

Rigid scan te *adaptive relaxed scan* algoritmom određen je jednak broj konformera, odnosno ukupno 6 za spoj **IB**. Procjena zastupljenosti pojedinih konformera spoja **IB** određena je prema Maxwell-Boltzmannovoj raspodjeli s izračunanim vrijednostima standardnih Gibbsovih energija stvaranja konformera pri $T = 298,15$ K i $p = 1$ atm. Strukture konformera spoja **IB**, poredane prema relativnim standardnim Gibbsovim energijama stvaranja, prikazane su na slici 3., a procjene njihove zastupljenosti su navedene u tablici 1.



Slika 3. Konformacijski prostor spoja **IB** sa standardnim Gibbsovim energijama stvaranja pri sobnoj temperaturi relativno prema najstabilnijem konformeru.

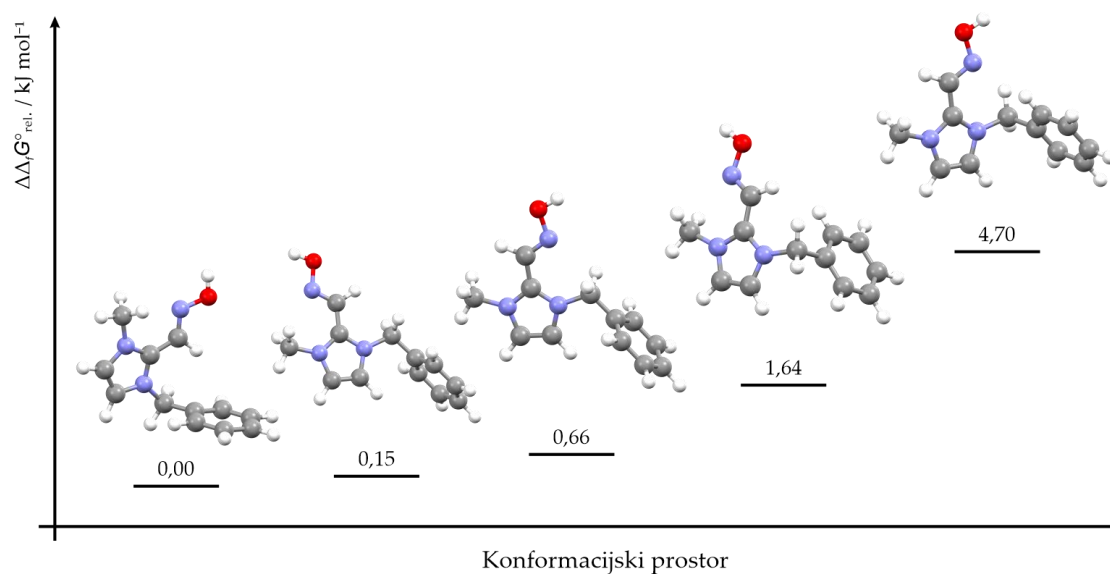
Tablica 1. Procjena zastupljenosti konformera spoja **IB** pri sobnoj temperaturi prema Maxwell-Boltzmannovoj raspodjeli (B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razina teorije).

Konformer	$\Delta\Delta G^{\circ}_{\text{rel.}} / \text{kJ mol}^{-1}$	Udio / %
IB-1	0,00	65,4
IB-2	1,58	34,5
IB-3	20,12	<<0,1
IB-4	20,23	<<0,1
IB-5	21,77	<<0,1
IB-6	43,97	<<0,1

5.1.2. IBM

Konformacijska analiza spoja **IBM** također je provedena holističkim pretraživanjem korištenjem *rigid scan* te *adaptive relaxed scan* algoritma. Pomoću **moonee** programa određeni su strogi lokalni minimumi na dobivenim ploham na semiempirijskoj razini teorije s PM7 hamiltonijanom. Provedena je optimizacija struktura, koje odgovaraju opisanim strogim lokalnim minimumima, na istoj semiempirijskoj razini i nakon klasteriranja te eliminacije redundantnih struktura, dobiven skup konformera optimiziran je na B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije koristeći Gaussian16 programski paket. Po završetku optimizacija na višoj razini teorije, provedena je dodatna provjera sličnosti struktura radi dobivanja neredundantnog skupa konformera.

Rigid scan algoritmom određeno je ukupno 6 konformera, dok je *adaptive relaxed scan* algoritmom određeno ukupno 8 konformera spoja **IBM**. Procjena zastupljenosti pojedinih konformera spoja **IBM** određena je prema Maxwell-Boltzmannovoj raspodjeli s izračunanim vrijednostima standardnih Gibbsovih energija stvaranja konformera pri $T = 298,15$ K i $p = 1$ atm. Usporedbom struktura konformera određenih *rigid scan* te *adaptive relaxed scan* algoritmom ustvrđeno je da konformer **IBM-2** i **IBM-8** nisu pronađeni analizom plohe generirane *rigid scan* algoritmom. Strukture konformera spoja **IBM**, koje kumulativno doprinose >90 % ukupne zastupljenosti i poredane prema relativnim standardnim Gibbsovim energijama stvaranja, prikazane su na slici 4., a procjene njihove zastupljenosti su navedene u tablici 2.



Slika 4. Konformacijski prostor spoja **IBM** sa standardnim Gibbsovim energijama nastajanja pri sobnoj temperaturi relativno prema najstabilnijem konformeru (udio u opisu ukupne zastupljenosti >95%).

Tablica 2. Procjena zastupljenosti konformera spoja **IBM** pri sobnoj temperaturi prema Maxwell-Boltzmannovoj raspodjeli (B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razina teorije).

Konformer	$\Delta\Delta_f G^\circ_{\text{rel.}} / \text{kJ mol}^{-1}$	Udio / %
IBM-1	0,00	28,9
IBM-2	0,15	27,2
IBM-3	0,66	22,2
IBM-4	1,64	14,9
IBM-5	4,70	4,3
IBM-6	6,15	2,4
IBM-7	27,37	<<0,1
IBM-8	33,82	<<0,1

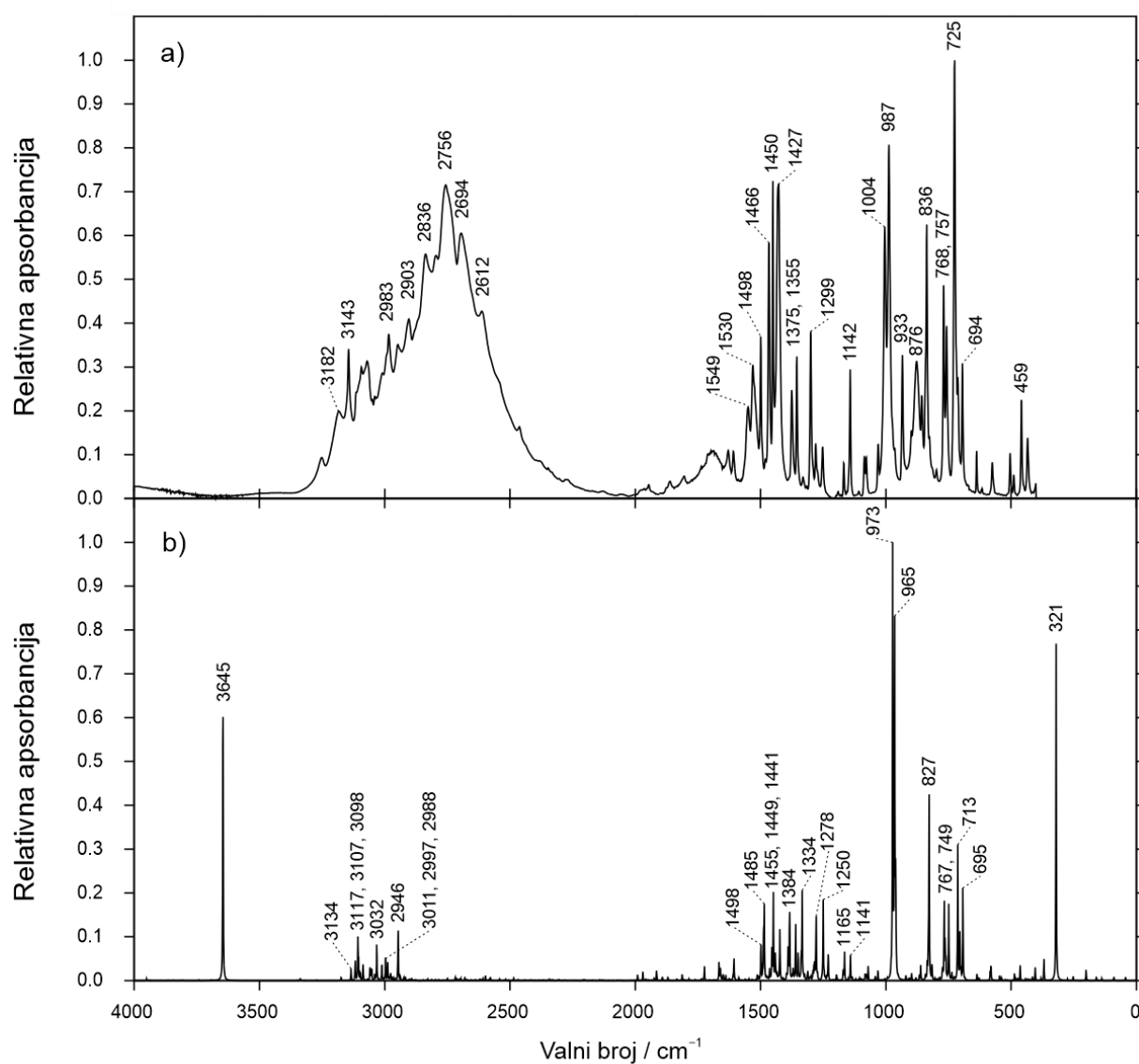
5.2. Vibracijska analiza

5.2.1. IB

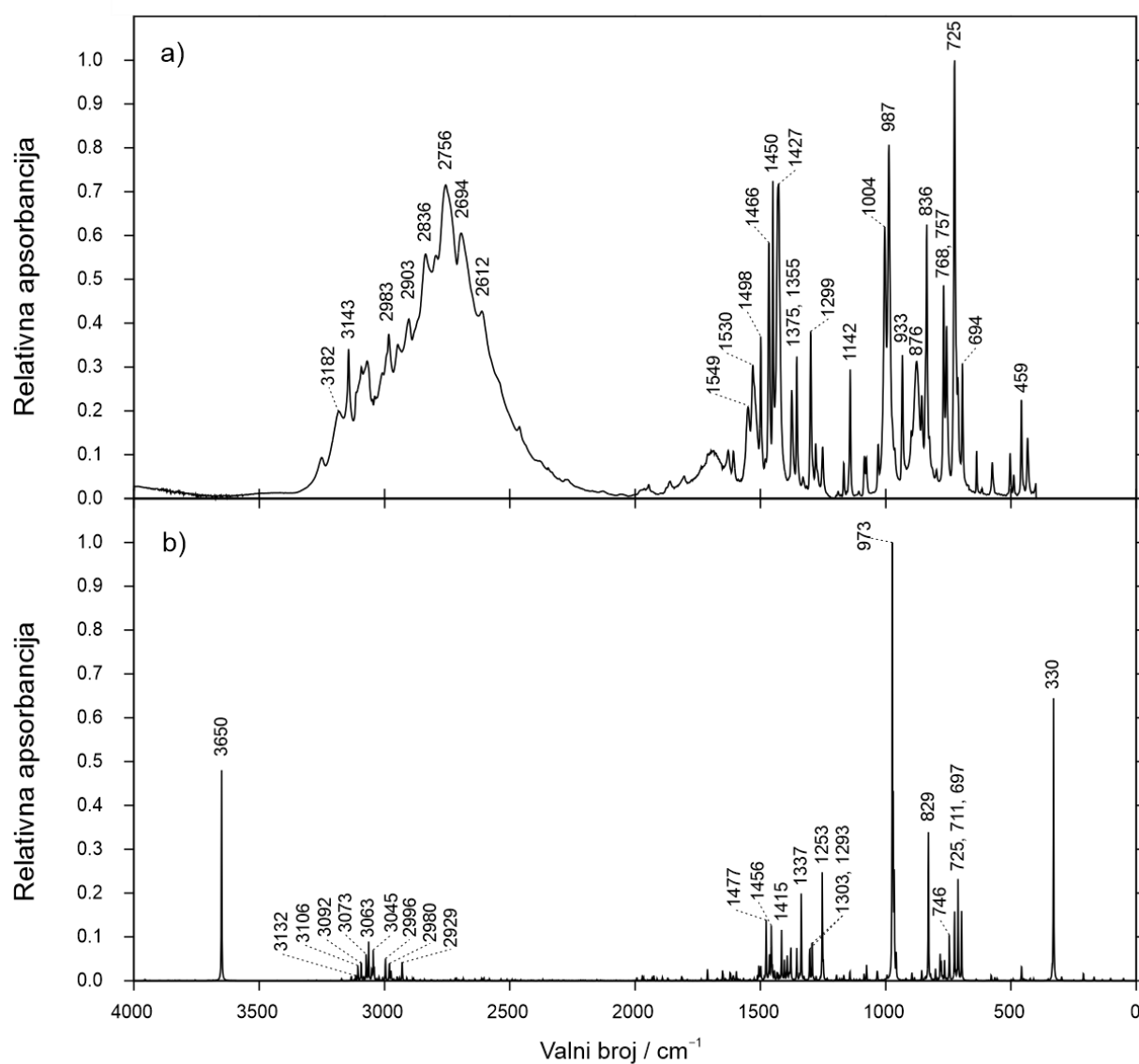
Infracrven transmisijski i Ramanov spektar spoja **IB** snimljeni su prema navedenom opisu u eksperimentalnom dijelu. Anharmonični IR spektar i harmonični Ramanov spektar izračunani su za konformer **IB-1** i **IB-2**, jer zajedno doprinose >99 % ukupne zastupljenosti, na B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije korištenjem vibracijske perturbacijske teorije drugog reda (VPT2) unutar Gaussian16 programskog paketa uz kriterije uske konvergencije i ultrafine integracijske mreže.

Na slici 5. i 6. prikazan je eksperimentalan IR spektar spoja **IB** zajedno s izračunanim za konformer **IB-1** te **IB-2** zasebno, pri čemu su izračunani linijski spektri prilagođeni lorentzijanskom obliku vrpce s poluširinom na polovici visine od 2 cm^{-1} . Molekula **IB** se sastoji od ukupno 26 atoma i stoga postoji 72 normalna načina vibriranja za promatran sustav. Odabrani normalni načini vibriranja konformera **IB-1** i **IB-2**, čiji prijelazi izračunani u anharmoničnom IR spektru odgovaraju vrpčama dobivenim u eksperimentalnom, su asignirani te navedeni u tablici 3.

Na slici 7. i 8. prikazan je eksperimentalan Ramanov spektar spoja **IB** zajedno s izračunanim za konformer **IB-1** te **IB-2** zasebno, pri čemu su izračunani linijski spektri prilagođeni lorentzijanskom obliku vrpce s poluširinom na polovici visine od 2 cm^{-1} .



Slika 5. a) Eksperimentalan IR spektar i b) izračunan IR spektar konformera **IB-1** na B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije.



Slika 6. a) Eksperimentalan IR spektar i b) izračunan IR spektar konformera **IB-2** na B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije.

Tablica 3. Eksperimentalno određene i izračunane vrijednosti valnih brojeva odabranih normalnih načina vibriranja za spoj **IB** (B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razina teorije).

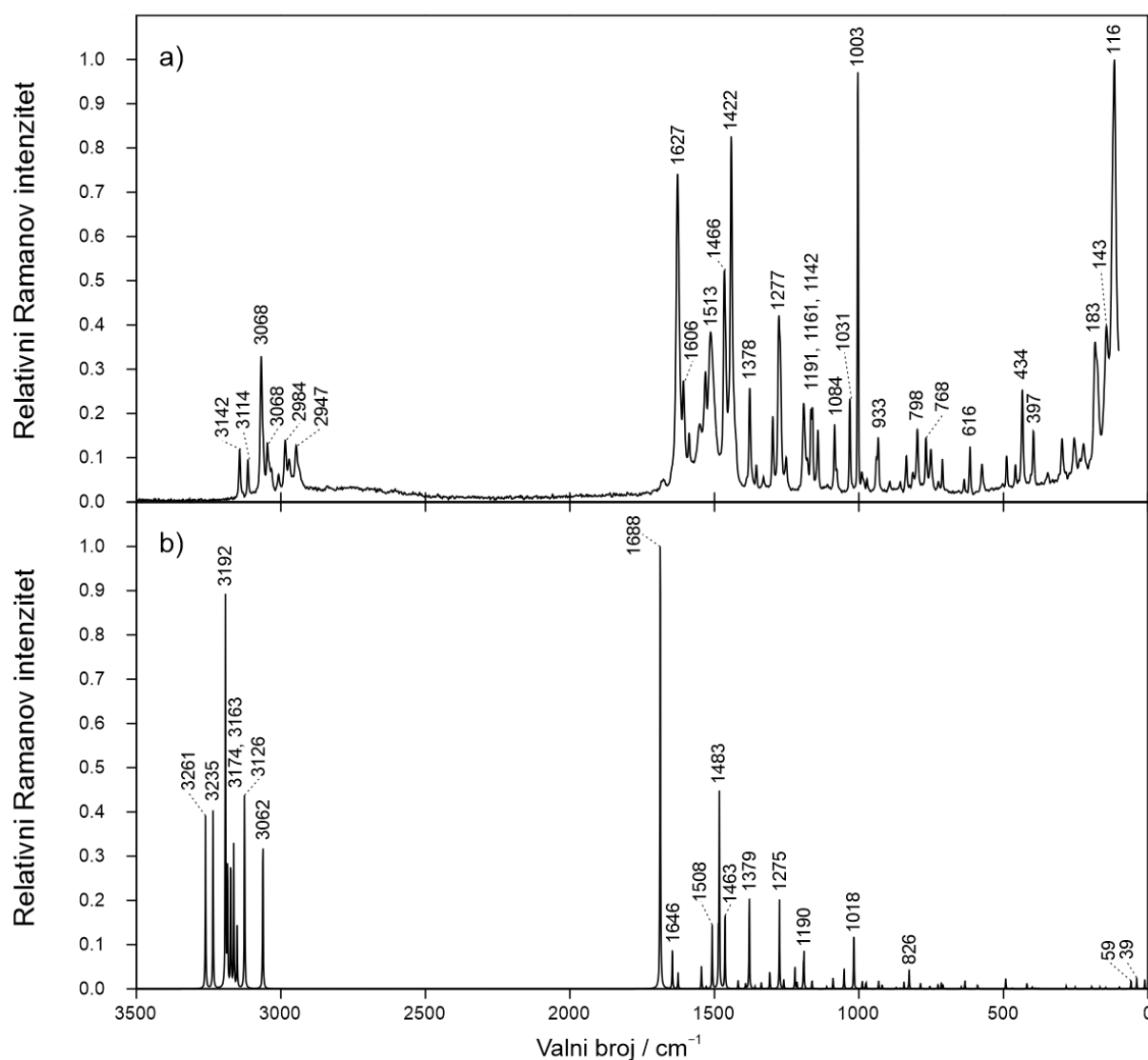
IB-1			IB-2		
Valni broj / cm^{-1}			Valni broj / cm^{-1}		
Eksperiment	Izračun	Opis vibracije*	Eksperiment	Izračun	Opis vibracije*
3182	3134	$\nu_s(\text{I})$	3182	3132	$\nu_s(\text{I})$
3134	3107	$\nu_a(\text{I})$	3134	3106	$\nu_a(\text{I})$
1549	1498	$\delta(\text{B})\omega(\text{Mn})$	1530	1477	$\omega(\text{Mn})\delta(\text{I})\delta(\text{A})$
1299	1278	$\delta(\text{B})\tau(\text{Mn})\delta(\text{I})\delta(\text{A})$	1299	1253	$\tau(\text{Mn})\delta(\text{I})\delta(\text{A})$
1004	973	$\gamma(\text{B})$	1004	973	$\gamma(\text{B})$
987	965	$\gamma(\text{B})\rho(\text{Mn})\delta(\text{I})\delta(\text{A})$	836	829	$\gamma(\text{B})\delta(\text{A})$
836	827	$\gamma(\text{B})\delta(\text{A})$	725	711	$\gamma(\text{B})\gamma(\text{I})\gamma(\text{A})$
725	713	$\gamma(\text{B})\gamma(\text{I})\gamma(\text{A})$	694	697	$\gamma(\text{B})$
694	695	$\gamma(\text{B})$	459	330	$\gamma(\text{I})\gamma(\text{A})\rho(\text{Mn})$
459	321	$\gamma(\text{I})\gamma(\text{A})\rho(\text{Mn})$			

*U opisu normalnih načina vibriranja, spoj **IB** je razložen na skupine: B što odgovara benzenu, Mn metilenskoj skupini u benzilnom ogranku, I imidazolu te A što odgovara aldoksimnoj skupini. Za opis vrste vibracije koriste se simboli: $\nu_s(\text{Mn})$ što odgovara simetričnom istezanju metilenske skupine, $\nu_a(\text{Mn})$ antisimetričnom istezanju metilenske skupine, $\rho(\text{Mn})$ ravninskom njihanju metilenske skupine, $\tau(\text{Mn})$ uvijanju metilenske skupine, $\omega(\text{Mn})$ simetričnom savijanju metilenske skupine u ravnini, $\nu_s(\text{I})$ simetričnoj kombinaciji istezanja C–H veza u imidazolnom prstenu, $\nu_a(\text{I})$ antisimetričnoj kombinaciji istezanja C–H veza u imidazolnom prstenu, δ ravninskoj deformacijskoj vibraciji i γ izvanravninskoj deformacijskoj vibraciji.

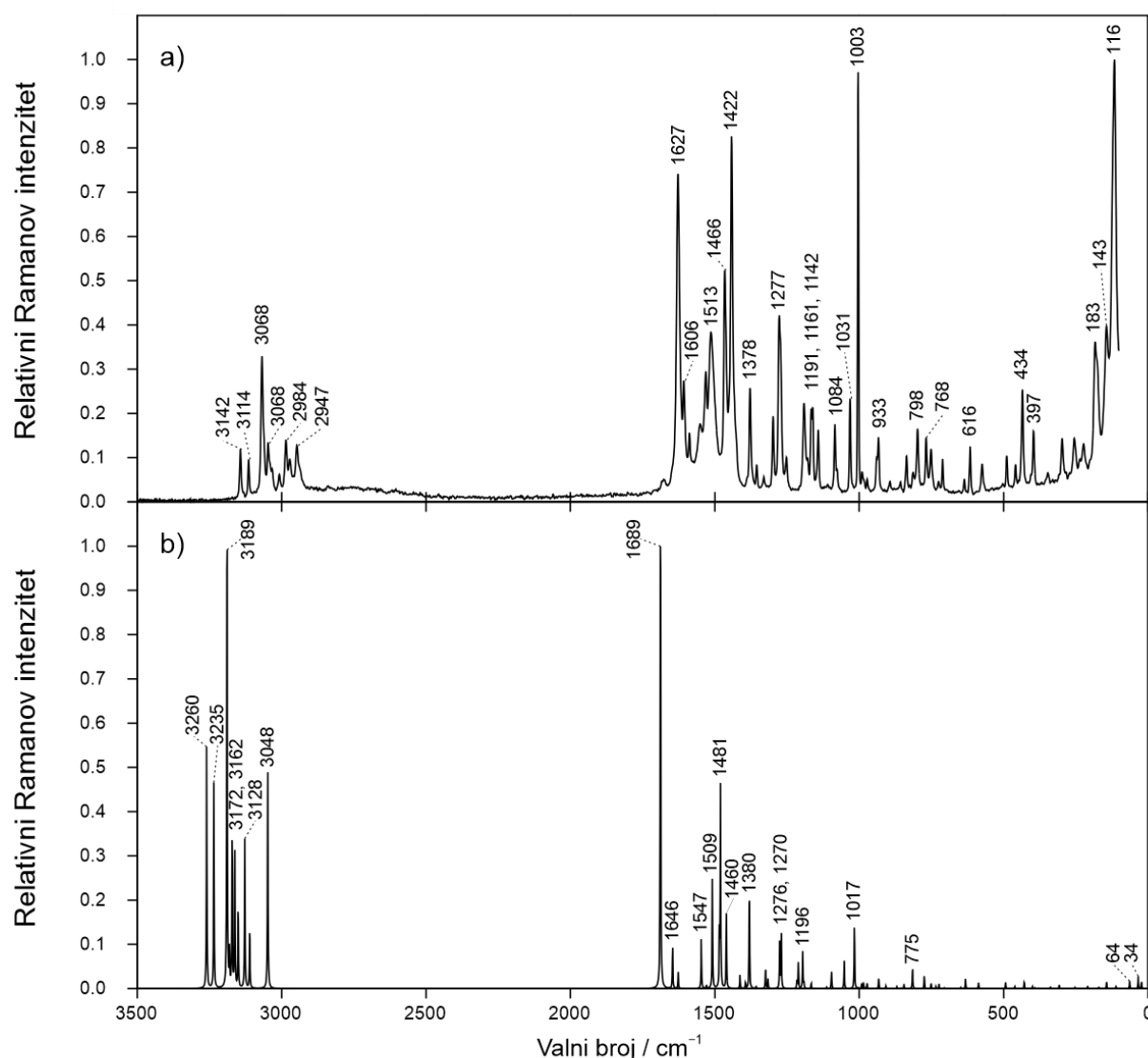
Izračunani anharmonički IR spektri konformera **IB-1** i **IB-2** položajima i relativnim intenzitetima vibracijskih vrpca međusobno se uglavnom podudaraju, a manje razlike između njih nalazimo u spektralnom području valnih brojeva od 3090-2900 cm^{-1} te od 1400-1200 cm^{-1} . Usporedbom izračunanih spektara konformera **IB-1** i **IB-2** s eksperimentalnim IR spektrom spoja **IB** uočava se preklapanje vibracijskih vrpca najviše u spektralnom području valnih brojeva od 1500-450 cm^{-1} , dok je u području valnih brojeva od 3110-2900 cm^{-1} , zbog relativno nižih vrijednosti intenziteta vrpce, otežano mapiranje eksperimentalnih s izračunanim vrpcoma. Također, u eksperimentalnom IR spektru spoja **IB** nije uočena vrpca u području valnih brojeva 3650-3600 cm^{-1} , dok u izračunanim spektrima konformera **IB-1** i **IB-2** nalazimo intenzivnu vrpcu na vrijednostima valnih brojeva 3645 cm^{-1} i 3650 cm^{-1} zasebno. Te vibracijske vrpce odgovaraju istezanju O–H veze u aldoksimnoj skupini za oba konformera zasebno.

U području IR spektra raspona valnih brojeva od 1500-450 cm^{-1} asignirana je većina vibracijskih vrpce, čije vrijednosti u izračunanim spektrima su mapirane s odgovarajućima

dobivenim u eksperimentalnom spektru spoja **IB**. Vibracije u tom spektralnom području uglavnom sadrže ravninske i izvanravninske deformacije imidazolnog prstena, benzena u benzilnom ogranku te aldoksimne skupine. Među njima nalazimo i dvije vrpce karakteristične onima za benzen, na 973 cm^{-1} kod oba konformera te 713 cm^{-1} za konformer **IB-1**, odnosno 697 cm^{-1} za konformer **IB-2**, koje su mapirane na eksperimentalne vrijednosti od 1004 cm^{-1} i 694 cm^{-1} . U području spektra raspona valnih brojeva $3200\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ dvije vrpce iz eksperimentalnog spektra, vrijednosti 3182 cm^{-1} i 3143 cm^{-1} , mapirane su na dvije vrpce vrijednosti 3134 cm^{-1} i 3107 cm^{-1} za konformer **IB-1** te 3132 cm^{-1} i 3106 cm^{-1} za konformer **IB-2**. Te dvije vibracijske vrpce odgovaraju simetričnoj i antisimetričnoj kombinaciji istezanja C–H veza u imidazolnom prstenu zasebno.



Slika 7. a) Eksperimentalan Ramanov spektar spoja **IB** i b) izračunan Ramanov spektar konformera **IB-1** na B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije.



Slika 8. a) Eksperimentalan Ramanov spektar spoja **IB** i b) izračunan Ramanov spektar konformera **IB-2** na B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije.

Usporedbom izračunanih Ramanovih spektara konformera **IB-1** i **IB-2** s eksperimentalnim Ramanovim spektrom spoja **IB**, uočeno je dobro preklapanje vrpca u spektralnom području valnih brojeva od 3300-3000 cm^{-1} te od 1700-1000 cm^{-1} . U prvome području nalazimo preklapanje vrpca na vrijednostima 3142 cm^{-1} i 3114 cm^{-1} iz eksperimentalnog spektra s vrpca iz izračunanih spektara na vrijednostima 3261 cm^{-1} i 3235 cm^{-1} za konformer **IB-1** te vrijednostima 3260 cm^{-1} i 3235 cm^{-1} za konformer **IB-2**. Također intenzivna vrpca na

vrijednosti valnog broja 3068 cm^{-1} iz eksperimentalnog spektra odgovara izračunanim vrpčama na vrijednostima 3192 cm^{-1} za konformer **IB-1** i 3189 cm^{-1} za konformer **IB-2**.

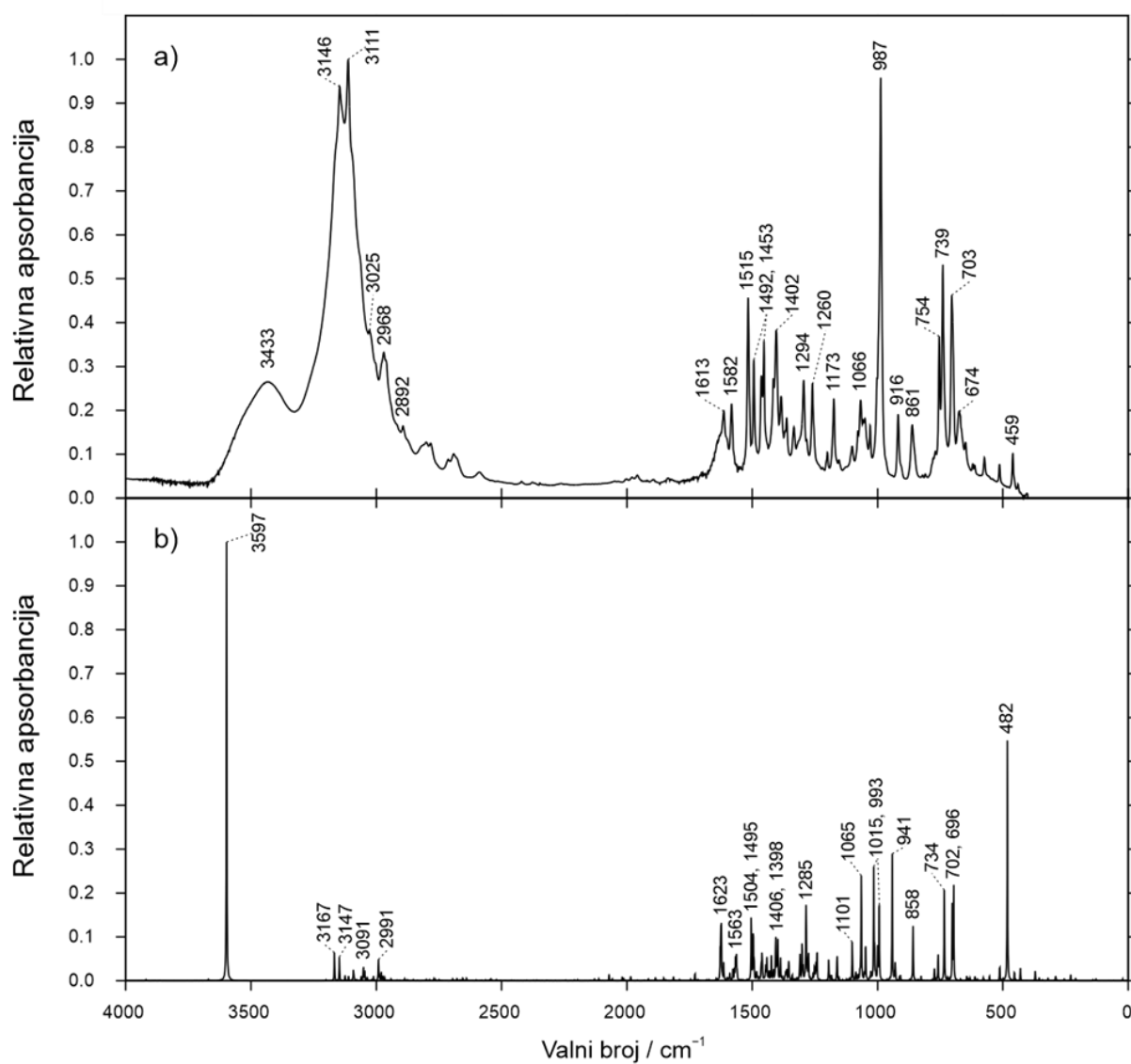
U spektralnom području raspona valnih brojeva od $1700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ nalazimo preklapanje intenzivne vrpce iz eksperimentalnog spektra na vrijednosti 1627 cm^{-1} s vrpčama iz izračunanih spektara, točnije na vrijednosti 1688 cm^{-1} za konformer **IB-1** i 1689 cm^{-1} za konformer **IB-2**. Također, drugu intenzivnu vrpcu iz tog područja u eksperimentalnom spektru na vrijednosti od 1422 cm^{-1} nalazimo u izračunanim spektrima i to na vrijednosti od 1483 cm^{-1} za prvi konformer te 1481 cm^{-1} za drugi. U izračunanim spektrima područje Ramanovog spektra u rasponu valnih brojeva od $700\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ sadrži vrpce vrlo niskog relativnog intenziteta i samim time je otežano mapiranje njihovih vrijednosti s eksperimentalno dobivenima.

5.2.2. IBM

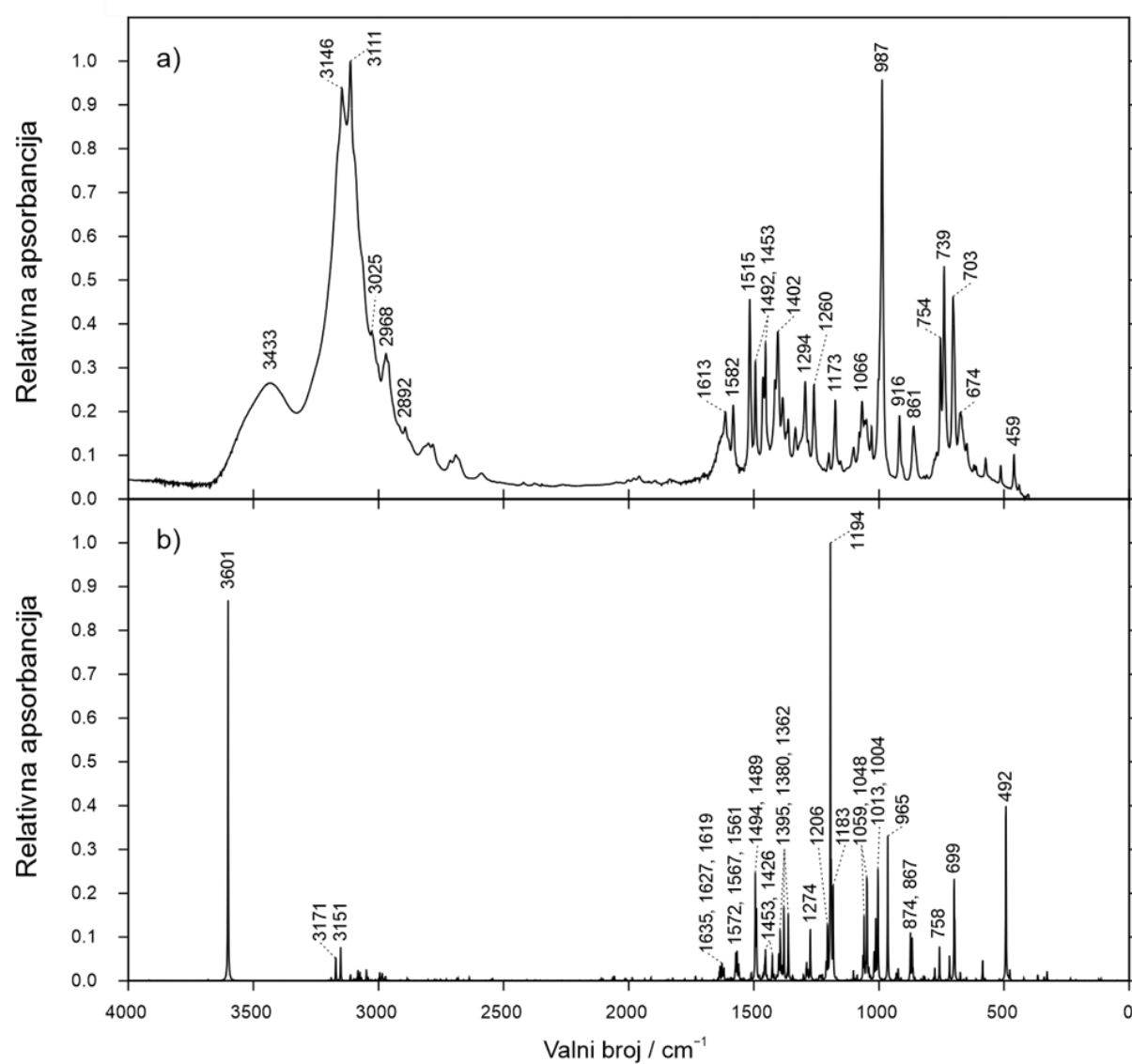
Infracrven transmisijski i Ramanov spektar spoja **IBM-Br** snimljeni su prema navedenom opisu u eksperimentalnom dijelu. Anharmonični IR spektar i harmonični Ramanov spektar izračunani su za konformer **IBM-1**, **IBM-2**, **IBM-3** i **IBM-4**, jer zajedno doprinose $>90\%$ opisu ukupne zastupljenosti, na B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije korištenjem vibracijske perturbacijske teorije drugog reda (VPT2) unutar Gaussian16 programskog paketa uz kriterije uske konvergenije i ultrafine integracijske mreže.

Na slikama 9.-12. prikazan je eksperimentalan IR spektar spoja **IBM-Br** zajedno s izračunanim za konformer **IBM-1**, **IBM-2**, **IBM-3** te **IBM-4** zasebno, pri čemu su izračunani linijski spektri prilagođeni lorentzijanskom obliku vrpce s poluširinom na polovici visine od 2 cm^{-1} . Sustav **IBM** se sastoji od ukupno 30 atoma i stoga postoji 84 normalna načina vibriranja za promatran sustav. Odabrani normalni načini vibriranja konformera **IBM-1**, **IBM-2**, **IBM-3** te **IBM-4**, čiji prijelazi izračunani u anharmoničnom IR spektru odgovaraju vrpčama dobivenim u eksperimentalnom, su asignirani te navedeni u tablici 4.

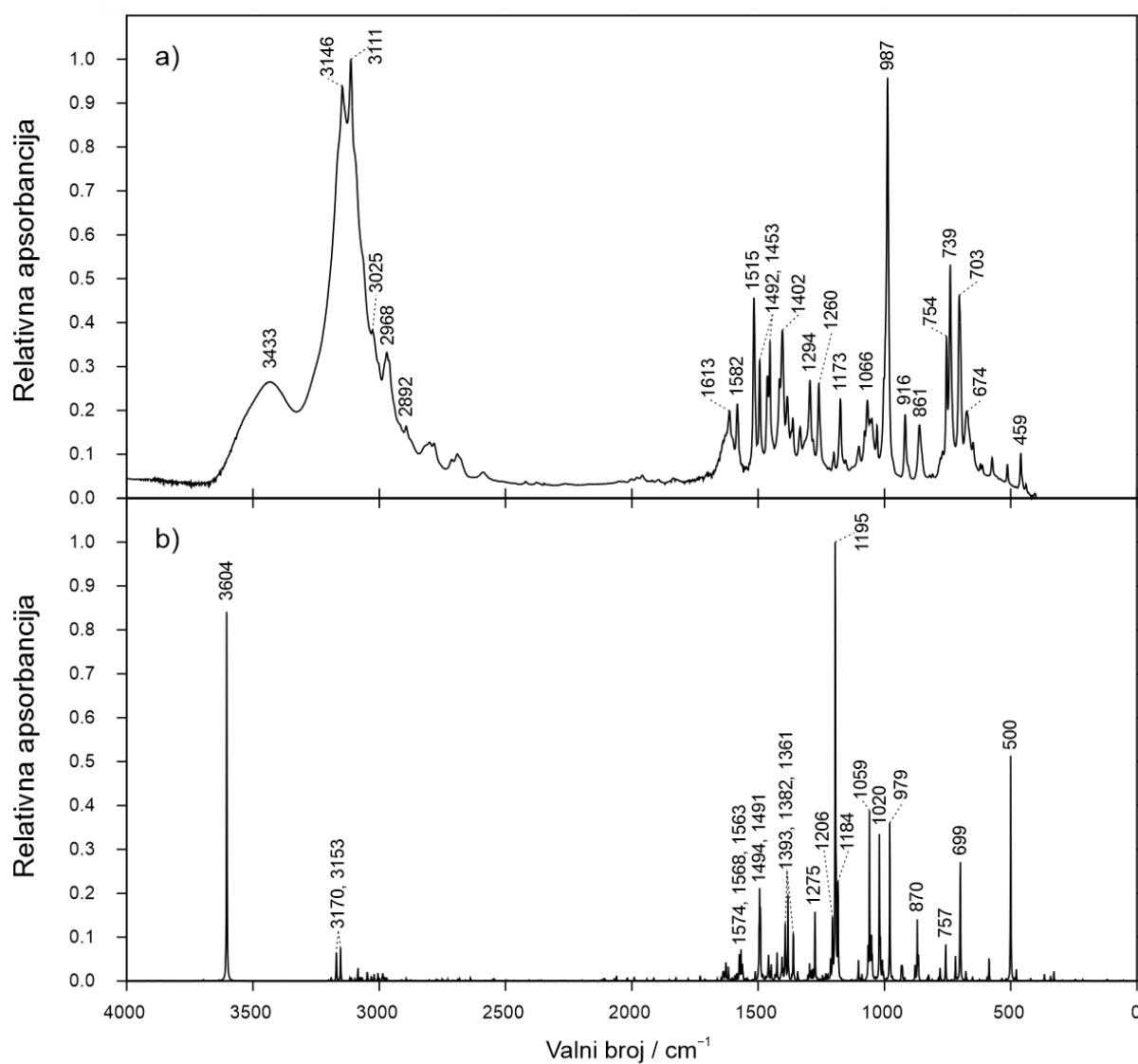
Na slikama 13.-16. prikazan je eksperimentalni Ramanov spektar spoja **IBM-Br** zajedno s izračunanim za konformer **IBM-1**, **IBM-2**, **IBM-3** i **IBM-4** zasebno, pri čemu su izračunani linijski spektri prilagođeni lorentzijanskom obliku vrpce s poluširinom na polovici visine od 2 cm^{-1} .



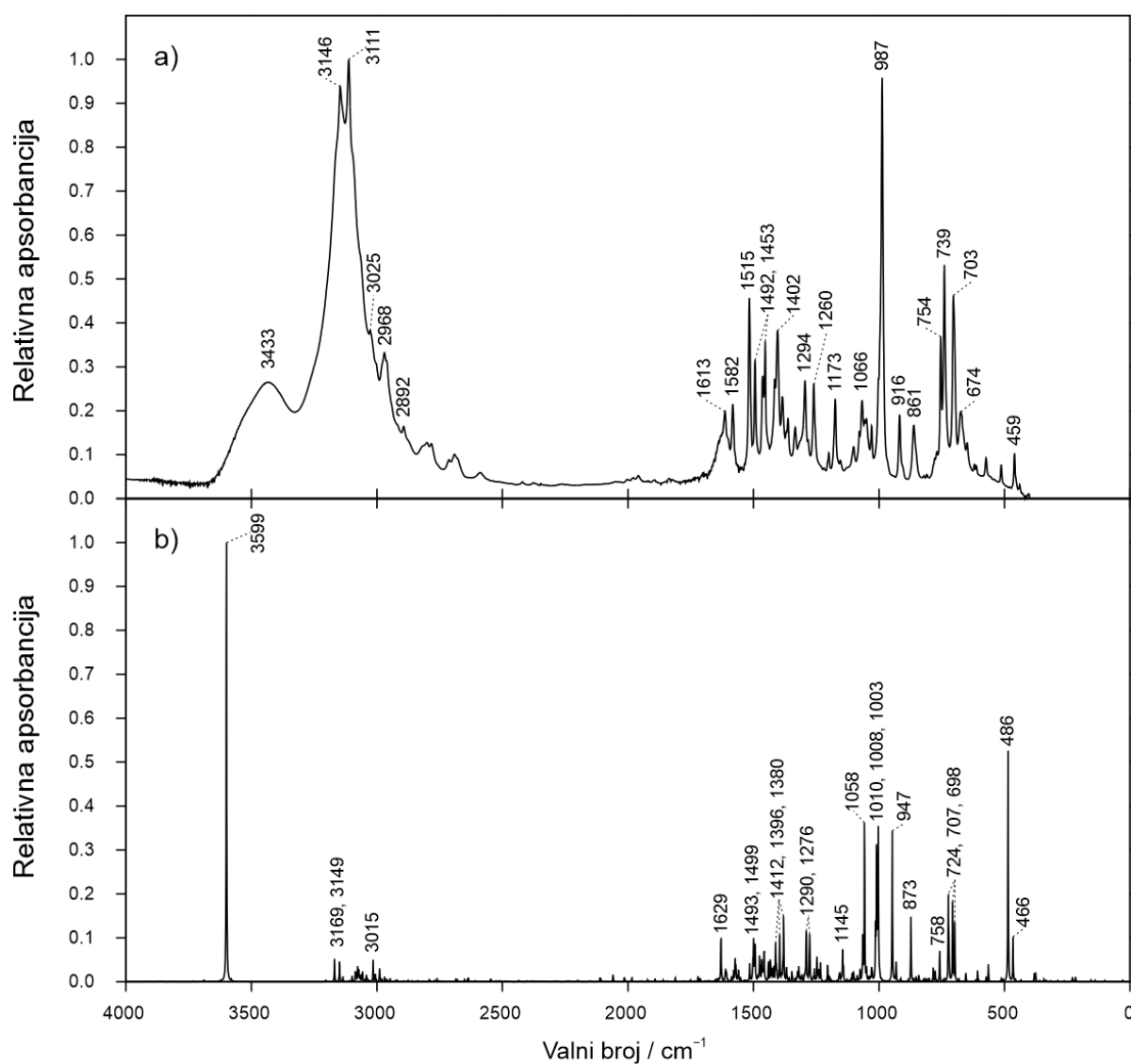
Slika 9. a) Eksperimentalan IR spektar spoja **IBM-Br** i b) izračunan IR spektar konformera **IBM-1** na B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije.



Slika 10. a) Eksperimentalan IR spektar spoja **IBM-Br** i b) izračunan IR spektar konformera **IBM-2** na B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije.



Slika 11. a) Eksperimentalan IR spektar spoja **IBM-Br** i b) izračunan IR spektar konformera **IBM-3** na B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije.



Slika 12. a) Eksperimentalan IR spektar spoja **IBM-Br** i b) izračunan IR spektar konformera **IBM-4** na B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije.

Tablica 4. Eksperimentalno određene i izračunane vrijednosti valnih brojeva odabranih normalnih načina vibriranja za spoj **IBM** (B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razina teorije).

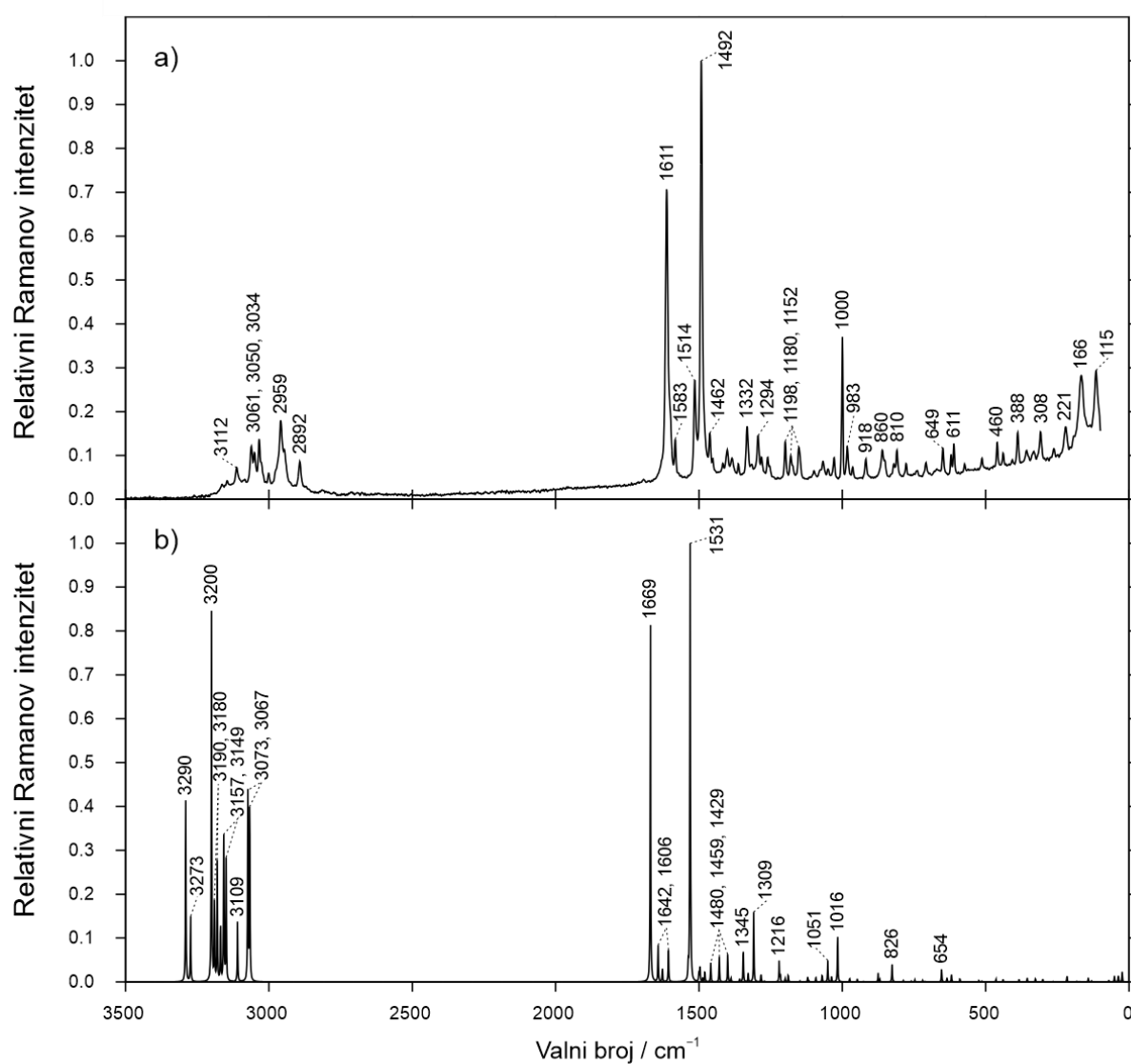
IBM-1			IBM-2		
Valni broj / cm ⁻¹			Valni broj / cm ⁻¹		
Eksperiment	Izračun	Opis vibracije*	Eksperiment	Izračun	Opis vibracije*
3146	3167	$\nu_s(\text{I})$	3146	3171	$\nu_s(\text{I})$
3111	3147	$\nu_a(\text{I})$	3111	3151	$\nu_a(\text{I})$
1515	1504	$\omega(\text{Mn})\delta(\text{I})\delta_s(\text{Me})\delta(\text{A})$	1515	1494	$\omega(\text{Mn})\delta(\text{I})\delta_s(\text{Me})\delta(\text{A})$
987	1015	$\rho(\text{Mn})\delta(\text{I})\delta(\text{A})$	987	1013	$\delta(\text{I})\delta(\text{A})$
754	734	$\gamma(\text{B})\gamma(\text{I})$	703	699	$\gamma(\text{B})$
703	696	$\gamma(\text{B})$	459	492	$\gamma(\text{A})$
459	482	$\gamma(\text{A})$			
IBM-3			IBM-4		
Valni broj / cm ⁻¹			Valni broj / cm ⁻¹		
Eksperiment	Izračun	Opis vibracije*	Eksperiment	Izračun	Opis vibracije*
3146	3170	$\nu_s(\text{I})$	3146	3169	$\nu_s(\text{I})$
3111	3153	$\nu_a(\text{I})$	3111	3149	$\nu_a(\text{I})$
1515	1494	$\gamma(\text{B})\delta(\text{I})\delta_a(\text{Me})\delta(\text{A})$	1515	1499	$\omega(\text{Mn})\delta(\text{I})\delta_s(\text{Me})\delta(\text{A})$
703	699	$\gamma(\text{B})$	1173	1145	$\tau(\text{Mn})\delta(\text{I})$
459	500	$\gamma(\text{A})$	987	1010	$\delta(\text{I})\delta(\text{A})$
			739	724	$\gamma(\text{B})\delta(\text{I})\delta(\text{A})$
			703	698	$\gamma(\text{B})$
			459	486	$\gamma(\text{A})$

*U opisu normalnih načina vibriranja, spoj **IBM** je razložen na skupine: B što odgovara benzenu, Mn metilenskoj skupini u benzilnom ogranku, Me metilnoj skupini na imidazolnom prstenu, I imidazolu te A što odgovara aldoksimnoj skupini. Za opis vrste vibracije koriste se simboli: $\nu_s(\text{Mn})$ što odgovara simetričnom istezanju metilenske skupine, $\nu_a(\text{Mn})$ antisimetričnom istezanju metilenske skupine, $\rho(\text{Mn})$ ravninskom njihanju metilenske skupine, $\tau(\text{Mn})$ uvijanju metilenske skupine, $\omega(\text{Mn})$ simetričnom savijanju metilenske skupine u ravnini, $\nu_s(\text{Me})$ simetričnom istezanju metilne skupine, $\nu_a(\text{Me})$ antisimetričnom istezanju metilne skupine, $\delta_s(\text{Me})$ simetričnoj deformaciji metilne skupine, $\delta_a(\text{Me})$ asimetričnoj deformaciji metilne skupine, $\nu_s(\text{I})$ simetričnoj kombinaciji istezanja C–H veza u imidazolnom prstenu, $\nu_a(\text{I})$ antisimetričnoj kombinaciji istezanja C–H veza u imidazolnom prstenu, δ ravninskoj deformacijskoj vibraciji i γ izvanravninskoj deformacijskoj vibraciji.

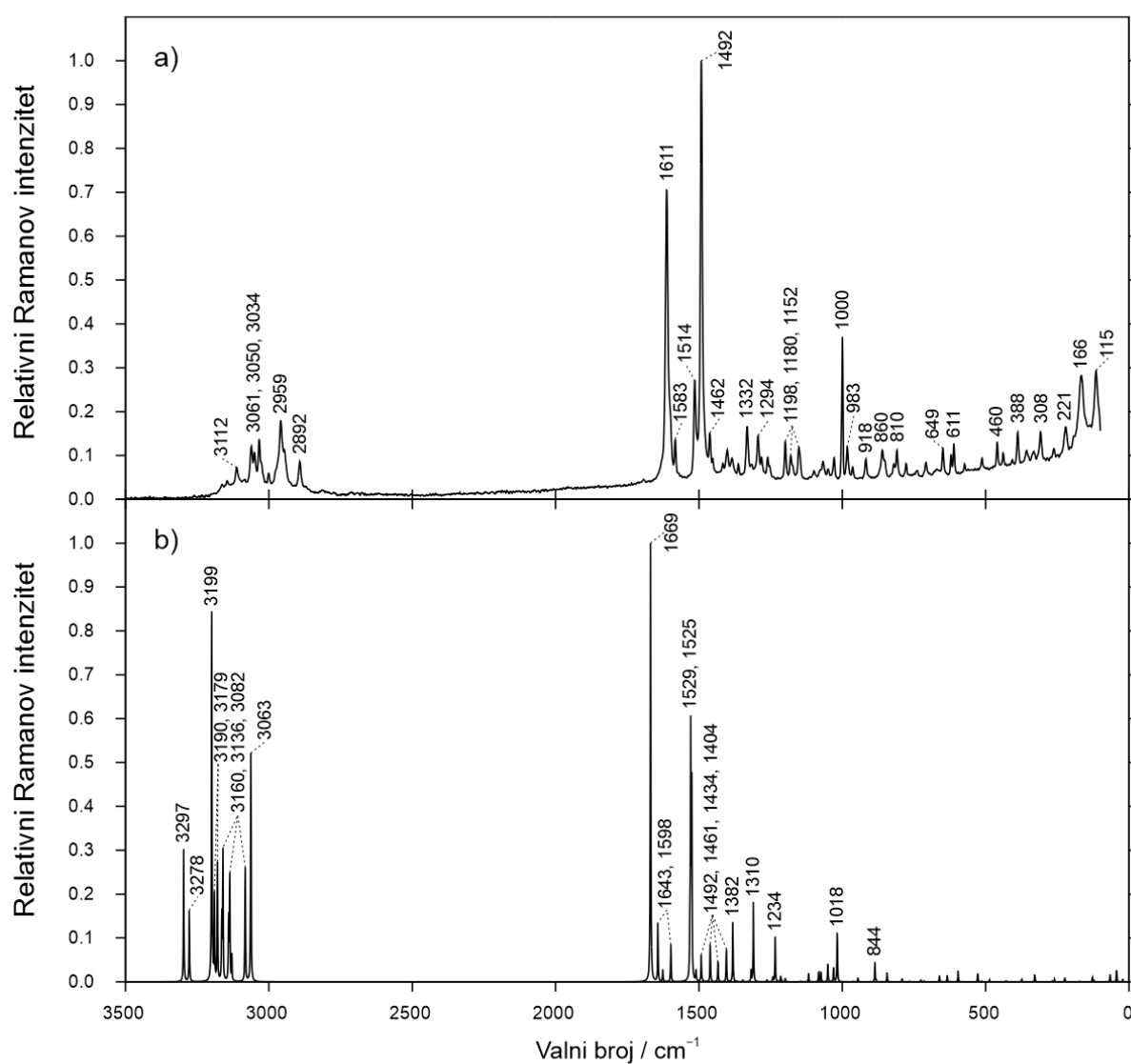
Izračunani anharmonički IR spektri konformera **IBM-1**, **IBM-2**, **IBM-3** i **IBM-4**, položajem i relativnim intenzitetom vrpca međusobno se ne razlikuju značajno, a najveća odstupanja su vidljiva u spektralnom području raspona valnih brojeva od 1300-1100 cm⁻¹. Izračunani spektri u usporedbi s eksperimentalnim IR spektrom spoja **IBM-Br** se relativno dobro slažu, pogotovo u spektralnim područjima raspona valnih brojeva od 3200-3100 cm⁻¹, 1600-1350 cm⁻¹ te 900-500 cm⁻¹. Vibracijske vrpce simetrične i antisimetrične kombinacije istezanja C–H veza u imidazolnom prstenu nalazimo kod svih 4 konformera, a u eksperimentalnom spektru se te dvije vrpce nalaze na vrijednostima od 3146 cm⁻¹ te 3111

cm^{-1} . U eksperimentalnom spektru spoja **IB** te dvije vrpce se nalaze na vrijednostima valnih brojeva od 3182 cm^{-1} i 3143 cm^{-1} , ali su puno manjeg relativnog intenziteta u odnosu na preostale vrpce iz tog spektralnog područja.

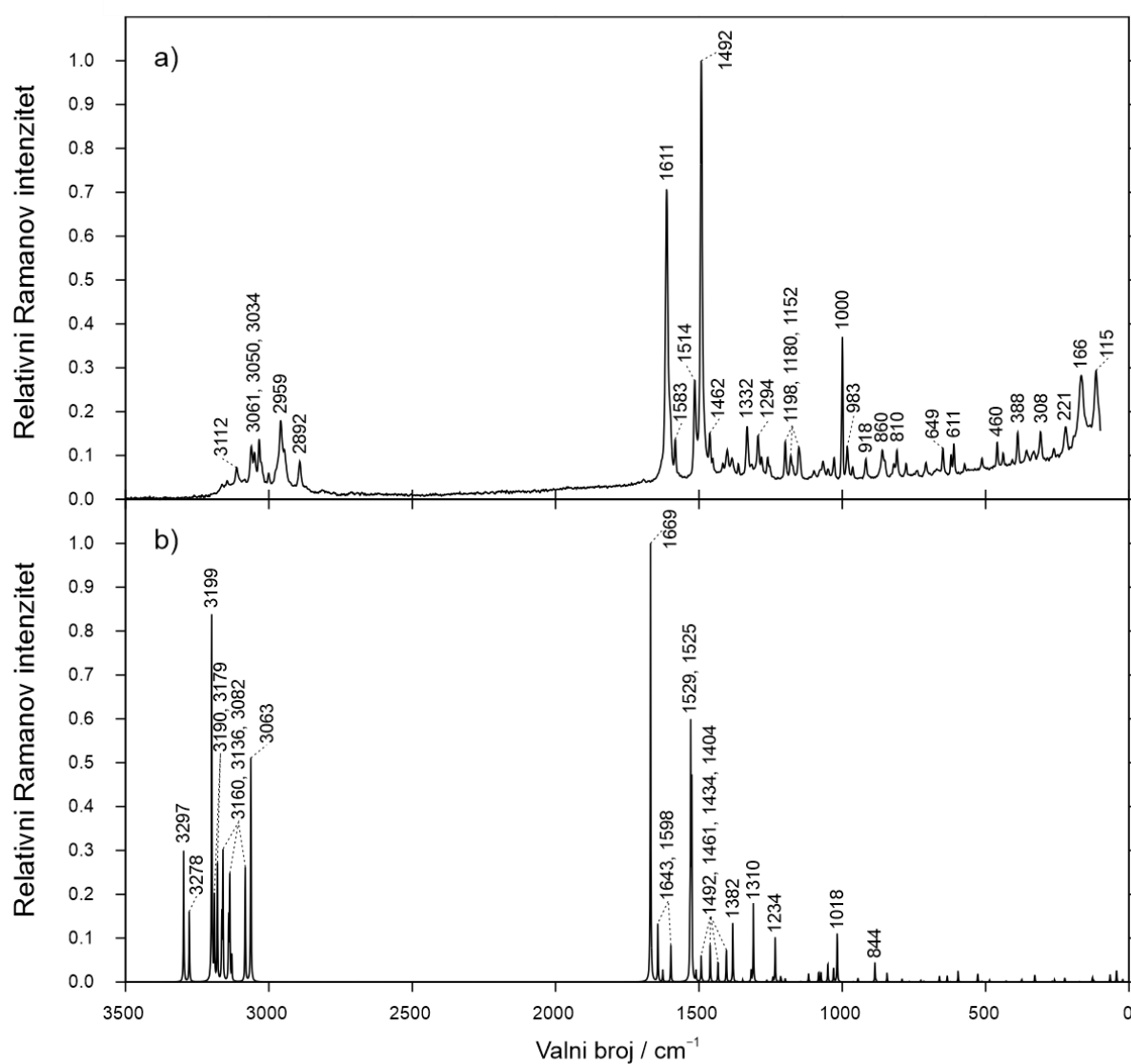
Asignirane vrpce konformera **IBM-1**, **IBM-2**, **IBM-3** i **IBM-4** u rasponu valnih brojeva od $1600\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ odgovaraju vibracijama u kojima uglavnom dolazi do ravninskih i izvanravninskih deformacija imidazolnog prstena i aldoksimne skupine popraćeno simetričnom deformaciji metilne skupine i simetričnom savijanju metilenske skupine iz benzilnog ogranka. Odabrane vrpce iz tog spektralnog područja iz izračunanih spektara mapirane su na pojedine vibracijske vrpce dobivene u eksperimentalnom spektru. U spektralnog području raspona valnih brojeva od $1000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ odabrani normalni načini vibriranja promatranih konformera spoja **IBM** su asignirani i mapirani na vibracijske vrpce dobivene u eksperimentalnom spektru. Vibracije u tom području uglavnom odgovaraju izvanravninskim deformacijama benzena, imidazolnog prstena i aldoksimne skupine.



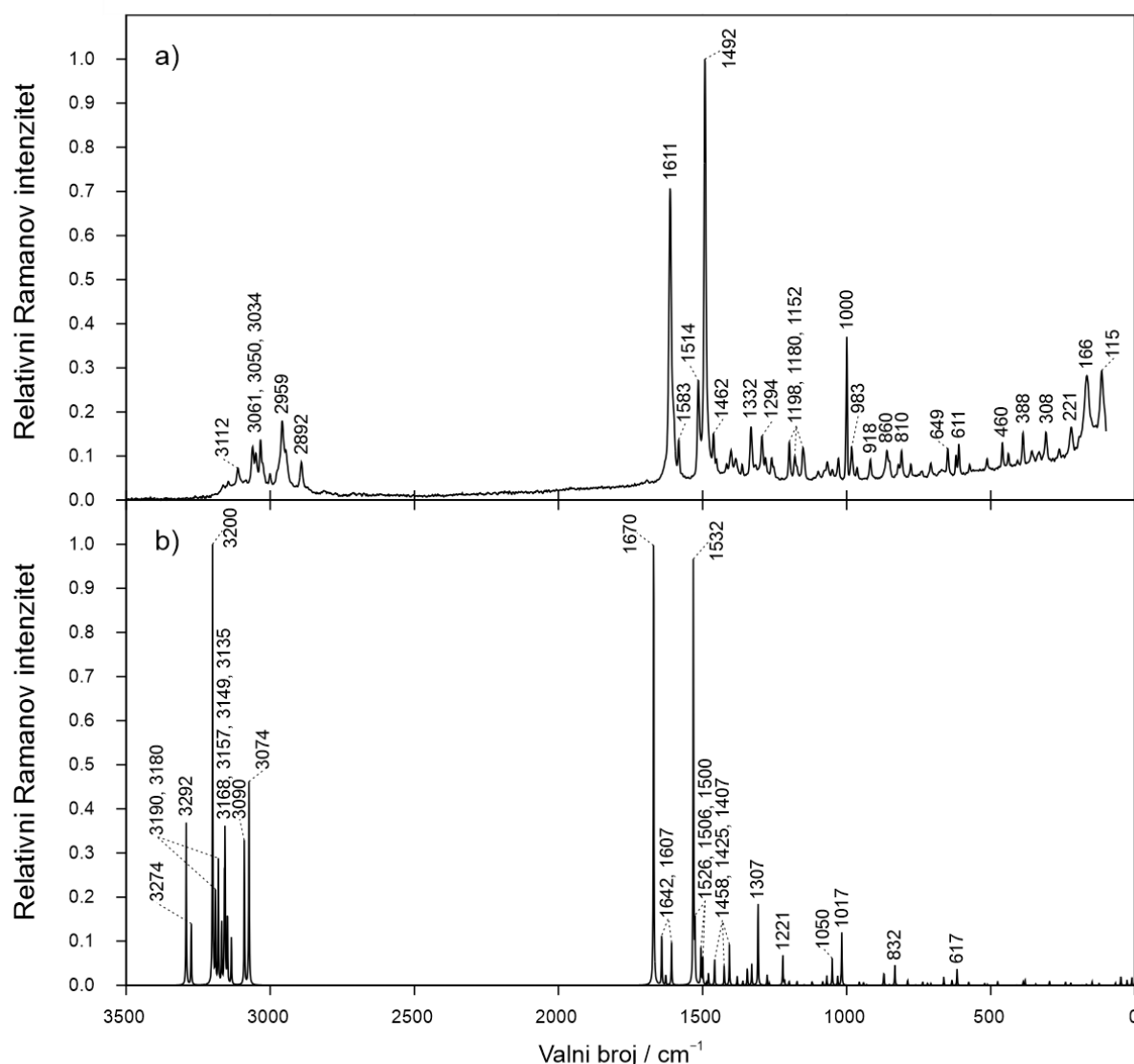
Slika 13. a) Eksperimentalan Ramanov spektar spoja **IBM-Br** i b) izračunan Ramanov spektar konformera **IBM-1** B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije.



Slika 14. a) Eksperimentalan Ramanov spektar spoja **IBM-Br** i b) izračunan Ramanov spektar konformera **IBM-2** na B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije.



Slika 15. a) Eksperimentalan Ramanov spektar spoja **IBM-Br** i b) izračunan Ramanov spektar konformera **IBM-3** na B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije.



Slika 16. a) Eksperimentalan Ramanov spektar spoja **IBM-Br** i b) izračunan Ramanov spektar konformera **IBM-4** na B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije.

Usporedbom izračunanih Ramanovih spektara konformera **IBM-1**, **IBM-2**, **IBM-3** i **IBM-4** s eksperimentalnim Ramanovim spektrom spoja **IBM-Br**, uočeno je dobro preklapanje vrpce u spektralnom području valnih brojeva od 3200-3000 cm⁻¹ te od 1700-1000 cm⁻¹. Najintenzivnije vrpce iz eksperimentalnog Ramanovog spektra na vrijednostima od 1611 cm⁻¹, 1492 cm⁻¹ te 1000 cm⁻¹, mapirane su s odgovarajućima u izračunanim spektrima i odgovaraju redom vrijednostima 1669 cm⁻¹, 1531 cm⁻¹ i 1016 cm⁻¹ za konformer **IBM-1**, vrijednostima 1669 cm⁻¹, 1529 cm⁻¹ i 1018 cm⁻¹ za konformer **IBM-2**, vrijednostima 1669 cm⁻¹, 1529 cm⁻¹

i 1018 cm^{-1} za konformer **IBM-3** i vrijednostima 1670 cm^{-1} , 1532 cm^{-1} i 1017 cm^{-1} za konformer **IBM-4**.

U području izračunanih Ramanovih spektara raspona valnih brojeva od $3300\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ nalazi se desetak vrpca visokog relativnog intenziteta, u slučaju sva 4 konformera spoja **IBM**, čije mapiranje s eksperimentalnim vrijednostima je otežano zbog pomaka u položaju i razlici relativnog intenziteta vrpca. Također, u području raspona valnih brojeva od $900\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ mapiranje izračunanih vrpca za sva 4 konformera s eksperimentalno dobivenima je otežano zbog velike razlike u iznosima relativnog intenziteta.

§ 6. ZAKLJUČAK

- ❖ Snimljeni su transmisijski FT–IR spektri, u spektralnom području od $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, s razlučivanjem od 2 cm^{-1} , uprosječeni preko 128 snimaka, za spojeve **IB** i **IBM-Br**.
- ❖ Snimljeni su FT–Ramanovi spektri, u spektralnom području od $3500\text{--}100\text{ cm}^{-1}$, s razlučivanjem od 2 cm^{-1} , uprosječeni preko 128 snimaka, s laserskom pobudom snage 300 mW pri 1064 nm , za spojeve **IB** i **IBM-Br**.
- ❖ Određen je potpuni konformacijski prostor spoja **IB** pri čemu je ukupno 6 konformera dobiveno i *rigid scan* i *adaptive relaxed scan* algoritmom unutar metode holističkog pretraživanja.
- ❖ Određen je potpuni konformacijski prostor spoja **IBM** metodom holističkog pretraživanja. *Rigid scan* algoritmom određeno je ukupno 6 konformera, dok su *adaptive relaxed scan* algoritmom određena još dodatna dva konformera **IBM-2** i **IBM-8**.
- ❖ Procjena zastupljenosti pojedinih konformera spoja **IB** te **IBM** određena je prema Maxwell-Boltzmannovoj raspodjeli s izračunanim standardnim Gibbsovim energijama stvaranja konformera na B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije pri $T = 298,15\text{ K}$ i $p = 1\text{ atm}$. Za spoj **IB** određeno je da konformeri **IB-1** i **IB-2** zajedno opisuju 99,9% ukupne zastupljenosti, odnosno za spoj **IBM** određeno je da **IBM-1**, **IBM-2**, **IBM-3**, **IBM-4** zajedno opisuju 93,2 % ukupne zastupljenosti.
- ❖ Provedeni su anharmonički IR i harmonički Ramanovi računi na B3LYP-D3/6-311++G(d,p) razini teorije za **IB-1**, **IB-2**, **IBM-1**, **IBM-2**, **IBM-3** te **IBM-4**. Dobiveni spektri pojedinih konformera uspoređeni su s eksperimentalnim IR i Ramanovim spektrima odgovarajućih spojeva. Na temelju usporedbe s izračunanim spektrima asignirane su najvažnije vibracijske vrpce u vibracijskim spektrima.

§ 7. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

Kratica	Značenje (engl.)	Značenje (hrv.)
AChE	<i>Acetylcholinesterase</i>	Acetilkolinesteraza
BChE	<i>Butyrylcholinesterase</i>	Butirilkoesteraza
DFT	<i>Density functional theory</i>	Teorija funkcionala gustoće
FT-IR	<i>Fourier transformed-infrared</i>	Fourier transformirano-infracrveno
GEA	<i>Gradient expansion approximation</i>	Aproksimacija gradijentneekspanzije
GGA	<i>Generalized gradient approximation</i>	Poopćena gradijentna aproksimacija
HF	<i>Hartree-Fock</i>	Hartree-Fock
IB	<i>(E)-N-benzylimidazole-2-carbaldoxime</i>	(E)-N-benzilimidazol-2-karbaldoksim
IBM	<i>(E)-N-Benzyl-2-hydroxyiminomethyl-3-methylimidazolium cation</i>	(E)-N-benzil-2-hidroksiiminometil-3-metilimidazolijev kation
KS	<i>Kohn-Sham</i>	Kohn-Sham
LDA	<i>Local density approximation</i>	Aproksimacija lokalne gustoće
LSD	<i>Local spin-density approximation</i>	Aproksimacija lokalne spin-gustoće
Nd-YAG	<i>Neodymium-doped yttrium aluminum garnet</i>	Neodimijem-dopiran itrijev aluminijev granat
PES	<i>Potential energy surface</i>	Ploha potencijalne energije
SCF	<i>Self consistent field</i>	Samousklađeno polje
VPT2	<i>Second-order vibrational perturbation theory</i>	Vibracijska perturbacijska teorija drugoga reda

§ 8. LITERATURNI IZVORI

1. R. K. Sit, V. V. Fokin, G. Amitai, K. B. Sharpless, P. Taylor, Z. Radić, *J. Med. Chem.* **57** (2014) 1378-1389.
2. A. Matošević, A. Radman Kastelic, A. Mikelić, A. Zandona, M. Katalinić, I. Primožič, A. Bosak, T. Hrenar, *Pharmaceutics* **13** (2021) 420.
3. A. Radman Kastelic, R. Odžak, I. Pezdirc, K. Sović, T. Hrenar, A. Čipak Gašparović, M. Skočibušić, I. Primožič, *Molecules* **14** (2019) 2675.
4. A.R. Leach, *Molecular modelling: Principles and applications*, 2nd ed., Prentice-Hall, London, England, 2001.
5. J.M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, 4th ed., John Wiley & Sons, Chichester, England, 2003.
6. I.N. Levine, *Molecular Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Nashville, TN, 1975.
7. S. Crouch, D. West, F. Holler, D.A. Skoog, *Fundamentals of analytical chemistry*, 9th ed., Brooks/Cole, Florence, KY, 2013.
8. D.J. Griffiths, D.F. Schroeter, *Introduction to Quantum Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 2018.
9. P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 5th ed., Oxford University Press, London, England, 2010.
10. A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*, Dover Publications, Mineola, NY, 1996.
11. W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2001.
12. R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, San Diego, CA, 1992.
13. R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, NY, 1989.
14. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864-B871.
15. M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **76** (1979) 6062-6065.
16. W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133-A1138.
17. I.N. Levine, *Quantum chemistry*, 7th ed., Pearson, Upper Saddle River, NJ, 2013.

18. E. Bright Wilson, *Molecular vibrations: The theory of infrared and Raman vibrational spectra*, Dover Publications, Mineola, NY, 1980.
19. Q. Yu, J.M. Bowman, *Mol. Phys.* **113** (2015) 3964–3971.
20. T. Hrenar, *qcc*, *Quantum Chemistry Code*, revision 0.6826, 2021.
21. K. Sović, *msa*, *Molecular Structure Analysis*, revision 0.7, 2021.
22. MOPAC2016, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2016).
23. T. Hrenar, *moonee*, *Program for Manipulation and Analysis of Multi- and Univariate Data*, revision 0.68268, 2021.
24. *Gaussian 16, Revision A.03*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Tomislav Ilievski

Datum rođenja: 16. studenog 1995.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2002–2010	Osnovna škola Stjepana Radića, Božjakovina
2010–2014	Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, Zagreb
2014–2019	Preddiplomski studij Kemije, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
2019–2021	Diplomski studij kemije, istraživački smjer, grane: Fizikalna i organska kemija, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb