Strukturno i kvantno-kemijsko istraživanje tetranuklearnih kompleksa Ni(II)

Sović, Karlo

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:217:050425

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-26**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

KARLO SOVIĆ

Strukturno i kvantno-kemijsko istraživanje tetranuklearnih kompleksa Ni(II)

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog stupnja

magistra kemije

Zagreb

2016.

Ovaj Diplomski rad izrađen je u zavodima za opću i anorgansku te fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Marine Cindrić i izv. prof. dr. sc. Tomice Hrenara.

Zahvaljujem se svojim mentorima na stručnoj pomoći te uspješnoj provedbi izrade diplomskoga rada. Zahvalan sam što mi je bio omogućen pristup u dotičnoj znanstvenoj temi i veoma mi je drago što sam svojim râdom doprinio u projektu istraživanja na promatranim kompleksima. Mentori su mi svojim trudom i razumijevanjem uveliko olakšali te pomogli da moj rad dođe do željenog izražaja. Hvala vam!

§ Sadržaj

Temeljna dokumentacijska kartica ix

Basic documentation card xi

§ 1. Uvod 1

§ 2. Literaturni pregled 3

2.1. Kemija nikla 3

2.2. Tetranuklearni kompleksi Ni(II) 5

2.3. Rentgenska difrakcija na monokristalnom uzorku 8

§ 3. Teorijska osnovica 10

3.1. Teorija funkcionala gustoće 10

3.1.1. Uvod 10
3.1.2. Hohenberg-Kohnovi teoremi 16
3.1.3. Kohn-Shamov pristup 23
3.1.4. Aproksimacija lokalne gustoće (LDA) 27
3.1.5. Poopćena gradijentna aproksimacija (GGA) 29
3.1.6. Hibridni funkcionali 32
3.1.7. Korekcija za disperzne sile 38

3.2. Molekularna dinamika 40

3.2.1. Newtonova mehanika 40
3.2.2. Semiklasična molekularna dinamika 43
3.2.3. Numerička integracija 48
3.2.4. Postupak molekularne dinamike 52
3.2.5. Reproducibilnost 55

§ 4. Eksperimentalni dio 60

4.1. Rentgenska difrakcija na monokristalnom uzorku 60

4.1.1. Tetranuklearni kompleksi Ni(II) 60
4.1.2. Rentgenska difrakcija na monokristalnom uzorku 60
4.1.3. Strukturna analiza 61

4.2. Programi i metode 61

4.2.3. Optimizacija strukturâ i vibracijski račun 61
4.2.4. Semiklasična molekularna dinamika 61

§ 5. Rezultati i rasprava 63

5.1. Strukturna analiza 63

5.1.1. Kristalografski podaci 63
5.1.2. Usporedba struktura 69

5.2. Stabilnost kompleksâ 71

5.3. Semiklasična molekularna dinamika 73

§ 6. Zaključak 76

§ 7. Prilozi xi

7.1. Popis kratica i simbola xi
7.2. Infracrveni spektri proučavanih spojeva xi
§ 8. Životopis xii
§ 9. Literaturna vrela xiv

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

STRUKTURNO I KVANTNO-KEMIJSKO ISTRAŽIVANJE TETRANUKLEARNIH KOMPLEKSA Ni(II)

Karlo Sović

Zavod za opću i anorgansku kemiju te Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek
Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Horvatovac 102A, Zagreb

SAŽETAK

Nikal(II) u kompleksnim spojevima $[Ni_4L_4(R^1OH)_n(R^2OH)_{4-n}]$ (n=0–4, R^1=CH_3–, R^2=C_2H_5–) s ONO tridentatnim ligandima tvori kubansku strukturu Ni_4O_4 čija simetrija bitno utječe na magnetska svojstva dotičnih kompleksa. Četiri koordinacijska mjesta u kompleksu popunjena su molekulama otapala (metanol ili etanol), po jedno na svakom ionu Ni(II), a njihova zastupljenost ovisi o uvjetima sinteze. Kompleksni spojevi nikla priređeni su solvotermalnim reakcijama $Ni(OAc)_2{\cdot}4H_2O$, Schiffove baze (L) i metanola odnosno etanola.

U okviru ovog diplomskog rada istražen je utjecaj otapala na tijek kemijskih reakcija te strukture dobivenih kompleksa, provođenjem kvantno-kemijskih računâ korištenjem teorije funkcionala gustoće i Grimmeove D3 korekcije za disperzne sile. Izračunom vibracijskih frekvencija izračunate su i standardne Gibbsove energije stvaranja kompleksa prema kojima je određena njihova relativna stabilnost. Uz to je provedena i simulacija molekularne dinamike na najstabilnijem tetranuklearnom kompleksu Ni(II) kako bi se detaljnije ispitala kemodinamika kubanske strukture Ni_4O_4.

(91 stranica, 13 tablica,11 slika, 33 literaturna navoda, original na hrvatskom jeziku)
Diplomski rad pohranjen je u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Ključne riječi: tetranuklearni kompleksi Ni(II), jednomolekulski magneti, DFT, molekularna dinamika

Mentori: prof. dr. sc. Marina Cindrić
izv. prof. dr. sc. Tomica Hrenar

Ocjenitelji: prof. dr. sc. Marina Cindrić
izv. prof. dr. sc. Tomica Hrenar
prof. dr. sc. Zlatko Mihalić
izv. prof. dr. sc. Snežana Miljanić

Tema prihvaćena: 17. ožujka 2016.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

STRUCTURAL AND QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF TETRANUCLEAR NICKEL(II) COMPLEXES

Karlo Sović

Division of Inorganic Chemistry and Divison of Physical Chemistry, Department of Chemistry
Faculty of Science, University of Zagreb
Horvatovac 102A, Zagreb

ABSTRACT

Nickel(II) complexes of type $[Ni_4L_4(R^1OH)_n(R^2OH)_{4-n}]$ (n=0–4, R^1=CH_3–, R^2=C_2H_5–) with ONO tridentate ligands form a cubane-like Ni_4O_4 structure whose symmetry considerably dictates the magnetic properties of described complexes. Four coordination sites in complex are bonded with solvent molecules (methanol or ethanol) and their ratio depends on the conditions of synthesis. Previously mentioned Ni(II) complexes were synthesized via solvothermal reactions of $Ni(OAc)_2{\cdot}4H_2O$, Schiffs base and methanol or ethanol.

In this thesis the solvent effect on synthetic route and structure properties of complexes was examined by quantum-chemical calculations based on density field theory along with the newest revision of Grimmes D3 correction for dispersion interactions. In addition, standard Gibbs free energies of formation of respective complexes were calculated from theoretically determined vibrational frequencies and used to describe relative stabilities of examined Ni(II) complexes. Furthermore, simulation of molecular dynamics was performed on the most stable tetranuclear nickel(II) complex so that the motion of cubane-like Ni_4O_4 structure can be in detail described.

(91 pages, 13 tables, 11 figures, 33 references, original in the Croatian language)
Diploma thesis is deposited in Central Chemical Library, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: Tetranuclear Ni(II) Complexes, DFT, Molecular Dynamics

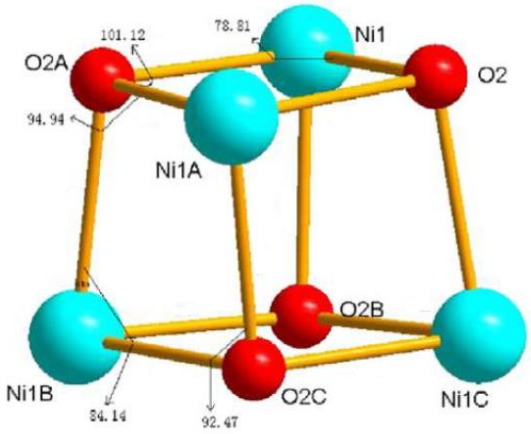
Supervisor: Prof. Dr. Marina Cindrić
Assoc. Prof. Dr. Tomica Hrenar

Reviewers: Prof. Dr. Marina Cindrić
Assoc. Prof. Dr. Tomica Hrenar
Prof. Dr. Zlatko Mihalić
Assoc. Prof. Dr. Snežana Miljanić

Thesis accepted: March 17th, 2016

§ 1. Uvod

Povećani interes u proučavanju tetranuklearnih kompleksa Ni(II) bilježi se nakon 1967. godine, objavom pionirskoga rada J. E. Andrewa i A. Blakea u području magnetokemije, kada su po prvi puta dotični znanstvenici u priređenom kompleksu $[Ni(OC_6H_4CHO)(OCH_3)(CH_3OH)]_4$ dobili kubansku strukturu Ni_4O_4 u kojoj dolazi do feromagnetskih interakcija između ionâ nikla(II).[1] U nadolazećim istraživanjima pokazalo se da određeni strukturni parametri utječu na magnetska svojstva tetranuklearnih kompleksa Ni(II), a u tom pogledu najvećeg su doprinosa Ni–O–Ni kutovi o čijim iznosima ovisi hoće li se raditi o fero- ili antiferomagnetskoj interakciji između spomenutih ionâ nikla(II).



Slika 1.1. Kubanska struktura centralnog dijela tetranuklearnog kompleksa Ni(II).

Prema opisanim karakteristikama dotični kompleksi svrstavaju se u jednomolekulske magnete koji su u današnje vrijeme jedna od glavnih tema magnetokemijskih istraživanja. Zbog svoje spore relaksacije magnetizacije i mogućnosti reverzibilne promjene magnetskih svojstava strukturnim promjenama, mogli bi u budućnosti imati široku primjenu kao magnetski senzori ili u tehnološkoj opremi za pohranu podataka.

U okviru ovog diplomskog rada provedeno je strukturno i kvantno-kemijsko istraživanje na kompleksnim spojevima $[Ni_4L_4(R^1OH)_n(R^2OH)_{4-n}]$ (n=0–4, R^1=CH_3–, R^2=C_2H_5–) gdje je L 2-(((2-hidroksifenil)metilen)amino)-5-metilfenol dobiven sintezom 2-amino-*p*-krezola te

salicilaldehida. Na sam tijek reakcije i kemijska svojstva konačnog produkta znatno utječe otapalo zbog toga što popunjava 4 koordinacijska mjesta u kompleksu, po jedno na svakom ionu Ni(II), te strukturnim promjenama može utjecati i na magnetska svojstva. Provođenjem kvantno-kemijskih računâ korištenjem teorije funkcionala gustoće (engl. *Density Functional Theory,* DFT) s D3 verzijom Grimmeove disperzijske korekcije[2] ispitan je utjecaj otapala na strukturu spomenutih kompleksa. Daljnjim izračunom vibracijskih frekvencija, u harmoničkoj aproksimaciji, izračunate su i standardne Gibbsove energije stvaranja kompleksâ, čije vrijednosti su uzete kao glavni parametar u opisu relativne stabilnosti dotičnih kompleksa. Dodatno je provedena simulacija molekularne dinamike na najstabilnijem tetranuklearnom kompleksu Ni(II) kako bi se detaljnije ispitala stabilnost i kemodinamika kubanske strukture Ni_4O_4.

§ 2. Literaturni pregled

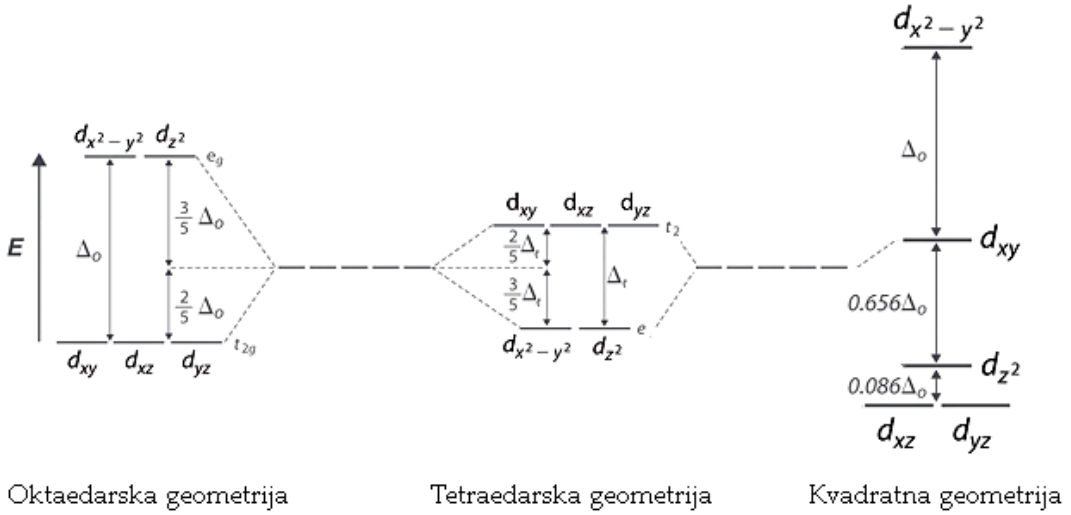
2.1. Kemija nikla

Promatrajući na razini atoma, nikal je kemijski element koji sadrži 28 protona i prema tome ga svrstavamo u prvu prijelaznu seriju, preciznije 10. skupinu i 4. periodu, a njegovu elektronsku konfiguraciju osnovnog stanja opisujemo s $[Ar](3d)^8(4s)^2$. Nikal ima 5 stabilnih izotopa ^{58}Ni, ^{60}Ni, ^{61}Ni, ^{62}Ni i ^{64}Ni, pri čemu je ^{58}Ni najzastupljeniji u prirodi s brojevnim udjelom od 68,077 %, a trenutno je poznato i 30 radioaktivnih izotopa, od kojih samo ^{48}Ni sadrži dva „magična“ Wignerova broja. Dotični brojevi (2, 8, 20, 28, 50, 82 i 126) označavaju povećanu stabilnost promatranog nuklida ukoliko broj protona ili neutrona pripada navedenom skupu, a dobiveni su razmatranjem nuklearnog modela ljusaka (engl. *Nuclear Shell Model*)[3] u kojem protoni i neutroni također popunjavaju ljuske kvantiziranih energija. U tom pogledu, ^{48}Ni ima poluvrijeme raspada od 2,1 ms što daleko odstupa od 1 µs, teorijski predviđene vrijednosti, ali usprkos tome zbog prebrzog raspada nije predmet proučavanja u kemiji.[4]

Nikal u prirodi ne nalazimo kao elementarnu tvar već ponajviše u sastavu željezovih ruda, a uz to se također smatra da smjesa Fe-Ni sačinjava jezgru Zemlje s masenim udjelom nikla oko 10 %.[5] Industrijski postupak dobivanja elementarnog nikla bazira se uglavnom na prevođenje pirhotita $(Fe,Ni)_nS_{n+1}$ u Ni_2S_3, iz čega se daljnjim zagrijavanjem u prisustvu kisika dobiva NiO te na kraju redukcijom s ugljikom traženi elementaran nikal. Najpoznatiji kompleksni spoj gdje nikal zadržava oksidacijsko stanje elementarne tvari jest $[Ni(CO)_4]$, što je na sobnoj temperaturi veoma toksična tekućina, koju je prvi otkrio Ludwig Mond.[6] Termičkim raspadom $[Ni(CO)_4]$ pri 220 °C može se dobiti elementaran nikal visoke čistoće (>99 %), a podroban industrijski postupak naziva se Mondovim postupkom. Općenito je poznato da se nikal u klasičnim ionskim spojevima nalazi samo u +2 oksidacijskom stanju, elektronske konfiguracije $[Ar](3d)^8$, a u kompleksnim spojevima postoji velika raznovrsnost koja se očituje u širokom rasponu oksidacijskih stanja nikla od 0 pa sve do +4. Osim toga, istraženo je da nikal

u kompleksnim spojevima poprima različite geometrije te uz to vezano također i koordinacijske brojeve. Tako u nizu koordinacijskih brojeva 2, 3, 4, 5 i 6 najčešće se u kemiji nikla susrećemo s kompleksnim spojevima u kojem je nikal oksidacijskog stanja +2 te koordinacijskog broja 4 ili 6.

Heksakoordinirani kompleksni spojevi Ni(II) su oktaedarske geometrije i izrazito su obojeni, što je posljedica cijepanja energijskih razina d-orbitalâ nikla u oktaedarskom ligandnome polju. Boja dotičnih kompleksnih spojeva isključivo ovisi o prirodi liganda, a uobičajeni primjeri su heksaakvaniklov(II) kation $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$, koji je karakteristične zelene boje, i heksaamminniklov(II) kation $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ koji je prepoznatljive plave boje. Prema priloženoj slici 2.1 vidljivo je da kod kompleksnih spojeva točkine grupe O_{h}, metalni kation će imati svoje d-orbitale raspodjeljene na dvije energijske razine, $\mathrm{t_{2g}}$ i $\mathrm{e_g}$ posebno, što je simetrijski uvjetovano s obzirom na oblik dotičnih orbitala. U tom pogledu, prema teoriji grupa u kemiji d_{xy}, d_{xz} i d_{yz} pripadaju $\mathrm{t_{2g}}$ ireducibilnoj reprezentaciji, dok $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} spadaju u $\mathrm{e_g}$ ireduciblinu reprezentaciju. Razliku prethodno opisanih energetskih razina dviju skupina d-orbitalâ, oktaedarskog ligandnog polja, označavamo s Δ_{o}.



Slika 2.1. Cijepanje energijskih razina d-orbitalâ metalnog centra u ligandnom polju za komplekse oktaedarske, tetraedarske i kvadratne geometrije.

Aminski ligandi će na Ni(II) metalnom centru jače cijepati energijske razine d-orbitalâ nego primjerice molekule vode, što rezultira većom vrijednošću Δ_o i zbog toga su takvi kompleksni spojevi najčešće plave ili ljubičaste boje. U tom pogledu, voda kao ligand u $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ imat će manji utjecaj na cijepanje energijskih razina e_g i t_{2g}, a njihova razlika odgovarat će energiji apsorbiranog fotona, koji će pripasti u spektar crvene boje i stoga je dotični kompleks, prema načelu komplementarnosti boja, zelen.

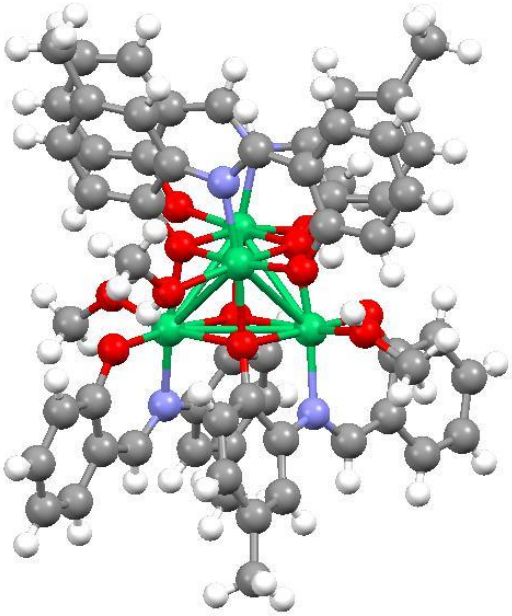
Tetrakoordinirani kompleksi Ni(II) mogu poprimiti tetraedarsku ili kvadratnu geometriju, a svaka od njih zasebno pridonosi drugačijim kemijskim i fizikalnim svojstvima. Prema dijagramu na slici 2.1 može se uočiti da za $[Ar](3d)^8$ elektronsku konfiguraciju, tetraedarski komplesni spojevi nikla(II) biti će paramagnetični, zbog dva nesparena elektrona u t_2 razini, naspram dijamagnetičnih vrsta kod kvadratne geometrije. Najpoznatiji kvadratni kompleksni spojevi Ni(II) su $[Ni(CN)_4]^{2-}$, žute boje, i bis(dimetilglioksimato)nikal(II), crvene boje. Kvadratna geometrija je znatno povoljnija od tetraedarske zbog ostvarenja jače stabilizacije kristalnog polja i to je glavni razlog zašto ne postoje mnogobrojni tetraedarski kompleksi Ni(II). Usprkos tome, poznati primjeri tetraedarskih kompleksa su $[NiCl_4]^{2-}$, $[NiBr_4]^{2-}$, $[Ni(NCS)_4]^{2-}$, a najveću grupu čine spojevi molekulske formule $[NiL_2X_2]$ gdje je L trifenilfosfin, a X može biti Cl, Br ili I.[7]

2.2. Tetranuklearni kompleksi Ni(II)

U prethodnom poglavlju sažeto je opisana kemija nikla u kojoj je bio naglasak na klasičnim spojevima i kompleksima s prisustvom jednog metalnog centra, čime se nije posvećivala pažnja na polinuklearne komplekse. Općenito možemo za polinuklearne komplekse reći da pripadaju modernoj anorganskoj kemiji i predmet su proučavanja tek od 20. stoljeća. Veliki utjecaj u tome imao je razvoj rentgenske difrakcije na mono- i polikristalnom uzorku te razvoj supramolekulske kemije. Tetranuklearni kompleksi Ni(II) počeli su se podrobnije istraživati tek

nakon njihovog otkrića 1967. godine, zaslugom J. E. Andrewa i A. Blakea,[1] a njihova posebnost leži u tome što spadaju također i u skupinu jednomolekulskih magneta.

Veoma značajna tema istraživanja u magnetokemiji pripada jednomolekulskim magnetima, koji su zapravo visokospinske paramagnetične molekule nanodimenzija, a odlikuju se malom gustoćom, transparentnošću, vrlo prilagodljivom te jednostavnom otopinskom kemijom i često su biokompatibilne vrste. Tetranuklearni kompleksi nikla(II) molekulske formule $[Ni_4L_4(solv.)_4]$ s ONO ligandima tvore kubansku strukturu Ni_4O_4[8] za koju su istraživanja potvrdila da sadrži direktnu poveznicu između strukturnih parametara i magnetskih svojstava dotičnih vrsta.[9,10] Pokazalo se da, unutar prethodno spomenute kubanske strukture, važan faktor predstavljaju Ni–O–Ni kutovi, čije vrijednosti variraju između 93 i 103° te ovisno o njihovim iznosima niklovi ioni mogu imati fero- ili antiferomagnetsku interakciju. Do feromagnetske interakcije između ionâ nikla dolazi kada se niklovi e_g elektroni magnetski sprežu mehanizmom superizmjene preko p-orbitalâ kisikovih atoma i to samo onda kada vrijednost Ni–O–Ni kuta pripada u intervalu 90–98°. Iznad 98° postoji samo antiferomagnetska interakcija koja se povećava s vrijednošću dotičnog kuta. Simetrija strukture Ni_4O_4 veoma utječe na magnetska svojstva dotičnih kompleksa, a na nju osim izbora polidentatnih liganada uveliko utječe izbor otapala jer dotične molekule zauzimaju 4 koordinacijska mjesta, jedno po svakom ionu nikla(II).



Slika 2.2. Kristalografska struktura $[Ni_4L_4(MeOH)_4]$, gdje je L 2-(((2-hidroksifenil)metilen)amino)-5-metilfenol, vizualizirana u programu Mercury 3.7[11] modelom kuglicâ i štapićâ (Ni – zelene boje, O – crvene, N – ljubičaste, C – sivi, H – bijeli).

Dodatno svojstvo koje se javlja kod kompleksa molekulske formule $[Ni_4L_4(solv.)_4]$ jest solvatomagnetski efekt[12], što podrazumijeva značajni *spin-crossover* promatranog kompleksa izmjenom njegovih koordiniranih molekula otapala pri određenoj temperaturi. Ukoliko prethodno opisan kompleks sadrži 4 molekule metanola u koordinacijskoj sferi, imat će spin $S = 4$ u osnovnom elektronskom stanju, a izmjenom tih molekula otapala s molekulama vode dolazi do strukturnih promjena prema kojima će novonastali kompleks imati spin $S = 0$. [13] Reverzibilnom izmjenom opisanih molekula otapala mijenja se simetrija kubanske strukture Ni_4O_4 što rezultira na kraju promjenom iz para- u dijamagnetičnu vrstu. Dotični efekt mogao bi se iskoristiti u proizvodnji magnetskih senzora, koji bi bili temperaturno ovisni, odnosno već pri sobnoj temperaturi imali bi sposobnost promjene magnetskih svojstava. U ovome radu proučavani su tetranuklearni kompleksi nikla(II) formule $[Ni_4L_4(R^1OH)_n(R^2OH)_{4-n}]$ (n=0–4, R^1=CH_3–, R^2=C_2H_5–), gdje je L 2-(((2-hidroksifenil)metilen)amino)-5-metilfenol dobiven sintezom 2-amino-*p*-krezola te salicilaldehida. Prema priloženoj slici 2.2 može se uočiti da su ioni nikla(II) heksakoordinirani u tim spojevima, pri čemu se na 3 koordinacijska mjesta veže

tridentatni ligand L preko O,N,O donorskih atoma, na 4. i 5. koordinacijsko mjesto vežu se druga dva liganda preko kisikovog atoma iz krezolnog dijela, a na posljednje mjesto se veže otapalo, odnosno metanol ili etanol. Četiri vodikove veze u kompleksu, između hidroksilne skupine (O–H) molekulâ otapala (metanol ili etanol) s najbližim kisikovim atomom iz arilokso skupine salicilnog dijela liganda, dodatno pridonose ukupnoj stabilizaciji.

2.3. Rentgenska difrakcija na monokristalnom uzorku

Nakon otkrića difrakcije rentgenskog zračenja na kristalnom uzorku, Max von Laue dobio je 1914. godine Nobelovu nagradu iz fizike[14] i svojim doprinosom omogućio daljnji razvitak u strukturnoj analizi kemijskih spojeva.[15] Time je otvorio sasvim novo područje u kemiji, koje je bilo glavna tema 20. stoljeća i na kojoj se još uvijek radi za postizanje uspješnije te učinkovitije identifikacije kristaličnih tvari.

Rentgenska difrakcija na monokristalnom uzorku zasniva se na elastičnom raspršenju dotičnog zračenja na elektronima, gdje se difraktirani refleksi iz uređene strukture u kristalu mogu opisati Braggovim zakonom, te kao završni rezultat snimanja dobije se difraktogram, odnosno difrakcijska slika. Difraktogram je slika maksimuma difraktiranih refleksa s kristalnog uzorka u ovisnosti o upadnom kutu snimanja. Konačan rezultat rentgenske strukturne analize prvenstveno će ovisiti o kvaliteti prikupljenih difrakcijskih maksimuma. Dotični maksimumi na difrakcijskoj slici imat će jednaku simetriju kao i raspodjela atoma unutar kristala, koja je periodična s obzirom na promatranu jediničnu ćeliju, ali otežana interpretacija difraktograma leži u činjenici da on predstavlja inverzni prostor opisa elektronske gustoće. Drugim riječima, predložak maksimuma intenziteta s difraktograma povezan je inverznom Fourierovom transformacijom s raspodjelom atoma unutar kristala, odnosno jedinične ćelije. Glavni problem u tome postupku jest što su dotični intenziteti, prikupljenih difrakcijskih refleksa, proporcionalni kvadratu strukturnog faktora, što je kompleksna veličina, i stoga nije moguće direktno povratiti informaciju o imaginarnom dijelu te veličine. Na taj način gubimo informaciju o fazi difraktiranih zraka i potrebno je računalnim metodama vratiti taj nedostatak koji naposljetku dovodi do kristalne strukture.

Pojam „rješavanja kristalne strukture“ oslanja se baš na opisanoj problematici faze gdje postoje mnogobrojne metode prema kojima se, uz dodatnu nesigurnost položaja atoma zbog termičkog gibanja, može dobiti odgovarajuća kristalna struktura unutar zadovoljavajućeg intervala standardnog odstupanja. Najpoznatije metode rješavanja faznog problema pripadaju direktnim ili Pattersonovoj metodi. Utočnjavanje samog strukturnog modela najčešće se provodi metodom najmanjih kvadrata, koristeći kvadrate strukturnih faktora, a za procjenu točnosti strukturnog modela koristi se nekoliko statističkih parametara, u koje svrstavamo rezidualne faktore (faktori nepouzdanosti) R, wR te faktor slaganja S. Velik problem u tome predstavljaju atomi vodika jer njihov elektron najslabije raspršuje rentgensko zračenje i stoga se njihovi položaji, u diferentnoj mapi elektronske gustoće, uobičajeno razotkrivaju u završnim ciklusima utočnjavanja. Oni su najčešće vezani na elektronegativnije atome pa položaj maksimuma u elektronskoj gustoći ne odgovara stvarnom položaju njihove atomske jezgre. U tom pogledu, pravovaljano se prihvaća određivanje položaja vodikovih atoma prema teorijski predviđenim položajima, odnosno poprimaju idealnu geometriju funkcionalne skupine kojoj pripadaju.

§ 3. Teorijska osnovica

3.1. Teorija funkcionala gustoće

3.1.1. Uvod

Razvojem kvantne mehanike, početkom 20. stoljeća, razvila se i teorijska grana kemije čiji je osnovni cilj predviđanje svojstava tvari na temelju poznavanja strukture, odnosno položaja N jezgara i njihove međusobne konektivnosti.[16,17] U tome postupku glavni zadatak je riješiti Schrödingerovu jednadžbu za promatrani sustav, što podrazumijeva određivanje valne funkcije te njene pripadajuće energije za osnovno ili pobuđeno stanje dotičnog sustava. Nezaobilazan problem koji se javlja u rješavanju dotične jednadžbe

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial |\Psi(q,t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}|\Psi(q,t)\rangle \tag{3.1}$$

jest nepoznavanje valne funkcije $|\Psi(q,t)\rangle$, koja opisuje promatrani sustav i sva njegova svojstva kako propagiraju kroz vrijeme, te nemogućnost egzaktnog rješavanja jednadžbe za višeelektronski sustav. Hamiltonijan, zapisan za N elektrona i M jezgara u atomskim jedinicama[21],

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \tag{3.2}$$

sadrži posljednji član koji opisuje potencijalnu energiju interakcije elektronâ i zbog njihove neodređenosti u položaju ne postoji analitičko rješenje i stoga je potrebno numeričkim postupcima doći do zadovoljavajućeg rješenja. Prvi korak u rješavanju parcijalne diferencijalne jednadžbe prvog reda (3.1) jest separacija varijabli gdje pretpostavljamo 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 samo o vremenskoj koordinati. Dotična separacija će biti valjana ako i samo ako ne postoji dodatna funkcija koja ovisi o prostornim koordinatama i o

vremenskoj koordinati te ako pretpostavimo da ukupni potencijal nije vremenski ovisan. Uvrštavanjem spomenutog produkta funkcijâ u relaciju (3.1) dobijemo Schrödingerovu vremenski neovisnu jednadžbu

$$\hat{H}|\psi(q)\rangle = E|\psi(q)\rangle \tag{3.3}$$

te preostali vremenski ovisan dio

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}|\varphi(t)\rangle}{\mathrm{d}t} = E|\varphi(t)\rangle \tag{3.4}$$

čijim rješavanjem dobijemo generalno rješenje za promatrani sustav s beskonačno mnogo stacionarnih stanja

$$|\Psi(q,t)\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i|\psi_i(q)\rangle e^{-iE_i t/\hbar} \tag{3.5}$$

Dodatno pojednostavljenje izraza (3.3) napravili su Max Born i Robert Oppenheimer u svojoj istoimenoj aproksimaciji gdje su razdjelili ukupni hamiltonijan i valnu funkciju na elektronski te nuklearni dio. Jezgre imaju znantno veću masu od elektrona, a sila kojom elektroni djeluju na jezgru stvara veoma malu količinu gibanja naspram njih i stoga se molekularni problem može promatrati na način da su jezgre fiksirane u prostoru, dok elektroni kruže oko njih. Na taj način razdvajamo opis gibanja elektronâ i jezgri te zasebno rješavamo elektronski hamiltonijan, koji daje informacije o elektronskoj strukturi, i zatim nuklearni koji daje ukupnu energiju i opis gibanja cijele molekule. Ukoliko nas zanimaju samo elektronske energije, za parametarski zadane položaje jezgara, onda nije potrebno rješavati nuklearni dio koji je nužan za opis dinamike sustava. Ukupni hamiltonijan prema tome možemo zapisati kao

$$\hat{H} = \hat{H}_{\mathrm{el}} + \hat{T}_{\mathrm{N}} \tag{3.6}$$

pri čemu je elektronski hamiltonijan definiran izrazom

$$\hat{H}_{\mathrm{el}} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \tag{3.7}$$

Ukupnu valnu funkciju promatranog sustava razdvajamo na sljedeći način

$$\Psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}) = \sum_{k=1}^{\infty} \psi_k(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\phi_k(\boldsymbol{R}) \tag{3.8}$$

gdje $\psi_k(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ predstavlja svojstveni vektor elektronskog hamiltonijana, $\phi_k(\boldsymbol{R})$ je svojstveni vektor nuklearnog hamiltonijana, a $\boldsymbol{r}$ i $\boldsymbol{R}$ predstavljaju vektore položaja elektronâ i jezgara posebno. Važno je napomenuti da je radi prikaza egzaktnog rješenja ukupna valna funkcija razvijena u beskonačan red, ali inače se koristi samo nekoliko članova. Ovom aproksimacijom omogućeno je jednostavnije rješavanje izraza (3.3) pošto definiranjem položaja jezgara računamo samo elektronski dio, koji je u većini slučajeva dovoljan za objašnjavanje mnogih svojstava promatrane vrste.

Rješavanje vremenski neovisne Schrödingerove jednadžbe analitički je jedino moguće za vodikov atom, čija rješenja su jednoelektronske valne funkcije, koje zovemo *orbitale*, i uz njih naravno pripadajuće energije. Nakon detaljnog opisa i analize dobivenih orbitalâ atoma vodika razvile su se dvije teorije koje su nastojale proširiti račun na druge atome, ali i na molekule. Prva od njih bila je teorija valentnih veza (engl. *Valence Bond Theory*, VB Theory), koja je već 1928. godine s rezonantnim strukturama i orbitalnom hibridizacijom objašnjavala prirodu kemijske veze ponajviše organskih molekula. Početak joj leži u Heitler-London računu, prema kojem je uspješno teorijski objašnjeno vezanje dvaju atoma vodika, a daljnji nastavak bio je nadgradnja tog modela s različitih stajališta. S druge strane, molekularno-orbitalna teorija (engl. *Molecular Orbital Theory*, MO Theory), koja se razvila načelno u isto vrijeme kao i VB teorija, razlikuje se podosta od prethodne po tome što ne asignira elektrone po individualnim vezama u molekuli, već linearnom kombinacijom atomskih orbitalâ stvara molekularne orbitale koje su delokalizirane po čitavoj molekuli. Temelj MO teorije leži u Hartree-Fockovoj teoriji koja koristi *spin-orbitale*, funkcije triju prostornih i jedne spinske koordinate, za opis elektronâ, a repulziju elektronâ tretira tako da opisuje interakciju pojedinog elektrona s efektivnim potencijalom koji ostvaruju ostali. Cilj te teorije jest određivanje skupa spin-orbitalâ $\{\chi_\alpha\}$ takvih da Slaterova determinanta sastavljenih od njih

$$|\Phi_{\mathrm{SD}}\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_n\rangle \tag{3.9}$$

predstavlja najbolju moguću aproksimaciju osnovnog stanja N-elektronskog sustava opisanog elektronskim hamiltonijanom

$$\widehat{H}_{\mathrm{el}} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} + V_{\mathrm{NN}} \tag{3.10}$$

pri čemu je V_{NN} konstanta jer predstavlja potencijalnu energiju odbijanja jezgara koje su fiksirane u prostoru. Definirajem jednoelektronskog operatora koji će za pojedini elektron opisivati njegovu kinetičku energiju i interakciju s ostalim jezgrama prema relaciji

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{1A}} \tag{3.11}$$

možemo skraćeno zapisati izraz (3.7) kao

$$\widehat{H}_{\mathrm{el}} = \sum_{i=1}^{N}\hat{h}(i) + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} + V_{\mathrm{NN}} \tag{3.12}$$

Raspisivanjem Schrödingerove vremenski neovisne jednadžbe, koristeći Slaterovu determinantu kao aproksimaciju prave valne funkcije te uz korištenje Born-Oppenheimerove aproksimacije i prethodno definiranog elektronskog hamiltonijana, dolazimo do jednadžbi oblika

$$\begin{aligned}\hat{h}(1)\chi_a(1) + \sum_{b\neq a}^{N}\left(\int\frac{|\chi_b(2)|^2}{r_{12}}\mathrm{d}\boldsymbol{x_2}\right)\chi_a(1)\\ -\sum_{b\neq a}^{N}\left(\int\frac{\chi_b^*(2)\chi_a(2)}{r_{12}}\mathrm{d}\boldsymbol{x_2}\right)\chi_b(1) = \varepsilon_a\chi_a(1)\end{aligned} \tag{3.13}$$

kojih ima N za svaki pojedini elektron, gdje indeksi u zagradi obilježuju o kojem se elektronu radi, a $\boldsymbol{x}$ označava vektor s 3 prostorne i jednom spinskom koordinatom. Iz gornje relacije možemo za svaki pojedini član definirati operatore koji djeluju na spin-orbitale. Prvi označava

spomenuti jednoelektronski operator zvan *core-hamiltonijan* $\hat{h}(i)$, drugi predstavlja Coulombov operator $\hat{J}_b$, koji opisuje repulziju elektronâ zbog elektrostatske prirode, i posljednji je operator izmjene $\hat{K}_b$ koji nema klasično značenje i definira se kao

$$\hat{K}_b \chi_a(1) = \left[\int \frac{\chi_b^*(2)\chi_a(2)}{r_{12}} \mathrm{d}x_2 \right] \chi_b(1) \tag{3.14}$$

Operator izmjene proizlazi iz postulata kvantne mehanike prema kojem valna funkcija mora biti antisimetrična s obzirom na izmjenu fermiona. Sada se relacija (3.10) može zapisati za svih N elektrona u obliku

$$\left[\hat{h}(i) + \sum_{b \neq a} \left(\hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i) \right) \right] \chi_a(i) = \varepsilon_a \chi_a(i) \; ; \quad i = 1, 2, \dots, N \tag{3.15}$$

gdje cjelokupni član operatora koji djeluje na spin-orbitalu zovemo *Fockov operator* i stoga možemo skraćeno zapisati relaciju (3.15) kao

$$\hat{f}(i)\chi_a(i) = \varepsilon_a \chi_a(i); \quad i = 1, 2, \dots, N \tag{3.16}$$

Daljnjim postupkom Langrangeove metode neodređenih množitelja i unitarnom transformacijom dolazi se do Hartree-Fockovih jednadžbi u kanonskom obliku koje se rješavaju do postizanja samousklađenosti s odabranim osnovnim skupom.

Hartree-Fockova metoda daje zadovoljavajuća rješenja unutar zadanog osnovnog skupa, ali njen glavni nedostatak je što zanemaruje Coulombsku korelaciju elektrona i stoga su dobivene energije više te svojstva promatrane vrste drugačija od eksperimentalno izmjerenih. Ta razlika se ne očituje znatno u energiji, ali ima veliki utjecaj na pogrešku u dobivenoj strukturi te prema tome i u svojstvima povezanim s njom. Postoji niz metoda koje predstavljaju nadogradnju nad HF teorijom i uključuju račun za korelacijsku energiju poput perturbacijske teorije, konfiguracijske interakcije, metode spregnutih grozdova, ali jedna iskače sama za sebe na poseban način. To je teorija funkcionala gustoće. Ona se počela naglo razvijati tek od 1964.

godine i poznata je po tome što kao centralni objekt u rješavanju Schrödingerove jednadžbe ne koristi eksplicitno valnu funkciju, već *elektronsku gustoću*. Ona je definirana preko izraza

$$\rho(\boldsymbol{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\boldsymbol{x_1}, \boldsymbol{x_2}, \dots, \boldsymbol{x_N})|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{s_1} \mathrm{d}\boldsymbol{x_2} \cdots \mathrm{d}\boldsymbol{x_N} \tag{3.17}$$

pri čemu se integrira po svim spinskim koordinatama te po svim prostornim koordinatama elektronâ osim promatranog dijela prostora. Elektronska gustoća stoga predstavlja vjerojatnost nalaženja bilo kojeg od N elektrona u volumenu $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ prostora i funkcija je samo tri prostorne koordinate. Njeno značenje indirektno proizlazi iz Bornove interpretacije valne funkcije, koja uvodi statističko tumačenje kvantne mehanike, a iskazana je produktom $f(\boldsymbol{r}) = \psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})$ koji predstavlja gustoću vjerojatnosti da se promatrani sustav nalazi u točki $\boldsymbol{r}$ prostora.

Implementacija elektronske gustoće umjesto Slaterove determinante, koju nalazimo kod HF teorije, reducira dimenziju problema s $4N$ na 3 varijable te uz to teorija funkcionala gustoće opisuje i Coulombsku i Fermijevu korelaciju elektronâ. Tu činjenicu potvrđujemo razmatranjem gustoće elektronskog para (engl. *Pair density*[18]) koju definiramo kao

$$\rho(\boldsymbol{x_1}, \boldsymbol{x_2}) = N(N-1) \int \cdots \int |\Psi(\boldsymbol{x_1}, \boldsymbol{x_2}, \dots, \boldsymbol{x_N})|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{x_3} \cdots \mathrm{d}\boldsymbol{x_N} \tag{3.18}$$

i označava vjerojatnost nalaženja istovremeno para elektrona, s definiranim spinovima $\boldsymbol{\sigma_1}$ te $\boldsymbol{\sigma_2}$ zasebno, u volumenu $\mathrm{d}\boldsymbol{r_1}$ i $\mathrm{d}\boldsymbol{r_2}$ prostora, dok ostalih $N-2$ elektrona imaju proizvoljan položaj i spin. Kada bismo relaciju (3.18) promatrali za par elektrona jednakog spina i položaja $\boldsymbol{x_1} = \boldsymbol{x_2}$, onda bismo dobili izraz

$$\rho(\boldsymbol{x_1}, \boldsymbol{x_1}) = -\rho(\boldsymbol{x_1}, \boldsymbol{x_1}) \tag{3.19}$$

što nam ukazuje na nemogućnost nalaženja dvaju elektrona istoga spina u istome položaju. Ako relaciju (3.18) zapišemo na način

$$\rho(\boldsymbol{x_1}, \boldsymbol{x_2}) = \rho(\boldsymbol{x_1})\rho(\boldsymbol{x_2})[1 + f(\boldsymbol{x_1}; \boldsymbol{x_2})] \tag{3.20}$$

gdje uvođenjem *korelacijskog faktora* $f(\boldsymbol{x_1};\boldsymbol{x_2})$, možemo definirati slučaj $f(\boldsymbol{x_1};\boldsymbol{x_2}) = 0$ kada ne postoji korelacija između elektronâ, a unutar intervala $\langle 0, -1\rangle$ opisuje korelaciju elektronâ. Na taj način, koristeći uvjetovanu vjerojatnost $\Omega(\boldsymbol{x_2};\boldsymbol{x_1})$ nalaženja elektrona u $\mathrm{d}\boldsymbol{x_2}$ dijelu prostora, ako znamo da je jedan sigurno u $\mathrm{d}\boldsymbol{x_1}$, prema relaciji

$$\Omega(\boldsymbol{x_2};\boldsymbol{x_1}) = \frac{\rho(\boldsymbol{x_1},\boldsymbol{x_2})}{\rho(\boldsymbol{x_1})} \tag{3.21}$$

možemo promatrati razliku s obzirom na totalno nekoreliranu situaciju iz (3.20) i time dobiti

$$h_{\mathrm{XC}}(\boldsymbol{x_1};\boldsymbol{x_2}) = \frac{\rho(\boldsymbol{x_1},\boldsymbol{x_2})}{\rho(\boldsymbol{x_1})} - \rho(\boldsymbol{x_2}) = \rho(\boldsymbol{x_2})f(\boldsymbol{x_1};\boldsymbol{x_2}) \tag{3.22}$$

zajedno s novom veličinom $h_{\mathrm{XC}}(\boldsymbol{x_1};\boldsymbol{x_2})$ zvanom *izmjensko-korelacijskom rupom*. Ona opisuje efekt samointerakcije elektrona sa samim sobom, Fermijevu te Coulombsku korelaciju koju nalazimo u teoriji funkcionala gustoće. Izmjensko-korelacijska rupa će u nadolazećim poglavljima imati veliku važnost u razmatranju pravovaljanog opisa elektronske gustoće interagirajućeg sustava elektrona. S obzirom da je glavna varijabla promjenjena, umjesto valne funkcije prisutna je elektronska gustoća, koristit će se funkcionali koji će djelovati na elektronsku gustoću i kao rezultat davati pojedine energije u opisu molekulskog sustava. Cilj je stoga dotične teorije pronaći odgovarajuće funkcionale koji povezuju elektronsku gustoću s pravom energijom sustava. Važno je napomenuti da svojstva elektronske gustoće sadrže sve potrebne informacije za definiranje hamiltonijana, odnosno zamjenom s valnom funkcijom ne dolazi do gubitka informacije.

3.1.2. Hohenberg-Kohnovi teoremi

U uvodnom poglavlju opisano je kako pronalaženjem valne funkcije Ψ (zapravo njene dobre aproksimacije) dobijemo detaljan uvid u sve potrebne dinamičke veličine te ostale informacije o promatranom sustavu.[18,19] U Hartree-Fockovoj teoriji valna funkcija je funkcija $4N$ varijabli, od kojih 3 pripradaju prostornim i 1 spinskoj koordinati za N elektronâ prilikom rješavanja Schrödingerove vremenski neovisne jednadžbe uz korištenje Born-Oppenheimerove

aproskimacije. Povećanjem broja atoma naglo raste i broj varijabli koje moramo uzeti za opis valne funkcije i takvim slijedom uskoro dolazimo do problema koji je neizmjerno težak za riješiti. S druge strane, hamiltonijan se sastoji od pojedinačnih članova koji opisuju interakciju samo dviju čestica ili kinetičku energiju pojedinih zasebno, što je neovisno o veličini promatranog sustava, i zbog toga se nameće pitanje može li se ikako reducirati dimenzija kvantno-kemijskih problema, a da pritom ne dođe do gubitka informacije.

Prvi pristup u toj ideji predstavili su Enrico Fermi i Llewellyn Thomas 1927. godine, kada su pokušali implementirati elektronsku gustoću kao centralni objekt u rješavanju Schrödingerove jednadžbe. Njihov pristup nije bio uspješan jer je previše bio baziran na kvantnoj statistici te elektronska korelacija, u smislu Fermijeve i Coulombske, nije bila prisutna u njihovom modelu. Izraz za kinetičku energiju elektrona bazirao se na homogenom elektronskom plinu, jednostavnom modelu konstantne elektronske gustoće gdje su dobili funkcional

$$T_{\mathrm{TF}}[\rho(\boldsymbol{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int \rho^{\frac{5}{3}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.23}$$

koji uvršten u izraz za ukupnu energiju sustava M jezgri daje sljedeću relaciju

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{TF}}[\rho(\boldsymbol{r})] = T_{\mathrm{TF}}[\rho(\boldsymbol{r})] - \sum_{i=1}^{M} Z_i \int \frac{\rho(\boldsymbol{r})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R_i}|}\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho_1(\boldsymbol{r_1})\rho_2(\boldsymbol{r_2})}{|\boldsymbol{r_1}-\boldsymbol{r_2}|}\mathrm{d}\boldsymbol{r_1}\mathrm{d}\boldsymbol{r_2} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{M}\frac{Z_iZ_j}{|\boldsymbol{R_i}-\boldsymbol{R_j}|} \end{aligned} \tag{3.24}$$

Iako dotični funkcional nije predstavljao teorijski točan opis sustava, njegova važnost leži u primjeni elektronske gustoće, umjesto valne funkcije, u dobivanju energije osnovnog stanja promatranog sustava, gdje se dimenzionalnost problema reducira sa $4N$ na 3. Motivacija korištenja elektronske gustoće umjesto valne funkcije jest što obje veličine jedinstveno definiraju hamiltonijan, koji zatim jedinstveno određuje valnu funkciju osnovnog stanja promatranog sustava, a ona zatim energiju osnovnog stanja. Glavne varijable za opis

hamiltonijana za molekulski sustav su broj elektronâ N, naboji pojedinih jezgara Z_A te položaji dotičnih jezgara R_A. Shematski gornju tvrdnju možemo prikazati kao

$$\{N, Z_A, R_A\} \rightarrow \hat{H} \rightarrow |\Psi_0\rangle \rightarrow E_0$$

Elektronska gustoća uistinu sadrži sve dotične varijable potrebne za definiranje hamiltonijana što se može uočiti preko navedenih relacija (3.25) i (3.26)

$$\int \rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = N \tag{3.25}$$

$$\lim_{r_{iA}\rightarrow 0}\left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A\right]\bar{\rho}(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{3.26}$$

s time da su položaji jezgara R_A određeni maksimumima na elektronskoj gustoći $\rho(\boldsymbol{r})$. U relaciji (3.26) $\bar{\rho}(\boldsymbol{r})$ predstavlja sferno uprosječenu elektronsku gustoću. Tek 1964. godine Pierre C. Hohenberg i Walter Kohn predstavljaju nadogradnju nad Thomas-Fermijevim modelom i ponovo vraćaju elektronsku gustoću kao centralnu varijablu u rješavanju Schrödingerove jednadžbe.[20] Te godine su u Physical Review časopisu objavili 2 teorema kojima su dokazali da se kvantno-kemijski problemi višeelektronskih sustava mogu riješiti preko elektronske gustoće u razmatranju osnovnog stanja sustava.

Teorem I. Vanjski potencijal $V_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r})$ jest, do na konstantu, jedinstveno određen funkcional elektronske gustoće $\rho(\boldsymbol{r})$. Budući da $V_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r})$ definira hamiltonijan, onda je i osnovno stanje $|\Psi_0\rangle$ jedinstveno određeno s $\rho(\boldsymbol{r})$.

U hamiltonijanu se vanjski potencijal za molekulski sustav pojavljuje kao član koji opisuje interakciju elektronâ s jezgrama

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{|\boldsymbol{r_i} - \boldsymbol{r_j}|} + \sum_{i=1}^{N}V_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r_i}) \tag{3.27}$$

dotični član ovisi o broju jezgara, tj. o veličini promatranog sustava, dok kinetička energija elektrona i elektron-elektron interakcija ne ovise o broju jezgara. Za dokaz prvog teorema koristimo metodu reductio ad absurdum.

<u>*Dokaz.*</u> Neka su zadani $V_{\text{ext}}(\boldsymbol{r})$ i $V'_{\text{ext}}(\boldsymbol{r})$ vanjski potencijali koji istodobno definiraju istu elektronsku gustoću $\rho(\boldsymbol{r})$. Za svaki od njih možemo raspisati hamiltonijane promatranih sustava preko relacija

$$\hat{H}_1 = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{ext}} \tag{3.28}$$

$$\hat{H}_2 = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}'_{\text{ext}} \tag{3.29}$$

i za svaki od njih definiramo energiju osnovnog stanja

$$E_{0,1} = \langle \Psi_{0,1} | \hat{H}_1 | \Psi_{0,1} \rangle \tag{3.30}$$

$$E_{0,2} = \langle \Psi_{0,2} | \hat{H}_2 | \Psi_{0,2} \rangle \tag{3.31}$$

pri čemu se podrazumijeva ortonormiranost valnih funkcija. Za dva odvojena sustava, koja su opisana hamiltonijanima iz relacija (3.28) i (3.29), valne funkcije osnovnog stanja se razlikuju te vrijedi

$$E_{0,1} \neq E_{0,2} \tag{3.32}$$

Ukoliko računamo energiju osnovnog stanja prvog sustava definiranog s hamiltonijanom $\hat{H}_1$ s valnom funkcijom osnovnog stanja drugog sustava, koji je opisan hamiltonijanom $\hat{H}_2$, onda ćemo prema varijacijskom principu sigurno dobiti višu energiju od $E_{0,1}$ što zapisujemo

$$E_{0,1} < \langle \Psi_{0,2} | \hat{H}_1 | \Psi_{0,2} \rangle \tag{3.33}$$

što daljnjim sređivanjem dovodi do

$$E_{0,1} < \langle \Psi_{0,2} | \hat{H}_2 | \Psi_{0,2} \rangle + \langle \Psi_{0,2} | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \Psi_{0,2} \rangle \tag{3.34}$$

$$E_{0,1} < E_{0,2} + \langle \Psi_{0,2} | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{ext}} - (\hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}'_{\text{ext}}) | \Psi_{0,2} \rangle \tag{3.35}$$

odnosno

$$E_{0,1} < E_{0,2} + \langle \Psi_{0,2} | \hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}}) | \Psi_{0,2} \rangle \tag{3.36}$$

Znamo da je elektronska gustoća definirano kao

$$\rho(\boldsymbol{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{s_1} \mathrm{d}\boldsymbol{x_2} \cdots \mathrm{d}\boldsymbol{x_n} \tag{3.37}$$

i dotičnu relaciju (3.37) uvodimo u nejednadžbu (3.36) te dobijemo

$$E_{0,1} < E_{0,2} + \int \rho(\boldsymbol{r}) \{\hat{V}_{\mathrm{ext}} - \hat{V}'_{\mathrm{ext}}\} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.38}$$

Ukoliko isti postupak ponovimo za drugi sustav koristeći valnu funkciju osnovnog stanja prvog sustava dobit ćemo sljedeću nejednadžbu

$$E_{0,2} < E_{0,1} - \int \rho(\boldsymbol{r}) \{\hat{V}_{\mathrm{ext}} - \hat{V}'_{\mathrm{ext}}\} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.39}$$

Zbrajanjem dviju dobivenih nejednadžbi (3.38) i (3.39) dolazimo u kontradikciju

$$E_{0,1} + E_{0,2} < E_{0,2} + E_{0,1} \tag{3.40}$$

Time su Hohenberg i Kohn dokazali da dva različita potencijala $V_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r})$ i $V'_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r})$ ne mogu definirati istu elektonsku gustoću pa stoga ona jedinstveno određuje valnu funkciju osnovnog stanja i njenu pripadajuću energiju. Prema tome, energiju osnovnog stanja promatranog sustava možemo zapisati kao funkcional elektronske gustoće

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{\mathrm{ee}}[\rho_0] + E_{\mathrm{ne}}[\rho_0] \tag{3.41}$$

odnosno

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{\mathrm{ee}}[\rho_0] + \int \rho_0(\boldsymbol{r}) V_{\mathrm{ne}} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.42}$$

gdje prvi član $T[\rho_0]$ predstavlja kinetičku energiju elektronâ, $E_{\mathrm{ee}}[\rho_0]$ je energija interakcije elektronâ i posljednji član $E_{\mathrm{ne}}[\rho_0]$ predstavlja energiju interakcije jezgara s elektronima. Prva dva člana ne ovise o veličini sustava i primjenjivi su za bilo koji promatrani molekulski sustav i zbog toga su udruženi u zajednički Hohenberg-Kohnov funkcional te jednadžba (3.42) poprima sljedeći oblik

$$E_0[\rho_0] = F_{\mathrm{HK}}[\rho_0] + \int \rho_0(\boldsymbol{r}) V_{\mathrm{ne}} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.43}$$

Ukoliko bi dotični funkcional $F_{\mathrm{HK}}[\rho_0]$ bio eksplicitno poznat i egzaktno rješiv, onda bismo mogli jednakom lakoćom riješiti Schrödingerovu jednadžbu za molekulu vodika kao i za DNA kompleks. Glavni izazov je stoga pronaći eksplicitne oblike $T[\rho_0]$ i $E_{\mathrm{ee}}[\rho_0]$ jer o njima ovisi određivanje ρ_0. Za drugi funkcional poznat je samo jedan dio koji pokriva Coulombsku interakciju dvaju elektrona, a ostatak je pripisan neklasičnim dijelom

$$E_{\mathrm{ee}}[\rho] = \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\boldsymbol{r_1})\rho(\boldsymbol{r_2})}{r_{12}}\mathrm{d}\boldsymbol{r_1}\mathrm{d}\boldsymbol{r_2} + E_{\mathrm{ncl}}[\rho] \tag{3.44}$$

$$E_{\mathrm{ee}}[\rho] = J[\rho] + E_{\mathrm{ncl}}[\rho] \tag{3.45}$$

U jednadžbi (3.44) prvi član odgovara Coulombskom dijelu, odnosno $J[\rho]$, a ostatak do prave energije interakcije dvaju elektrona je neklasični dio, odnosno $E_{\mathrm{ncl}}[\rho]$.

Teorem II. Funkcional $F_{\mathrm{HK}}[\rho]$, koji je odgovaran za dobivanje energije osnovnog stanja, daje najnižu energiju ako i samo ako je $\rho = \rho_0$.

Dokaz. 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 $|\tilde{\phi}\rangle$, za koju je definirana elektronska gustoća $\tilde{\rho}$, pokazat ćemo da, prema varijacijskom principu, njena pripadajuća energija će biti veća od E_0.[21]

$$\langle\tilde{\phi}|\tilde{\phi}\rangle = 1 \tag{3.46}$$

$$\langle\tilde{\phi}|\hat{H}|\tilde{\phi}\rangle = \sum_{\alpha}\sum_{\beta}\langle\tilde{\phi}|\phi_\alpha\rangle\,\langle\phi_\alpha|\hat{H}|\phi_\beta\rangle\langle\phi_\beta|\tilde{\phi}\rangle \tag{3.47}$$

$$\langle\tilde{\phi}|\hat{H}|\tilde{\phi}\rangle = \sum_{\alpha} E_\alpha\langle\tilde{\phi}|\phi_\alpha\rangle\langle\phi_\alpha|\tilde{\phi}\rangle \tag{3.48}$$

$$\langle\tilde{\phi}|\hat{H}|\tilde{\phi}\rangle = \sum_{\alpha} E_\alpha\,|\langle\phi_\alpha|\tilde{\phi}\rangle|^2 \tag{3.49}$$

$$\langle\tilde{\phi}|\hat{H}|\tilde{\phi}\rangle \geq E_0\sum_{\alpha}|\langle\phi_\alpha|\tilde{\phi}\rangle|^2 \tag{3.50}$$

$$\langle \tilde{\phi} | \hat{H} | \tilde{\phi} \rangle \geq E_0 \tag{3.51}$$

Što se na kraju može zapisati za elektronsku gustoću u obliku

$$\langle \tilde{\phi} | \hat{H} | \tilde{\phi} \rangle = F_{\mathrm{HK}}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\boldsymbol{r}) V_{\mathrm{ne}} \mathrm{d}\boldsymbol{r} = E[\tilde{\rho}] \tag{3.52}$$

$$E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] \tag{3.53}$$

Ovim teoremom Hohenberg i Kohn su pokazali da za bilo koju probnu elektronsku gustoću $\tilde{\rho}$ koja zadovoljava rubne uvjete

$$\tilde{\rho}(\boldsymbol{r}) \geq 0 \tag{3.54}$$

$$\int \tilde{\rho}(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r} = N \tag{3.55}$$

uz definiran potencijal V_{ne}, uvijek će se dobiti veća ukupna energija osnovnog stanja, osim u slučaju prave elektronske gustoće osnovnog stanja gdje vrijedi jednakost u jednadžbi (3.53). Odgovarajuća elektronska gustoća osnovnog stanja promatranog sustava bit će ona koja minimizacijom energije po cijelom prostoru antisimetričnih valnih funkcija pripada u podprostor valnih funkcija s najnižom energijom te daljnjom minimizacijom energije u tom podprostoru se izdvaja kao prava elektronska gustoća za N-elektronski problem, pošto znamo da više antisimetričnih N-elektronskih valnih funkcija može dati istu elektronsku gustoću. Dotična tvrdnja se može zapisati u obliku jednadžbe

$$E_0 = \min_{\rho \to N} \left(\min_{\Psi \to \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\mathrm{ee}} | \Psi \rangle + \int \rho(\boldsymbol{r}) V_{\mathrm{ne}} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \right) \tag{3.56}$$

i taj minimizacijski problem je nazvan *Levyjeva ograničena pretraga* prema Melu Levyju koji je 1979. u svom radu prvi predložio opisani postupak.[22] Iako su Hohenberg i Kohn s ova dva opisana teorema ukazali na mogućnost rješevanja kvantno-kemijskih problema bez aproksimacija, ostaje i dalje problem kako opisati njihov funkcional $F_{\mathrm{HK}}[\tilde{\rho}]$ te pronaći stoga elektronsku gustoću osnovnog stanja. Isto tako valja napomenuti da je ovaj pristup razrađen samo za osnovno stanje promatranog sustava.

3.1.3. Kohn-Shamov pristup

Godinu dana kasnije nakon objavljivanja Hohenberg-Kohnovih teorema vraćen je interes u postavljanju elektronske gustoće kao glavne varijable u rješavanju Schrödingerove jednadžbe. Glavni problem je bio na koji način doći do prave elektronske gustoće, koja opisuje osnovno stanje promatranog molekulskog sustava, jer nisu svi članovi u raspisu energije preko nje bili eksplicitno poznati. Walter Kohn i Lu Jeu Sham nastavili su rad i pronašli način prema kojem bi bilo moguće pronaći odgovarajuću elektronsku gustoću osnovnog stanja.[23]

Njihov pristup iziskuje poznavanje Hartee-Fock teorije te ukratko će biti ponovljen bitan dio koji su Kohn i Sham iskoristili za svoj model. U Hartree-Fockovoj teoriji aproksimacija valne funkcije osnovnog stanja je predstavljena kao Slaterova determinanta Φ_{SD} konstruirana od N spin-orbitalâ, gdje zapravo ne postoji Coulombska korelacija elektronâ već samo Fermijeva. Elektroni se, prema Hartree-Fockovom modelu, kreću u efektivnom potencijalu V_{HF} i za njih se opisuje kinetička energija prema relaciji

$$T_{\mathrm{HF}} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\langle\chi_i|\nabla^2|\chi_i\rangle \tag{3.57}$$

gdje se pritom spin-orbitale određuju prema minimizacijskom kriteriju energije

$$E_{\mathrm{HF}} = \min_{\Phi_{\mathrm{SD}}\to N}\left\langle\Phi_{\mathrm{SD}}\middle|\hat{T} + \hat{V}_{\mathrm{ee}} + \hat{V}_{\mathrm{en}}\middle|\Phi_{\mathrm{SD}}\right\rangle \tag{3.58}$$

i pod uvjetom međusobne ortonormiranosti. Izraz za kinetičku energiju (3.57) vrijedit će samo za neinteragirajuće elektrone za koje ne postoji Coulombska korelacija i taj opis su Kohn i Sham iskoristili u svom modelu. Oni su postavili *neinteragirajući referentni sustav* opisan hamiltonijanom

$$\hat{H}_{\mathrm{s}} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N}\hat{V}_s(\boldsymbol{r_i}) \tag{3.59}$$

čije rješenje se može zapisati Slaterovom determinantom

$$\Theta_{\mathrm{S}} = |\varphi_1(\boldsymbol{x_1})\varphi_2(\boldsymbol{x_2})\cdots\varphi_n(\boldsymbol{x_n})\rangle \tag{3.60}$$

pri čemu je uvedena oznaka Slaterove determinante Θ_{S} i oznake spin-orbitalâ φ_n da se može razlikovati Kohn-Shamov model od Hartree-Fockovog. Također se u tom smislu koristi izraz Kohn-Shamove orbitale za opis uvedenih spin-orbitalâ φ_n, ili čak skraćeno KS orbitale, te jednoelektronski operator definiran kao

$$\hat{f}^{\mathrm{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\boldsymbol{r}) \tag{3.61}$$

zove se Kohn-Shamov operator.

Glavna poveznica novog modela s teorijom opisanom godinu dana ranije, Hohenberg-Kohnovim teoremima, jest da će efektivni potencijal V_{s} biti određen tako da suma kvadrata modula KS orbitalâ daje elektronsku gustoću osnovnog stanja promatranog sustava

$$\rho_S(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{s}|\varphi_i(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s})|^2 = \rho_0(\boldsymbol{r}) \tag{3.62}$$

Budući da, kompletni eksplicitni oblik nije bio poznat, Kohn i Sham su na taj način odlučili opisati dio kinetičke energije koji im je poznat, a manji ostatak tretirati određenim aproksimacijama do prave energije. Uvođenjem neiteragirajućeg referentnog modela rastavili su Hohenberg-Kohnov funkcional na sljedeće dijelove

$$F_{\mathrm{HK}}[\rho(\boldsymbol{r})] = T_{\mathrm{s}}[\rho(\boldsymbol{r})] + J[\rho(\boldsymbol{r})] + E_{\mathrm{XC}}[\rho(\boldsymbol{r})] \tag{3.63}$$

gdje T_{s} predstavlja funkcional kinetičke energije elektronâ opisanim Kohn-Shamovim modelom (elektroni nisu međusobno korelirani), J je Coulombski funkcional, a E_{XC} predstavlja izmjensko-korelacijsku energiju, odnosno onaj dio koji nedostaje do prave energije promatranog sustava. Taj funkcional se može definirati kao

$$E_{\mathrm{XC}}[\rho(\boldsymbol{r})] \equiv (T[\rho(\boldsymbol{r})] - T_{\mathrm{s}}[\rho(\boldsymbol{r})]) + (E_{\mathrm{ee}}[\rho(\boldsymbol{r})] - J[\rho(\boldsymbol{r})]) \tag{3.64}$$

odnosno

$$E_{\mathrm{XC}}[\rho(\boldsymbol{r})] = T_{\mathrm{C}}[\rho(\boldsymbol{r})] + E_{\mathrm{ncl}}[\rho(\boldsymbol{r})] \tag{3.65}$$

gdje je T_{C} rezidualni ostatak do prave kinetičke energije (nakon što se uračuna T_{S} od KS modela), a E_{ncl} je već spomenuta energija neklasičnog elektrostatskog doprinosa iz jednadžbi (3.44) te (3.45). Drugim riječima, izmjensko-korelacijska energija sadrži onaj dio koji je još uvijek nepoznat i neobjašnjen te za kojeg ne postoji eksplicitni oblik. Isto tako važno je napomenuti da E_{XC} sadrži osim korelacijske i izmjenske korekcije koje doprinose opisu potencijalne energije sustava i dio kinetičke energije potreban za potpuni opis, tj. do prave energije osnovnog stanja.

Sada se ukupna energija promatranog sustava može raspisati Kohn-Shamovim modelom na sljedeći način

$$E[\rho(\boldsymbol{r})] = T_{\mathrm{s}}[\rho(\boldsymbol{r})] + J[\rho(\boldsymbol{r})] + E_{\mathrm{XC}}[\rho(\boldsymbol{r})] + E_{\mathrm{ne}}[\rho(\boldsymbol{r})] \tag{3.66}$$

što zapisano u eksplicitnom obliku poprima oblik

$$\begin{aligned} E[\rho(\boldsymbol{r})] = &-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\langle\varphi_i|\nabla^2|\varphi_i\rangle \\ &+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\int\frac{|\varphi_i(\boldsymbol{r_1})|^2\left|\varphi_j(\boldsymbol{r_2})\right|^2}{r_{12}}\mathrm{d}\boldsymbol{r_1}\mathrm{d}\boldsymbol{r_2} + E_{\mathrm{XC}}[\rho(\boldsymbol{r})] \\ &-\sum_{i=1}^{N}\int\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{1A}}|\varphi_i(\boldsymbol{r_1})|^2\mathrm{d}\boldsymbol{r_1} \end{aligned} \tag{3.67}$$

Pronalazak odgovarajućih N spin-orbitalâ iziskuje primjenu varijacijskog principa gdje se variraju svih N spin-orbitalâ u prostoru kontinuiranih i normalizirajućih funkcija, pri čemu će se dobiti odgovarajuća elektronska gustoća koja zadovoljava opisano rješenje (3.62). Prvotni uvjet koji se postavlja je ortonormiranost spin-orbitalâ koji je nužan kako bi se postavljeni model mogao iskoristiti

$$\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij} \tag{3.68}$$

Koristeći Langrangeovu metodu neodređenih množitelja i uvodeći funkcional $\mathcal{L}$ takav da vrijedi

$$\mathcal{L}[\{\varphi_i\}] = E[\rho(\boldsymbol{r})] - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \varepsilon_{ij}\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle \tag{3.69}$$

gdje ε_{ij} predstavlja ij-ti član matrice Langrangeovih neodređenih množitelja, a $E[\rho(\boldsymbol{r})]$ je definirana energija iz relacije (3.67). Kako bismo pronašli minimalnu vrijednost $E[\rho(\boldsymbol{r})]$ potrebno je postaviti varijacijski uvjet

$$\delta\mathcal{L}[\{\varphi_i\}] = 0 \tag{3.70}$$

koji nam, kao i u slučaju Hartree-Fockove teorije, daje N jednadžba

$$\hat{h}_{\text{eff}}\varphi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\boldsymbol{r})\right]\varphi_i = \sum_{j=1}^{N}\varepsilon_{ij}\varphi_j; \quad i = 1, 2, \dots, N \tag{3.71}$$

S obzirom da je $\boldsymbol{\varepsilon}$ hermitska matrica, može se dijagonalizirati unitarnom transformacijom pri čemu se N jednadžba iz (3.72) može zapisati u kanonskom obliku

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\boldsymbol{r})\right]\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i; \quad i = 1, 2, \dots, N \tag{3.72}$$

Efektivni potencijal V_{eff} zapravo odgovara već opisanom lokalnom potencijalu V_{S} iz relacije (3.61), gdje vidimo da smo dobili Kohn-Shamov operator u relaciji (3.72)

$$V_{\text{eff}}(\boldsymbol{r}) \equiv V_{\text{S}}(\boldsymbol{r}) = \int \frac{\rho(\boldsymbol{r_2})}{\boldsymbol{r_{12}}}\mathrm{d}\boldsymbol{r_2} + V_{\text{XC}}(\boldsymbol{r_1}) - \sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{\boldsymbol{r_{1A}}} \tag{3.73}$$

te stoga dotične jednadžbe iz relacije (3.72) zovemo *Kohn-Shamove jednadžbe*. One se također mogu u jednostavnijem obliku zapisati kao

$$\hat{f}^{\text{KS}}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \tag{3.74}$$

Ovim postupkom vidljivo je da se glavnina kinetičke energije elektronâ opisuje funkcionalom $T_{\text{S}}[\rho(\boldsymbol{r})]$, za koji je uvedeno N spin-orbitalâ, što povećava broj jednadžbi s jedne (Thomas-Fermi model) na N jednadžbi, ali usprkos tome kompjutacijski je manje zahtjevan od Hatree-Fockovog modela. Razlika Hartree-Fockovih jednadžbi od Kohn-Shamovih leži u

efektivnom potencijalu koji nije lokalan zbog prisustva operatora izmjene u Hartree-Fockovom modelu i one ne uključuju elektronsku korelaciju. Kohn-Shamov model je dosad egzaktan, ali indirektan model koji sadrži izmjensko-korelacijsku energiju kao jedinu nepoznanicu. Stoga nije poznat niti cjelokupni eksplicitni oblik lokalnog potencijala, već se V_{XC} može zapisati samo kao varijacija funkcionala po elektronskoj gustoći.

$$V_{\mathrm{XC}} = \frac{\delta E_{\mathrm{XC}}}{\delta \rho} \tag{3.75}$$

3.1.4. Aproksimacija lokalne gustoće (LDA)

Teorija funckcionala gustoće nije bila dovršena Kohn-Shamovim pristupom i jedina nepoznanica koja je ostala bila je izmjensko-korelacijska energija E_{XC}. U prethodnom poglavlju napomenuto je da dotična energija, osim opisa neklasičnog dijela elektrostatskog doprinosa potencijalnoj energiji, sadrži također i dio kinetičke energije koja nedostaje do prave kada se primjeni opisani Kohn-Shamov model. Problematiku nedostatka eksplicitnog oblika E_{XC} funkcionala prvotno se pokušalo riješiti koristeći prethodno spomenuti model homogenog elektronskog plina. Taj model se opisuje elektronima koji se kreću na pozadinskoj raspodjeli pozitivnog naboja pri čemu cjelokupan sustav ostaje neutralan i elektronska gustoća je uvijek konstantna, odnosno broj elektronâ N i volumen modela V se jednako približavaju beskonačnosti te vrijedi relacija

$$\rho = \frac{N}{V} = \text{konst.} \tag{3.76}$$

Opisani hipotetski model daleko je od stvarnosti koju nalazimo kod molekula, čija elektronska gustoća brzo varira u prostoru, ali je jedini model kod kojeg znamo odrediti energiju izmjene i korelacije. U tom modelu možemo raspisati izmjensko-korelacijsku energiju kao

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}[\rho] = \int \rho(\boldsymbol{r}) \varepsilon_{\mathrm{XC}}[\rho(\boldsymbol{r})] \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.77}$$

gdje je uvedena oznaka LDA koja označava korištenje aproksimacije lokalne gustoće (engl. *Local Density Approximation*, LDA), a $\varepsilon_{\mathrm{XC}}$ predstavlja energiju izmjene i korelacije koja odgovara čestici homogenog elektronskog plina gustoće ρ. Energija $\varepsilon_{\mathrm{XC}}$ se dalje može podijeliti na dio koji opisuje energiju izmjene i na dio koji opisuje korelacijsku energiju

$$\varepsilon_{\mathrm{XC}}[\rho(\boldsymbol{r})] = \varepsilon_{\mathrm{X}}[\rho(\boldsymbol{r})] + \varepsilon_{\mathrm{C}}[\rho(\boldsymbol{r})] \tag{3.78}$$

pri čemu je eksplicitni dio energije izmjene za homogeni elektronski plin određene gustoće poznat i glasi

$$\varepsilon_{\mathrm{X}}[\rho(\boldsymbol{r})] = -\frac{3}{4}\sqrt[3]{\frac{3\rho(\boldsymbol{r})}{\pi}} \tag{3.79}$$

dok je korelacijska energija određena Monte-Carlo algoritmom 1980. godine provedenim na opisanom modelu elektronskog plina.

Aproksimacija lokalne gustoće uz Kohn-Shamov model koristi i model homogenog elektronskog plina kako bi se mogle izračunati Kohn-Shamove jednadžbe te pritom odrediti elektronska gustoća osnovnog stanja promatranog sustava. U eksplicitnom obliku lokalnog potencijala V_{S} iz relacije (3.73) raspisujemo potencijal V_{XC} koristeći LDA

$$V_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}}{\delta\rho} = \varepsilon_{\mathrm{XC}}[\rho(\boldsymbol{r})] + \rho(\boldsymbol{r})\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{XC}}[\rho(\boldsymbol{r})]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})} \tag{3.80}$$

i cjelokupni izraz Kohn-Shamovih jednadžbi postaje definiran

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int\frac{\rho(\boldsymbol{r_2})}{r_{12}}\mathrm{d}\boldsymbol{r_2} + V_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}(\boldsymbol{r_1}) - \sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{\boldsymbol{r_{1A}}}\right]\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \tag{3.81}$$

gdje iterativnim rješavanjem do postizanja samousklađenosti dobivamo traženo rješenje. U aproksimaciji lokalne gustoće moguće je zasebno promatrati α i β elektrone koji zajedno opisuju dvije elektronske gustoće što sumarno daje ukupnu, a jednadžbom to prikazujemo

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \rho_\alpha(\boldsymbol{r}) + \rho_\beta(\boldsymbol{r}) \tag{3.82}$$

Razdvajanje ukupne elektronske gustoće na doprinos α i β elektrona omogućuje bolji opis sustava ukoliko je vanjski potencijal ovisan o spinu elektrona, tj. mora postojati prisustvo vanjskog magnetskog polja, te u slučaju sparenih elektrona kada se razmatra disocijacijska energija. Tako kod molekule vodika će biti točniji rezultat ukoliko koristimo ρ_α i ρ_β umjesto ukupne elektronske gustoće ρ jer s LDA nije dopušteno rušenje simetrije. Kada koristimo opisanu aproksimaciju razdvajanja elektronske gustoće s obzirom na spin elektrona tada govorimo o aproksimaciji lokalne-spin gustoće (engl. *Local Spin-Density Approximation*, LSDA) za koju je definirana izmjensko-korelacijska energija relacijom

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LSDA}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\boldsymbol{r}) \varepsilon_{\mathrm{XC}}\big(\rho_\alpha(\boldsymbol{r}), \rho_\beta(\boldsymbol{r})\big) \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.83}$$

U općenitom opisu homogenog elektronskog plina vrijedi da je $\rho_\alpha = \rho_\beta = 1/2\,\rho$, ali ukoliko govorimo o spin polariziranom slučaju u kojem je $\rho_\alpha \neq \rho_\beta$ onda uvodimo novi spin-polarizirani parametar

$$\xi = \frac{\rho_\alpha(\boldsymbol{r}) - \rho_\beta(\boldsymbol{r})}{\rho(\boldsymbol{r})} \tag{3.84}$$

koji poprima vrijednosti od 0 do 1, gdje 0 označava potpunu sparenost elektronâ, a 1 predstavlja krajnji slučaj polarizacije spinom gdje sve čestice sustava imaju identičan spin.

3.1.5. Poopćena gradijentna aproksimacija (GGA)

Primjena teorije funkcionala gustoće u svom ranom razvoju bila je najviše prisutna u proučavanju fizike čvrstog stanja jer E_{XC} član nije bio dovoljno dobro opisan LDA aproksimacijom za mnoge složenije kemijske probleme. Spomenuta aproksimacija koristi veoma jednostavni model za opis nepoznatog dijela u Kohn-Shamovom pristupu i tek njenom nadopunom se počinje učestalije koristiti u računalnoj kemiji krajem 20. stoljeća. Poopćena gradijentna aproksimacija (engl. *Generalized Gradient Approximation*, GGA) predstavlja

skupinu metoda koje uvode gradijent elektronske gustoće $\nabla\rho(\boldsymbol{r})$ kao dodatnu informaciju uz elektronsku gustoću s namjerom boljeg opisa nehomogenosti elektronske gustoće.

U prvoj nadopuni LDA (ili LSDA) gradijent elektronske gustoće korišten je u smislu dodatnih članova u Taylorovom razvoju

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{GEA}}[\rho_\alpha,\rho_\beta] = \int \rho\varepsilon_{\mathrm{XC}}(\rho_\alpha,\rho_\beta)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} + \sum_{\alpha,\beta}\int C_{\mathrm{XC}}^{\alpha,\beta}(\rho_\alpha,\rho_\beta)\frac{\nabla\rho_\alpha}{\rho_\alpha^{2/3}}\frac{\nabla\rho_\beta}{\rho_\beta^{2/3}}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} + \cdots \tag{3.85}$$

gdje vidimo da je prvi član opisan s LSDA, a drugi član sadrži gradijente elektronskih gustoća $\nabla\rho_\alpha$ i $\nabla\rho_\beta$. Takav opširniji opis izmjensko-korelacijske energije E_{XC} dolazi pod imenom aproksimacija gradijentne ekspanzije (engl. *Gradient Expansion Approximation*, GEA) i primjenjuje se za one sustave kod kojih dolazi do spore promjene u elektronskoj gustoći. Usprkos opširnijem opisu dotične energije, GEA ne unosi veću točnost u primjeni, već štoviše donosi i neke puno lošije rezultate od same aproksimacije lokalne gustoće. Razlog tome leži u činjenici da uvođenjem gradijenata elektronske gustoće $\nabla\rho_\alpha$ i $\nabla\rho_\beta$, u Taylorovom razvoju izmjensko-korelacijske energije, poništava se značenje izmjensko-korelacijske rupe do te mjere da ona gubi svoj fizikalni smisao. U LDA je opis dotičnih rupa izvučen iz jednostavnog modela homogenog elektronskog plina koji zadržava njihov smisao, ali ne daje potpun opis što naposljetku daje točnije rezultate od GEA, ali nedovoljno za složenije kemijske probleme.

Poopćena gradijentna aproksimacija se razlikuje od GEA ponajviše po tome što je izbjegnut problem izmjensko-korelacijskih rupa i trenutno GGA služi kao temelj u modernoj teoriji funkcionala gustoće. Preko GGA možemo izmjensko-korelacijsku energiju generalno raspisati kao

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{GGA}}[\rho_\alpha,\rho_\beta] = \int f\big(\rho_\alpha,\rho_\beta,\nabla\rho_\alpha,\nabla\rho_\beta\big)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.86}$$

gdje definiranjem eksplicitnog oblika funkcije f razlikujemo nekoliko metoda koje zajedno pripadaju u GGA. Uobičajeno se i u GGA razdvaja opis izmjensko-korelacijske energije E_{XC} na doprinos izmjene i korelacije posebno

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{GGA}} = E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{GGA}} + E_{\mathrm{C}}^{\mathrm{GGA}} \tag{3.87}$$

i s time u skladu se također zasebno rješavaju. U potrazi za najadekvatnijim opisom tih dvaju doprinosa E_{XC} energiji, funkcionali često znaju izaći iz okvira fizikalne interpretacije kako bi postigli željen rezultat. Teorija funkcionala gustoće je matematički kompleksan model te s odgovarajućim rubnim uvjetima iziskuje pažljivo rukovanje jednadžbama, ali u svrhu čim veće računske jednostavnosti potrebno je koristiti određene parametre i opise koji zapravo nemaju fizikalno značenje. To ne dovodi teoriju u pogrešan smjer, već ostvaruje elegantniji pristup s matematičkog stajališta, a pritom rezultat ostaje smislen. S time na umu, možemo dalje raspisati izmjenski dio $E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{GGA}}$ na sljedeći način

$$E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{GGA}} = E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{LDA}} - \sum_{\sigma} \int F(s_\sigma) \rho_\sigma^{\frac{4}{3}}(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.88}$$

pri čemu argument funkcije F predstavlja reducirani gradijent gustoće za spin $\boldsymbol{\sigma}$. Njegov ekspicitni oblik dan je izrazom

$$s_\sigma(\boldsymbol{r}) = \frac{|\nabla \rho_\sigma(\boldsymbol{r})|}{\rho_\sigma(\boldsymbol{r})^{4/3}} \tag{3.89}$$

gdje $s_\sigma(\boldsymbol{r})$ ima značenje parametra za opis lokalne nehomogenosti elektronske gustoće, kod kojeg dolazi do velikih vrijednosti, i to ne samo za područja gdje je gradijent velik, već i u područjima izrazito male elektronske gustoće. U interpretaciji to bi značilo da se opisuje velika promjena elektronske gustoće u područjima daleko od jezgre i u područjima bogatima elektronima, a stabilnost u elektronskoj gustoći se očituje u kemijskim vezama. Za razliku od LDA, uvođenje dotičnog parametra bolje opisuje dinamičnost elektronske gustoće jer u modelu homogenog elektronskog plina vrijedi $s_\sigma = 0$ na cijelom području.

U prvu skupinu detaljnijih raspisa prethodno spomenute F funkcije pripadaju svi slični onima koje je dao njemački fizikalni kemičar Axel Becke 1988. godine i prema tome dobio poznatu inačicu B88. Njegov eksplicitni oblik dotične funkcije glasi

$$F^{\mathrm{B88}} = \frac{\beta s_\sigma^2}{1 + 6\beta s_\sigma \left[\sinh(s_\sigma)\right]^{-1}} \tag{3.90}$$

pri čemu je β empirijski parametar određen na vrijednost 0,0042 metodom najmanjih kvadrata s obzirom na poznate energije izmjene plemenitih plinova. Funkcionali koji su povezani ili slični s B88 i pripadaju prvoj skupini GGA su FT97, PW91, CAM(A) i CAM(B). U drugu skupinu pripadaju oni funkcionali koji raspisuju funkciju F kao racionalnu funkciju reduciranog gradijenta gustoće. Axel Becke je napravio i takvu vrstu funkcionala poznatu pod inačicom B86, ali za primjer bit će prikazan eksplicitni oblik P86 funkcionala autora Johna Perdewa

$$F^{\mathrm{P86}} = \left[1 + 1{,}296\left(\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}}\right)^2 + 14\left(\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}}\right)^4 + 0{,}2\left(\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}}\right)^6\right]^{1/15} \tag{3.91}$$

Napisani izraz (3.91) sadrži koeficijente uz svaki parametar koji su emipirijski određeni i namješteni tako da odgovaraju za energiju izmjene atoma neona. Slični funkcionali koji pripadaju u istu skupinu kao i P86 te B86 su još PBE, LG i PW91.

Uz poopćenu gradijentnu aproksimaciju koja koristi gradijent elektronske gustoće za nadopunu na LDA, postoji i meta-poopćena gradijentna aproksimacija ili skraćeno meta-GGA, koja koristi i laplasijan elektronske gustoće te predstavlja nadogradnju na GGA. Takvu grupu funkcionala napravila je grupa profesora Donalda Truhlara na Sveučilištu u Minnesoti i stoga su dobili naziv Minnesota-funkcionali.[24] Generalno daju bolje rezultate od GGA funkcionala, ali postoje sustavi kod kojih nastaju poteškoće u računima i općenito su namijenjeni za sustave u organometalnoj kemiji te kemiji prijelaznih metala.

3.1.6. Hibridni funkcionali

Razvojem aproksimacija LDA i GGA, teorija funkcionala gustoće počela se uveliko primjenjivati u računalnoj kemiji. Razlog tome leži u reduciranom vremenu trajanja kvantno-kemijskih računâ koji su napokon davali zadovoljavajuće rezultate. Poopćena gradijentna aproksimacija

doživjela je svoj maksimum i daljnja parametrizacija nije generalno poboljšala funkcionale pa se tragalo za novim rješenjem, tj. kako postići još točniju energiju osnovnog stanja promatranog sustava. Problem je uvijek ležao u izmjensko-korelacijskoj energiji i stoga su i napravljene LDA te GGA kako bi čim bolje opisale nepoznat dio u Kohn-Shamovim jednadžbama. Svaka od tih aproksimacija rastavlja E_{XC} energiju na doprinos energije izmjene i korelacijske energije te ih zasebno rješava, pri čemu je također prethodno napomenuto da većinski dio pripada energiji izmjene, a samo manji ostatak korelacijskoj energiji. U tom vidu postavilo se pitanje može li se izraz za energiju izmjene iz Hartree-Fockove teorije iskoristiti u teoriji funkcionala gustoće, a korelacija tretirati aproksimativnim funkcionalima. Iz uvodnog poglavlja u relaciji (3.14) prikazan je eksplicitni oblik energije izmjene u HF teoriji, a znamo da taj član predstavlja egzaktnu energiju unutar zadanog osnovnog skupa. Umetanjem HF dijela za opis energije izmjene u DFT raspisali bismo izmjensko-korelacijsku energiju na način

$$E_{\mathrm{XC}} = E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{HF}} + E_{\mathrm{C}}^{\mathrm{KS}} \tag{3.92}$$

što zapravo predstavlja veoma efikasno rješenje za opis E_{XC} energije. Dotična metoda pokazala se izvrsnom za atome, ali kada se primjenila na molekule, rezultati su davali veća odstupanja od GGA.

Bio je to podosta šokantan i nesretan rezultat u ono vrijeme, ali ispostavilo se da samim razdvajanjem izmjensko-korelacijske energije na doprinos energije izmjene i korelacije zasebno, ne poguduje rješavanju problema jer dotična reprezentacija nije adekvatna u fizikalnom smislu izmjenske rupe. U suštini dobivena izmjenska rupa opisanom metodom odstupa od prave slike gdje bi, na temelju molekule vodika, trebala biti relativno lokalizirana i opisivati izmjenu dvaju elektrona na različitoj duljini kemijske veze između njih. U teoriji funkcionala gustoće se korištenjem elektronske gustoće i njenog gradijenta u svakoj točki prostora pretpostavlja lokaliziranost izmjenske i korelacijske rupe jer aproksimativni funkcionali ne mogu biti izraženi preko cijele molekule. Spajanjem ta dva dijela zajedno preko relacije (3.92) u cjelovitu sliku dolazi do potpuno krivog opisa E_{XC} energije jer je prisutna istovremeno delokaliziranost iz HF-a te lokaziranost iz DFT-a.

Kako bi rješenje na zadani problem iz relacije (3.92) bilo jasnije te intuitivnije, raspisat će se prvotno neinteragirajući KS model kojeg ćemo pomoću parametra jakosti sprezanja λ namjestiti na potpuno interagirajući sustav, odnosno λ parametar će poprimati vrijednosti u zatvorenom intervalu između 0 i 1, i na taj način pokazati kako se može unijeti HF dio u opis izmjensko-korelacijske energije. Prema toj shemi pišemo hamiltonijan sustava prema KS modelu uz dodatak elektronskog odbijanja

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \hat{V}_{\mathrm{ext}}^{\lambda} + \lambda \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \tag{3.93}$$

gdje za $\lambda = 0$ relacija predstavlja Kohn-Shamov model neinteragirajućeg sustava i vrijedi $\hat{V}_{\mathrm{ext}}^{\lambda=0} = \hat{V}_{\mathrm{S}}$ te općenito oznaka u eksponentu vanjskog potencijala označava zapravo onaj efektivni potencijal koji je prilagođen tako da je elektronska gustoća uvijek jednaka onoj za potpuno interagirajući sustav. Za $\lambda = 1$ dobijemo izraz

$$\hat{V}_{\mathrm{ext}}^{\lambda=1} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} = \hat{V}_{\mathrm{eff}} = \int \frac{\rho(\boldsymbol{r_2})}{r_{12}} \mathrm{d}\boldsymbol{r_2} + V_{\mathrm{XC}}(\boldsymbol{r_1}) - \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{1A}} \tag{3.94}$$

Za dobivanje kontinuirane poveznice između ova dva definirana sustava koristimo adijabatsku poveznicu prema kojoj se razlika ukupnih energija ovih sustava može zapisati prema relaciji

$$E_{\lambda=1} - E_{\lambda=0} = \int_0^1 \mathrm{d}E_\lambda \tag{3.95}$$

Ono što nam preostaje jest raspisivanje eksplicitnog oblika člana $\mathrm{d}E_\lambda$ kako bismo mogli načiniti poveznicu između neinteragirajućeg i potpuno interagirajućeg sustava. Diferencijal energije $\mathrm{d}E_\lambda$ će nam opisati kako ukupna energija sustava ovisi s obzirom na infinitezimalnu promjenu parametra λ i odgovarat će vlastitoj vrijednosti hamiltonijana

$$\mathrm{d}\hat{H}_\lambda = \mathrm{d}\hat{V}_{\mathrm{ext}}^{\lambda} + \mathrm{d}\lambda \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \tag{3.96}$$

Ukoliko relaciju (3.96) raspišemo za $\mathrm{d}E_\lambda$ koristeći formalizam izmjensko-korelacijskih rupa dolazimo do izraza

$$\begin{aligned}\mathrm{d}E_\lambda = \int \rho(\boldsymbol{r})\hat{V}_{\mathrm{ext}}^{\lambda}\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ + \frac{1}{2}\mathrm{d}\lambda \int \frac{\rho(\boldsymbol{r_1})\rho(\boldsymbol{r_2})}{r_{12}}\mathrm{d}\boldsymbol{r_1}\mathrm{d}\boldsymbol{r_2} \\ + \frac{1}{2}\mathrm{d}\lambda \int \frac{\rho(\boldsymbol{r_1})h_{\mathrm{XC}}^{\lambda}(\boldsymbol{r_1};\boldsymbol{r_2})}{r_{12}}\mathrm{d}\boldsymbol{r_1}\mathrm{d}\boldsymbol{r_2}\end{aligned} \tag{3.97}$$

pri čemu je $h_{\mathrm{XC}}^{\lambda}(\boldsymbol{r_1};\boldsymbol{r_2})$ izmjensko-korelacijska rupa i definira se kao

$$h_{\mathrm{XC}}(\boldsymbol{r_1};\boldsymbol{r_2}) = \frac{\rho(\boldsymbol{r_1};\boldsymbol{r_2})}{\rho(\boldsymbol{r_1})} - \rho(\boldsymbol{r_2}) \tag{3.98}$$

Uvrštavajući dobiveni izraz (3.97) u relaciju (3.95) dobijemo

$$\begin{aligned}E_{\lambda=1} - E_{\lambda=0} = \int \rho(\boldsymbol{r})[\hat{V}_{\mathrm{ext}}^{\lambda=1} - \hat{V}_{\mathrm{ext}}^{\lambda=0}]\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\boldsymbol{r_1})\rho(\boldsymbol{r_2})}{r_{12}}\mathrm{d}\boldsymbol{r_1}\mathrm{d}\boldsymbol{r_2} \\ + \frac{1}{2}\int \int_0^1 \frac{\rho(\boldsymbol{r_1})h_{\mathrm{XC}}^{\lambda}(\boldsymbol{r_1};\boldsymbol{r_2})}{r_{12}}\mathrm{d}\boldsymbol{r_1}\mathrm{d}\boldsymbol{r_2}\mathrm{d}\lambda\end{aligned} \tag{3.99}$$

Energija neinteragirajućeg sustava se može zapisati prema Kohn-Shamovom modelu kao

$$E_{\lambda=0} = T_{\mathrm{S}} + \int \rho(\boldsymbol{r})V_{\mathrm{s}}\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.100}$$

i ukoliko definiramo novu integriranu izmjensko-korelacijsku rupu $\overline{h}_{\mathrm{XC}}$ izrazom

$$\overline{h}_{\mathrm{XC}}(\boldsymbol{r_1};\boldsymbol{r_2}) = \int_0^1 h_{\mathrm{XC}}^{\lambda}(\boldsymbol{r_1};\boldsymbol{r_2})\mathrm{d}\lambda \tag{3.101}$$

dolazimo na kraju do izraza za ukupnu energiju potpuno interagirajućeg sustava

$$E_{\lambda=1} = T_{\mathrm{S}} + \int \rho(\boldsymbol{r})\hat{V}_{\mathrm{eff}}\mathrm{d}r + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\boldsymbol{r_1})\rho(\boldsymbol{r_2})}{r_{12}}\mathrm{d}\boldsymbol{r_1}\mathrm{d}\boldsymbol{r_2} + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\boldsymbol{r_1})\overline{h}_{\mathrm{XC}}(\boldsymbol{r_1};\boldsymbol{r_2})}{r_{12}}\mathrm{d}\boldsymbol{r_1}\mathrm{d}\boldsymbol{r_2} \tag{3.102}$$

Ono što je potrebno izdvojiti iz prethodne relacije je posljednji član koji predstavlja izmjensko-korelacijsku energiju zapisanu preko integrirane izmjensko-korelacijske rupe

$$E_{\mathrm{XC}} = \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\boldsymbol{r_1})\overline{h}_{\mathrm{XC}}(\boldsymbol{r_1};\boldsymbol{r_2})}{r_{12}}\mathrm{d}\boldsymbol{r_1}\mathrm{d}\boldsymbol{r_2} \tag{3.103}$$

koja je zapravo veoma blisko povezana s pravom izmjensko-korelacijskom rupom, odnosno zadržava sva njena važna svojstva.

Sada kada se vratimo na problematiku opisa E_{XC} energije vidimo da funkcije spomenutih rupa opisuju zapravo neklasični doprinos potencijalnoj energiji zbog elektron-elektron repulzije, a u Kohn-Shamovom pristupu prikazano je bilo da na taj dio otpada i dio kinetičke energije prema relacijama (3.64) te (3.65). Drugim riječima, potrebno je riješiti jednadžbu

$$E_{\mathrm{XC}} = \int_0^1 E_{\mathrm{ncl}}^{\lambda}\mathrm{d}\lambda \tag{3.104}$$

pri čemu integracijom E_{ncl} energije po parametru λ opisujemo neklasične doprinose potencijalnoj energiji i ostatak do prave kinetičke energije prema Kohn-Shamovom modelu. Najjednostavniji pristup rješavanju jednadžbe (3.104) jest da se pretpostavi linearna ovisnost E_{ncl} energije o λ parametru i polovičan doprinos svakog člana pri čemu se dobije

$$E_{\mathrm{XC}} = \frac{1}{2}E_{\mathrm{XC}}^{\lambda=0} + \frac{1}{2}E_{\mathrm{XC}}^{\lambda=1} \tag{3.105}$$

Takav opis izmjensko-korelacijske energije sadrži polovicu doprinosa energije izmjene iz HF teorije (prvi član u izrazu 3.100), a ostala polovica odgovara energiji dobivenoj primjerice LDA izmjensko-korelacijskim funkcionalom. Takva skupina funkcionala koji koriste određen udio

HF dijela izmjene, koji je egzaktan unutar odabranog osnovnog skupa za osnovno elektronsko stanje, zajedno s izmjensko-korelacijskim opisom iz teorije gustoće funkcionala zovu se *hibridni funkcionali*. 1993. godine Becke je dobio zadovoljavajuće rezultate, kada je u opis izmjensko-korelacijske energije uveo članove utežene s empirijskim parametrima a, b i c

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{B3}} = E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LSDA}} + a\left(E_{\mathrm{XC}}^{\lambda=0} - E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{LSDA}}\right) + bE_{\mathrm{X}}^{\mathrm{B}} + cE_{\mathrm{C}}^{\mathrm{PW91}} \tag{3.106}$$

$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LSDA}}$ predstavlja izmjensko-korelacijsku energiju iz aproksimacije lokalne spinske gustoće, $E_{\mathrm{XC}}^{\lambda=0}$ predstavlja zapravo HF dio opisa energije izmjene, $E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{B}}$ je Beckeov izmjenski član, a $E_{\mathrm{C}}^{\mathrm{PW91}}$ je korelacijski GGA funkcional PW91 napravljen od Perdewa i Wanga 1991. godine. U B3 funkcionalu (engl. *Becke 3-parameter,*B3) empirijski parametri optimizirani su na vrijednosti $a = 0{,}20$, $b = 0{,}72$ i $c = 0{,}81$ prema eksperimentalnim vrijednostima energijâ atomizacije i ionizacije određenih atoma. Udio HF dijela je bio podosta reduciran prema prethodno dobivenom izrazu (3.105), ali su stoga rezultati energija bili točni unutar intervala od 2-3 kcal/mol. Današnji poznati hibridni funkcional koji se uveliko koristi jest B3LYP (engl. *Becke 3-parameter Lee-Yang-Parr*) koji opisuje izmjensko-korelacijsku energiju prema izrazu

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{B3LYP}} = (1-a)E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{LSDA}} + aE_{\mathrm{XC}}^{\lambda=0} + bE_{\mathrm{X}}^{\mathrm{B88}} + cE_{\mathrm{C}}^{\mathrm{LYP}} + (1-c)E_{\mathrm{C}}^{\mathrm{LSDA}} \tag{3.107}$$

gdje su empirijski parametri jednaki kao i u relaciji (3.106), ali korišten je umjesto PW91 funkcionala LYP funkcional te B88 umjesto B.

Hibridni funkcionali se u današnje vrijeme često koriste jer za nešto dulje vrijeme trajanja računa naspram HF teorije daju izuzetno dobre rezultate. Vidljivo je također da udio HF dijela u dotičnim funkcionalima je otprilike 20 % i kao takav daje optimalne rezultate s obzirom na početnih 50 %. Daljnje modifikacije nad hibridnim funkcionalima nalazimo u korekciji za disperzne sile ili u dvostruko hibridnim funkcionalima koji uz prethodno opisane hibridne funkcionale sadrže i dijelove perturbacijske teorije.

3.1.7. Korekcija za disperzne sile

Disperzne sile su podvrsta Van der Waalsovih neveznih interakcija koje opisuju privlačenje dviju induciranih dipolnih vrsta i često se nazivaju Londonove privlačne sile prema njemačkom fizičaru Fritzu Londonu koji ih je prvi opisao. One su po svojoj jakosti veoma slabe, ali povećanjem promatranog molekulskog sustava mogu imati značajan utjecaj u opisu ukupne energije, čime zapravo mogu doprinijeti i stabilnosti samog sustava. U prethodnom poglavlju spomenuto je da jedan od načina nadogradnje nad hibridnim funkcionalima predstavlja korekcija za disperzne sile. Dotičnu korekciju za DFT metode prvi je predložio Stefan Grimme koja se nezavisno računa od Kohn-Shamovog pristupa

$$E_0 = E_{\mathrm{DFT}} - E_{\mathrm{Disp}} \tag{3.108}$$

gdje se izračunavaju doprinosi disperznih interakcija među parovima i tročlanim skupinama atoma promatranog sustava

$$E_{\mathrm{Disp}} = E^{(2)} + E^{(3)} \tag{3.109}$$

U većini slučajeva koristi se samo opis interakcija parova atoma sustava preko relacije

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10,\ldots} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(AB) \tag{3.110}$$

koji je zapravo dominantan član u relaciji (3.109), gdje sumiranje preko indeksa AB predstavlja sve parove atoma, r_{AB} predstavlja internuklearnu udaljenost promatranog para atoma, a vrijednost n kreće od 6, za najznačajnije doprinose u disperznim interakcijama, pa sve do proizvoljnog odabira sljedećeg parnog broja. Uobičajeno se koriste vrijednosti 6 i 8 kao eksponenti u udaljenosti parova atoma r_{AB}^n jer daljnjim povećanjem će dotični članovi biti značajni samo za dijelove sustava koji su veoma bliski. Koeficijent C_n^{AB} je prosječni disperzijski koeficijent n-tog reda za atomski par AB, a s_n je globalni skalirajući faktor, koji je ovisan o DFT metodi, i osigurava ispunjavanje asimptotskih rubnih uvjeta. Funkcije $f_{d,n}(AB)$ su prigušujuće

funkcije koje dodatno skaliraju vrijednost disperzne interakcije za slučaj različitog položaja para atoma s obzirom na njihov eksponent n u internuklearnoj udaljenosti r_{AB}^{n}.

Iz relacije (3.110) vidljivo je da su disperzne sile veoma slabe i da njihova jakost opada linearno s r^6 udaljenošću, ali ukoliko promatrani sustav sadrži velike molekule na bliskoj udaljenosti onda one značajno pridonose njihovoj stabilnosti. Inačice koje se javljaju za korekciju za disperzne sile imaju oblik D, D2 ili najnovija D3 koja se stavlja uz izmjensko-korelacijski funkcional. Na taj način B3LYP-D3 primjerice predstavlja DFT metodu koja koristi B3LYP hibridni funkcional zajedno s najnovijom revizijom korekcije za disperzne sile. Prosječni disperzijski koeficijenti C_n^{AB} su uglavnom empirijski podešeni, ali postoji *ab-initio* metoda određivanja dotičnih koeficijenata 6. reda u vremensko-ovisnoj teoriji gustoće funkcionala (engl. *Time-Dependent Density Functional Theory*, TDDFT) gdje se računaju prema Casimir-Polderovoj metodi, a ostali disperzijski koeficijenti višeg reda se rekurzivno određuju zajedno sa semiempirijskim parametrima. Kod prigušujućih funkcija $f_{d,n}(AB)$ nalazimo dvije vrste njihovog opisa i to jednu koja ima oblik

$$f_{d,n}(AB) = \frac{s_n}{1 + 6\left(r_{AB}/s_{R,n}R_{0,AB}\right)^{-\alpha_n}} \tag{3.111}$$

i zove se nulta-prigušujuća funkcija (engl. *Zero-damping function*,D3(zero)) te drugu koja ima oblik

$$f_{d,n}(AB) = \frac{s_n r_{AB}^{n}}{r_{AB}^{n} + \left(a_1 R_{0,AB} + a_2\right)^{n}} \tag{3.112}$$

i zove se *Becke-Johnson* prigušujuća funkcija koja dolazi s dodatnom inačicom D3(BJ). U relaciji (3.111) s_n je globalni skalirajući faktor koji se podešava ovisno o izabranom izmjensko-korelacijskom funkcionalu, r_{AB} je spomenuta internuklearna udaljenost atomskog para AB, $R_{0,AB}$ je limitirajuća udaljenost i dana je izrazom $R_{0,AB} = \sqrt{\frac{C_8^{AB}}{C_6^{AB}}}$, a α_n i $s_{R,n}$ su podesivi parametri. Opisi parametara iz relacije (3.111) vrijede i za izraz (3.112), samo što nema α_n i $s_{R,n}$ podesivih parametara, već su uvedeni a_1 i a_2.

Opisana korekcija za disperzne sile predstavlja veoma korisnu nadogradnju nad hibridnim funkcionalima i ona stoji kao proizvoljna opcija jer je nezavisna od Kohn-Shamovog pristupa. U toj korekciji uglavnom se koristi doprinos opisu disperznih interakcija preko svih parova atoma, bez tročlanih skupina atoma sustava jer taj dio u najboljem zabilježenom rezultatu doprinosi nekih 10 % u ukupnoj stabilizacijskoj disperznoj energiji. Dosta važan faktor u mnogim slučajevima predstavlja izbor tipa prigušujućih funkcija. Trenutno se na tome još detaljno rade istraživanja i općenito se provode revizije dotičnih korekcija što će u budućnosti pridonijeti još boljem opisu spomenutih neveznih interakcija.

3.2. Molekularna dinamika

3.2.1. Newtonova mehanika

Molekularna dinamika predstavlja skupinu računalnih metoda stvaranja simulacije interagirajućih čestica na molekularnoj razini s ciljem predviđanja vremenske evolucije svih svojstava promatranog sustava.[25] Pojam simulacije je usko povezan s računalnim metodama, ali načelno se definira kao imitacija realnog sustava koji propagira kroz vrijeme i pritom su sve njegove ključne karakteristike sačuvane. Prema navedenim definicijama intuitivno se očituje primjena i sama namjera molekularne dinamike, ali zbog njene izuzetne kompleksnosti postoje različite teorije prema kojima se provodi na računalima. Iz prethodnog poglavlja spomenuto je da ukupna valna funkcija prema Schrödingerovoj jednadžbi

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(q,t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}|\Psi(q,t)\rangle \tag{3.113}$$

sadrži sve informacije o promatranom sustavu kako propagiraju kroz vrijeme. Rješavanje jednadžbe (3.113) za molekulski sustav tehnološki je teško izvedivo i ograničeno mogućnostima samih računala. Za manje sustave koji dosežu svega par atoma moguće je provođenje tkz. *kvantne molekularne dinamike* koja uistinu posjeduje numeričke metode

rješavanja relacije (3.113), ali u praktičnom smislu koriste se uglavnom metode koje mogu raditi simulacije na velikim molekulama koje dosežu i do veličine proteina. Kako bi se mogla provoditi molekularna dinamika nad takvim opisanim sustavima potrebno je pojednostaviti opis gibanja jezgara klasičnom dinamikom. Iako je ona temelj za opis gibanja makroskopskih tijela, koristeći odgovarajuće uvjete može se primjeniti i na molekulski sustav. Skupinu metoda koje koriste Newtonove jednadžbe za opis gibanja jezgara i koriste polje silâ za opis potencijala na molekuskoj razini zovemo *klasična molekularna dinamika*. S druge strane, ukoliko umjesto polja silâ računamo Schrödingerovu vremenski neovisnu jednadžbu, za generiranje traženog potencijala u svakom koraku simulacije, onda takvu skupinu metoda zovemo *semiklasična molekularna dinamika.*

Kada se koristi izraz Newtonova mehanika, što je sinonim za klasičnu mehaniku, to podrazumijeva opis gibanja makroskopskih tijela koja slijede tri Newtonova zakona ili aksioma gibanja. Prvi aksiom tvrdi da tijelo ostaje u stanju mirovanja ili jednolikog gibanja po pravcu ukoliko je suma svih vektora vanjskih silâ, koje djeluju na dotično tijelo, jednaka nul-vektoru. Drugi aksiom opisuje temeljni zakon gibanja gdje brzina promjene količine gibanja tijela ovisi o sili koja djeluje na to tijelo, a u nerelativističkoj aproksimaciji se izražava relacijom

$$\boldsymbol{F} = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}(m\boldsymbol{v})}{\mathrm{d}t} \cong m\boldsymbol{a} \tag{3.114}$$

gdje se koristi izraz da je dotična sila jednaka produktu mase tijela i njegove akceleracije. Posljednji Newtonov aksiom tvrdi da ako jedno tijelo djeluje na drugo određenom silom, tada i drugo tijelo djeluje na prvo silom istog iznosa, ali suprotnog predznaka. Drugim riječima, sila predstavlja međudjelovanje dvaju tijela i kao vektorska veličina uvijek se javlja u paru. Stanje klasičnog sustava u potpunosti je definirano položajima i količinama gibanja svih promatranih česticâ sustava što predstavlja točku u *faznom prostoru*. Fazni prostor predstavlja skup svih mogućih stanja N neinteragirajućih tijela i to je $6N$-dimenzionalni prostor, gdje je N broj promatranih tijela, u kojem je svaka točka definirana vektorom

$$\boldsymbol{X} = \left(x_1, y_1, z_1, p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, \dots, x_N, y_N, z_N, p_{xN}, p_{yN}, p_{zN}\right) \tag{3.115}$$

Skup svih točaka u faznom prostoru formira krivulju koju zovemo *trajektorija* i ona predstavlja vremensku evoluciju vektora $\boldsymbol{X}$ koji mora pratiti sačuvanje ukupne energije. Kada se spominje stanje klasičnog sustava, onda je potrebno imati na umu da poznavanjem položaja i količine gibanja sustava moguće je odrediti sve njegove dinamičke veličine i time dospijeti do svih informacija o dotičnom sustavu.

Rješavanje klasičnog sustava N neinteragirajućih tijela svodi se na rješavanje N diferencijalnih jednadžbi drugoga reda koje odgovaraju drugom Newtonovom zakonu i mogu se zapisati na način

$$\boldsymbol{F_i} = m_i \boldsymbol{a_i} = m_i \frac{d\boldsymbol{v_i}}{dt} = m_i \frac{d^2\boldsymbol{q_i}}{dt^2}; \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \tag{3.116}$$

pri čemu $\boldsymbol{q_i}$ predstavlja vektor položaja i-tog tijela te se pretpostavlja da su $\boldsymbol{F_i}$ konzervativne sile za koje vrijedi relacija

$$\boldsymbol{F_i} = -\nabla_i V(\boldsymbol{q_1}, \boldsymbol{q_2}, \boldsymbol{q_3}, \dots, \boldsymbol{q_N}); \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \tag{3.117}$$

U gornjoj relaciji (3.117) V predstavlja vanjski potencijal koji ne dolazi od interakcije tijela međusobno već je eksplicitno uveden kao početni uvjet i zatim se integracijom preko određenog intervala vremena dolazi do odgovarajućih točaka $\boldsymbol{X}$ u faznom prostoru koje čine trajektoriju. Jednadžbe koje direktno povezuju fazni prostor s ukupnom energijom mogu se raspisati u obliku Hamiltonovih jednadžbi gdje je hamiltonijan dan kao suma ukupne kinetičke i potencijalne energije

$$H(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}, t) = T + V \tag{3.118}$$

dok je poveznica hamiltonijana s faznim prostorom dana preko relacija

$$\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p_i}} = \boldsymbol{q_i} \tag{3.119}$$

$$\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{q_i}} = -\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p_i}}{\mathrm{d}t} \tag{3.120}$$

Ono što razlikuje opisanu klasičnu dinamiku od kemijske dinamike jest što će vanjski potencijal iz relacije (3.117) u kemijskoj dinamici odgovarati interakciji promatranih čestica i neće biti analitički poznat. Iz tog razloga će biti potrebno preko Schrödingerove vremenski neovisne jednažbe izračunati potencijal u svakoj točki trajektorije te koristiti metode numeričke integracije za dobivanje novih točaka, tj. položaja te količina gibanja svih N definiranih jezgara sustava.

3.2.2. Semiklasična molekularna dinamika

Prije samog razlaganja postupaka i pojedinih koraka u semiklasičnoj molekularnoj dinamici potrebno je pokazati kako će se korištenjem Newtonove mehanike za opis gibanja jezgara moći reproducirati sva bitna svojstva promatranog sustava. Ona neće uključivati određene kvantne efekte pošto neće biti riječ o kvantnoj molekularnoj dinamici, ali dobivene informacije vjerno će prikazivati statističku sliku kemijske dinamike većine sustava koje susrećemo u prirodi. U ovome poglavlju oslonac će biti na izvodu za potencijal koji će biti korišten za generiranje konzervativnih sila prisutnih na promatranim česticama iz kojih se zatim računaju brzine i sljedeći pomaci položaja jezgara numeričkom integracijom.

Ponovno krećemo od Schrödingerove vremenski ovisne jednadžbe koja sadrži sve informacije o kvantnom sustavu koji propagira kroz vrijeme i zapisat ćemo ju radi jednostavnosti praćenja izvoda

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\{\boldsymbol{r_i}\},\{\boldsymbol{R_A}\},t) = \widehat{H}\Psi(\{\boldsymbol{r_i}\},\{\boldsymbol{R_A}\},t) \tag{3.121}$$

pri čemu $\{\boldsymbol{r_i}\}$ predstavlja skup radij-vektora položaja elektronâ, odnosno elektronske stupnjeve slobode, a $\{\boldsymbol{R_A}\}$ skup radij-vektora položaja jezgara, odnosno nuklearne stupnjeve slobode. Molekularni hamiltonijan iz relacije (3.121) je definiran u atomskim jedinicama relacijom

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \tag{3.122}$$

pri čemu se može prvotno uvesti aproksimacija zakočenih jezgara (engl. *Clamped nuclei,*[25]) i time elektronski hamiltonijan u relaciju (3.122) kao

$$\widehat{H} = -\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 + \widehat{H}_{\mathrm{el}} \tag{3.123}$$

Za fiksne položaje jezgara elektronski hamiltonijan se rješava određenom kvantno-kemijskom metodom i pritom dobivena rješenja za nuklearne stupnjeve slobode se mogu prikazati kao

$$\widehat{H}_{\mathrm{el}}\psi_k(\{\boldsymbol{r_i}\};\{\boldsymbol{R_A}\}) = E_k(\{\boldsymbol{R_A}\})\psi_k(\{\boldsymbol{r_i}\};\{\boldsymbol{R_A}\}) \tag{3.124}$$

gdje su $\psi(\{\boldsymbol{r_i}\};\{\boldsymbol{R_A}\})$ svojstveni vektori elektronskog hamiltonijana te oni parametarski ovise o položajima jezgara. Pretpostavlja se da je spektar elektronskog hamiltonijana diskretan, a svojstveni vektori su ortonormirani za bilo koji položaj jezgara $\{\boldsymbol{R_A}\}$ što izražavamo relacijom

$$\int \psi_k^*(\{\boldsymbol{r_i}\};\{\boldsymbol{R_A}\})\psi_l(\{\boldsymbol{r_i}\};\{\boldsymbol{R_A}\})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \delta_{kl} \tag{3.125}$$

pri čemu integracija $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ obuhvaća sve položaje elektronâ $\{\boldsymbol{r_i}\}$ gdje $i = 1, 2, \dots, N$. Poznavajući sve spomenute veličine možemo ukupnu valnu funkciju zapisati preko izraza

$$\Psi(\{\boldsymbol{r_i}\},\{\boldsymbol{R_A}\},t) = \sum_{l=1}^{\infty}\psi_l(\{\boldsymbol{r_i}\};\{\boldsymbol{R_A}\})\chi_l(\{\boldsymbol{R_A}\},t) \tag{3.126}$$

gdje $\chi(\{\boldsymbol{R_A}\},t)$ članove možemo promatrati kao vremenski ovisne koeficijente ovog razvoja. Sada je potrebno dotični izraz uvrstiti u relaciju (3.121) te pomožiti s lijeva sa $\psi_k^*(\{\boldsymbol{r_i}\};\{\boldsymbol{R_A}\})$ i integrirati po svim prostornim koordinatama elektronâ $\boldsymbol{r}$ što dovodi do izraza

$$i\hbar\frac{\partial\chi_k}{\partial t}=\left[-\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2+E_k(\{\boldsymbol{R_A}\})\right]\chi_k+\sum_l C_{kl}\chi_l \tag{3.127}$$

pri čemu je

$$C_{kl}=\int\psi_k^*\left[-\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2\right]\psi_l\mathrm{d}\boldsymbol{r}+\frac{1}{M_A}\sum_{A=1}^{M}\left[\int\psi_k^*(-\nabla_A)\psi_l\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right](-\nabla_A) \tag{3.128}$$

i predstavlja kl-ti matrični element pravog *neadijabatskog operatora sprezanja*. Vidljivo je iz izraza (3.128) da prvi član u operatoru sprezanja odgovara matričnom elementu iz operatora kinetičke energije jezgara, a drugi član ovisi o njihovoj količini gibanja. U adijabatskoj aproksimaciji koriste se samo dijagonalni elementi

$$C_{kk}=-\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\int\psi_k^*\nabla_A^2\psi_l\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.129}$$

s time da drugi član postaje 0 ukoliko se za elektronske valne funkcije koriste realne funkcije što uvođenjem dobivenog izraza u relaciju (3.127) nas dovodi do sljedeće jednadžbe

$$i\hbar\frac{\partial\chi_k}{\partial t}=\left[-\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2+E_k(\{\boldsymbol{R_A}\})+C_{kk}(\{\boldsymbol{R_A}\})\right]\chi_k \tag{3.130}$$

Dodatna pojednostavljenja se mogu uvesti ukoliko razvoj ukupne valne funkcije (3.126) ograničimo na određen broj članova jer u praktičnom smislu nije ih moguće uzeti beskonačno mnogo te ukoliko općenito zanemarimo i doprinos dijagonalnih članova C_{kk}, to nas dovodi do izraza

$$i\hbar\frac{\partial\chi_k}{\partial t}=\left[-\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2+E_k(\{\boldsymbol{R_A}\})\right]\chi_k \tag{3.131}$$

Relacija (3.131) predstavlja Born-Oppenheimerovu aproskimaciju koja je bila spomenuta u uvodnom poglavlju teorije gustoće funkcionala, ali nije bila detaljno razrađena.

Ono što preostaje za riješiti jest uvođenje klasičnog opisa jezgara tako da se mogu primjeniti Newtonove jednadžbe, odnosno jezgre se moraju tretirati kao klasična točkasta tijela. Važno je napomenuti da korištenje Born-Oppenheimerove aproksimacije i samim time relacije (3.131) za daljnji izvod vrijedi gotovo u većini slučajeva kemijskih problema, ali postoje situacije u kojima to nije moguće.[25] Daljnji korak izvlačenja semiklasične molekularne dinamike iz kvantne dinamike jest opisivanje valne funkcije χ_k relacijom

$$\chi_k(\{\boldsymbol{R_A}\}, t) = A_k(\{\boldsymbol{R_A}\}, t) e^{iS_k(\{\boldsymbol{R_A}\},t)} \tag{3.132}$$

gdje je uveden faktor amplitude A_k i faktor faze S_k. Oba faktora su realne vrijednosti i vrijedi da je $A_k > 0$ u zadanoj polarnoj reprezentaciji. Uvođenje dobivene relacije (3.132) u izraz (3.131) te separacijom imaginarnog i realnog dijela dobivamo za k-to elektronsko stanje relacije

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_A} (\nabla_A S_k)^2 + E_k = \sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_A} \frac{\nabla_A^2 A_k}{A_k} \tag{3.133}$$

$$\frac{\partial A_k}{\partial t} + \sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_A} (\nabla_A A_k)(\nabla_A S_k) + \sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_A} A_k \, (\nabla_A^2 S_k) = 0 \tag{3.134}$$

One se još načelno mogu iskoristiti za rješavanje Schrödingerove vremenski ovisne jednadžbe jer ćemo tijekom prijelaza na semiklasičnu dinamiku morati iskoristiti prijelaz na klasičnu sliku gibanja jezgara. Množenjem relacije (3.134) slijeva sa $2A_k$ dobijemo *jednadžbu kontinuiteta*

$$\frac{\partial A_k^2}{\partial t} + \sum_{A=1}^{M} \frac{1}{M_A} \nabla_A (A_k^2 \nabla_A S_k) = 0 \tag{3.135}$$

odnosno

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \sum_{A=1}^{M} \nabla_A \mathrm{J}_{k,A} = 0 \tag{3.136}$$

gdje je uvedena nuklearna gustoća vjerojatnosti $\rho_k = |\chi_k|^2 = A_k^2$ te gustoća toka $\mathbf{J}_{k,A} = \frac{A_k^2 \nabla_A S_k}{M_A}$. Dobivena relacija (3.136) eksplicitno ne ovisi o veličini $\hbar$ što nije jasno vidljivo iz izvoda jer se koristi zapis u atomskim jedinicama, ali izraz (3.134) sadrži takav član. Ukoliko sada napravimo prijelaz na klasičnu sliku $\hbar \to 0$ onda ćemo za relaciju (3.134) dobiti izraz

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_A} (\nabla_A S_k)^2 + E_k = 0 \tag{3.137}$$

koji se može preformulirati na jednadžbe gibanja zapisane Hamilton-Jacobijevom reprezentacijom

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + H_k(\{\boldsymbol{R_A}\}, \{\nabla_A S_k\}) = 0 \tag{3.138}$$

pri čemu je klasični hamiltonijan definiran kao

$$H_k(\{\boldsymbol{R_A}\}, \{\boldsymbol{P_A}\}) = T(\{\boldsymbol{P_A}\}) + V_k(\{\boldsymbol{R_A}\}) \tag{3.139}$$

U gornjoj relaciji (3.139) $\{\boldsymbol{P_A}\}$ predstavlja skup konjugiranih kanonskih količina gibanja koje se definiraju prema položajima $\{\boldsymbol{R_A}\}$. Ono što smo dobili relacijama (3.138) i (3.139) jest povezivanje faznog prostora s opisom ukupne energije za promatrani molekulski sustav. Za dano sačuvanje energije sustava uvodimo uvjet

$$\frac{\mathrm{d}E_k^{\mathrm{tot}}}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{3.140}$$

u relaciju (3.138) po kojem će uvijek ukupna energija k-tog elektronskog stanja biti konstantna i dobivamo izraz

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} = -(T + E_k) = -E_k^{\mathrm{tot}} = \mathrm{konst.} \tag{3.141}$$

Prema definiranom klasičnom hamiltonijanu vidimo da vrijedi

$$\boldsymbol{P_A} \equiv \nabla_A S_k \tag{3.142}$$

i kada se prisjetimo ranije definiranih Newtonovih jednadžbi (3.114) te (3.117) dolazimo do završnih relacija

$$\frac{dP_A}{dt} = -\nabla_A E_k; \quad A = 1, 2, 3, \dots, M \tag{3.143}$$

odnosno u nerelativističkoj aproksimaciji

$$M_A \frac{\mathrm{d}^2 \boldsymbol{R_A}(t)}{\mathrm{d}t} = -\nabla_A V_k^{\mathrm{BO}}(\{\boldsymbol{R_A}\}, t); \quad A = 1, 2, 3, \dots, M \tag{3.144}$$

Ovime smo opisali semiklasičnu dinamiku gdje su jezgre tretirane klasično i gibaju se u efektivnom potencijalu V_k^{BO} koji je dan plohom potencijalne energije u Born-Oppenheimerovoj aproksimaciji, pri čemu se u svakom k-tom koraku računa Schrödingerova vremenski neovisna jednadžba određenom kvantno-kemijskom metodom za dane položaje jezgara $\{\boldsymbol{R_A}\}$. Drugim riječima, potencijal koji dobivamo računajući interakcije svih čestica promatranog sustava za fiksne položaje jezgara, koristi se za generiranje sljedećih položaja jezgara ovisno o koraku numeričke integracije.

Ovakav pristup koji uključuje Born-Oppenheimerovu aproksimaciju te koristi Schrödingerovu vremenski neovisnu jednadžbu za računanje efektivnog potencijala spada u podgrupu semiklasičnih molekularnih dinamika zvanu *Born-Oppenheimerova molekularna dinamika*. Vremenska ovisnost se ovdje očituje samo u klasičnom opisu gibanja jezgara i time je reduciran problem rješavanja vremenski ovisne na vremenski neovisnu Schrödingerovu jednadžbu. Ukoliko bi se umjesto kvantno-kemijskih metoda koristila molekularna mehanika za određivanje potencijala preko steričke energije, onda bismo ušli u domenu klasične molekularne dinamike koja ne posjeduje kvantni opis elektronâ.

3.2.3. Numerička integracija

U molekularnoj dinamici izrazito je važan opis potencijala kojim objašnjavamo interakciju promatranih čestica jer preko njega generiramo sile prisutne na dotičnim česticama i time

nove položaje u simulaciji. Egzaktan i analitički eksplicitan oblik potencijala nije poznat i stoga nije moguće analitičkim integriranjem rješavati Newtonove jednadžbe gibanja. Navedeni problem rješava se numeričkim integriranjem preko određenog algoritma gdje je potrebno kao početni uvjet definirati integracijski korak po kojem se generiraju novi položaji jezgara. Ukoliko je dotični korak premalen, trajanje računa dinamike bit će predugo, s obzirom na željeni vremenski interval koji se želi simulirati, a odabirom prevelikog integracijskog koraka narušava se vjerodostojnost same dinamike. Važno je napomenuti da bez obzira na iznos dotičnog koraka, simulacija preko numeričkog integriranja će uvijek biti aproksimacija realnog sustava unutar zadane pogreške, koju se nastoji naravno svesti na minimum.

Cilj u numeričkoj integraciji kod klasične i semiklasične molekularne dinamike jest generiranje novih položaja jezgara prema zadanom integracijskom koraku što možemo zapisati na način

$$\{\boldsymbol{R_A}(0)\},\{\boldsymbol{R_A}(0+\Delta t\},\{\boldsymbol{R_A}(2\Delta t)\},\{\boldsymbol{R_A}(3\Delta t)\},\dots,\{\boldsymbol{R_A}(n\Delta t)\} \tag{3.145}$$

pri čemu je $\{\boldsymbol{R_A}(0)\}$ skup radij-vektora položaja jezgara na početku simulacije, $\{\boldsymbol{R_A}(n\Delta t)\}$ predstavlja završni položaj jezgara, odnosno na kraju simulacije, a Δt definiramo kao *integracijski korak*. Iz gornje relacije (3.145) vidljivo je da osim izbora iznosa integracijskog koraka, potrebno je definirati i broj dotičnih koraka n, tj. trajanje simulacije. Uobičajeno vrijeme trajanja simulacije podešava se između 0,1 ns i 1 μs ovisno o promatranom sustavu, a generalni integracijski korak najčešće iznosi 1 fs. Postoje mnogi algoritmi po kojima se numeričko integriranje provodi i većina ih je bazirana na Taylorovom razvoju oblika

$$\boldsymbol{r_A}(t+\Delta t)=\boldsymbol{r_A}(t)+\Delta t\boldsymbol{v_A}(t)+\frac{1}{2}(\Delta t)^2\boldsymbol{a_A}(t)+\frac{1}{6}(\Delta t)^3\boldsymbol{b_A}(t)+\cdots \tag{3.146}$$

$$\boldsymbol{v_A}(t+\Delta t)=\boldsymbol{v_A}(t)+\Delta t\boldsymbol{a_A}(t)+\frac{1}{2}(\Delta t)^2\boldsymbol{b_A}(t)+\cdots \tag{3.147}$$

$$\boldsymbol{a_A}(t+\Delta t)=\boldsymbol{a_A}(t)+\Delta t\boldsymbol{b_A}(t)+\cdots \tag{3.148}$$

gdje je $\boldsymbol{r_A}$ položaj A-te jezgre, $\boldsymbol{v_A}$ brzina dotične jezgre, odnosno prva derivacija njenog položaja po vremenu, $\boldsymbol{a_A}$ akceleracija jezgre, odnosno druga derivacija položaja po vremenu,

itd. U poznatim algoritmima najčešće se uzima razvoj do trećeg člana, odnosno akceleracije promatrane jezgre. Sam Taylorov razvoj se ne koristi kao algoritam u numeričkoj integraciji jer nije vremenski reverzibilan, tj. promjenom predznaka integracijskog koraka ($\Delta t \to -\Delta t$) ne dovodi nas do prijašnje definiranih položaja jezgara. Jedan od poznatijih algoritama koji u sebi sadrži vremensku reverzibilnost i druga važna svojstva jest *Verlet-Störmerov algoritam*.

Spomenuti algoritam koristi položaje i akceleracije jezgara u vremenu t i prethodne položaje u vremenu $t - \Delta t$ kako bi generirao nove položaje u $t + \Delta t$ vremenu. Jednadžba tog algortima dobije se ukoliko na definiran Taylorov razvoj položaja jezgara iz relacije (3.146) se pribroji prethodni položaj u vremenu $t - \Delta t$ odnosno

$$\boldsymbol{r_A}(t + \Delta t) = \boldsymbol{r_A}(t) + \Delta t \boldsymbol{v_A}(t) + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \boldsymbol{a_A}(t) + \cdots \tag{3.149}$$

$$\boldsymbol{r_A}(t - \Delta t) = \boldsymbol{r_A}(t) - \Delta t \boldsymbol{v_A}(t) + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \boldsymbol{a_A}(t) - \cdots \tag{3.150}$$

zbrajanjem relacija (3.149) te (3.150) dobijemo jednadžbu Verlet-Störmerovog algoritma

$$\boldsymbol{r_A}(t + \Delta t) = 2\boldsymbol{r_A}(t) - \boldsymbol{r_A}(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \boldsymbol{a_A}(t) \tag{3.151}$$

Gornji izraz (3.151) eksplicitno ne sadrži brzinu promatrane jezgre, ali ona se može izračunati na više načina. Jedan od najjednostavnijih je uzeti razliku položaja i podijeliti s vremenskim intervalom preko izraza

$$\boldsymbol{v_A}(t) = \frac{\boldsymbol{r_A}(t + \Delta t) - \boldsymbol{r_A}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \tag{3.152}$$

imajući na umu da dotični izraz sadrži i znatan udio pogreške u sebi. Za bolju procjenu brzine treba se koristiti isti postupak opisan kao i kod izvoda Verlet-Störmerovog algoritma samo što se u ovom slučaju to izvodi za brzinu te se dobije izraz

$$\boldsymbol{v_A}(t + \Delta t) = 2\boldsymbol{v_A}(t) - \boldsymbol{v_A}(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \boldsymbol{b_A}(t) \tag{3.153}$$

koji u sebi sadrži treću derivaciju $\boldsymbol{b_A}(t)$. U nekim Verlet-Störmerovim algoritmima taj član ipak ostaje u izrazu i za generiranje novih položaja, ali zahtjeva više računanja na svakom koraku i pretežito se izostavlja zbog neznatnog doprinosa. Brzine jezgara nisu potrebne u opisanom algoritmu za generiranje novih položaja, ali one su bitan faktor u postavljanju početnih uvjeta i praćenja fluktuacije ukupne kinetičke energije. Očito je da sam algoritam ne unosi početne brzine čestica, to se može napraviti ručno za svaku pojedinu ili nasumično dodijeliti ovisno o zadanoj temperaturi prema Maxwell-Boltzamannovoj raspodjeli. Važno je pratiti konzervaciju energije preko korijena srednje vrijednosti (engl. *Root Mean Square*, RMS) jer ona ukazuje na stabilnost dinamike na koju utječe dosta faktora od samih početnih uvjeta položaja i dodijeljenih brzina jezgara, kvantno-kemijske metode korištene za izračun potencijala pa do samih vrsta sustava koje promatramo.

S obzirom da Verlet-Störmerov algoritam ne računa direktno brzine jezgara i time unosi veći udio pogreške u njihovim iznosima kada se određuju preko relacije (3.152), otežano je praćenje stabilnosti dinamike i stoga postoje razne nadogradnje nad dotičnim algoritmom. Jedan od algoritama koji predstavlja takvu nadogradnju jest *Beemanov algoritam*. On u svojoj jednadžbi predikcije novih položaja sadrži i član s brzinom

$$\begin{aligned}\boldsymbol{r_A}(t+\Delta t) = \boldsymbol{r_A}(t) + \Delta t \boldsymbol{v_A}(t) \\ + \frac{1}{6}\left[4(\Delta t)^2 \boldsymbol{a_A}(t) - \Delta t \boldsymbol{a_A}(t-\Delta t)\right]\end{aligned} \tag{3.154}$$

$$\boldsymbol{v_A}(t+\Delta t) = \boldsymbol{v_A}(t) + \frac{1}{3}\Delta t \boldsymbol{a_A}(t+\Delta t) + \frac{5}{6}\Delta t \boldsymbol{a_A}(t) - \frac{1}{6}\Delta t \boldsymbol{a_A}(t) \tag{3.155}$$

što ujedno predstavlja točnije određivanje brzina jezgara i time RMS ukupne energije. Iako je Beemanov algoritam nadogradnja nad Verlet-Störmerovim i daje bolje rezultate dinamika, s druge strane on povećava vrijeme računa koje se dodatno mora utrošiti na svakom integracijskom koraku. Ne postoji univerzalni algoritam koji bi mogao zamijeniti sve postojeće, već iskustvo u radu diktira njihov izbor koji također znantno ovisi o promatranom sustavu i korištenoj kvantno-kemijskoj metodi.

3.2.4. Postupak molekularne dinamike

U prethodnim poglavljima opisane su razlike u metodama molekularne dinamike, na koji način se povezuju Newtonove jednadžbe gibanja sa Schrödingerovom vremenski neovisnom jednadžbom te kako aproksimirati kontinuitet vremena numeričkom integracijom. Ti segmenti predstavljaju sažet uvid u molekularnu dinamiku, ali cjelokupan proces je složeniji i postoji niz opcija pomoću kojih se simulacije u dinamici mogu modulirati. Prolaskom kroz općeniti postupak opisat će se mnoge nespomenute stvari koje predstavljaju također važan faktor te samim time će se upotpuniti slika o molekularnoj dinamici.

Prvotni korak čini izbor početnog položaja atoma promatranog sustava koji mora biti kemijski smislen i vrlo često se ti položaji izvlače iz kristalografskih podataka. Ukoliko geometriju molekule sami unosimo, poželjno ju je optimizirati do određenog lokalnog minimuma radi bolje stabilnosti dinamike i rješavanja problema preklapanja jezgara ili pucanja veza ako se radi o velikom sustavu. Unošenje otapala za simulacije otopina može se napraviti korištenjem polarizabilnog kontinuuma definirane dielektrične konstante ili unošenjem točno definiranog broja molekula otapala koje se mogu tretirati na nižoj ili jednakoj razini teorije kao i sama promatrana vrsta. Prednosti korištenja implicitnog otapala, odnosno kontinuuma, jest što takav sustav omogućuje provođenje više razine teorije na promatranoj vrsti za jednako kompjutacijsko vrijeme u usporedbi sa sustavom eksplicitnog otapala. Dodatna prednost je to što se promjenom dielektrične konstante implicitnog otapala može doći do informacije o najpoželjnijem otapalu promatrane vrste poradi isticanja određenog svojstva. Kontinuum s druge strane ne može predstavljati vjernu aproksimaciju realne slike sustava jer sam po sebi predstavlja kontinuirani medij s jednakim svojstvima po čitavoj domeni prostora. U tom slučaju izbor otapala ovisi isključivo o njegovoj namjeni i cilju istraživanja.

Nakon postavljanja geometrije sustava sljedeći korak predstavlja definiranje početnih brzina jezgara koje se mogu dodijeliti nasumično za danu temperaturu preko Maxwell-Boltzmannove raspodjele ili se može individualno dodijeliti za svaku jezgru zasebno. Maxwell-Boltzmannova raspodjela brzina čestica je funkcija gustoće vjerojatnosti oblika

$$\wp(v_i) = \sqrt{\left(\frac{m_i}{2\pi k_B T}\right)^3} 4\pi v_i^2 e^{-\frac{m v_i^2}{2k_B T}} \tag{3.156}$$

pri čemu je m_i masa i-te čestice, v_i je njena ukupna brzina, k_B je Boltzmannova konstanta i T je termodinamička temperatura. Integriranjem dotičnog izraza (3.156) preko određenog raspona ukupne brzine daje nam vjerojatnost pronalaženja čestice u tom rasponu brzina za danu temperaturu sustava. Uobičajeno se u molekularnoj dinamici koriste funkcije gustoće vjerojatnosti pojedinih komponenata brzine što možemo izraziti relacijama

$$\wp(v_{x,i}) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{m v_{x,i}^2}{2k_B T}} \tag{3.157}$$

$$\wp(v_{y,i}) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{m v_{y,i}^2}{2k_B T}} \tag{3.158}$$

$$\wp(v_{z,i}) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{m v_{z,i}^2}{2k_B T}} \tag{3.159}$$

Vidljivo je da opisane raspodjele za komponente brzina prema relacijama (3.157), (3.158) i (3.159) su normalne i mogu se zapisati u obliku

$$\wp(v_{x,i}) = \frac{1}{\sqrt{\left(2\pi\sigma_{v,i}^2\right)}} e^{-\frac{v_{x,i}^2}{2\sigma_{v,i}^2}} \tag{3.160}$$

$$\wp(v_{y,i}) = \frac{1}{\sqrt{\left(2\pi\sigma_{v,i}^2\right)}} e^{-\frac{v_{y,i}^2}{2\sigma_{v,i}^2}} \tag{3.161}$$

$$\wp(v_{z,i}) = \frac{1}{\sqrt{\left(2\pi\sigma_{v,i}^2\right)}} e^{-\frac{v_{z,i}^2}{2\sigma_{v,i}^2}} \tag{3.162}$$

pri čemu je varijancija $\sigma_{v,i}^2$ definirana kao

$$\sigma_{v,i}^2 = \frac{k_B T}{m_i} \tag{3.163}$$

Za nasumično određenih $3N$ komponenata brzinâ prema opisanoj raspodjeli, gdje je N broj jezgara, programi za molekularnu dinamiku sadrže postupak uređenja ukupne količine gibanja te ukupne kutne količine gibanja koje podešavaju na 0. Na taj način osiguravamo da promatrani sustav neće sadržavati translaciju kroz prostor te neće rotirati u zadanom koordinantnom sustavu. Ukoliko početne brzine individualno dodjeljujemo svakoj jezgri zasebno, moramo uzeti u obzir prethodno opisane stavke o ukupnoj količini gibanja i ukupnoj kutnoj količini gibanja.

Posljednji korak uključuje definiranje integracijskog koraka, trajanje simulacije i odabir kvantno-kemijske metode zajedno s osnovnim skupom. Spomenuto je bilo da se uobičajeno za iznos integracijskog koraka koristi 1 fs, ali to može varirati između 0,5 pa čak i do 20,0 fs ovisno o promatranom sustavu. RMS ukupne energije jedan je od najboljih pokazatelja kvalitete simulacije molekularne dinamike. Ukoliko se pokaže da dotična veličina počinje naglo oscilirati ili mijenjati svoju vrijednost, može se tijekom računanja zaustaviti proces pa pokrenuti generiranje trajektorije ispočetka s drugom vrijednošću integracijskog koraka. Uz to veoma važan faktor vezan uz integracijski korak je odabir algoritma numeričkog integriranja. Ovisno o raspoloživom vremenu postoje algoritmi koji koriste i četvrtu derivaciju u razvoju položaja jezgara, ali uobičajeno se koristi Verlet-Störmerov. Naposljetku, ostaje na izbor kvantno-kemijska metoda rješavanja Schrödingerove vremenski neovisne jednadžbe, kad je naravno riječ o semiklasičnoj molekularnoj dinamici, što je također proizvoljan odabir ovisno o cilju istraživanja i promatranom sustavu. Trenutno najčešće korištena metoda, za relativno male sustave koji dosežu do stotinu atoma, jest teorija funkcionala gustoće jer može relativno brzo dati kvalitetne rezultate unutar zadanog osnovnog skupa. Kada su u pitanju veći sustavi od prethodno spomenutog, onda se uglavnom koristi *višeslojni model* koji cjelokupan sustav raspodjeljuje na 2 ili više podsustava s obzirom na razinu teorije koja se koristi.

Na kraju simulacije iz dobivene trajektorije moguće je izvući niz korisnih informacija o promatranom sustavu ovisno o cilju istraživanja i korištenim metodama. Moguće je stoga provesti konformacijsku analizu, odrediti mogući globalni minimum na plohi potencijalne energije, ispitati termodinačku stabilnost, utjecaj otapala i mnoge druge faktore. Molekularna dinamika u tom smislu predstavlja izuzetno moćnu tehniku predviđanja svojstava realnog sustava i postaje veoma popularna u današnjoj računalnoj kemiji.

3.2.5. Reproducibilnost

U ovom završnom poglavlju molekularne dinamike proučit će se utjecaj promjene početnih položaja ili brzina jezgara na dobivenu trajektoriju. Postavlja se pitanje koliko je izračunata simulacija zapravo vjerodostojna ukoliko bi se određeni parametri razlikovali od realnih za neku veoma malu vrijednost. Isprva bi se zaključilo bez kvantitativnog dokazivanja da takva promjena ne bi smjela imati znatan utjecaj na samu trajektoriju. To je točan odgovor kada je u pitanju relativno malen vremenski interval, ali u molekularnoj dinamici period trajanja simulacije iznosi između 10^5 do 10^7 integracijskih koraka. S time na umu, vidljivo je da postoji mogućnost velike divergencije trajektorije od aproksimacije vremenskog kontinuiteta koju želimo postići dotičnom simulacijom.

Zamislimo molekulski sustav s N jezgara i pritom ćemo pratiti položaj samo jedne jezgre koji ćemo označiti s $\boldsymbol{R_A}$ i predstavljat će radij-vektor položaja promatrane jezgre A. Znamo da promatrani položaj jezgre ovisi o njenom početnom položaju, o početnoj količini gibanja i vremenu što možemo izraziti kao

$$\boldsymbol{R_A}(t) = f[\boldsymbol{R_A}(0), \boldsymbol{p_A}(0); t] \tag{3.164}$$

gdje f predstavlja određenu funkciju ovisnost položaja promatrane jezgre, a $\boldsymbol{p_A}$ njenu količinu gibanja. Razmotrimo sada položaj promatrane jezgre ukoliko ostavimo njen početni položaj jednak prethodno definiranom, a količinu gibanja promjenimo za malen iznos $\boldsymbol{\epsilon}$. Tako definiran položaj zapisat ćemo preko izraza

$$\boldsymbol{R}'_{\boldsymbol{A}}(t) = f[\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{A}}(0), \boldsymbol{p}_{\boldsymbol{A}}(0) + \boldsymbol{\epsilon}; t] \tag{3.165}$$

pri čemu će veličina $\Delta\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{A}}(t)$

$$\Delta\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{A}}(t) = |\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{A}}(t) - \boldsymbol{R}'_{\boldsymbol{A}}(t)| \tag{3.166}$$

predstavljati razliku dvaju radij-vektora položaja promatrane jezgre. Za relativno male vremenske intervale $\Delta\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{A}}(t)$ će biti linearan s obzirom na $\boldsymbol{\epsilon}$, ali koeficijent linearne ovisnosti divergira eksponencijalno, tj.

$$|\Delta\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{A}}(t)| \sim |\boldsymbol{\epsilon}| e^{\lambda_M t} \tag{3.167}$$

Ovakvu ovisnost prvi je opisao Aleksandr Lyapunov, ruski matematičar i fizičar, koji je u svojoj teoriji stabilnosti dinamičkih sustava objasnio kako će se dvije trajektorije eksponencijalno razlikovati s prolaskom vremena. U $6N$-dimenzionalnom faznom prostoru postojat će $6N$ λ_i faktora koji se zovu Lyapunovi karakteristični eksponenti, a uglavnom će jedan od njih dominirati i označen je s λ_M te se zove maksimalni Lyapunov eksponent. Opisani Lyapunov teorem dovodi u pitanje interpretaciju rezultata molekularne dinamike s obzirom da će se gotovo uvijek trajektorija znatno razlikovati od one prave, tražene.

Odgovor na tu problematiku u teoriji dinamičkih sustava daje teorem sjene (engl. *Shadow Theorem*[26]) koji tvrdi da će simulirana trajektorija unutar odgovarajućih uvjeta biti uvijek blizu egzaktne „sjenovite“ trajektorije koja predstavlja realnu kaotičnu strukturu. Iako će računalno generirana trajektorija eksponencijalno varirati od prave trajektorije s istim početnim uvjetima, ona će zapravo prema teoremu sjene biti veoma dobra aproksimacija jedne od mogućih realnih trajektorija. Matematički opis tog teorema dao je Rufus Bowen 1970. godine. Koristeći Langrangeovu formulaciju klasične mehanike gdje je langrangijan definiran kao razlika kinetičke i potencijalne energije

$$\mathcal{L} = T - V \tag{3.168}$$

možemo Newtonove jednadžbe za N jezgara izraziti preko relacije (3.168) kao

$$\mathcal{L}(\{\boldsymbol{R_A}(t)\},\{\boldsymbol{v_A}(t)\},t) = \sum_{A=1}^{N} \frac{1}{2} M_A v_A^2 - V(\{\boldsymbol{R_A}(t)\}) \tag{3.169}$$

Ukoliko definiramo *akciju* kao funkcional dan izrazom

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(\{\boldsymbol{R_A}(t)\},\{\boldsymbol{v_A}(t)\},t)\mathrm{d}t \tag{3.170}$$

onda ćemo moći pronaći odgovarajuću trajektoriju koja prema principu najmanje akcije mora biti ona koja daje ekstrem funkcionala S, odnosno varijacija akcije mora biti jednaka 0. Na taj način možemo generirati dobru aproksimaciju „sjenovite“ trajektorije i osigurati pouzdanost interpretacije rezultata molekularne dinamike. Ako promatramo položaj jedne jezgre opisanog sustava za koji u „sjenovitoj“ trajektoriji $\boldsymbol{R_A}(0) = r_0$ predstavlja početni položaj, a $\boldsymbol{R_A}(t_\mathrm{f}) = r_\mathrm{f}$ krajnji položaj, onda možemo definirati put veoma blizak putu „sjenovite“ trajektorije kao

$$\boldsymbol{r}'(t) = \boldsymbol{R_A}(t) + \delta\boldsymbol{r}(t) \tag{3.171}$$

Uvođenjem uvjeta da tražimo ekstrem akcije izražen relacijom

$$\frac{\delta S}{\delta \boldsymbol{r}'(t)} = 0; \quad \forall t \tag{3.172}$$

možemo odrediti algoritam po kojem ćemo kod numeričke integracije dobiti odgovarajuću trajektoriju. U diskretnom obliku akcija onda poprima oblik

$$S = \Delta t \sum_{i=0}^{n} \mathcal{L}(0 + i\Delta t) \tag{3.173}$$

gdje Δt predstavlja integracijski korak, a n je ukupan broj integracijskih koraka, odnosno određuje trajanje simulacije. Znamo da je langrangijan onda zadan izrazom

$$\mathcal{L}(0 + i\Delta t) = T(0 + i\Delta t) - V(0 + i\Delta t) \tag{3.174}$$

pri čemu kada se uvrsti položaj promatrane jezgre te pomnoži slijeva s Δt, dolazimo do relacije

$$\Delta t\mathcal{L}(0+i\Delta t) = \frac{1}{2}M_A\Delta t\frac{(\boldsymbol{R_A}(\Delta t+i\Delta t)-\boldsymbol{R_A}(0+i\Delta t))^2}{(\Delta t)^2} - \Delta tV(0+i\Delta t) \tag{3.175}$$

koju uvrštavamo u izraz (3.173) i dobivamo

$$S = \sum_{i=0}^{n}\left[\frac{M_A(\boldsymbol{R_A}(\Delta t+i\Delta t)-\boldsymbol{R_A}(0+i\Delta t))^2}{2\Delta t} - \Delta tV(0+i\Delta t)\right] \tag{3.176}$$

Sada uz uvjet

$$\frac{\delta S}{\delta \boldsymbol{R_A}(0+i\Delta t)} = 0; \quad \forall i \tag{3.177}$$

možemo raspisati relaciju (3.176) kao

$$\frac{\delta S}{\delta \boldsymbol{R_{A,i}}} = \frac{\delta}{\delta \boldsymbol{R_{A,i}}}\sum_{i=0}^{n}\left[\frac{M_A\left(\boldsymbol{R_{A,i+1}}-\boldsymbol{R_{A,i}}\right)^2}{2\Delta t} - \Delta tV(\boldsymbol{R_{A,i}})\right] \tag{3.178}$$

pri čemu je korišten skraćeni zapis, tj. i u indeksu predstavlja $(0+i\Delta t)$ u jednadžbi, a $i+1$ predstavlja $(\Delta t+i\Delta t)$. Daljnjim raspisom jednadžbe (3.178) dobivamo

$$\frac{\delta S}{\delta \boldsymbol{R_{A,i}}} = \frac{-M_A\left(\boldsymbol{R_{A,i+1}}-\boldsymbol{R_{A,i}}\right)+M_A\left(\boldsymbol{R_{A,i}}-\boldsymbol{R_{A,i-1}}\right)}{\Delta t} - \Delta t\frac{\delta V(\boldsymbol{R_{A,i}})}{\delta \boldsymbol{R_{A,i}}} \tag{3.179}$$

odnosno

$$0 = \frac{M_A}{\Delta t}\left(2\boldsymbol{R_{A,i}}-\boldsymbol{R_{A,i+1}}-\boldsymbol{R_{A,i-1}}-\frac{(\Delta t)^2}{M_A}\frac{\delta V(\boldsymbol{R_{A,i}})}{\delta \boldsymbol{R_{A,i}}}\right) \tag{3.180}$$

Relaciju (3.180) možemo zapisati kao

$$\boldsymbol{R_{A,i+1}} = 2\boldsymbol{R_{A,i}}-\boldsymbol{R_{A,i-1}}+\frac{(\Delta t)^2}{M_A}F(\boldsymbol{R_{A,i}}) \tag{3.181}$$

i uočavamo da smo ovim postupkom dobili zapravo Verlet-Störmerov algoritam numeričke integracije. S time smo dokazali da korištenjem dotičnog algoritma stvaramo trajektoriju koja će biti dobra aproksimacija realne trajektorije po teoremu sjene i također vrijedi napomenuti

da ovaj algoritam nije jedini koji zadovoljava dotične uvjete. S time na umu, znamo da će svaka trajektorija biti jedinstvena za sebe, ali interpretacija rezultata iz svake pojedine će biti važeća u smislu imitacije svojstava realnog sustava.

§ 4. Eksperimentalni dio

4.1. Rentgenska difrakcija na monokristalnom uzorku

4.1.1. Tetranuklearni kompleksi Ni(II)

U ovome radu proučavani su tetranuklearni kompleksi Ni(II) molekulske formule $[Ni_4L_4(R^1OH)_n(R^2OH)_{4-n}]$ (n=0–4, R^1=CH_3–, R^2=C_2H_5–), gdje je L 2-(((2-hidroksi fenil)metilen)amino)-5-metilfenol. Kemijske formule dotičnih kompleksa navedene su u tablici 4.1 zajedno s pripadajućim brojevnim oznakama radi lakše asignacije u nadolazećim rezultatima.

Tablica 4.1. Skraćeni zapis promatranih kompleksâ brojevnom oznakom

Kemijska formula	Oznaka
$[Ni_4L_4(CH_3OH)_4]$	**1**
$[Ni_4L_4(CH_3OH)_3(C_2H_5OH)]$	**2**
$[Ni_4L_4(CH_3OH)_2(C_2H_5OH)_2]$	**3a**[1], **3b**[2]
$[Ni_4L_4(CH_3OH)(C_2H_5OH)_3]$	**4**
$[Ni_4L_4(C_2H_5OH)_4]$	**5**

[1]susjedni položaj istovrsnih molekulâ otapala
[2]nasuprotni položaj istovrsnih molekulâ otapala

4.1.2. Rentgenska difrakcija na monokristalnom uzorku

Intenziteti difraktiranih refleksa promatranih monokristalnih uzoraka prikupljeni su pomoću Oxford Diffraction Xcalibur CCD difraktometra pri čemu je korišteno MoKα zračenje valne duljine 0,7107 Å. Prikupljanje difrakcijskih maksimuma provedeno je pri 25 °C u rasponu difrakcijskih kutova od 4–27°. Kristalne strukture određene su direktnim metodama i utočnjene metodom najmanjih kvadrata upotrebom SHELXS97[27] programa.

Tablica 4.2. Dodatni eksperimentalni podaci za kompleks **1**

μ^a(Mo-Kα)/mm^{-1}	$N_{ukup.}$[b]	$N_{jed.}$[c]	$N_{op.}$[d]
1,378	29901	12118	7091

[a]linearni apsorpcijski koeficijent
[b]ukupni broj prikupljenih difrakcijskih maksimuma
[c]broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma
[d]broj opaženih difrakcijskih maksimuma [$I \geq 2\sigma(I)$]

4.1.3. Strukturna analiza

Dobivene kristalografske strukture promatranih kompleksa detaljnije su analizirane i vizualizirane u programu Mercury 3.7.[11]

4.2. Programi i metode

4.2.3. Optimizacija strukturâ i vibracijski račun

Za promatrane tetranuklearne komplekse nikla(II) molekulske formule $[Ni_4L_4(R^1OH)_n(R^2OH)_{4-n}]$ (n=0–4, R^1=CH_3–, R^2=C_2H_5–), gdje je L 2-(((2-hidroksi-fenil)metilen)amino)-5-metilfenol, provedene su optimizacije pojedinih struktura korištenjem teorije funkcionala gustoće na razini B3LYP/6-31G(d) u programskom paketu Gaussian 09[28], koji je implementiran unutar programskog koda qcc[29] (engl. *Quantum Chemistry Code*).[30] Nadalje, u istome programskom paketu te razini teorije izračunate su frekvencije normalnih načina vibriranja dotičnih kompleksa u harmoničkoj aproksimaciji, iz kojih su zatim izračunate standardne Gibbsove energije stvaranja kompleksa preko čestičnih particijskih funkcija.[31]

4.2.4. Semiklasična molekularna dinamika

Na najstabilnijem tetranuklearnom kompleksu Ni(II) u nizu ispitanih molekulske formule $[Ni_4L_4(R^1OH)_n(R^2OH)_{4-n}]$ (n=0–4, R^1=CH_3–, R^2=C_2H_5–), provedena je semiklasična molekularna

dinamika korištenjem semiempirijske metode PM7[32] u programskom paketu MOPAC,[33] implementiranog u programskom kodu qcc.[29] Simulacija dotične dinamike provedena je pri temperaturi od 298,15 K, s vremenom trajanja od 500 ps, što uključuje zapravo $1{,}0 \cdot 10^6$ integracijskih koraka od 0,5 fs, a generiranje novih položaja jezgara provedeno je korištenjem Verlet-Störmerovog algoritma.

§ 5. Rezultati i rasprava

5.1. Strukturna analiza

5.1.1. Kristalografski podaci

Difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku kompleksa **1** te rješavanjem strukture direktnim metodama, dobiveni su strukturni podaci koji podrobno opisuju prostorni raspored atoma promatranog kompleksa. Prethodno spomenuti kompleks dobiven je solvotermalnom sintezom $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ i Schiffove baze (L) u metanolu pri 110 °C. Infracrveni spektri su u prilogu.

Tablica 5.1. Osnovni kemijski podaci za promatrane komplekse

Kemijska formula	M_r/g mol^{-1}
$Ni_4C_{60}H_{60}N_4O_{12}$	1263,95
$Ni_4C_{61}H_{62}N_4O_{12}$	1277,97
$Ni_4C_{62}H_{64}N_4O_{12}$	1292,00
$Ni_4C_{63}H_{66}N_4O_{12}$	1306,03
$Ni_4C_{64}H_{68}N_4O_{12}$	1320,06

Tablica 5.2. Parametri jedinične ćelije kompleksa **1**

Kristalni sustav	Prostorna grupa	Z^a	V/Å^3	Duljine stranica/Å		Kutovi/°		Δ^b
Triklinski	$P\bar{1}$	2	2825,9	a	11,9003	α	78,317	$-15 \leq h \leq 15$
				b	14,8271	β	79,682	$-18 \leq k \leq 18$
				c	16,7978	γ	79,942	$-21 \leq l \leq 21$

[a]broj formulskih jedinki
[b]raspon vrijednosti Millerovih indeksa

Tablica 5.3. Statistički parametri utočnjavanja strukture **1**

R^a [$I \geq 2\sigma(I)$]	wR^b	S^c	$\rho_{r,min}{}^d$/ e Å^{-3}	$\rho_{r,max}{}^e$/ e Å^{-3}
0,063	0,1163	0,974	–0,396	0,582

[a]faktor nepouzdanosti
[b]težinski faktor nepouzdanosti (za sve podatke)
[c]faktor slaganja
[d]minimalna rezidualna elektronska gustoća
[e]maksimalna rezidualna elektronska gustoća

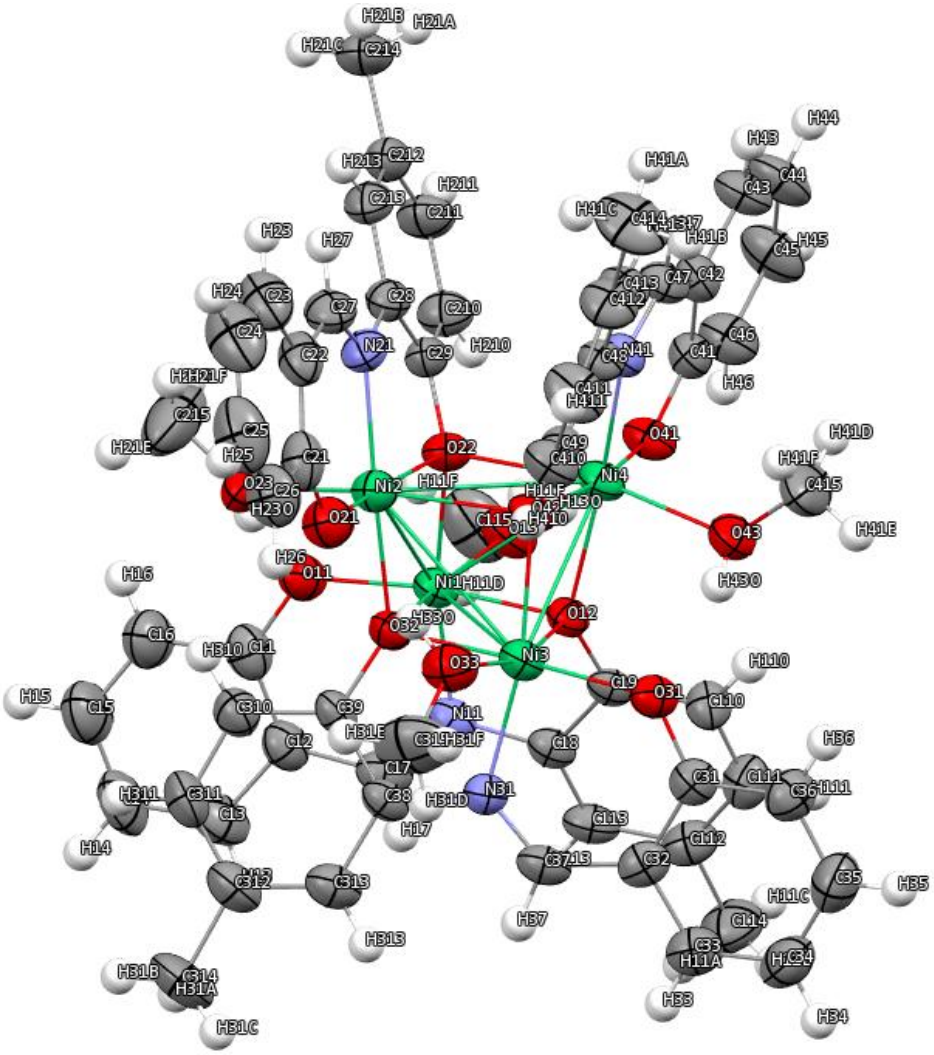
Uz priložene tablice 5.1, 5.2 i 5.3 osnovnih kristalografskih podataka, struktura [$Ni_4L_4(CH_3OH)_4$] vizualizirana je u programu Mercury 3.7,[11] elipsoidima vjerojatnosti s označenim atomima prema kojima su nadalje ispisani podaci o svim duljinama veza, određenim međuveznim i torzijskim kutovima. Na osnovi tih podataka napravljena je detaljna analiza kubanske strukture Ni_4O_4 te usporedba strukturnih podataka s teorijski predviđenom strukturom [$Ni_4L_4(CH_3OH)_4$], optimiziranom na razini teorije B3LYP/6-31G(d).

Iz priložene slike 5.1 vidljivo je da su ioni Ni(II) heksakoordinirani, gdje 3 koordinacijska mjesta popunjava tridentatni ligand L preko donorskih atoma O, N, O, dok 4. i 5. koordinacijsko mjesto popunjavaju kisikovi atomi iz krezolnog dijela susjednih liganada, a na posljednje, 6. mjesto, veže se molekula metanola preko kisikovog atoma.

Tablica 5.4. Popis donorskih atoma vezanih na ione Ni(II) u kompleksu **1**

Koordinacijsko mjesto	Ni1	Ni2	Ni3	Ni4
1.	O11(L1)	O21(L2)	O31(L3)	O41(L4)
2.	N11(L1)	N21(L2)	N31(L3)	N41(L4)
3.	O12(L1)	O22(L2)	O32(L3)	O42(L4)
4.	O22(L2)	O32(L3)	O12(L1)	O12(L1)
5.	O32(L3)	O42(L4)	O42(L4)	O22(L2)

6.	O13(MeOH1)	O23(MeOH2)	O33(MeOH3)	O43(MeOH4)



Slika 5.1. Struktura $[Ni_4L_4(CH_3OH)_4]$, gdje je L 2-(((2-hidroskifenil)metilen)amino)-5-metilfenol, vizualizirana u programu Mercury 3.7[11] elipsoidima vjerojatnosti na konturnoj razini od 50 % s označenim atomima.

Za sve ione Ni(II) navedeni su donorski atomi u tablici 5.4 gdje se može uočiti također iz koje molekule dolaze dotični atomi. Analizom međuveznih kutova Ni–O–Ni u blago deformiranoj, kubanskoj strukturi Ni_4O_4, čiji iznosi su predočeni u tablici 5.5, vidljivo je da postoji feromagnetska interakcija između Ni1 i Ni2, Ni2 i Ni3, Ni3 i Ni4 te Ni1 i Ni4 jer iznos njihovog međuveznog kuta pripada u opisanom intervalu 90–98°. Antiferomagnetska interakcija se

može razmotriti između Ni2 i Ni4 te Ni1 i Ni3 jer njihovi međuvezni kutovi značajno nadilaze vrijednost od 98°.

Tablica 5.5. Analiza međuveznih kutova Ni–O–Ni unutar kubanske strukture Ni_4O_4 kompleksa **1**

Međuvezni kut	θ/°
Ni1–O22–Ni2	95,62
Ni1–O32–Ni2	92,58
Ni1–O12–Ni3	100,30
Ni1–O32–Ni3	100,94
Ni1–O12–Ni4	97,99
Ni1–O22–Ni4	90,63
Ni2–O32–Ni3	98,99
Ni2–O42–Ni3	91,88
Ni2–O22–Ni4	102,82
Ni2–O42–Ni4	102,08
Ni3–O12–Ni4	92,24
Ni3–O42–Ni4	97,38

Daljnjim pregledom udaljenosti između ionâ Ni(II), unutar kubanske strukture Ni_4O_4, čiji iznosi su posebno izdvojeni u tablici 5.6, vidljivo je da su dotične udaljenosti kod parova ionâ Ni(II), kojima je pripisana feromagnetska interakcija, značajno manje naspram onih kojima je pripisana antiferomagnetska interakcija. Pošto jačina magnetske interakcije između pojedinih ionâ Ni(II) ovisi o njihovoj udaljenosti, očito je da će antiferomagnetske interakcije biti puno slabijeg intenziteta nego feromagnetske. U tom pogledu, postoji jasna indikacija koja može potvrditi opis stanja $S = 4$ promatranog kompleksa **1** u njegovom osnovnom elektronskom stanju.

Tablica 5.6. Udaljenosti ionâ Ni(II) r_{Ni} unutar kubanske strukture Ni_4O_4

Par ionâ Ni(II)	r_{Ni}/Å
Ni1–Ni2	3,075
Ni2–Ni3	3,116
Ni3–Ni4	3,093
Ni1–Ni4	3,093
Ni2–Ni4	3,364
Ni1–Ni3	3,305

Na kraju ovog poglavlja priložena je tablica u kojoj su predočene vrijednosti duljina svih veza prisutnih u kompleksu **1**.

Tablica 5.7. Podaci o svim duljinama veza u kompleksu **1**

Veza	*r*/Å	Veza	*r*/Å	Veza	*r*/Å
1. Ni1–O11	1,968(3)	54. C114–H11C	0,9600	107. C35–H35	0,9300
2. Ni1–N11	1,973(3)	55. C115–H11D	0,9600	108. C36–H36	0,9300
3. Ni1–O12	2,057(2)	56. C115–H11E	0,9600	109. C37–H37	0,9300
4. Ni1–O13	2,075(3)	57. C115–H11F	0,9600	110. C38–C39	1,394(5)
5. Ni1–O22	2,099(3)	58. O21–C21	1,312(5)	111. C38–C313	1,397(5)
6. Ni2–O21	2,217(3)	59.O22–C29	1,363(4)	112. C39–C310	1,379(5)
7. Ni2–N21	1,958(3)	60.O23–C215	1,368(6	113. C310–C311	1,395(6)
8. Ni2–O32	1,973(3)	61.O23–H230	0,824(1)	114. C310–H310	0,9300
9. Ni2–O22	2,034(3)	62. N21–C27	1,274(6)	115. C311–C312	1,381(6)
10. Ni2–O23	2,052(3)	63. N21–C28	1,438(5)	116. C311–H311	0,9300
11. Ni2–O42	2,129(3)	64. C21–C26	1,406(6)	117. C312–C313	1,383(6)
12. Ni3–O31	2,269(2)	65. C21–C22	1,431(6)	118. C312–C314	1,508(6)
13. Ni3–N31	1,964(3)	66. C22–C23	1,401(7)	119. C313–H313	0,9300
14. Ni3–O42	1,986(3)	67. C22–C27	1,420(6)	120. C314–H31A	0,9600
15. Ni3–O32	2,065(2)	68. C23–C24	1,355(7)	121. C314–H31B	0,9600
16. Ni3–O33	2,066(2)	69. C23–H23	0,9300	122. C314–H31C	0,9600

17. Ni3–O12	2,115(3)	70. C24–C25	1,378(7)	123. C315–H31D	0,9600
18. Ni4–O41	1,956(3)	71. C24–H24	0,9300	124. C315–H31E	0,9600
19. Ni4–N41	1,970(3)	72. C25–C26	1,370(7)	125. C315–H31F	0,9600
20. Ni4–O12	2,042(2)	73. C25–H25	0,9300	126. O41–C41	1,311(4)
21. Ni4–O42	2,053(3)	74. C26–H26	0,9300	127. O42–C49	1,373(4)
22. Ni4–O43	2,153(3)	75. C27–H27	0,9300	128. O43–C415	1,411(5)
23. Ni4–O22	2,249(3)	76. C28–C213	1,397(5)	129. O43–H430	0,816(10)
24. O11–C11	1,327(5)	77. C28–C29	1,400(6)	130. N41–C47	1,289(5)
25. O12–C19	1,357(5)	78. C29–C210	1,383(6)	131. N41–C48	1,415(5)
26. O13–C115	1,377(5)	79. C210–C211	1,382(6)	132. C41–C46	1,417(6)
27. O13–H130	0,813(1)	80. C210–H210	0,9300	133. C41–C42	1,435(5)
28. N11–C17	1,287(5)	81. C211–C212	1,377(6)	134. C42–C43	1,403(5)
29. N11–C18	1,429(5)	82. C211–H211	0,9300	135. C42–C47	1,431(6)
30. C11–C16	1,411(6)	83. C212–C213	1,381(6)	136. C43–C44	1,339(6)
31. C11–C12	1,418(6)	84. C212–C214	1,509(6)	137. C43–H43	0,9300
32. C12–C13	1,414(5)	85. C213–H213	0,9300	138. C44–C45	1,388(7)
33. C12–C17	1,422(6)	86. C214–H21A	0,9600	139. C44–H44	0,9300
34. C13–C14	1,360(6)	87. C214–H21B	0,9600	140. C45–C46	1,368(6)
35. C13–H13	0,9300	88. C214–H21C	0,9600	141. C45–H45	0,9300
36. C14–C15	1,366(7)	89. C215–H21D	0,9600	142. C46–H46	0,9300
37. C14–H14	0,9300	90. C215–H21E	0,9600	143. C47–H47	0,9300
38. C15–C16	1,370(6)	91. C215–H21F	0,9600	144. C48–C49	1,401(5)
39. C15–H15	0,9300	92. O31–C31	1,314(5)	145. C48–C413	1,406(5)
40. C16–H16	0,9300	93. O32–C39	1,366(4)	146. C49–C410	1,383(6)
41. C17–H17	0,9300	94. O33–C315	1,408(6)	147. C410–C411	1,375(5)
42. C18–C113	1,377(6)	95. O33–H330	0,822(10)	148. C410–H410	0,9300
43. C18–C19	1,415(5)	96. N31–C37	1,273(5)	149. C411–C412	1,387(6)
44. C19–C110	1,380(5)	97. N31–C38	1,414(5)	150. C411–H411	0,9300
45. C110–C111	1,375(6)	98. C31–C36	1,403(5)	151. C412–C413	1,370(6)
46. C110–H110	0,9300	99. C31–C32	1,425(5)	152. C412–C414	1,529(6)
47. C111–C112	1,382(6)	100. C32–C33	1,401(6)	153. C413–H413	0,9300
48. C111–H111	0,9300	101. C32–C37	1,430(5)	154. C414–H41A	0,9600
49. C112–C113	1,387(6)	102. C33–C34	1,346(6)	155. C414–H41B	0,9600
50. C112–C114	1,508(6)	103. C33–H33	0,9300	156. C414–H41C	0,9600
51. C113–H113	0,9300	104. C34–C35	1,386(6)	157. C415–H41D	0,9600
52. C114–H11A	0,9600	105. C34–H34	0,9300	158. C415–H41E	0,9600
53. C114–H11B	0,9600	106. C35–C36	1,370(6)	159. C415–H41F	0,9600

5.1.2. Usporedba struktura

Međuvezni kutovi Ni–O–Ni uzeti su kao glavni parametar u međusobnoj usporedbi teorijski izračunatih struktura kompleksa **1**, **2**, **3a**, **3b**, **4** i **5**, a kod usporedbe eksperimentalno određene strukture kompleksa **1** s teorijski izračunatom, dodatno su uzete i udaljenosti ionâ Ni(II) r_{Ni} prema tablici 5.6.

Tablica 5.8. Analiza međuveznih kutova Ni–O–Ni teorijski izračunatih strukturâ

Međuvezni kut	θ(**1**)/°	θ(**2**)/°	θ(**3a**)/°	θ(**3b**)/°	θ(**4**)/°	θ(**5**)/°
Ni1–O22–Ni2	117,97	117,78	118,60	119,40	115,91	118,31
Ni1–O32–Ni2	84,57	86,61	84,46	84,05	91,31	84,45
Ni1–O12–Ni3	103,17	98,82	103,31	104,44	98,00	103,47
Ni1–O32–Ni3	103,13	98,79	102,62	104,29	96,36	103,14
Ni1–O12–Ni4	117,96	116,81	117,99	116,24	117,57	117,93
Ni1–O22–Ni4	84,58	87,46	84,77	87,58	86,70	84,76
Ni2–O32–Ni3	117,96	117,03	117,63	116,36	116,13	118,30
Ni2–O42–Ni3	84,58	87,21	84,59	87,59	84,77	84,64
Ni2–O22–Ni4	103,11	97,07	103,13	96,42	100,36	102,94
Ni2–O42–Ni4	103,11	96,76	103,23	96,35	101,78	103,59
Ni3–O12–Ni4	84,59	86,53	84,54	83,96	88,54	84,52
Ni3–O42–Ni4	117,94	117,69	117,82	119,49	114,01	118,16

Tablica 5.9. Analiza međuveznih kutova Ni–O–Ni eksperimentalno određene i teorijski izračunate strukture kompleksa **1**

Međuvezni kut	$\theta_{eksp.}$(**1**)/°	$\theta_{teor.}$(**1**)/°	$\lvert\Delta\theta\rvert$/°
Ni1–O22–Ni2	95,62	117,97	22,35
Ni1–O32–Ni2	92,58	84,57	8,01
Ni1–O12–Ni3	100,30	103,17	2,87
Ni1–O32–Ni3	100,94	103,13	2,19
Ni1–O12–Ni4	97,99	117,96	19,97
Ni1–O22–Ni4	90,63	84,58	6,05
Ni2–O32–Ni3	98,99	117,96	18,97
Ni2–O42–Ni3	91,88	84,58	7,3
Ni2–O22–Ni4	102,82	103,11	0,29
Ni2–O42–Ni4	102,08	103,11	1,03
Ni3–O12–Ni4	92,24	84,59	7,65
Ni3–O42–Ni4	97,38	117,94	20,56

Tablica 5.10. Analiza udaljenosti iona Ni(II) r_{Ni} eksperimentalno određene i teorijski izračunate strukture kompleksa **1**

Par iona Ni(II)	r_{Ni}(eksp.)/Å	r_{Ni}(teor.)/Å	$\lvert\Delta r_{Ni}\rvert$/Å
Ni1–Ni2	3,075	3,178	0,103
Ni2–Ni3	3,116	3,647	0,531
Ni3–Ni4	3,093	3,179	0,086
Ni1–Ni4	3,093	3,178	0,085

Ni2–Ni4	3,364	3,646	0,282
Ni1–Ni3	3,305	3,647	0,342

5.2. Stabilnost kompleksâ

Na promatranim kompleksima molekulske formule $[Ni_4L_4(R^1OH)_n(R^2OH)_{4-n}]$ (n=0–4, R^1=CH_3–, R^2=C_2H_5–), uz spomenutu optimizaciju struktura, proveden je i frekvencijski račun, u harmoničkoj aproksimaciji, radi izračuna standardnih Gibbsovih energija stvaranja pojedinih kompleksa preko čestičnih particijskih funkcija.[31] Za opis relativne stabilnosti korištena je veličina $\Delta\Delta_f G°$ koja predstavlja razliku standardnih Gibbsovih energija stvaranja kompleksâ postavljenu na referentnu skalu, odnosno na jednak broj atomâ promatranih sustava. U primjeru dvaju kompleksa **1** i **2** veličina $\Delta\Delta_f G°$ poprima eksplicitni oblik (relativno prema kompleksu **1**)

$$\begin{aligned}\Delta\Delta_f G°(\mathbf{2}-\mathbf{1}) = {} & [\Delta_f G°(\mathbf{2}) - 3\Delta_f G°(\mathrm{CH_3OH}) - \Delta_f G°(\mathrm{C_2H_5OH})] \\ & - [\Delta_f G°(\mathbf{1}) - 4\Delta_f G°(\mathrm{CH_3OH})]\end{aligned} \tag{5.1}$$

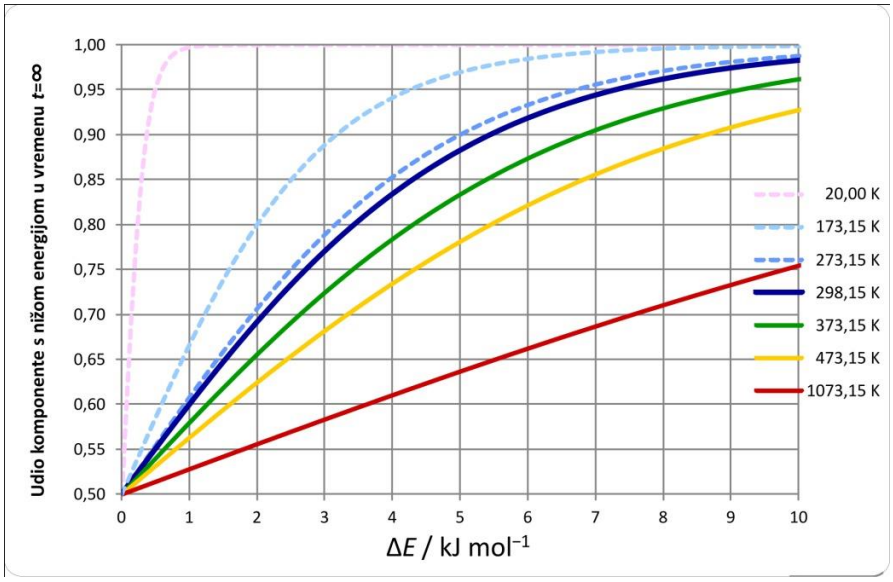
Za sve ostale promatrane komplekse može se definirati veličina $\Delta\Delta_f G°$, relativno prema kompleksu **1**, prema sljedećim relacijama

$$\begin{aligned}\Delta\Delta_f G°(\mathbf{3a};\mathbf{3b}-\mathbf{1}) & \\ = {} & [\Delta_f G°(\mathbf{3a};\mathbf{3b}) - 2\Delta_f G°(\mathrm{CH_3OH}) \\ & - 2\Delta_f G°(\mathrm{C_2H_5OH})] - [\Delta_f G°(\mathbf{1}) - 4\Delta_f G°(\mathrm{CH_3OH})]\end{aligned} \tag{5.2}$$

$$\begin{aligned}\Delta\Delta_f G°(\mathbf{4}-\mathbf{1}) = {} & [\Delta_f G°(\mathbf{4}) - \Delta_f G°(\mathrm{CH_3OH}) - 3\Delta_f G°(\mathrm{C_2H_5OH})] \\ & - [\Delta_f G°(\mathbf{1}) - 4\Delta_f G°(\mathrm{CH_3OH})]\end{aligned} \tag{5.3}$$

$$\begin{aligned}\Delta\Delta_f G°(\mathbf{5}-\mathbf{1}) = {} & [\Delta_f G°(\mathbf{5}) - 4\Delta_f G°(\mathrm{C_2H_5OH})] \\ & - [\Delta_f G°(\mathbf{1}) - 4\Delta_f G°(\mathrm{CH_3OH})]\end{aligned} \tag{5.4}$$

Udio promatranih kompleksâ određen je opisanom veličinom $\Delta\Delta_f G°$ prema Boltzmannovoj raspodjeli, a općeniti udio komponente s nižom energijom u ovisnosti o razlici u energijama i temperaturi dan je na slici 5.2.



Slika 5.2 Udio komponente s nižom energijom u ovisnosti o razlici u energijama i temperaturi prema Boltzmannovoj raspodjeli

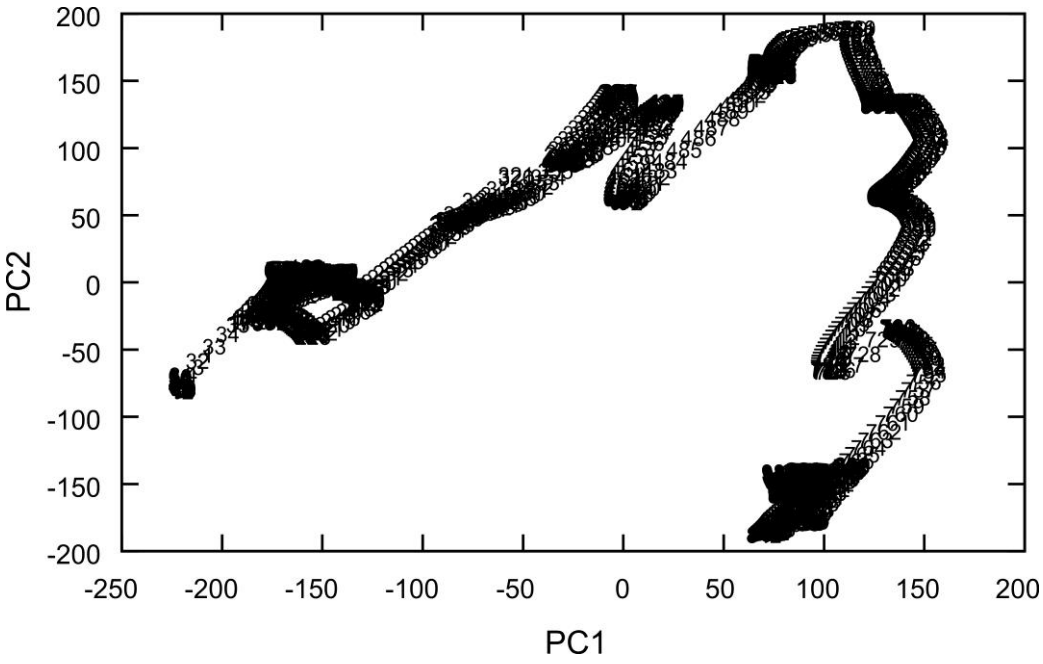
Tablica 5.11. Gibbsove energije stvaranja kompleksâ $[Ni_4L_4(R^1OH)_n(R^2OH)_{4-n}]$ (n=0–4, R^1=CH_3–, R^2=C_2H_5–) $\Delta\Delta_f G°$ izračunate korištenjem teorije funkcionala gustoće (B3LYP/6-31G(d), T=298,15 K i p=1 atm, relativno prema $[Ni_4L_4(R^1OH)_4]$)

Kompleks	$\Delta_f G°$/ kJ mol^{-1}	$\Delta\Delta_f G°$/ kJ mol^{-1}	X^c/%	X^d/%
1	2631,42	0,00	73,09	58,00
2	2705,07	3,88	20,92	0,00
3a	2779,52	8,56	3,17	0,00
3b	2781,08	10,12	1,69	0,00
4	2869,36	28,63	$9{,}68\cdot10^{-4}$	0,00
5	2921,65	11,12	1,13	0,00

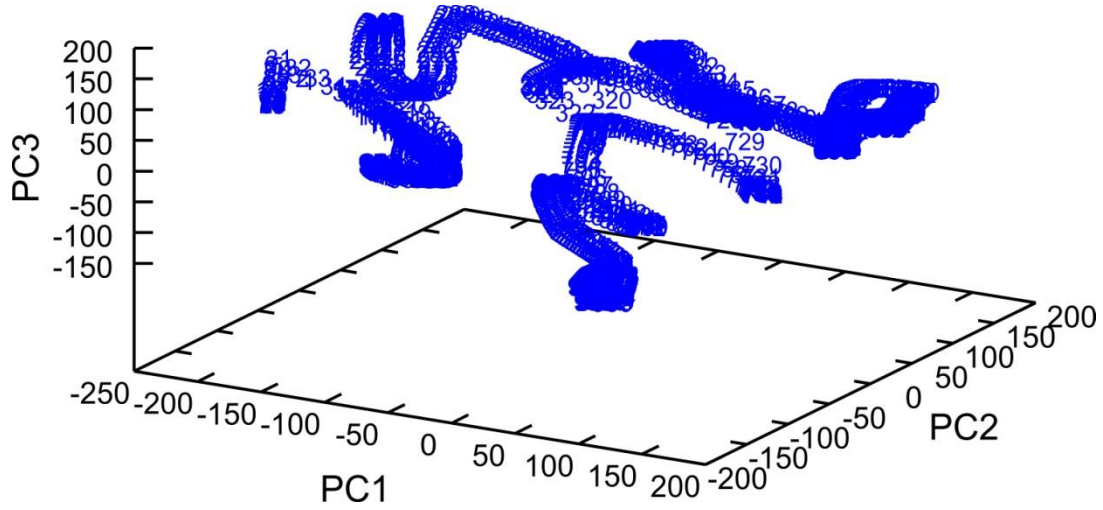
[c]procijenjeni udio kompleksa
[d]eksperimentalno određeni udio kompleksa

5.3. Semiklasična molekularna dinamika

U prethodnom poglavlju utvrđeno je da je kompleks **1** najstabilniji tetranuklearni kompleks Ni(II) u nizu promatranih molekulske formule $[Ni_4L_4(R^1OH)_n(R^2OH)_{4-n}]$ (n=0–4, R^1=CH_3–, R^2=C_2H_5–). Na dotičnom kompleksu provedena je simulacija semiklasične molekularne dinamike te zatim analiza glavnih komponenata (engl. *Principal Component Analysis*, PCA) na dobivenoj trajektoriji opisanom internim koordinatama promatranog kompleksa **1**. Gustoća vjerojatnosti strukturâ kompleksa **1** opisana je u 2-dimenzionalnom reduciranom prostoru, gdje maksimumi ukazuju na stabilne konformacije dotičnog kompleksa, odnosno na njegove konformere. Prethodno spomenutom analizom ispitan je konformacijski prostor dotičnog kompleksa i pronađeno je 6 konformera koji su svi zajedno prikazani na slici 5.6.



Slika 5.3. Trajektorija kompleksa **1** razapeta prvom i drugom glavnom komponentom internih koordinati dotičnog kompleksa (2-dimenzionalni reducirani prostor)

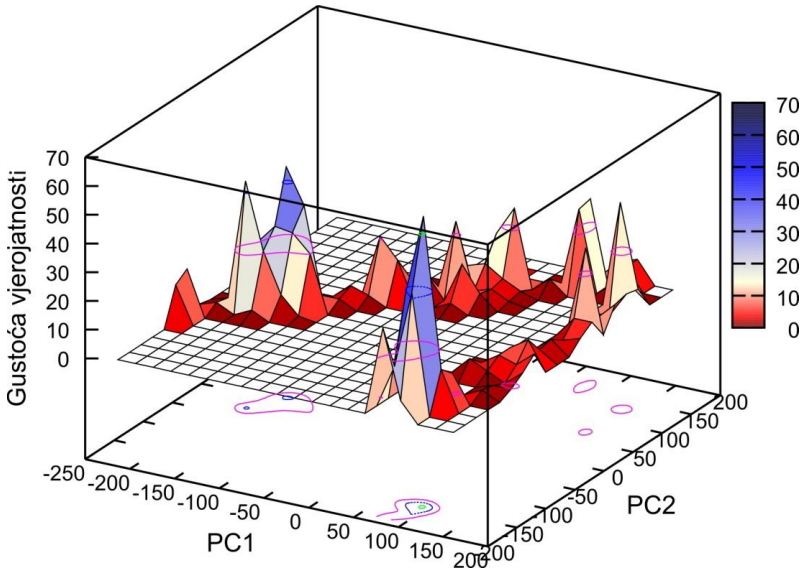


Slika 5.4. Trajektorija kompleksa **1** razapeta prvom, drugom i trećom glavnom komponentom internih koordinati dotičnog kompleksa (3-dimenzionalni reducirani prostor).

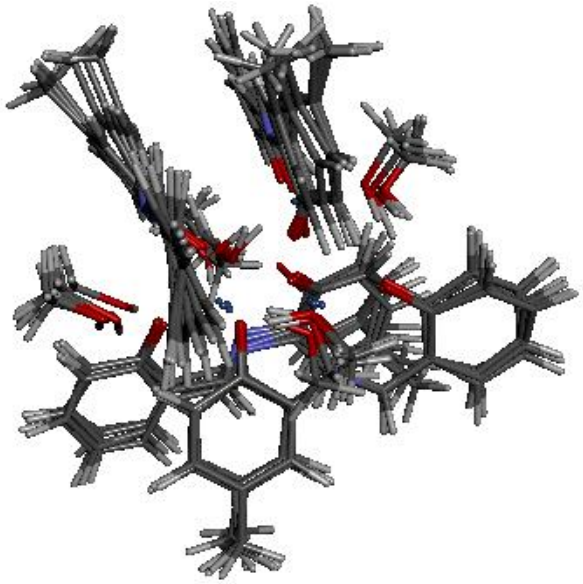
Pregledom slika 5.3 i 5.4 vidljivo je da trajektorija nakon 560. koraka naglo mijenja smjer u reduciranim prostorima. Analizom strukturâ u intervalu oko 560. koraka simulacije molekularne dinamike kompleksa **1** utvrđen je izlazak jedne molekule metanola i s time je jasno potvrđena neuobičajena promjena smjera trajektorije sa slika 5.3 i 5.4. Problem leži u nedovoljno dobrom opisu spomenutih vodikovih veza molekulâ otapala sa susjednim ligandima i zbog toga na semiempirijskoj razini teorije PM7 dolazi do izlaženja koordinativno vezane molekule metanola van. Provođenjem simulacije molekularne dinamike kompleksa **1** korištenjem DFT metode, s osnovnim skupom funkcijâ koje sadrže i polarizacijske funkcije na teškim te vodikovim atomima, očekuje se postizanje boljeg opisa dotičnih vodikovih veza i s time u skladu i bolji rezultati dinamike. Uz to je također poželjno uvesti eksplicitne molekule metanola u promatrani sustav poradi dodatne stabilizacije koordinativno vezanih molekula metanola i liganada.

Pretragom strukturâ u 2-dimenzionalnom reduciranom prostoru, razapetom prvom i drugom glavnom komponentom internih koordinati kompleksa **1**, pravokutnim poljima opisana je gustoća vjerojatnosti čiji maksimumi ukazuju na učestalost pojavljivanja određene geometrije dotičnog kompleksa. Ta učestalost je zapravo posljedica veće energetske

stabilnosti promatrane geometrije te prebacivanjem iz reduciranog prostora u prostor internih koordinata, moguće je izdvojiti konformere promatranog kompleksa **1**. Na taj način je obavljena konformacijska pretraga dotičnog kompleksa i pronađeno je 6 konformera koji su svi zajedno predočeni na slici 5.6.



Slika 5.5. Gustoća vjerojatnosti strukturâ kompleksa **1** razapeta prvom i drugom glavnom komponentom internih koordinata dotičnog kompleksa.



Slika 5.6. Konformeri kompleksa **1** vizualizirani modelom štapića

§ 6. Zaključak

- Sintetiziran je novi tetranuklearni kompleks nikla(II) s ligandom (L), 2-(((2-hidroskifenil)metilen)amino)-5-metilfenolom, kemijske formule $[Ni_4L_4(CH_3OH)_4]$, solvotermalnom sintezom pri 110 °C u metanolu.
- Provedena je strukturna analiza kompleksa $[Ni_4L_4(CH_3OH)_4]$ korištenjem rentgenske difrakcije na monokristalnom uzorku te je određena mapa elektronske gustoće i strukturni parametri pri sobnoj temperaturi.
- Kvantno-kemijskim računima (B3LYP/6-31G(d)), uz korištenje Grimmeove disperzijske korekcije, predviđene su geometrije kompleksâ $[Ni_4L_4(R^1OH)_n(R^2OH)_{4-n}]$ (n=0–4, R^1=CH_3–, R^2=C_2H_5–).
- Na optimiziranim geometrijama kompleksâ provedeni su kvantno-kemijskim računi vibracijskih frekvencija te su na temelju dobivenih vrijednosti izračunate standardne Gibbsove energije stvaranja kompleksâ (B3LYP/6-31G(d), T=298.15 K i p=1 atm).
- Gibbsove energije stvaranja kompleksâ, relativne prema kompleksu $[Ni_4L_4(R^1OH)_4]$, izračunate su oduzimanjem Gibbsovih energija stvaranja molekulâ otapala (CH_3OH ili C_2H_5OH, j. 5.1–5.4).
- Kompleksi s raznim brojem molekulâ etanola (**2**–**5**) nestabilniji su od kompleksa $[Ni_4L_4(CH_3OH)_4]$ koji sadrži samo molekule metanola. Nestabilnost raste s porastom broja koordinativno vezanih molekulâ etanola, osim u slučaju kompleksa $[Ni_4L_4(C_2H_5OH)_4]$ gdje ta vrijednost pada između vrijednosti za komplekse **3** i **4**. Tu činjenicu je moguće objasniti time što kompleks $[Ni_4L_4(C_2H_5OH)_4]$ ima jednaku molekularnu simetriju kao i kompleks $[Ni_4L_4(CH_3OH)_4]$ koja je viša nego kod ostalih.
- Uspoređene su izračunate vrijednosti međuveznih kutova Ni–O–Ni s eksperimentalno dobivenim vrijednostima te međusobno. Ustanovljeno je da se dobivaju strukture razmjerno slične eksperimentalnima, osim u slučaju nekih međuveznih kutova.

Poboljšanje teorijski izračunatih geometrija očekuje se nakon provedenih dodatnih kvantno-kemijskih računâ s povećanim skupom osnovnih funkcijâ.

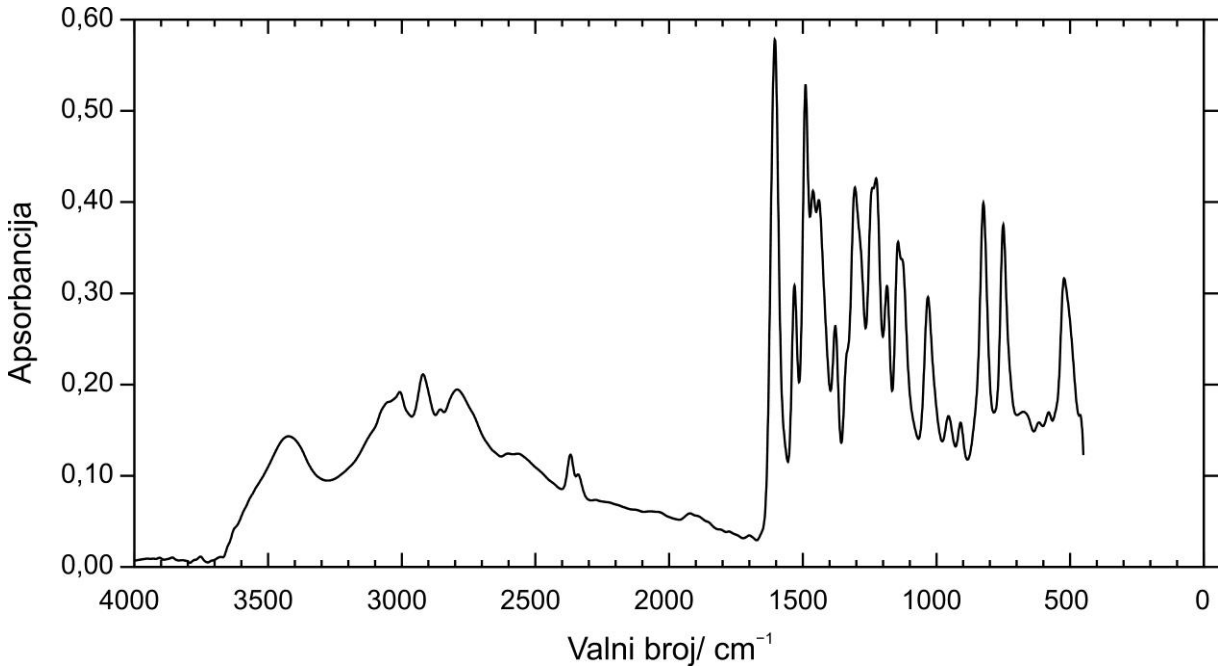
- Provedena je simulacija semiklasične molekularne dinamike na kompleksu $[Ni_4L_4(CH_3OH)_4]$ korištenjem semiempirijske metode PM7 pri sobnoj temperaturi. Uz to je provedena i analiza glavnih komponenata na dobivenoj trajektoriji opisanom internim koordinatama dotičnog kompleksa.
- Provođenjem simulacije molekularne dinamike kompleksa $[Ni_4L_4(CH_3OH)_4]$ semiempirijskom metodom PM7 utvrđeno je da dotična metoda nije dovoljno adekvatna za opis vodikovih veza molekulâ metanola sa susjednim ligandima i nakon 560. koraka dolazi do izlaženja jedne molekule metanola van.
- Ispitan je konformacijski prostor kompleksa $[Ni_4L_4(CH_3OH)_4]$ preko gustoće vjerojatnosti razapetom prvom i drugom glavnom komponentom internih koordinati dotičnog kompleksa i pronađeno je 6 konformera promatranog kompleksa.

§ 7. Prilozi

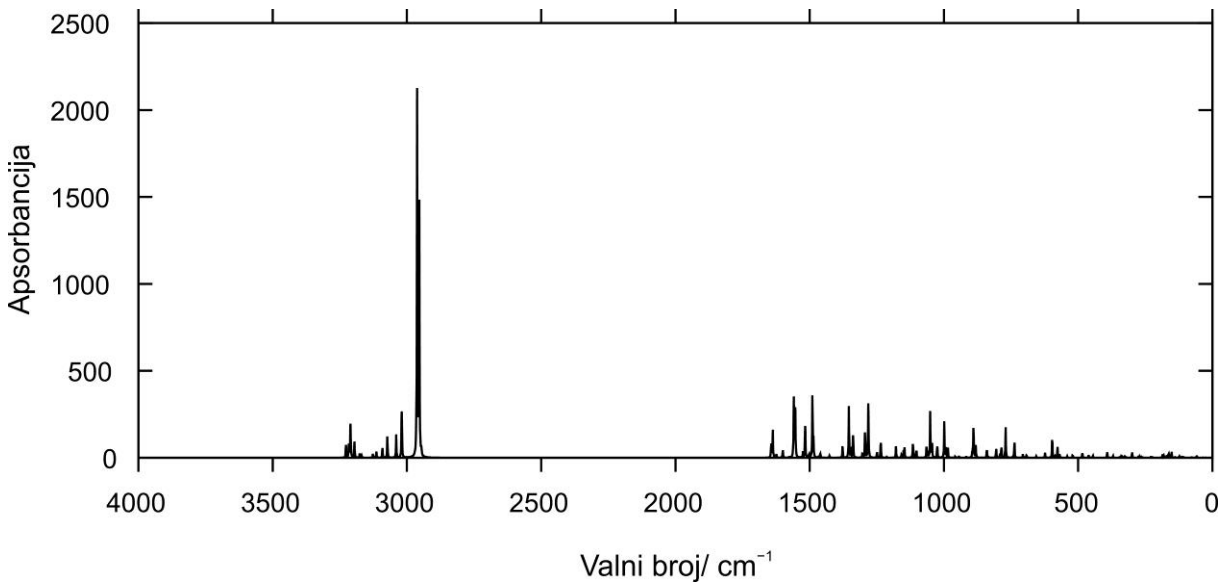
7.1. Popis kratica i simbola

Kratica	Značenje (engl.)	Značenje (hrv.)
DFT	*Density Functional Theory*	Teorija funkcionala gustoće
HF	*Hartree-Fock theory*	Hartree-Fockova teorija
VB Theory	*Valence-Bond Theory*	Teorija valentnih veza
MO Theory	*Molecular-Orbital Theory*	Molekularno-orbitalna teorija
TF	*Thomas-Fermi model*	Thomas-Fermijev model
LDA	*Local Density Approximation*	Aproksimacija lokalne gustoće
LSDA	*Local Spin-Density Approximation*	Aproksimacija lokalne spin-gustoće
GGA	*Generalized Gradient Approximation*	Poopćena gradijentna aproksimacija
GEA	*Gradient Expansion Approximation*	Aproksimacija ekspanzije gradijenta
B3	*Becke 3-parameter*	Beckeov 3-parametarski funkcional
B3LYP	*Becke 3-parameter, Lee-Yang-Parr*	Beckeov 3-parametarski i Lee-Yang-Parr hibridni funkcional
PW91	*Perdew, Wang functional made in 1991.*	Perdew, Wang funkcional napravljen 1991.
TDDFT	*Time-Dependent Density Functional Theory*	Vremenski ovisna teorija funckionala gustoće
PCA	*Principal Component Analysis*	Analiza glavnih komponenata

7.2. Infracrveni spektri proučavanih spojeva



Slika 7.1. Eksperimentalno određeni infracrveni spektar $[Ni_4L_4(CH_3OH)_4]$.



Slika 7.2. Teorijski izračunati infracrveni spektar $[Ni_4L_4(CH_3OH)_4]$.

§ 8. Životopis

Osobni podaci

Ime i prezime: Karlo Sović

Datum rođenja: 21.01.1993.

Mjesto rođenja: Koprivnica

Obrazovanje

Osnovna škola Antun Nemčić Gostovinski u Koprivnici	1999.–2007.
Gimnazija Fran Galović u Koprivnici	2007.–2011.
Preddiplomski studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, istraživački smjer (*prosjek ocjena: 4,76*)	2011.–2014.
Diplomski studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, istraživački smjer, grane: Fizikalna i anorganska kemija (*prosjek ocjena: 4,95*)	2014.–2016.

Djelovanje u edukaciji i popularizaciji znanosti

Student predavač u području kemije učenicima XV. gimnazije u Zagrebu	2014.–2016.
Demonstrator na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Kemijskom odsjeku na kolegiju Praktikum fizikalne kemije 1	akad. god. 2014./2015.
Demonstrator na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Kemijskom odsjeku na kolegiju Osnove fizikalne kemije	akad. god. 2014./2015.
Demonstrator na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Kemijskom odsjeku na kolegiju Fizikalna kemija 1	akad. god. 2015./2016.

Demonstrator na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Kemijskom odsjeku na kolegiju Molekularna spektroskopija	akad. god. 2015./2016.
Sudjelovanje na manifestaciji Otvoreni dan kemije	2013., 2014., 2015. i 2016.

Nagrade i priznanja

Posebna Rektorova nagrada za sudjelovanje u volonterskom projektu Otvoreni dan kemije	2013.
Stipendija grada Koprivnice za uspješne učenike i studente	2012.–2016.

Strani jezici

Engleski jezik

Njemački jezik (osnovno znanje)

§ 9. Literaturna vrela

1. J. E. Andrew, A. B. Blake, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **22** (1967) 1174.
2. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 154104.
3. http://www.personal.soton.ac.uk/ab1u06/teaching/phys3002/course/05_shell.pdf; preuzeto 26.01.2016.
4. http://education.jlab.org/itselemental/iso028.html; preuzeto 01.03.2016.
5. J. Emsley, *Nature's building blocks: an A–Z guide to the elements*, Oxford University Press., Oxford, 2001.
6. L. Mond, *Nature*, **59** (1898) 63–64.
7. D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 4161–4167.
8. M. Cindrić, G. Pavlović, T. Hrenar, M. Uzelac, M. Ćurić, *Eur. J. Inorg. Chem*. **16** (2013) 563–571.
9. A. Escuer, M. Font-Bardia, S. B. Kumar, X. Solans, R. Vicente, *Polyhedron* **18** (1999) 909–914.
10. J. M. Clemente-Juan, B. Chansou, B. Donnadieu, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 5515–5519.
11. *Mercury: visualization and analysis of crystal structures* ; C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. van de Streek, *J. Appl. Cryst*. **39** (2006) 453–457.
12. Y. Sato, S. Ohkoshi, K. Arai, M. Tozawa, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 14590–14595.
13. A. Das, F. Klinke, S. Demeshko, S. Meyer, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 8141–8149.
14. W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, *Sitzungsber. K. Bayer. Akad. Wiss*. **68** (1912) 303–322.
15. A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **36** (2003) 7–13.
16. D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Pearson, London, 1995.
17. G. Auletta, M. Fortunato, G. Parisi, *Quantum Mechanics*, Cambridge, 2009.
18. W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist Guide to Density Functional Theory*, Wiley, 2001.
19. R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
20. P. C. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864.
21. A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications Inc., New York, 1996.
22. M.Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **76** (1979) 6062.
23. L. J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
24. Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Theor. Chem. Account.* **120** (2006) 215–241.

25. D. Marx, J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*, Cambridge, 2009.
26. B. A. Comes, H. Koçak, K. J. Palmer, *ZAMP* **46** (1995) 85–106.
27. *SHELX97*, G. M. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Analysis* (*Release 97-2*), University of Göttingen, Germany, (1997).
28. *Gaussian 09*, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian, Inc*., Wallingford CT, 2013.
29. T. Hrenar, **qcc**, *Quantum Chemistry Code*, rev. 0.682, 2016.
30. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev*. **37** (1998) 785–789.
31. http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm; preuzeto 04.03.2016.
32. Stewart J. J. P., Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters, *J. Mol. Modeling* **19** (2013) 1–32.
33. MOPAC2016, James J. P. Stewart, Stewart, Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, http://OpenMOPAC.net.