



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



Stevan Armaković

Modelovanje i analiza fundamentalnih svojstava sumanena

Doktorska disertacija

Mentori:

Akademik, prof. dr Jovan P. Šetrajčić

Prof. dr Stevo K. Jaćimovski

Novi Sad, 2014.

Ova doktorska disertacija je rezultat timskog rada moje porodice, mojih prijatelja i mene.

Najveću zahvalnost dugujem članovima porodice. Zahvaljujem se supruzi Sanji koja je, pored toga što mi je uvek podrška u svemu, sa mnom od samog početka u naučno-istraživačkom procesu iz oblasti molekuskog modelovanja. Njena pitanja i domišljata kreativna rešenja jasno su konstituisala pravac našeg istraživanja i obezbedila nam prisustvo u nauci. Zahvaljujem se našem sinu Filipu što me svaki dan podseća da je menjanje pelena zahtevnije od bilo kog eksperimenta i da fizika i hemija kao nauke nisu ni izbliza toliko zanimljive i delikatne kao roditeljstvo. U vaš osmeh staje sve, sa vama sve ima smisao.

Zahvaljujem se svojoj majci Zorici na požrtvovanju i na ogromnom trudu uloženom u moje postojanje i obrazovanje. Slika o visokom obrazovanju koju mi je stvarala tokom detinjstva imala je presudan značaj kada se radi o mom ličnom stavu prema fakultetu, obrazovanju i nauci.

Na krilima angažovanja najdraže bake Sofije Bugarić imao sam priliku da uživam, napredujem i dođem do mogućnosti da pišem ove redove. Obožavam kada članovi porodice konstatuju kako ličim na nju. Hvala joj za svu podršku, razumevanje i neizmernu ljubav koju mi je pružala.

Gde god su bile moja majka i baka tu je bila i moja tetka Gordana Protić, zahvaljujući kojoj shvatam značenje reči sigurnost i pažnja.

Najiskrenije se zahvaljujem mojoj tašti Dragani i tastu Josipu Kler na podršci. Voleo bih da u nauci budem toliko sposoban koliko su oni preduzimljivi u životu. Njihovo angažovanje je bilo presudno tokom izrade nekih naših naučnih radova, tamo na nezavršenoj terasi rezidencije Klerovih u Braće Petrović 22, Šid. Zahvaljujem se mom šuraku Banetu na podršci, a i zato što ume majstorski Filipu da mami osmehe. Zahvaljujem se mojim kumčićima Dušanu i Damjanu na konstantnom usluživanju tokom izrade naučnih radova u Šidu.

Zahvaljujući ukazanom poverenju Akademika prof. dr Jovana P. Šetrajića, mentora ove doktorske disertacije, pronašao sam svoje mesto u svetu nauke. Moje naučno-istraživačke aktivnosti su obeležene njegovim višedecenijskim iskustvom, apsolutnom podrškom, razumevanjem i datom slobodom. Njega prijatelji zovu Bora, a ja sam ponosan što mogu i tako da ga oslovim. Beskrajno sam mu zahvalan na tome.

Od posebnog značaja za mene i ovaj doktorat su aktivnosti u okviru Toitsudo Ryu Aikido društva „Mirjana Rankov Mira“. Zahvaljujući aktivnostima na funkcionalnim nivelacijama shvatio sam da je upravo oblast molekuskog modelovanja glavni naučni orijentir kojeg treba da se držim. Koristim ovu priliku da se zahvalim tamošnjim prijateljima i kolegama sa kojima upoznajem makroskopske kvantne fenomene na malo drugačiji način. Posebno se zahvaljujem Jeleni Bajić, i bračnom paru Holodkov – Manji i Vladimiru. Zahvaljujem se osnivaču Toitsudo Ryu Aikidoa, našem O Senseiu, Dubravku Markoviću koji zajedno sa svojom suprugom Božidarkom i ostalim članovima društva konstantno ulaže svoj maksimum u razvoj i unapređenje delatnosti koja nam pomaže u svim aspektima života.

Zahvaljujem se komentoru ovog rada Prof. dr Stevi Jaćimovskom na velikodušnoj podršci koja seže i davno pre nego što su započete aktivnosti oko ove disertacije.

Koristim priliku da se zahvalim Prof. dr Srđanu Rakiću i Prof. dr Vjekoslavu Sajfertu na korisnim sugestijama i podršci tokom pisanja rada.

Ova doktorska disertacija je rađena na Departmanu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu u okvirima republičkih projekata OI 144044 „Unapređenje fizičkih karakteristika nanostrukturnih materijala“, OI171039 „Dizajniranje i modelovanje specifičnih osobina nanostrukturnih uzoraka“ i TR34019 „Inoviranje forenzičkih metoda i njihova primena“.

Za Sanju i Filipa

SADRŽAJ

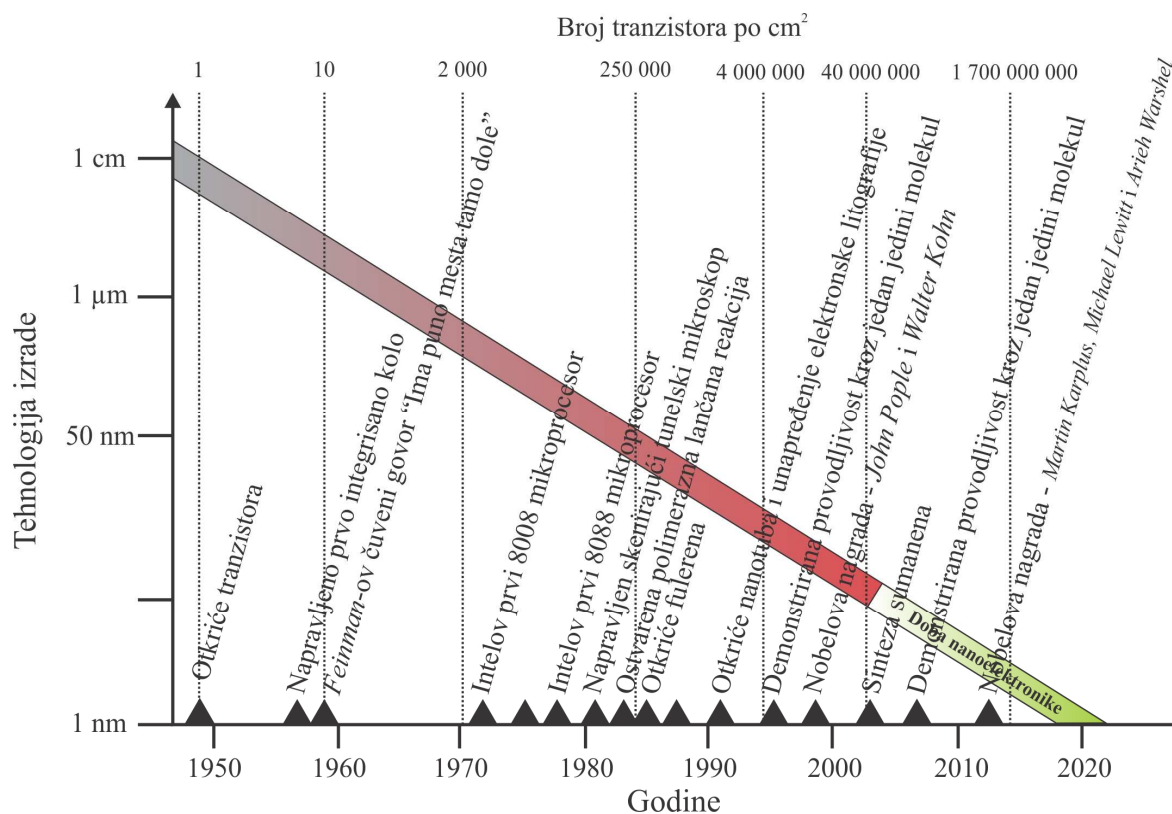
1.	UVOD	1
2.	TEORIJSKI DEO	12
2.1.	Molekulski sudovi – korianulen i sumanen kao njihovi glavni predstavnici	12
2.2.	Sinteza sumanena i njegovih derivata	15
2.3.	Fundamentalne specifičnosti sumanena i korianulena	20
2.3.1.	Strukturne specifičnosti	20
2.3.2.	Inverzija sumanena	23
2.3.3.	π -slaganje, aromatičnost i specifičnosti kristalne faze	25
2.3.4.	Raspodela naelektrisanja	28
2.3.5.	Optička svojstva sumanena	29
2.3.6.	Adsorpciona svojstva	30
2.4.	Osnovi molekuskog modelovanja	32
2.4.1.	Koncept površine potencijalne energije	33
2.4.2.	Stacionarne tačke	36
2.4.3.	Realne i imaginarne frekvencije	37
2.4.4.	<i>Born–Oppenheimer</i> -ova aproksimacija	40
2.4.5.	Pronalaženje stacionarne tačke	40
2.5.	Elementi DFT teorije	43
2.5.1.	Osnovni principi DFT teorije	44
2.5.2.	Jednačine <i>Kohn</i> -a i <i>Sham</i> -a	46
2.5.3.	<i>Kohn–Sham</i> -ov pristup za određivanje energije	47
2.5.4.	Jednačine <i>Kohn</i> -a i <i>Sham</i> -a i njihovo rešavanje	50
2.5.5.	Funkcionalni izmensko-korelacione energije i aproksimacije	54
2.5.5.1.	Aproksimacija lokalne gustine i odgovarajući funkcionali	54
2.5.5.2.	Aproksimacija lokalne spinske gustine i odgovarajući funkcionali	55
2.5.5.3.	Opšta gradijentna aproksimacija i funkcionali korigovani gradijentom	55
2.5.5.4.	Aproksimacija meta-generalizovanog gradijenta i odgovarajući funkcionali	56
2.5.5.5.	Metod adijabatske korekcije i hibridni GGA funkcionali	57
2.5.5.6.	Hibridni meta-GGA funkcionali	58
2.6.	Bazisni skupovi	58
3.	KORIŠĆENE VELIČINE I ANALIZE	62
3.1.	Molekulski deskriptori	62
3.1.1.	Energija najviše zauzete molekulske orbitale i energija najniže prazne molekulske orbitale , HOMO-LUMO Gep	62
3.1.2.	Globalna (hemijska) čvrstoća i princip maksimalne čvrstoće	63
3.1.3.	Molekulski elektrostatički potencijal	63
3.2.	Dubina molekuskog suda	64
3.3.	Spektroskopija i spektroskopske veličine	64
3.4.	NICS parametar kao indeks aromatičnosti	65

3.5.	NBO analiza	66
3.6.	Energija vezivanja eksitona.....	67
3.7.	Polarizibilnosti i hiperpolarizibilnosti	68
3.8.	Softversko-kompjuterski detalji	69
4.	PREDMET RADA.....	70
5.	REZULTATI I DISKUSIJA	71
5.1.	Uticaj supstitucije ugljeničnih atoma sumanena hetero-atomima bora i azota.....	71
5.1.1.	Sumanen disupstituisan atomima bora.....	71
5.1.1.1.	Stabilnost i dubine derivata i odabir derivata za detaljnije istraživanje	71
5.1.1.2.	NMR parametri – magnetno zaklanjanje i NICS	75
5.1.1.3.	Inverziona barijera	81
5.1.1.4.	Raspodela NPA naelektrisanja.....	84
5.1.1.5.	NBO analiza.....	85
5.1.2.	Sumanen supstituisan na benziličnim pozicijama.....	88
5.1.2.1.	Strukturne specifičnosti – promena dubine sumanena	89
5.1.2.2.	MEP površi	90
5.1.2.3.	Optička svojstva i promene UV/Vis spektara	92
5.1.2.4.	Nelinearna optička svojstva – hiperpolarizibilnost	94
5.1.2.5.	Energija vezivanja eksitona.....	96
5.1.2.6.	Aromatičnost i delokalizacija elektrona.....	97
5.1.2.7.	Inverziona barijere	101
5.2.	Adsorpciona svojstva sumanena prema molekulima vodonika.....	104
5.2.1.	Strukturna razmatranja, granične orbitale, vibraciona analiza i MEP površi.....	104
5.2.2.	Energije vezivanja i dipolni momenti	110
5.2.3.	DOS analiza.....	112
5.3.	Adsorpciona svojstva sumanena prema molekulima CO, CO ₂ i NH ₃	114
5.3.1.	Strukturna svojstva i perturbacija sumanena.....	115
5.3.2.	Molekulske orbitale i NBO analiza.....	118
5.3.3.	MEP površi i transfer naelektrisanja.....	123
5.4.	Uticaj električnog polja na svojstva sumanena	126
5.4.1.	Strukturna razmatranja.....	127
5.4.2.	Kvantno molekulske deskriptori.....	129
5.4.3.	MEP površi	131
6.	ZAKLJUČAK	134
	IZVOD.....	137
	SUMMARY	138
	LITERATURA	139
	BIOGRAFIJA.....	147
	SPISAK RADOVA I SAOPŠTENJA.....	148
	KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	151

1. UVOD

Spektakularni pronalasci u nauci, koji će pronaći mesto na naslovnim stranama dnevne štampe, se relativno retko dešavaju. Naučna istraživanja iziskuju mnogo truda, rada i materijalnih ulaganja, ali se gromoglasne objave rezultata, poput onih o otkriću crnih rupa, DNK, fulerena ili grafena ne dešavaju ni izbliza tako često kao što se pojavljuju novi istraživački projekti. Međutim, napredak čovečanstva (u tehničkom smislu) može se okarakterisati kao zadivljujuć i u isto vreme zabrinjavajući [1]. Razvoj nauke i tehnologije ima ogroman uticaj na moderne svetske tokove i diktira dinamiku naših životnih aktivnosti [2]. Teško je opisati do koje mere je čovečanstvo napredovalo, a još teže je pretpostaviti kako će naši životi, zahvaljujući razvoju nauke, izgledati u bliskoj budućnosti. Dovoljno je da se setimo kako su deceniju pre, izgledali moderni mobilni telefoni, televizori ili medicinski uređaji. Čak i najekskluzivniji elektronski uređaji od pre desetak godina danas su samo bleđa senka trenutno dostupnih. Takođe, njihova prisutnost je sada namerljivo veća pa uopšte nije neuobičajeno da jedna osoba danas poseduje više telefona, računara i sličnih elektronskih uređaja. Zadnjih deset godina svi ti uređaji ne samo što su postali cenovno dostupni i neuporedivo jači, nego su i njihove dimenzije u znatnoj meri minimizirane [3].

U poslednje vreme naučna i tehnološka istraživanja su najviše usmerena na nanotehnologije i nanomaterijale i može se konstatovati da nanorevoluciju pokreće potreba za razvojem važnih naučnih oblasti kao što su: nauka o materijalima, elektronika, medicina, energetika i dr. [4,5]. Ove oblasti, pre svega, nameću potrebu za minimizacijom dimenzija uređaja i čestica koje se koriste u praktičnoj primeni [6]. Početkom 1990-tih ovom ne skromnom zahtevu doprineo je razvoj metoda elektronske litografije. Ovaj metod je omogućio da se poveća broj tranzistora po kvadratnom centimetru od čega direktno zavisi moć računarskih procesora. Veličina kojom se karakteriše proizvodni proces računarskih komponenti jeste srednje polu-rastojanje između ćelija DRAM memorije. Što je taj broj niži, tehnologija izrade čipova je modernija i više tranzistora može da stane po jedinici površine. S tim u vezi, neverovatan razvoj nauke i tehnike možda najpodobnije opisuje čuveni *Moore-ov* zakon, ilustrovan na slici 1, prema kome se u na svakih dve godine duplira broj tranzistora koji je moguće smestiti na istu površinu poluprovodnika [7]. Svake dve godine procesor kojeg imamo u našem kućnom računaru i preko kojeg uživamo u multimedijalnom sadržaju i komuniciramo sa svetom je upola slabiji od novog procesora iste kategorije.



Slika 1. Ilustracija Moore-ovog zakona

Napretkom elektronike sukcesivno dolazilo je i do usavršavanja alata kojima se može dati doprinos naučno-tehnološkom razvoju. S tim u vezi, fascinantan razvoj tehnologije paralelno je omogućio i razvoj jedne oblasti, koja je danas dostupnija i korisnija nego ikad – to je molekulsko modelovanje.

Koncept na kojem se zasniva oblast molekuskog modelovanja u isto vreme je i jednostavan i efikasan: iskoristiti i povezati sve teorijske i informatičke resurse zarad dobijanja raznih informacija o fizičko-hemijskim svojstvima molekula. Tako su istraživačima dostupne informacije koje mogu biti od esencijalne važnosti kada se planira eksperiment. Molekulsko modelovanje se može iskoristiti za ispitivanje molekula, periodičnih struktura, površi, klastera itd. Organski molekuli srednjih veličina su posebno pogodni za istraživanje ovim pristupom, jer simulacije sa takvim strukturama ne iziskuju velike kompjuterske resurse. Iz tog razloga je, kada se radi o naučno-istraživačkoj zajednici, popularnost i efikasnost molekuskog modelovanja zagarantovana.

Preciznije se može shvatiti šta je to molekulsko modelovanje, kada se razume šta je svrha molekuskog modelovanja. Cilj molekuskog modelovanja jeste razumevanje fizičko-hemijskih svojstava neke strukture upotrebom savremenih metoda fizike, hemije, matematike, informatike i računara. U opštem slučaju, ta struktura može biti jedan ili više

molekula, zatim definisana periodična struktura, kristal ili neka površina i dr. U tom smislu, molekulsko modelovanje je skup tehnika koje služe za istraživanje fenomena na nivou molekula [8].

Drugačije rečeno, pod molekulskim modelovanjem podrazumevamo sve moguće aktivnosti koje obuhvataju upotrebu dostupnih teorijskih i kompjuterskih resursa u svrhe razumevanja fizičko-hemijskih svojstava neke strukture od interesa. Simulacija zasnovana na određenim teorijskim principima je osnovni element molekulskog modelovanja.

Na samom početku razvoja ova oblast je bila „rezervisana“ za uzak krug naučnika koji su imali izuzetno iskustvo, kako u fundamentalnim prirodnim naukama (kao što su fizika, hemija i matematika), tako i u programiranju i informatičkim tehnologijama uopšte [9]. Danas, kao direktna posledica napretka nauke i tehnologije, postoje različita sredstva (radne stanice, moćni desktop računari, softverska rešenja, mrežna podrška) zahvaljujući kojima molekulsko modelovanje ima opštu primenu i doživljava procvat u pravom smislu te reči [10].

Osnovno pitanje jeste, šta se može dobiti molekulskim modelovanjem i zašto odabrati baš ovu metodologiju istraživanja? Na primer, molekulskim modelovanjem može se dobiti ukupna energija neke strukture. Može se doći do osnovnog (ravnotežnog) stanja molekula i videti njegovo prostorno uređenje. Može se doći do parcijalnih naelektrisanja pojedinih atoma koji čine molekul. Mogu se dobiti IR, Raman, UV/Vis, NMR spektri. Može se ispitivati interakcija između dva molekula i doći do energije neke interakcije. Dalje, mogu se ispitivati tipovi veza između pojedinih atoma, može se ispitati fononski spektar date strukture, a uz određene principe može se pratiti i dinamika strukture i tako u nedogled [8,11,12]. U razvijenim zemljama postoje, a i kod nas bi bilo od izuzetnog značaja da se osnuju, laboratorije za molekulsko modelovanje s obzirom na širinu primene rezultata ove oblasti, kako u naučne tako i u praktične svrhe.

Za uspešno istraživanje molekula i materijala upotrebom molekulskog modelovanja koriste se različite teorije [9,10]. Činjenica da se ispituju molekuli neodvojivo za sobom povlači upotrebu kvantne i statističke mehanike, mada je i klasična fizika ovde primenjiva u skoro podjednako meri. Zato što se u molekulskom modelovanju koriste različite teorije i pristupi, kaže se da se modeluje različitim **nivoima teorije**. Koji nivo teorije će se koristiti kod različitih simulacija zavisi od tipa problema koji se rešava. Stoga je značajan pravilan odabir nivoa teorije.

Pet osnovnih nivoa teorije koji se koriste za istraživanje u okvirima molekulskog modelovanja su:

- Molekulska mehanika
- *Ab initio* pristup
- Semi-empirijski pristup
- Teorija funkcionala gustine – (DFT, eng. Density Functional Theory) i
- Molekulska dinamika

Ovih pet pristupa, svaki sa svojim prednostima i manama, čine okosnicu molekuskog modelovanja.

Molekulsko modelovanje, zasnovano na principima **molekulske mehanike**, kreće od modela prema kojem se molekul posmatra kao skup loptica (koje predstavljaju atome) koje na okupu održavaju opruge (koje u stvari predstavljaju veze između atoma). Ukoliko se znaju normalne dužine opruga, uglovi između njih i energija neophodna za istežanje i savijanje istih, onda postoji mogućnost da se izračuna energija takvog skupa loptica i opruga, tj. posmatranog molekula. Ovaj pristup je izuzetno brz, ali je nedovoljna tačnost glavno negativno svojstvo.

Ab initio pristup (ab initio na latinskom znači „od početka“ ili „od prvih principa“) se zasniva na rešavanju *Schrödinger*-ove jednačine. Kao jedan od fundamenata moderne nauke *Schrödinger*-ova jednačina, između ostalog, ukazuje i na to kako se ponašaju elektroni u molekulu. U okvirima *ab initio* pristupa rešavanjem *Schrödinger*-ove jednačine za dati molekul dobijamo energiju i talasnu funkciju. Talasna funkcija može biti iskorišćena i za određivanje elektronske raspodele, a sa tim u vezi i mnogo drugih, za molekul bitnih faktora. *Schrödinger*-ova jednačina se ne može egzaktno rešiti za bilo koji molekul sa više od jednog elektrona, pa se stoga mora pribеći različitim aproksimacijama. Naziv *ab initio* je upotrebljen, jer se ovaj pristup *de facto* zasniva na primeni samo jedne teorije – kvantne mehanike, pa u tom smislu i jeste zasnovan na „prvim principima“. U poređenju sa molekulsom mehanikom, *ab initio* proračuni su mnogo duži i zahtevniji što se tiče kompjuterskih resursa, ali u isto vreme obezbeđuju neuporedivo veću tačnost rezultata.

Semi-empirijski metod je, poput *ab initio* metoda, zasnovan na rešavanju *Schrödinger*-ove jednačine sa tom razlikom što se kod ovog metoda koristi mnogo više aproksimacija. Kod ovog metoda se vrlo komplikovani integrali, koji se inače kod *ab initio* metoda moraju izračunati, ne računaju u pravom smislu te reči. Programski kôd zapravo pravi neku vrstu biblioteke integrala zasnovanu na fitovanju nekih izračunatih veličina (kao što su neki geometrijski ili energetske parametri) sa eksperimentalnim vrednostima. Kada se eksperimentalni rezultati na ovakav način implementiraju u adekvatnu matematičku

proceduru radi dobijanja što boljih rezultata, onda se to naziva parametrizacija. Dakle, ovaj pristup predstavlja kombinaciju eksperimenta i teorije, i zasniva se na rešavanju *Schrödinger*-ove jednačine koja je parametrizovana eksperimentalnim rezultatima. *Ab initio* pristup je, ipak, precizniji od semi-empirijskog pristupa, ali je semi-empirijski pristup neuporedivo brži. Sa druge strane, *ab initio* pristup u isto vreme nudi mnogo veću tačnost od molekulske mehanike i semiempirijskog pristupa.

Metodom **molekulske dinamike** se na molekule primenjuju zakoni kretanja. Takvim pristupom može se, na primer, simulirati „kretanje“ enzima i promene njihovog oblika prilikom vezivanja za substrat. Ovaj pristup je bitan, jer u kombinaciji sa kvantnom mehanikom omogućava ispitivanje različitih bioloških mehanizama.

Na kraju ovog uvodnog pregleda nivoa teorije na kojima se zasniva molekulsko modelovanje biće pomenut i najvažniji pristup – **DFT teorija**. DFT pristup opisuje elektronska stanja atoma, molekula i materijala preko trodimenzione elektronske gustine sistema. Ovo je, zapravo, ogromno pojednostavljenje u odnosu na pristup preko talasne funkcije, gde se koristi $3N$ -dimenziona antisimetrična talasna funkcija sa N elektrona [13]. Koncepti na kojima se DFT pristup zasniva sežu, skoro, još u doba samog nastanka *Schrödinger*-ove jednačine [14,15]. Kada se radi o praktičnoj primeni DFT pristupa, skoro uvek se koristi oblik uveden od strane *Kohn*-a i *Sham*-a [16], uz dodatak spin-polarizovanog tretmana [17,18].

DFT pristup se najviše koristi kada se radi o molekulskom modelovanju opšte problematike [19,20]. U ovoj disertaciji koristiće se upravo ovaj pristup, zbog čega će mu kasnije biti posvećeno više prostora. Postoji mnogo rezultata koji potvrđuju izuzetnost ovog pristupa, a između ostalog ovaj metod nudi najbolji odnos tačnosti rezultata i neophodnih kompjuterskih resursa [9,10,21]. Efikasnost i upotrebljivost molekulskog modelovanja kod ispitivanja elektronskog podsistema složenih molekula zavisi od toga u kojoj meri smo u mogućnosti da tretiramo elektronsku korelaciju. Tu se i ogleda povoljnost DFT metoda, jer kod ovog pristupa izmensku korelaciju tretiramo preko različitih funkcionala. Prema nekim opštim potrebama, moguće je definisati specifičan funkcional i koristiti ga za određenu grupu jedinjenja. Ubedljivo najpoznatiji i najčešće korišćen funkcional za opšte probleme molekulskog modelovanja, pogotovo kod organskih struktura, jeste B3LYP funkcional. O njemu će biti više reči kasnije, u odeljku 2.5.5. Treba napomenuti i bazisne skupove kao izuzetno bitan element DFT (ali i ostalih) pristupa. Bazisni skupovi su skupovi matematičkih funkcija (bazisne funkcije) čije linearne kombinacije definišu molekulske orbitale. Fizički gledano, nekoliko bazisnih funkcija opisuje elektronsku raspodelu oko atoma.

Kombinovanjem atomskih bazisnih funkcija dobija se raspodela elektrona u molekulu kao celini. Raspodela elektrona nam je dalje bitna za elektronsku gustinu, što je osnova DFT pristupa.

Molekulsko modelovanje, kao pristup istraživanju molekula i srodnih struktura, se prvenstveno zasniva na kvantnoj i statističkoj mehanici. On je ogromnu primenu doživeo u oblasti hemije. Zato se u stranoj literaturi molekulsko modelovanje često naziva i kompjuterskom hemijom [22]. Ovo, naravno, ostavlja mnogo prostora za ispoljavanje sujete fizičara i hemičara, jer je česta situacija da se jedni i drugi prepiru oko toga da li je molekulsko modelovanje fizika ili hemija. Slično kao što se teorijski i eksperimentalni fizičari prepiru oko toga čiji pristup je značajniji. Oni istraživači koji vide malo „širu sliku“ shvataju da je poenta u dobijanju što boljih rezultata i davanju jedinstvenog doprinosa naučnoj zajednici. Kako je naziv „molekulsko modelovanje“ širi, fundamentalniji i tačniji naziv od naziva „kompjuterska hemija“, u ovoj disertaciji će se koristiti upravo prvomenuti.

Za razvoj i rezultate iz oblasti molekulskog modelovanja dodeljene su dve Nobelove nagrade, 1998. i 2013. godine. 1998. godine dobitnici Nobelove nagrade za Hemiju bili su *Walter Kohn* i *John Pople*. *Kohn* je je nagradu dobio za razvoj teorije funkcionala gustine, a *Pople* je istu nagradu dobio za „razvoj kompjuterskih metoda“. Zanimljivost je da ni *Kohn* ni *Pople* nisu hemičari, *Kohn* je teorijski fizičar, dok je *Pople* po obrazovanju bio matematičar. Godina 1998. je godina velikog uspeha oblasti molekulskog modelovanja, jer je *Pople* plodove svog rada iskoristio za izradu čitavog paketa programa, pod nazivom Gaussian, koji je i dan-danas neprikosnoven kada se radi o molekulskom modelovanju izolovanih molekula. Glavni pristup koji se koristi u tom softveru je DFT pristup koji su razvili *Kohn* i *Sham*. Inače, DFT pristup se pokazao kao najefikasniji teorijski „alat“ u praktičnoj primeni molekulskog modelovanja. U 2013. godini Nobelovu nagradu za hemiju podelili su istraživač: *Martin Karplus*, *Michael Lewitt* i *Arieh Warshel*, koji se bave molekulskim modelovanjem i koji su dali doprinos u „razvoju multi-scale modela za kompleksne hemijske sisteme“. Ove dve Nobelove nagrade su zaista jedinstveno priznanje za oblast molekulskog modelovanja i sve istraživače koji se bave tom problematikom.

Danas je oblast molekulskog modelovanja izuzetno popularna iz dva glavna razloga. Prvo, softveri i programski kôdovi su postali do te mere moćni i upotrebljivi da se ozbiljna istraživačka grupa koja se bavi materijalima ne može zamisliti bez istraživača koji praktikuju ovaj pristup istraživanja. Druga važna činjenica odnosi se na dostupnost (i komercijalnu i

besplatnu) softvera i programskih kôdova, zahvaljujući čemu je molekulsko modelovanje pristupačno skoro svima.

Treba naglasiti da molekulsko modelovanje može da se sprovedi programskim kôdovima ili softverskim paketima. Zarad jednostavnosti, oba ova tipa alata u ovoj disertaciji biće nazvana „programska rešenja“.

Rad sa softverskim paketom podrazumeva rad sa gotovim programima sa kojima se manipuliše pomoću specijalnih aplikacija za grafički interfejs sa kôdom (GUI, eng. Graphical User Interface). Sa druge strane, rad sa programskim kôdovima podrazumeva manipulaciju parametrima preko linija kôda, unošenjem odgovarajućih komandi. I jedan i drugi pristup, imaju svoje prednosti i mane.

Rad sa softverskim paketima pruža pogodnost, jer on dosta podseća na rad sa standardnim softverskim aplikacijama kao što su aplikacije za obradu multimedije. Međutim, softverski paketi su komercijalno dostupni po visokim cenama i često imaju zatvoren kôd što onemogućava njihovu modifikaciju i prilagođavanje specijalnim zahtevima korisnika. Naravno, postoje slučajevi kada se uz izvesnu doplatu uz krajnji softverski paket otključava i izvorni kôd. Primeri komercijalno dostupnih softverskih paketa za molekulsko modelovanje su *Gaussian03* i *Amsterdam Density Functional (ADF) Molecular Modeling Suite*.

Nasuprot tome, programski kôdovi se uglavnom odlikuju svojom dostupnošću, jer su akademskoj zajednici besplatni za korišćenje. Oni nude, takođe, izuzetnu funkcionalnost i otvoren kôd dostupan za modifikacije. Bitna je činjenica i da naučnici širom sveta razvijaju besplatne GUI aplikacije za manipulaciju ulazno-izlaznim parametrima programskog kôda. Zato je rad sa ovim programskim kôdovima ponekad umnogome sličan radu sa softverskim paketima. Takav je slučaj sa programskim kôdom za polu-empirijske proračune *MOPAC2009* [23] i internet pretraživač-aplikacijom *WebMo* [24].

Zahvaljujući izuzetno brzom razvoju elektronike, računara i programskih rešenja, molekulsko modelovanje je oblast koja se brzo razvija i do sada je našla primenu u različitim disciplinama, od inženjerskih nauka, preko nauke o materijalima do biomedicine. Sigurno je da molekulsko modelovanje ne bi bilo to što jeste danas bez prisustva velikog broja dostupnih softverskih rešenja. Teško je pobrojati sva relevantna programska rešenja, ali je veoma korisno u ovom uvodnom razmatranju osvrnuti se na neka najpopularnija.

Gaussian je komercijalno dostupan softverski paket koji se zasniva na bazisnim skupovima *Gauss*-ovog tipa, odakle je i dobio naziv. Bez premca, to je najčešće korišćen paket i najfunkcionalnije rešenje kada se radi o istraživanju izolovanih molekula, mada ima i podršku za rad sa periodičnim graničnim uslovima. Trenutno je aktuelna verzija *Gaussian09*

[25]. Odlikuju ga izuzetno efikasni algoritmi za pronalaženje ravnotežnih stanja i odlična GUI aplikacija, *Gauss View 5*, za manipulaciju ulaznim i izlaznim fajlovima. Pored različitih nivoa teorije, dostupan je i pristup vremenski zavisnog DFTa (TD-DFT). Izbor dostupnih funkcionala i bazisnih funkcija je imponozantan (naime, svi relevantni i manje relevantni funkcionali su dostupni), a analitičko određivanje matrice drugih izvoda energije je dostupno za sve funkcionale, pa čak i meta i hibridne meta funkcionale [26]. Od nivoa teorije za sisteme u osnovnom stanju prisutni su i molekulska mehanika, semi-empirijski metodi, *ab initio*, DFT, TD-DFT, MP2, MP4, CCSD, BD, CASSCF. Za pobuđena stanja tu su semi-empirijski metodi, *ab initio*, DFT, CCSD. *Gaussian09* je dobro paralelizovan. Iako je *Gaussian* produkt rada ogromnog broja ljudi, za tvorca ovog projekta, sa potpunim pravom, smatra se već pomenuti legendarni Nobelov laureat, *John Pople*.

Iz saradnje sa svojim studentom *Warrenom Hehre*-om i drugima, 1970. godine pojavljuje se *Gaussian 70* [27]. *Pople* i *Hehre* su konkretno razvili novi algoritam koji je učinio *Hartree-Fock (HF)* proračune mnogo bržim nego što se do tada bilo i pretpostavljano da može da se ostvari. Zbog odličnih performansi i lakoće rada, *Gaussian 70* su koristili i mnogi eksperimentalci. *Pople* je tokom 1970-tih radio na razvoju većih bazisnih skupova, 6-31G i 6-31Gd [28] i započeo razvoj modela koji ne zanemaruje elektronsku korelaciju. Kroz 1980-te nastavio je rad na važnim algoritmima za SCF, CI pristup [29] i teoriju perturbacija [30]. Na početku 1990-tih upoznao se sa radovima *Axela Beckea* nakon čega je otpočeo svoje istraživanje primene različitih funkcionala u okvirima DFT teorije, što je rezultiralo radom [31] i konstituisanjem čuvene, visoko precizne, *Gaussian I* teorije [32,33]. Sve ove aktivnosti dovele su do toga da 1998. zajedno sa *Shamom* podeli Nobelovu nagradu za hemiju.

General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS) programski kôd još je jedno izuzetno rešenje za oblast molekuskog modelovanja, kada se radi o izolovanim molekulima. Činjenica da je potpuno besplatan za akademsku zajednicu i takođe imponozantan skup mogućnosti, čine ga jednim od omiljenih alata istraživača u oblasti molekuskog modelovanja. *GAMESS* je programski kôd sa jasno i koncizno definisanim komandama i sintaksom. Na sreću postoji više, takođe besplatnih, alata koji mogu poslužiti za pripremu ulaznih fajlova i analizu dobijenih podataka u izlaznim fajlovima. Takav je npr. *Facio* [34].

U svojoj inicijalnoj formi *GAMESS* je 1977. godine nastao sintezom nekoliko programa za molekulske modelovanje [35]. Glavni program koji je činio *GAMESS* je bio tzv. *HONDO*. Od 1982. razvoj *GAMESSa* odvija se uglavnom preko *Marka Gordona*-a sa državnog Univerziteta u Ajovi, Sjedinjene Američke Države. Zahvaljujući njemu, *GAMESS*

je danas jedan od najfunkcionalnijih i najefikasnijih programskih rešenja za molekulske modelovanje. Što se tiče nivoa teorije, prisutni su manje-više svi nivoi teorije kao i kod najboljih komercijalno dostupnih programskih rešenja, a takođe zasniva se na korišćenju bazisnih skupova *Gauss*-ovog tipa.

ADF, kao komercijalno dostupan softverski paket firme *Scientific Computing* iz Holandije, u sebi sadrži šest modula izuzetnih funkcionalnosti. Za razliku od *GAMESSA* i *Gaussiana*, osnovni program ovog paketa namenjen je istraživanju izolovanih molekula u okvirima DFT pristupa sa bazisnim skupovima *Slater*-ovog tipa. Prisutni su svi relevantni funkcionali. Specifičnost ovog paketa je i izuzetan program/modul za istraživanje periodičnih struktura sa jedinstvenom bazom najčešće korišćenih kristala. Zahvaljujući ovom modulu moguće je ispitivati i ponašanje molekula u blizini balk-struktura ili površina. Moguće je sprovoditi i napredna istraživanja korišćenjem molekulske dinamike.

Pomenimo i izuzetno softversko rešenje pod nazivom *Atomistix Tool Kit* (ATK) firme *Quantum Wise* iz Danske. On je namenjen istraživanju, kako izolovanih molekula, tako i periodičnih struktura, sa posebnim pogodnostima kada se radi o istraživanju transportnih i optičkih svojstava. Pruža podršku i za rad na semi empirijskom nivou, molekulske dinamiku i još neke pogodnosti kada se radi o nanoelektronici. Naravno, tu je i izuzetna GUI aplikacija za manipulisanje ulazno-izlaznim parametrima.

Posebno je vredan pažnje, akademcima besplatno dostupan, programski kôd pod nazivom **NWChem**. Ovo softversko rešenje izuzetne funkcionalnosti pogodno je za istraživanje biomolekula, nanostruktura i periodičnih struktura. Moguće je koristiti i kvantne i klasične metode istraživanja, kao i njihove kombinacije. Dostupne su i bazisne funkcije *Gauss*-ovog tipa i ravni talasi. Ovaj programski kôd je dostupan bez registracije za Linux operativne sisteme, a moguće je pronaći i besplatne GUI aplikacije za pripremu ulaznih i analizu izlaznih fajlova.

Kada su u pitanju tretmani sistema iz oblasti fizike čvrstog stanja, nemoguće je ne pomenuti **Abinit** i **Quantum Espresso**. Oba navedena paketa su predviđena i za izolovane molekule, a tretiranje periodičnih struktura je moguće korišćenjem pseudopotencijala ili ravnih talasa. Dostupna je i molekulska dinamika sa mnoštvom specifičnih veličina koje se mogu odrediti na raznim nivoima teorije. Pored izuzetnih, možda i neprikosnovanih, funkcionalnosti, ovi programski kôdovi su akademcima besplatno dostupni i mogu se pronaći samo distribucije za Linux operativne sisteme.

Odabir softverskog okruženja u kojem će se istraživanje vršiti je posebna problematika. Ovde su navedena neka od mnogobrojnih rešenja. Odgovor na pitanje koje

okruženje odabrati nije lako dati, jer to zavisi od prirode problema kojima se istraživač bavi. Zapravo, ukoliko neko želi da se bavi molekulskim modelovanjem prvi korak i jeste ispitivanje naučne literature ne bi li se došlo do zaključka kojim nivoom teorije posmatrana problematika može najbolje da se tretira. Nakon toga slede sati i sati sedenja ispred kompjutera i isprobavanja, sve dok se ne stvori (u softverskom smislu) povoljan i adekvatan ambijent koji može da pruži rezultate koji će biti verifikovani publikovanjem rada u priznatom časopisu.

Ako se na osnovu dodeljenih Nobelovih nagrada za hemiju 1998. i 2013. godine može prosuditi da je kompjuterski pristup, kao način istraživanja, u značajnoj meri obeležio moderna istraživanja složenih sistema, onda se takođe na osnovu Nobelovih nagrada za hemiju 1996. i fiziku 2010. godine može zaključiti da je značaj organskih struktura takođe izuzetan za modernu nauku. Za pomenute dve godine dodeljene su Nobelove nagrade za otkriće fulerena [36] i grafena [37], respektivno. Između ostalog, može se konstatovati da su ova dva otkrića, pored otkrića nanotuba, izazvala prave „tektonske“ poremećaje u nauci, jer je broj radova koji se bavi ovim strukturama naglo rastao. Naime, reči grafen, fuleren ili ugljenična nanotuba se pojavljuju (u naslovima i/ili izvodima) u više od 141 000 naučnih radova¹! Drugim rečima, godišnje se u proseku publikuje preko 4 700 radova gde se pominju pomenute organske strukture.

Upravo organske strukture su posebno pogodne za molekulsko modelovanje, jer se sa odličnom tačnošću mogu tretirati onim DFT nivoom teorije, koji pruža najbolji odnos kvaliteta rezultata i neophodnog kompjuterskog vremena. Što se tiče struktura zasnovanih na ugljeniku, od posebnog značaja i interesa za fizičare su fulereni i ugljenične nanotube. Posmatrano sa aspekta molekulskog modelovanja, fulereni i ugljenične nanotube su značajno veliki – makromolekulski sistemi za čiju analizu trebaju nešto savremeniji i višestruko jači kompjuterski resursi. Zato se pristupilo opsežnoj analizi literature u potrazi za strukturama koje su nekoj relaciji sa fulerenima i nanotubama. Na osnovu literaturnih podataka došlo se do saznanja o sumanenu, simetričnom molekulu jedinstvenih fizičko-hemijskih svojstava, jedinjenju koje se može smatrati fragmentom fulerena i nanotuba.

Otkriće fulerena C_{60} i sličnih molekula izuzetno je povećalo interesovanje naučne zajednice za ispitivanje fizičko-hemijskih svojstava zakrivljenih organskih struktura [38,39]. Sumanen pripada grupi molekulskih sudova. Poslednjih godina su značajno unapređene

¹ Izvor: Scopus – ključne reči pretrage: TITLE-ABS-KEY(graphene) OR TITLE-ABS-KEY(carbon nanotube) OR TITLE-ABS-KEY(fullerene), datum provere 15. 09. 2013.

metode njegove sinteze, što je doprinelo popularnosti sumanena u naučnoj zajednici [40]. Sumanen je po prvi put sintetisan relativno nedavno [41], pa ipak u naučnoj literaturi postoji mnogo naznaka njegove potencijalne praktične primene.

Pored sumanena ogromno istraživačko interesovanje vlada za još poznatijeg predstavnika molekulskih sudova – koranulen. Koranulen je, zapravo, prva zakrivljena organska struktura sintetisana davne 1966. godine [42]. Imajući u vidu koliko je koranulen „stariji“ od sumanena, ne čudi činjenica da je za sada mnogo više istraživanja posvećeno upravo njemu [43,44]. Međutim, na osnovu literaturnih podataka o sumanenu i njegovim derivatima, kao i naših teorijskih rezultata, dolazi se do zaključka da sumanen može potencijalno pronaći svoje mesto u organskoj elektronici, organskoj optoelektronici i energetici [45-49]. Za ovaj rad posebno su značajni oni derivati koji su modifikovani hetero-elementima [50,51], o čemu će više biti reči u odeljku 5.1.

Primarni cilj ove disertacije jeste istraživanje fizičko-hemijskih svojstava sumanena sa aspekta teorijskog pristupa u okviru DFT teorije, korišćenjem softverskog paketa *Gaussian03*. Sa druge strane i kao sekundarni cilj ove disertacije jeste popularizacija molekulskog modelovanja, koje je veoma skromno zastupljeno u našoj naučnoj zajednici, i dokazivanje efikasnosti ovog pristupa, jer se disertacija zasniva originalnim, strogo verifikovanim, rezultatima u naučnim radovima [52-56].

Pored Uvoda, disertacija sadrži najpre opšti osvrt na molekulske sudove i njihove tipične predstavnike – koranulen i sumanen u Teorijskom delu. Zatim sledi poglavlje u kojem su u najkraćim crtama predstavljeni koncepti na kojima se zasniva molekulsko modelovanje i DFT teorija. Poglavlje Rezultati i diskusija sadrži rezultate istraživanja koji su podeljeni u tri velike grupe:

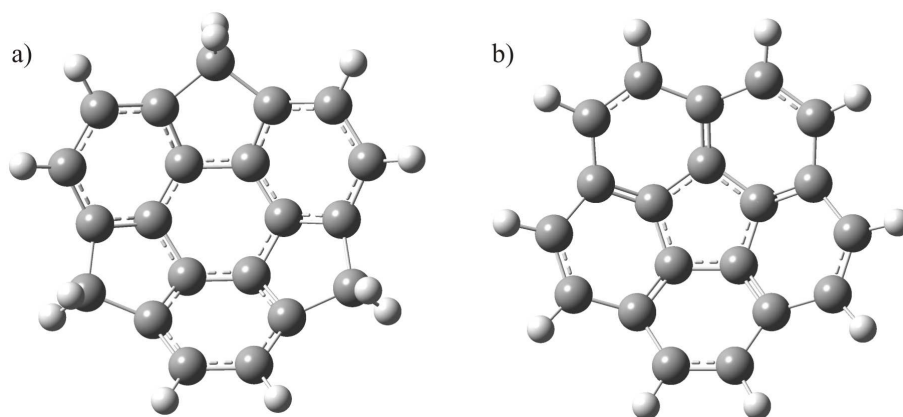
- Istraživanje efekata disupstitucije i monosupstitucije sumanena atomima bora i azota;
- Istraživanje adsorpcionih svojstava sumanena prema molekulima vodonika, ugljen-monoksida, ugljen-dioksida i amonijaka i
- Istraživanje efekata prisustva spoljašnjeg električnog polja na fizičko-hemijska svojstva sumanena.

Prve dve grupe rezultata su publikovane u radovima [45-49]. Treća grupa rezultata iz ove doktorske disertacije predstavljaju potpuno nove rezultate i tek sledi njihova priprema za objavljivanje u vrhunskom časopisu. Na osnovu izloženih rezultata izveden je Zaključak.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Molekulski sudovi – koranulen i sumanen kao njihovi glavni predstavnici

Molekulski sudovi su grupa jedinjenja zasnovanih na ugljeniku, čije se strukturalno uređenje najlakše može uporediti sa sudom (posudom). Ova grupa jedinjenja ima mnogo alternativnih naziva: π -konjugovani ugljenični molekuli, geodezični poliareni, buckybowls, π -sudovi, a svaki od njih podrazumeva petočlane i šestočlane prstenove povezane tako da grade strukturu u obliku suda [38,57-59]. Tipični predstavnici molekulskih sudova su koranulen i sumanen, slika 2.



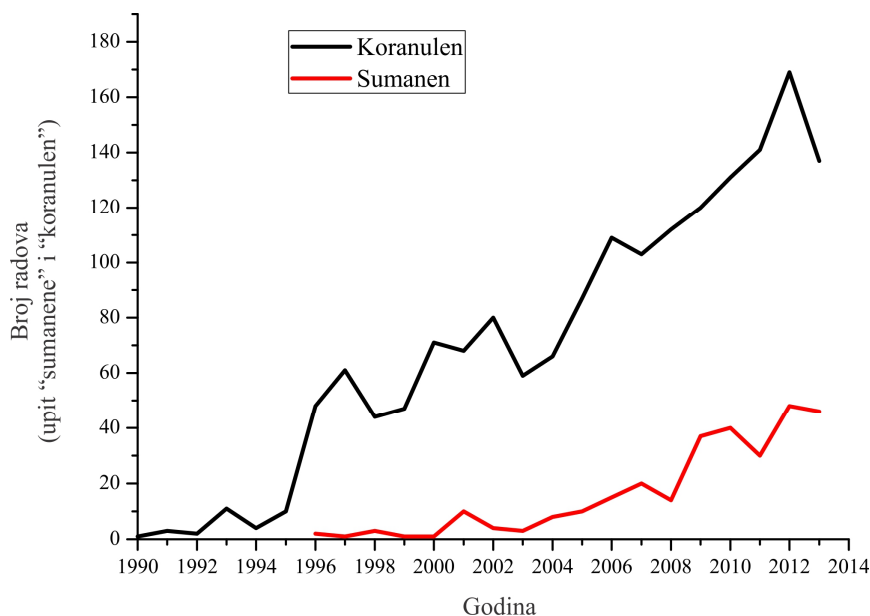
Slika 2. Strukturna formula a) sumanena i b) koranulena

Istraživanje molekulskih sudova započinje 1966. godine, kada je sintetisan prvi i dugogodišnji predstavnik ove grupe jedinjenja – koranulen. U kratkoj komunikaciji sa glavnim urednikom časopisa *Journal of the American Chemical Society*, *Bart* i *Lawton* [42] su objavili preliminarne rezultate sinteze koranulena i konstatovali da je to “jedna zanimljiva molekulska struktura”, dok je glavni zaključak bio da postoji izuzetna energija naprezanja kao posledica geometrijskog kriterijuma da uglovi veza značajno variraju od normalnih vrednosti poznatih za benzenoidna jedinjenja. Naziv koranulen vuče korene iz latinskog (*cor*-srce i *annula*-prsten). Pre koranulena još jedno zanimljivo jedinjenje je bilo poznato – koronen, planarni prethodnik koranulena.

Godinu dana kasnije, *Gleicher* [60] objavljuje rezultate dobijene primenom teorije molekulskih orbitala i principa samousaglašenog polja, sa interesom za energiju naprezanja takve strukture. *Gleicher* je imao saradnju sa *Bart*-om i *Lawton*-om i njegovi rezultati su

njima bili poznati pre publikovanja rada u čuvenom časopisu *Tetrahedron*. Pet godina kasnije, *Lawton* i *Bart* [61] su objavili rad u kojem se detaljno bave istraživanjem koje je dovelo do uspešne sinteze koranulena.

Iako struktura koranulena nikoga nije ostavila ravnodušnim, na sledeći rad koji se bavio koranulenom čekalo se čak 20 godina od njegove sinteze. *Kataoka* i *Nakajima* [62] su objavili, ponovo u *Tetrahedron-u*, rad u kojem su teorijski ispitivali osnovna stanja koranulena i fulerena C_{60} . Tek početkom 1990-tih počinje intenzivno interesovanje za koranulen i molekulske sudove uopšte. Posebno se izdvajaju godine 1996. i 1997. kada je publikovano preko 120 radova u poređenju sa ukupno 37 radova iz perioda do 1995, slika 3. Do danas je objavljeno više od 1500 radova u kojima se pominje koranulen.



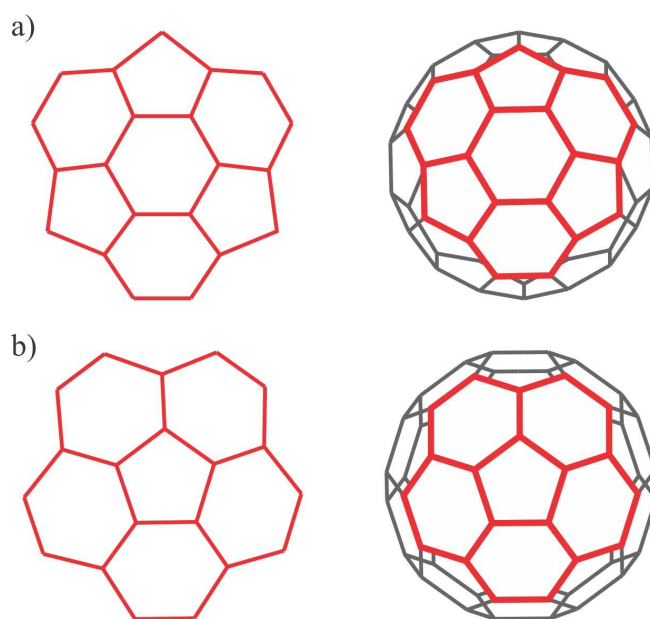
Slika 3. Broj radova po godinama (ključne reči pretrage: „corannulene“ i „sumanene“)

Sa druge strane, sumanen je daleko „mlađi“ molekul i sintetisan uspešno tek 2003. godine od strane čuvene *Hirao*-ve grupe [41]. Ideja o njegovoj strukturi i sintezi javila se početkom 1990-tih, kada su se u radu [63] pojavile informacije o sintezi jedinjenja koje bi dalje trebalo da služi za dobijanje sumanena.

Zapravo, tek nakon pronalazaka fulerena C_{60} [36] i nanotuba [64] interesovanje za ispitivanje svojstava zakrivljenih ugljeničnih sistema, kao što su sumanen i koranulen, počelo je da uzima maha [65].

U poređenju sa fulerenima i nanotubama, ova jedinjenja se mogu smatrati modelnim jedinjenjima [41,45,65], jer se pomenute strukture mogu dobiti njihovim naizmeničnim

razmeštanjem, slika 4. Dakle, sa fulerenima i nanotubama imaju zajedničku konveksnu nezasićenu ugljeničnu površinu.



Slika 4. a) Sumanen i b) koranulen kao fragmenti fulerena C60.

Zakrivljene ugljenične strukture ispoljavaju drugačija svojstva u poređenju sa njihovim analognim planarnim strukturama, pre svega, zbog postojanja dve površine potpuno drugačijih svojstava kada se radi o adsorpciji i koordinaciji [66]. Različita svojstva konveksne i konkavne strane molekulskih sudova su posledica različite raspodele naelektrisanja usled zakrivljenosti [67,68], o čemu će više reči biti u odeljku 5.2.

Fleksibilnost nekih molekulskih sudova se ogleda u fenomenu inverzije [50,69], koji zapravo predstavlja oscilovanje molekulskog suda između njegove zakrivljene i planarne geometrije. Ovo svojstvo molekulskih sudova je veoma bitno, jer se može fino podešavati supstitucijom ili nekim spoljašnjim faktorom, kao što je rastvarač [56].

Sličnost sa fulerenima omogućuje molekulskim sudovima da se mogu koristiti kao markeri, jer poseduju UV/Vis svojstva koja su slična fulerenima [68]. Takođe, neki molekulski sudovi mogu biti hiralni i kao takvi mogu pronaći primenu kao hiralni katalizatori kod organske sinteze [45,48,70].

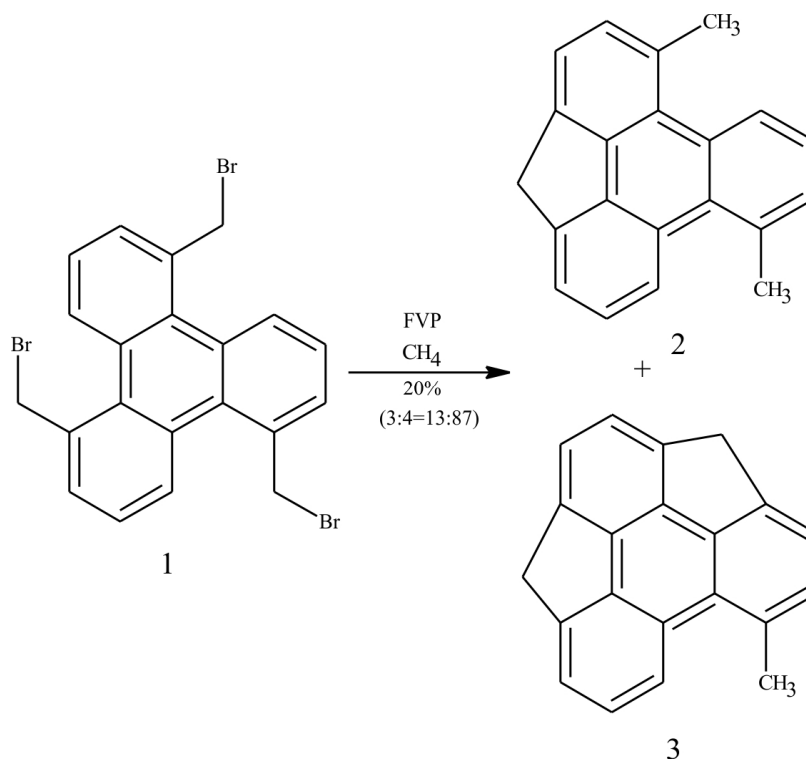
U svrhe sinteze molekulskih sudova primenjivane su različite metode, među kojima prednjače metode sinteze iz gasne faze, fleš-vakuum pirolize (FVP) i metode sinteze iz rastvora [71]. Prvi pokušaji sinteze sumanena korišćenjem FVP tehnike su zabeleženi u radu

Mehta-e iz 1993. godine [63]. Tek deset godina kasnije, *Sakurai* i dr. [41] su uspeli da sintetišu sumanen primenom metode sinteze iz rastvora.

Danas postoje mnogi načini, ne samo dobijanja različitih molekulskih sudova, već i njihove efikasne funkcionalizacije različitim funkcionalnim grupama, usled čega se njihova fizičko-hemijska svojstva višestruko poboljšavaju [47,49,72-74]. Iz ovih razloga ova oblast definitivno jeste obećavajuća, jer su u literaturi uslovi sinteze sumanena i koranulena okarakterisani kao blagi. Molekulski sudovi se odlikuju mnogim svojstvima zanimljivim za njihovu praktičnu primenu i nadalje će u tekstu biti pomenuta i prokomentarisana neka glavna svojstva, ali prvo će biti reči o njihovoj sintezi.

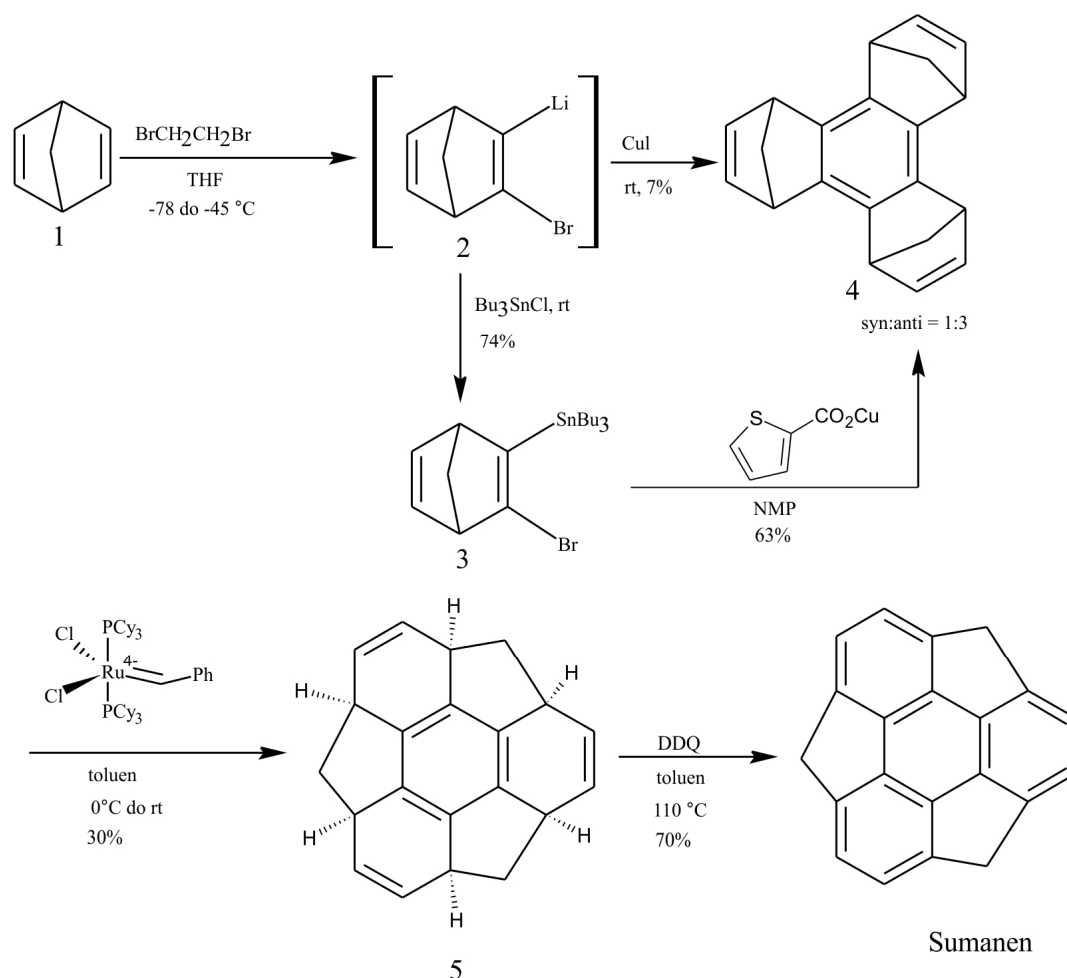
2.2. Sinteza sumanena i njegovih derivata

Prvi prijavljen ozbiljan, ali u isto vreme i neuspešan, pokušaj sinteze sumanena izvršen je 1993. godine od strane *Mehta-e* [45,63]. Rezultat istraživanja je bio da ciklizacija tris(bromometil)trifenilena (1) pod uslovima metode zasnovane na FVP nije moguća i da se dobija smeša jedinjenja (2) i (3), slika 5. FVP pristup je pogodan za dobijanje mnogih drugih molekulskih sudova, isključivo onih koji su potpuno aromatični bez bilo kakvih supstituenata. Ispostavilo se da tri sp^3 hibridizovana ugljenika kod sumanena nikako ne trpe oštre uslove koji vladaju tokom FVP sinteze. Sa druge strane, pod blagim uslovima, veoma je teško saviti i direktno ciklizovati planarni aromatični prekursor, kao što je trifenilen derivat, u zakrivljenu aromatičnu strukturu oblika suda [41,70].



Slika 5. Produkti dobijeni neuspelim pokušajem sinteze sumanena FVP metodom

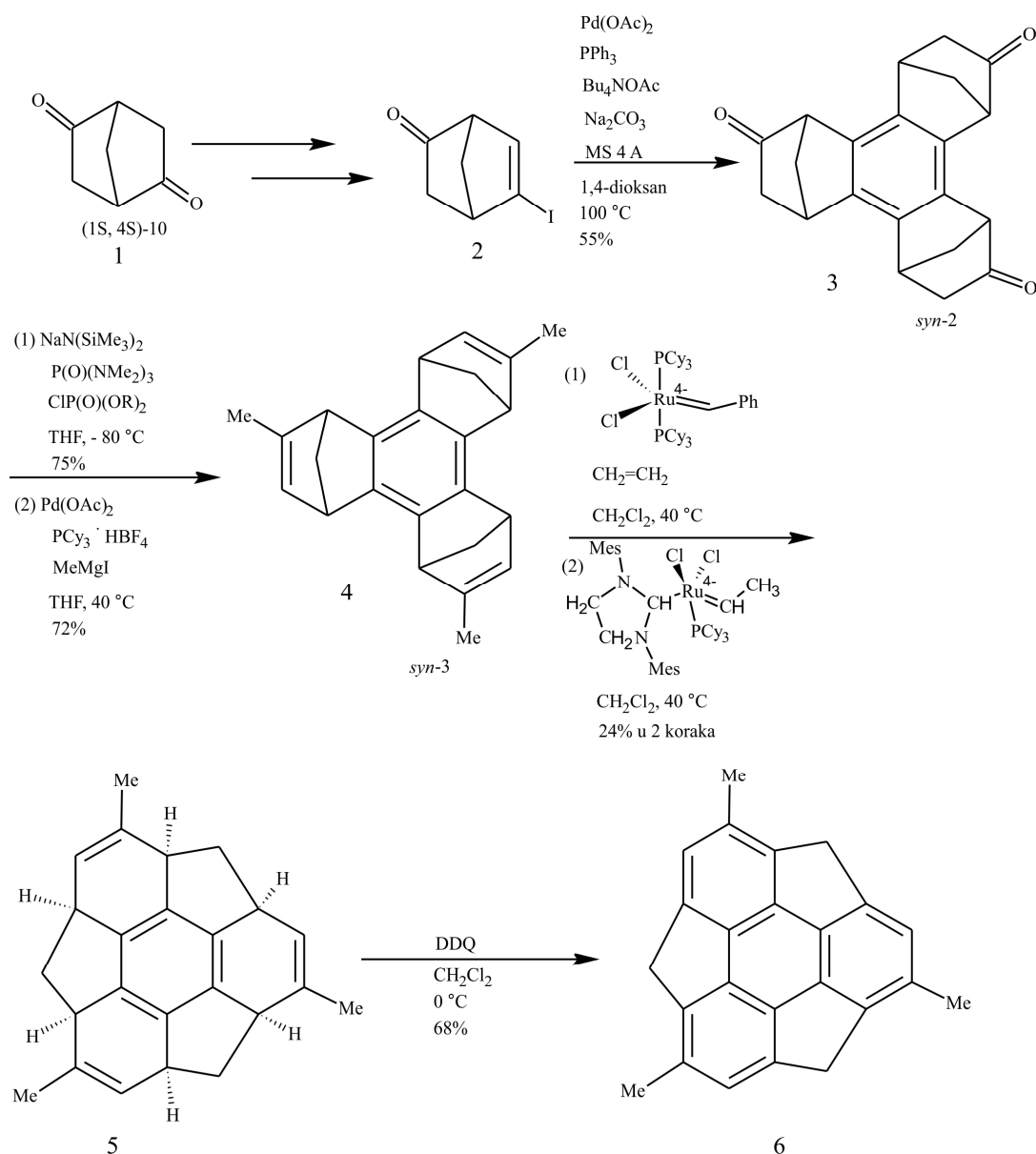
Ovu problematiku je uspešno rešio *Sakurai* 2003. godine, kome je osnovni cilj bila konstrukcija nekonjugovane trodimenzionane strukture u obliku suda, koja sadrži tetraedalne sp^3 ugljenike, preko koje se dolazi do sumanena, šema procesa sinteze data je na slici 6. U postupku *Sakurai*-a ključni intermedijeri su bili nekonjugovani heksahidrosumanen 5 (koji jeste u obliku suda) i prekursor, *syn*-tris(norbornadieno)benzene 4. Potonji se lako dobija kao *syn* i *anti* smeša (1:3) u 7% prinosu preko bakrom potpomognute ciklotrimerizacije jedinjenja 2, koje se dobija *in situ* iz jedinjenja 1. S obzirom da jedinjenje 4 poseduje napregnute norbornadien strukture, *syn*-7 se transformiše u termodinamički stabilnije jedinjenje 5 u 30% prinosu, pri čemu se simultano odvija otvaranje prstena i reakcija metatezis-zatvaranja sa $[Cl_2(PCy_3)_2Ru=CHPh]$ katalizatorom u etilenskoj atmosferi. Na kraju, jedinjenje 5 se lako aromatizuje DDQ oksidacijom, dajući sumanen u 70% prinosu.



Slika 6. Šema procesa sinteze sumanena po Sakurai-u

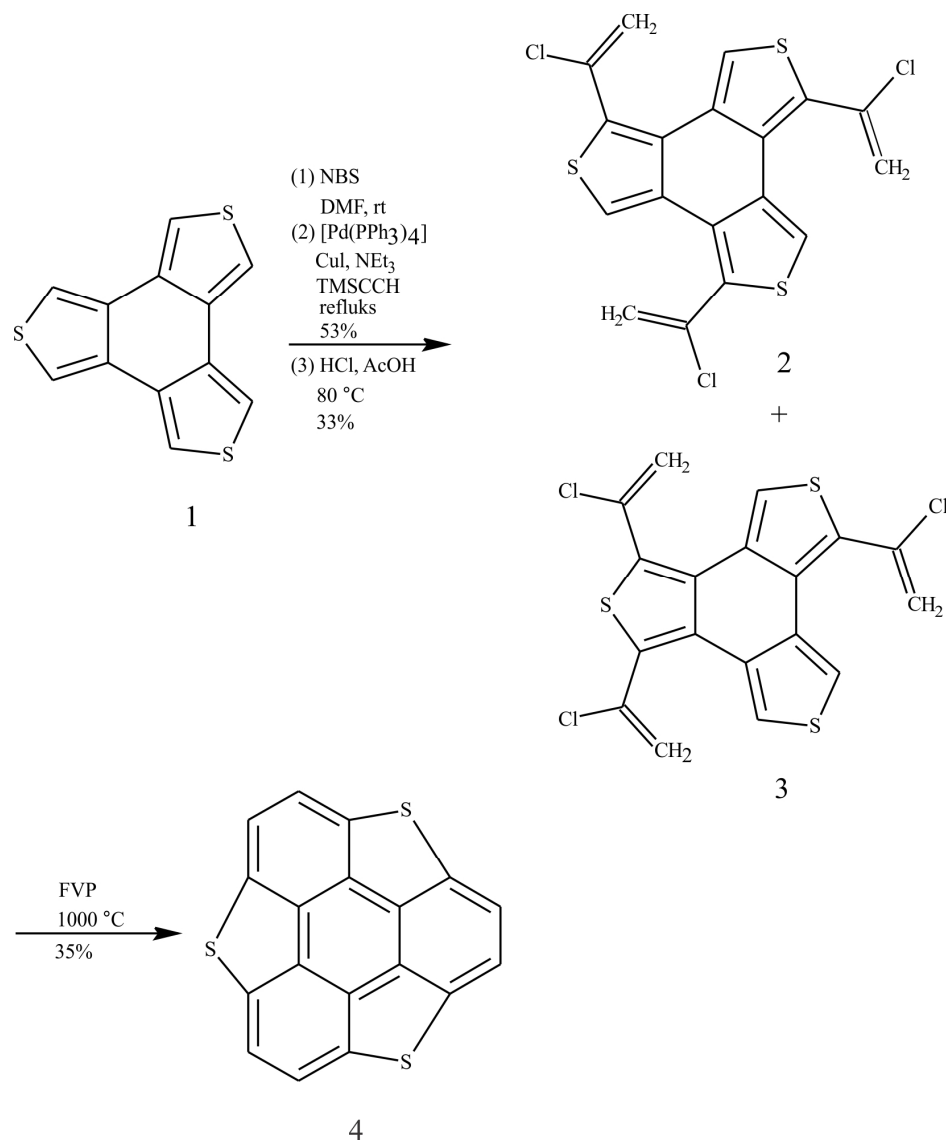
Osnovna prednost *Sakurai*-evog rešenja jeste što se svaki korak sinteze sumanena odvija u blagim uslovima, u poređenju sa oštrim uslovima koji vladaju kada se primenjuje FVP metoda, što omogućuje istraživanje praktične primene sumanena.

Kada se dalje radi o praktičnoj primeni sumanena, od posebnog su značaja sinteze modifikovanog sumanena koje su u značajnoj meri usavršili *Higashibayashi* i *Sakurai* [45,70]. Naime, pomenuti istraživači su sprovedi selektivnu sintezu C_3 simetričnih trisupstituisanih sumanena i enantioselektivnu sintezu hiralnih molekulskih sudova. U slučaju trisupstituisanih sumanena postoji izvesna poteškoća, a to je kontaminacija uzoraka regioizomerima prilikom uvođenja supstituenata na aromatičnim pozicijama sumanena. Sintaza trisupstituisanih derivata sumanena se zasniva na transformaciji C_3 simetričnog *syn*-tris(norborneno)benzena sa funkcionalnim grupama koje omogućavaju uvođenje supstituenata, kao što je to ilustrovano na slici 7.



Slika 7. Proces sinteze trisubstituisanog sumanena

Od posebne važnosti za grupu molekularnih sudova su oni sudovi koji sadrže heteroelemente, „heterobuckybowls“, odnosno hetero-molekulski sudovi [50]. Ovako modifikovani sumaneni imaju značajno drugačija strukturalna i elektronska svojstva. Prvi uspešno realizovan heterosumanen, tritiasumanen, sadržavao je tri atoma sumpora raspoređena na benziličnim pozicijama i sintetisan je 1999. godine [75]. Od posebnog je značaja što je korišćena lako dostupna FVP metoda, a koraci sinteze su ilustrovani na slici 8.



Slika 8. Koraci u sintezi tritiasumanena

Kod FVP sinteze tritiasumanena prekursor je smeša tris(hloroetenil)benzotritiofena 2 i 3, pripremljenih iz benzotritiofena 1, slika 8. Pod FVP uslovima na 1000 °C, 2 i 3 se konvertuju u tritiasumanen. Zanimljivo je da se FVP metodom može sintetisati tritiasumanen, a sumanen ne može. Razlog za ovu činjenicu mogao bi da bude zamena reaktivnih atoma ugljenika na benziličnim pozicijama sa atomima sumpora i činjenica da je tritiasumanen značajno plića struktura, čija je dubina svega 88 pm u poređenu sa dubinom sumanena od 111 pm [59].

Desetak godina kasnije, 2009. godine, realizovana je sinteza i jednog heterosumanena, trisilasumanena, metodom sinteze iz rastvora [76,77], a godinu dana kasnije uspešno je realizovana i sinteza heterosumanena koji sadrži različite hetero-atome [78].

Činjenice da su tokom godina unapređene metode sinteze molekulskih sudova i da se uslovi sinteze mogu okarakterisati kao blagi značajno idu u prilog praktične primene ove grupe jedinjenja i sumanena.

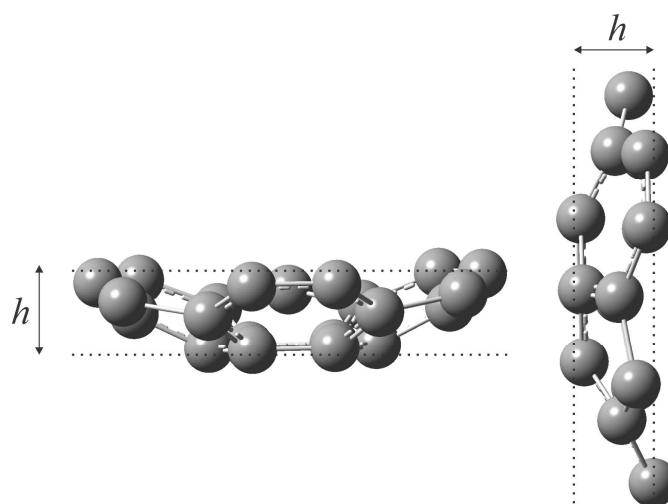
2.3. Fundamentalne specifičnosti sumanena i koranulena

2.3.1. Strukturne specifičnosti

Osnovno strukturno specifično svojstvo molekulskih sudova jeste njihova dubina. Dubina koranulena i sumanena iznosi oko 100 pm i u tesnoj je vezi sa povoljnim svojstvima povezanih sa raspodelom naelektrisanja [79]. Iako na prvi pogled deluje beznačajna, razlika u dubinama između koranulena i sumanena postoji.

Kod molekulskih sudova specifičan oblik utiče na raspodelu naelektrisanja u tom smislu što su različite količine naelektrisanja locirane na unutrašnjoj (konkavnoj) i spoljašnjoj (konveksnoj) strani, zbog čega ove strukture poseduju značajan dipolni moment [80]. Upravo zbog relativno visoke vrednosti dipolnog momenta, ove strukture imaju povoljna adsorpciona svojstva preko mehanizma fizisorpcije [53,56].

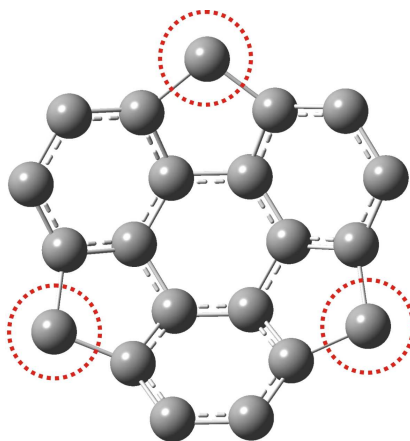
U tesnoj vezi sa zakrivljenošću je i dubina sumanena, h , koja iznosi 111 pm i značajno je viša od koranulena kod kojeg dubina iznosi 88 pm. Dubina molekuskog suda se definiše kao rastojanje između ravni koja sadrži centralni prsten (u literaturi poznat kao hub-prsten) i ravni koja sadrži ugljenikove atome na obodu prstena (rim-prsten) [81], slika 9.,



Slika 9. Definisavanje dubine sumanena

Kao što je već rečeno, na prvi pogled ova razlika je beznačajna, međutim dubina suda je glavni parametar koji utiče na jedno vrlo važno svojstvo molekulskih sudova uopšte, a to je inverzija. Inverzija molekulskih sudova će biti detaljno obrađena u ovoj disertaciji u odeljku 5.1. Za sada, ovaj fenomen pominjemo radi isticanja značaja dubine sumanena.

Sledeća strukturna specifičnost sumanena ogleda se u postojanju tri benzilične pozicije [82,83], slika 10, što označava poziciju prvog kovalentno vezanog atoma ugljenika za benzen.



Slika 10. Benzilične pozicije sumanena

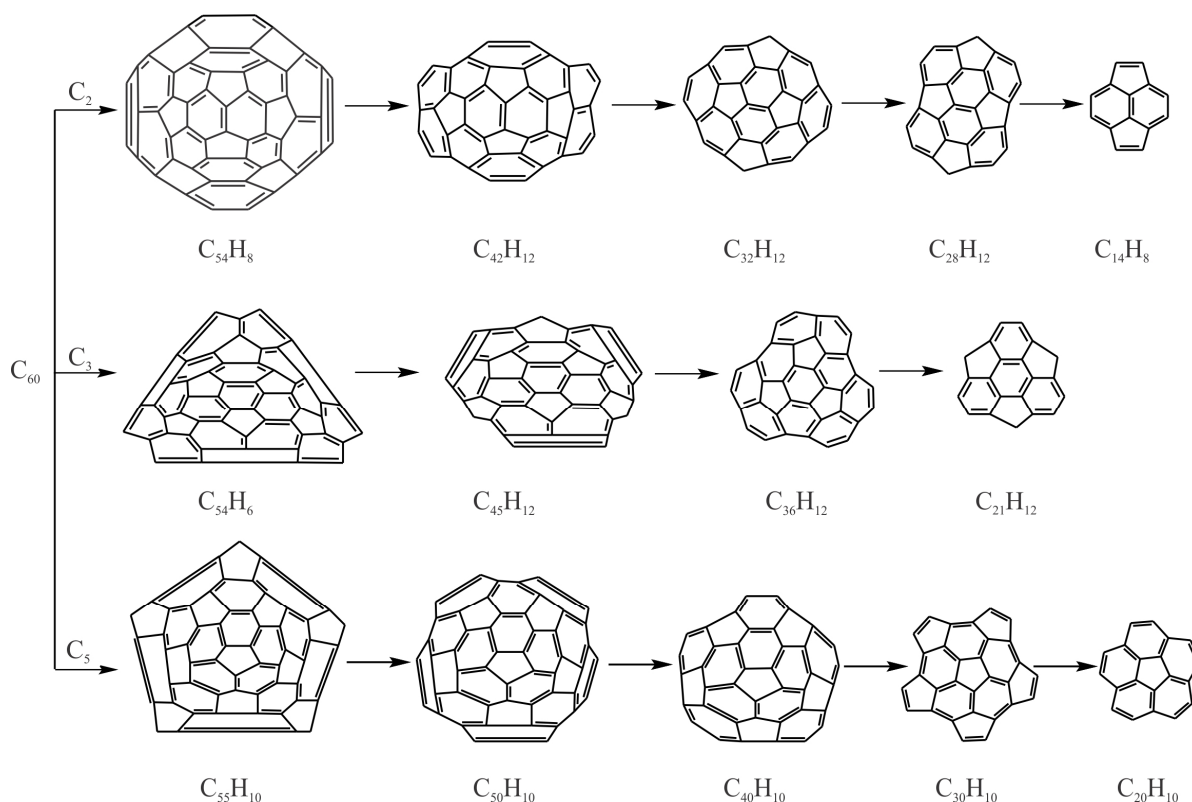
Benzilične pozicije karakteriše posebna reaktivnost kao što je oksidacija, halogenacija slobodnim radikalima i hidrogenoliza. Benzilične pozicije doprinose stabilizaciji preko rezonance, a to znači da se bilo koja reakcija koja podrazumeva formiranje naelektrisanja na benziličnim pozicijama odigrava mnogo lakše nego što bi to bio slučaj da je za benzenov prsten vezana neka druga regularna grupa [84]. Kod sumanena benzilične pozicije znače da su prisutna tri sp^3 hibridizovana atoma ugljenika, što je potpuno drugačija situacija od one koja postoji kod koranulena [59].

U praktičnom smislu prednosti postojanja benziličnih pozicija se ogledaju u činjenici da je sumanen zbog toga podložniji daljim modifikacijama, pa se u naučnoj literaturi mogu pronaći primeri uspešne sinteze čitavog niza jedinjenja kod kojih je upravo iskorišćena prednost postojanja benziličnih pozicija [46].

Kada se govori o strukturnim svojstvima molekulskih sudova važno je napomenuti da su to strukture visoke simetrije. Koranulen poseduje simetriju tipa C_{5v} , dok je simetrija tipa C_{3v} zastupljena kod sumanena [83]. Ukoliko se sa geometrijskog stanovišta detaljnije sagledaju strukture koranulena i sumanena, zaključuje se da pomenute strukture ne mogu biti planarne usled nekompatibilnosti petostruke, odnosno u slučaju sumanena – trostruke,

rotacione simetrije sa translacionom simetrijom [65]. Na sličan način su razmišljali i „tvorci“ koranulena, na osnovu čega su zaključili, između ostalog, da je struktura koranulena rezonantni hibrid koji podrazumeva polarne strukture [65].

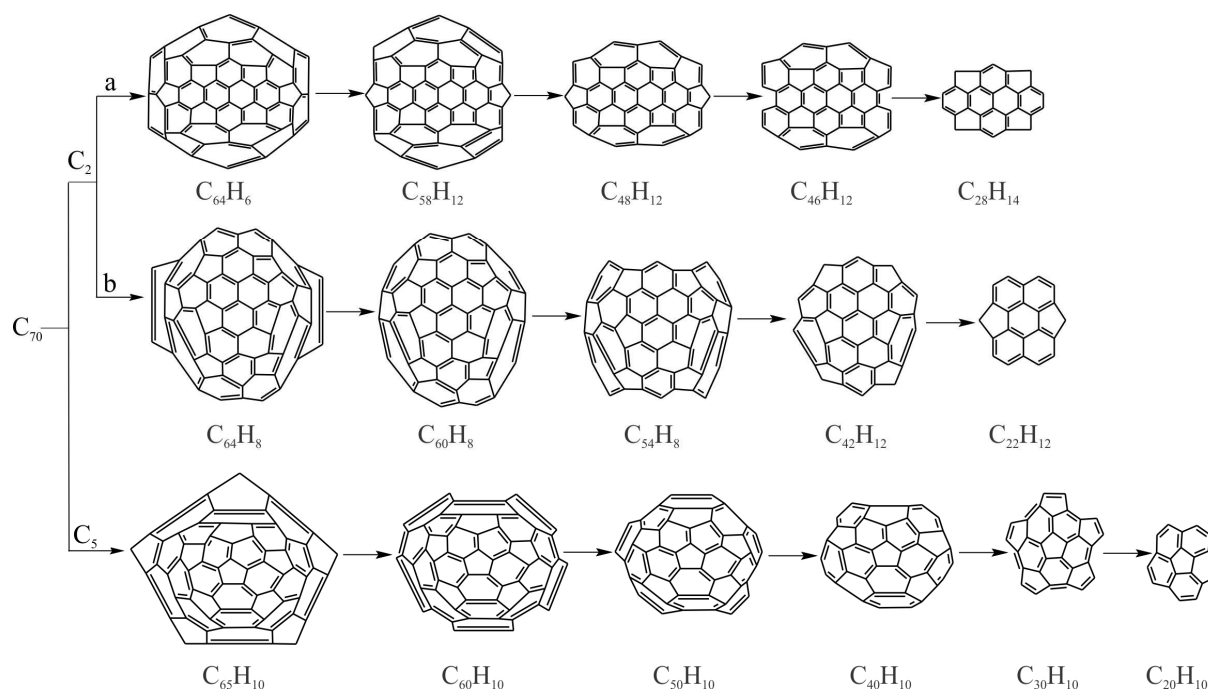
Imajući u vidu da se tipični predstavnici molekulskih sudova, sumanen i koranulen, mogu posmatrati kao strukturni motivi fulerena i takođe imajući u vidu njihove simetrije, od fulerena C_{60} i C_{70} može se sprovesti tzv. retrosintetička analiza tih struktura. Retrosintetičkom analizom se teoretski može doći, uzimanjem u obzir simetrije, do svih mogućih tipova molekulskih sudova koji se mogu dobiti kao strukturni motivi C_{60} i C_{70} [68]. Retrosintetička analiza je, zapravo, tehnika rešavanja izvesnih problema kod planiranja organske sinteze tokom koje se početni molekul transformiše u niz prekursor-struktura bez prethodne bilo kakve pretpostavke o početnim materijalima i sprovodi se dok se jednostavno komercijalno dostupna struktura ne dobije. Retrosintetička analiza fulerena C_{60} i C_{70} je ilustrovana na slikama 11 i 12.



Slika 11. Retrosintetička analiza fulerena C_{60}

Dakle, što se tiče fulerena C_{60} , jednostavnim uklanjanjem heksagonalnog prstena (koji se praktično nalazi na vrhu i “zatvara” fuleren) u C_2 simetriji dobija se ugljovodonik $C_{54}H_8$. Dalje, nastavljajući proces “rasklapanja” strukture slede ugljovodonici $C_{42}H_{12}$, $C_{32}H_{12}$, $C_{28}H_{12}$

i piracilen, $C_{14}H_8$. Sličnom analizom, ali u odnosu na C_3 simetriju, kreće se od $C_{54}H_6$ i preko $C_{45}H_{12}$, $C_{36}H_{12}$ i stiže se do sumanena $C_{21}H_{12}$. Duž putanje koja podrazumeva C_5 simetriju kreće se od $C_{55}H_{10}$ i preko $C_{50}H_{10}$, $C_{40}H_{10}$ i $C_{30}H_{10}$ i stiže do koranulena, $C_{20}H_{10}$.

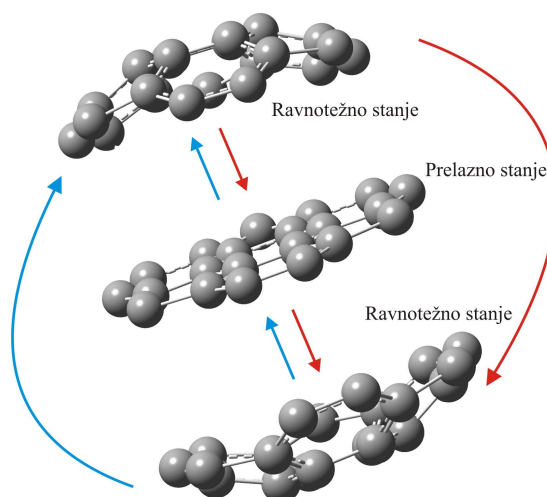


Slika 12. Retrosintetička analiza fulerena C_{70}

Kada je u pitanju fuleren C_{70} i C_2 simetrija, postoje dve putanje „rasklapanja“ početne strukture $C_{64}H_6$. Prva podrazumeva rasklapanje od $C_{64}H_6$ preko $C_{56}H_{12}$, $C_{45}H_{12}$ i $C_{45}H_{12}$ do strukture $C_{26}H_{14}$, poznatijom pod nazivom pinaken. Druga ruta duž C_2 simetrije podrazumeva rasklapanje od $C_{64}H_8$ preko $C_{60}H_8$, $C_{54}H_8$ i $C_{42}H_{12}$ do $C_{22}H_{12}$. Putanja rasklapanja koja podrazumeva C_5 simetriju kreće od strukture $C_{65}H_{10}$ i preko $C_{60}H_{10}$, $C_{50}H_{10}$, $C_{40}H_{10}$ i $C_{30}H_{10}$ i stiže ponovo do koranulena, $C_{20}H_{10}$.

2.3.2. Inverzija sumanena

Još jedno izuzetno zanimljivo svojstvo molekulskih sudova jeste njihova fleksibilnost koja se ogleda u mogućnosti inverzije [50,69,81,85], ilustrovanj na slici 13.



Slika 13. Ilustracija procesa inverzije

Inverzija molekularnih sudova je proces u kojem zakrivljena struktura (u ovom slučaju sumanen) prelazi u planarnu geometriju, a zatim iz planarne ponovo nazad u ravnotežno zakrivljeno stanje. Drugim rečima, može se konstatovati da struktura osciluje između ravnotežnog i prelaznog stanja. O tome šta je to prelazno stanje biće reči u odeljku 2.4. Ono što je bitno jeste da se ovaj fenomen opisuje veličinom koja se naziva energija inverzije, koja za sumanen iznosi oko 85 kJ/mol, i može se posmatrati kao energetska razlika ravnotežnog (zakrivljenog) i prelaznog (planarnog) stanja sumanena [69]. U ovom slučaju, kada su u pitanju teorijski proračuni, značajnu ulogu igra simetrija sumanena, jer se simetrija planarne strukture može podvesti pod neku iz grupa koje odgovaraju planarnim strukturama (D_{nh}), što znatno olakšava lociranje prelaznog stanja. Ovaj fenomen je izuzetno bitan za oblast organske elektronike, jer se različita stanja sumanena mogu posmatrati i kao logička nula odnosno logička jedinica.

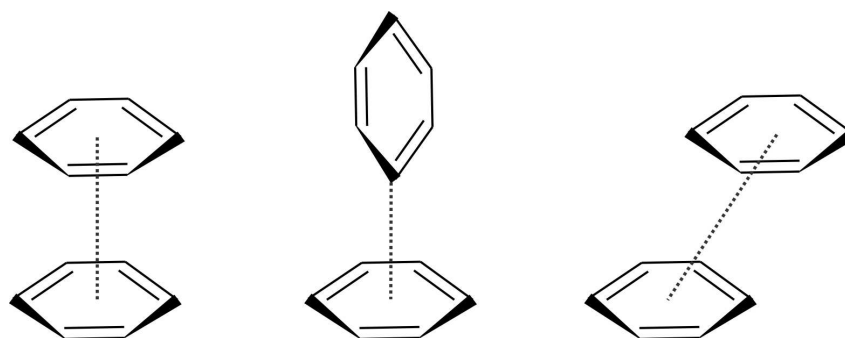
Za razliku od koranulena, na sobnoj temperaturi sumanen ima mnogo višu frekvenciju oscilovanja. Ovo za sobom povlači i veće mogućnosti, jer se na frekvenciju oscilovanja, pored temperaturom, može uticati preko rastvarača, supstitucijom, dejstvom spoljašnjeg električnog polja i dr. Zato je ovo svojstvo od potencijalnog značaja za oblast organske elektronike.

Teorijska istraživanja, u okvirima DFT teorije, pokazuju da se na energiju inverzije u najvećoj meri može uticati supstitucijom, a konkretno energija inverzije najviše zavisi od dubine molekularnog suda koja je dalje zavisna od dimenzija supstituenata [50,53,56]. Jednostavno teorijsko razmatranje ove pojave takođe ukazuje na činjenicu da je energija inverzije zavisna isključivo od strukturnog svojstva. Naime, *Buerger* i *Dubler-Steudle* [86] su

teorijski razmatrali inverziju metalociklopentan prstena; razmatrali su promenu energije duž putanje reakcije za automerizaciju i modelovali ga korišćenjem potencijala dvostruke jame, o čemu će biti reči u odeljku 5.1.

2.3.3. π -slaganje, aromatičnost i specifičnosti kristalne faze

Činjenica da se molekularni sudovi sastoje od aromatičnih prstenova povlači za sobom veliku verovatnoću da kod ove grupe jedinjenja bude zastupljen fenomen π -slaganja. π -slaganje predstavlja privlačnu, nekovalentnu, interakciju aromatičnih prstenova, a tipičan primer ovog fenomena sreće se kod benzena. Energija interakcije dva benzenova prstena (benzenov dimer) sa razdaljinom od oko 500 pm je veoma niska i iznosi svega 8,3 kJ/mol. Ipak, ovaj fenomen igra važnu ulogu kada se radi o organskim kristalima. Takođe, postoje i različite geometrije π -slaganja, ilustrovane na slici 14 za slučaj benzena [87,88].



Slika 14. Najvažnije geometrije π -slaganja kod benzena

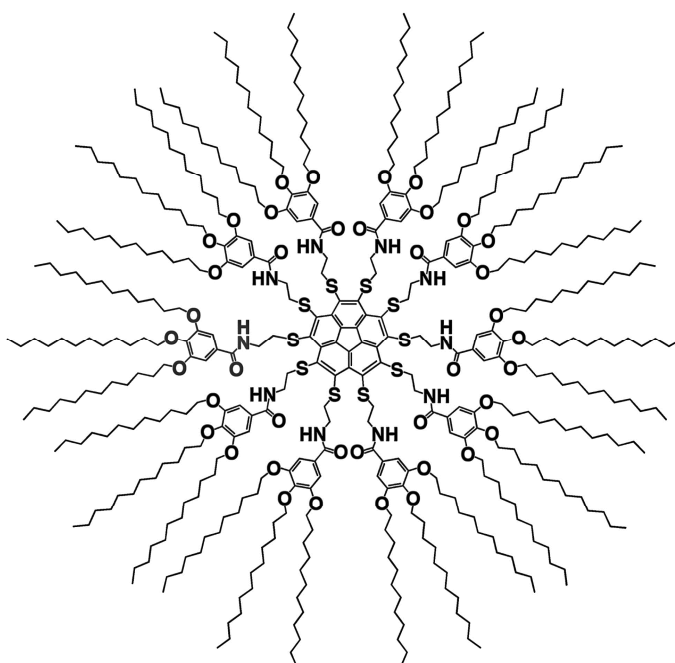
Fenomen π -slaganja je karakterističan za sumanen, što je u principu i za očekivati imajući u vidu da u sastav sumanena ulaze čak 4 benzenova prstena. Ovaj fenomen za sumanen potvrđen je zahvaljujući rezultatima difrakcije X-zraka, na osnovu kojih je utvrđeno da je rastojanje između dva molekula sumanena 386 pm [59].

Prema standardnom opisu fenomena π -slaganja neophodan preduslov jeste upravo aromatičnost [89]. Nije lako dati odgovor na pitanje šta je to aromatičnost, zato što je to veličina koja se ne može eksperimentalno direktno meriti, pa samim tim mora biti definisana konvencijom. Postoji mnogo definicija aromatičnosti i ovaj koncept je veoma koristan kada se radi o racionalizaciji stabilnosti i reaktivnosti nekog molekula. Veoma je bitno to da se aromatičnost može dovesti u relaciju sa stepenom delokalizacije elektrona [90,91]. Takođe, postoji mnogo kriterijuma aromatičnosti nekog molekula, pa je aromatičnost relativno lako

teorijski proračunati i pratiti njene promene kao posledicu supstitucije ili nekih drugih mehanizama.

Menjanjem strukture sumanena, na primer supstitucijom, značajno se menjaju aromatična svojstva prstenova koji ga čine [53], što definitivno ima uticaja i na fenomen π -sлагanja, o čemu će biti reči u odeljku 5.1.

Imajući u vidu zanimljivu raspodelu naelektrisanja kod molekulskih sudova i postojanje značajnog dipolnog momenta, pakovanjem ovih molekula u jednodimenzioni niz moguće je dobiti materijal koji ispoljava feroelektrična svojstva. Što se tiče molekulskih sudova, pakovanje u jednodimenzioni niz ostvareno je tek sa nekoliko derivata koranulena [92], a jedan predstavnik ove grupe jedinjenja je dat na slici 15.

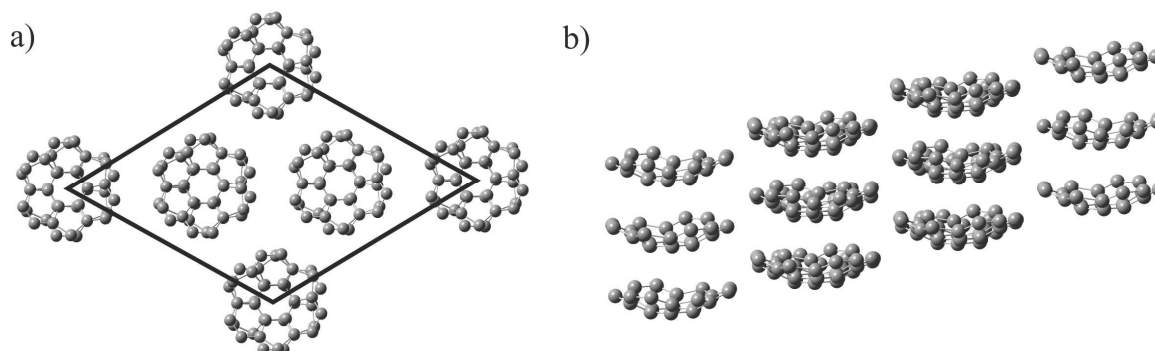


Slika 15. Derivat koranulena sa značajnim odzivom na električno polje

Struktura, prikazana na slici 15, formira heksagonalnu kolonu u širokom temperaturskom opsegu, uključujući i sobnu temperaturu, a takođe ima značajan odziv na spoljašnje električno polje, usled čijeg dejstva se povećava homeotropsko ređanje heksagonalnih kolona u odnosu na površinu elektrode. Ovaj rezultat *Miyajima*-e i dr. [92] može da ukazuje na mogućnost da se na sličan način dobiju i derivati sumanena sa sličnim svojstvima.

Kada se radi konkretno o molekulu sumanena, kristalografska analiza X-zracima pokazala je pakovanje sumanena u jednodimenzione kolone na konkavno-konveksni način

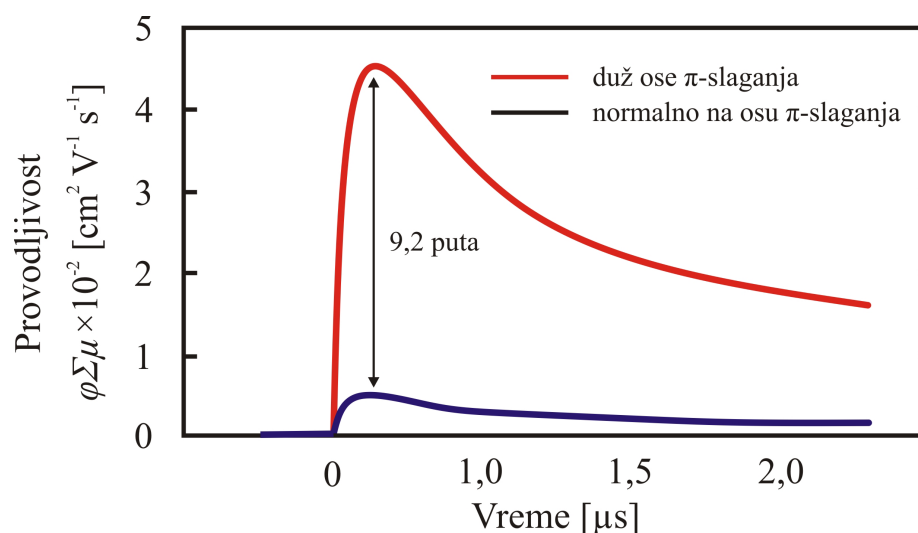
[85]. Kristalna struktura sumanena (slika 16) je poslužila kao motiv za dalje istraživanje potencijalne primene sumanena u čvrstom stanju kao električno-aktivnog materijala.



Slika 16. Kristalna struktura sumanena.

a) pogled duž ose π -slaganja i b) pogled normalno na osu π -slaganja

Koristeći metod vremenske mikrotalasne provodnosti (TRMC, eng. Time-Resolved Microwave Conductivity), ispitan je uzorak sumanenovog kristala pri čemu su dobijeni veoma zanimljivi rezultati koji ukazuju na veliki potencijal njegove praktične primene. Naime, utvrđena je velika unutar-kolonska pokretljivost elektrona ($0,75 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) i ogromna anizotropija (9,2 puta) duž ose pakovanja koja u stvari odgovara osi π -slaganja. Iz tog razloga je fenomenologija π -slaganja izuzetno bitna kada se radi o molekulskim sudovima. Dobijeni rezultati u eksperimentima *Amaya*-e i dr. [93] sumirani su na slici 17.



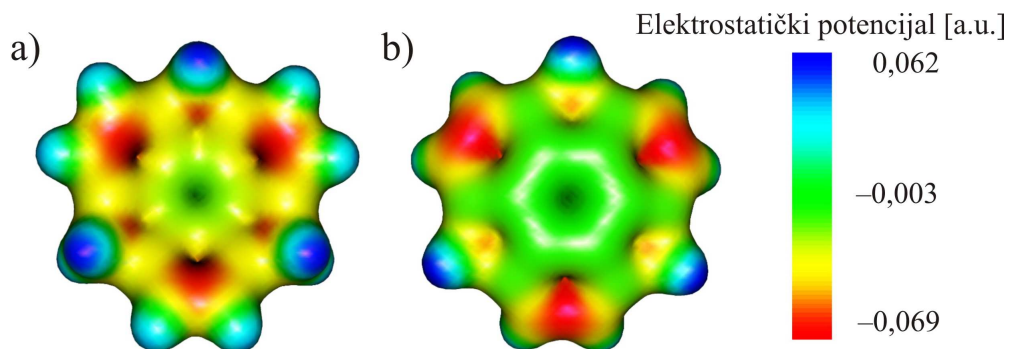
Slika 17. Prenosna provodnost kristala sumanena

Rezultati predstavljeni na slici 17 ukazuju na mnogo višu provodnost duž ose π -slaganja nego duž ose normalne na osu π -slaganja. Konkretno, u prvom slučaju je provodnost viša 9,2 puta nego u drugom, što ukazuje na izuzetno veliku anizotropiju provodnih svojstava kod sumanena. Ovo je veoma važan rezultat jer se, pri teorijskim razmatranjima, može zanemariti provodnost duž osa koje se ne poklapaju sa osom π -slaganja.

Kao što je već naglašeno, osnovno strukturalno svojstvo molekulskog suda predstavlja njegova dubina, pa kao posledica specifične strukture suda naelektrisanja ima takođe specifičnu raspodelu. Upravo ta raspodela naelektrisanja odgovorna je za zanimljiva adsorpciona svojstva molekulskih sudova, o čemu će biti reči u odeljcima 5.2. – 5.4.

2.3.4. Raspodela naelektrisanja

Veliki broj povoljnih svojstava sumanena je direktna posledica raspodele naelektrisanja usled specifične strukture zasnovane na sudu [52,80]. Raspodelu naelektrisanja najbolje je vizuelizovati preko površi molekulskog elektrostatičkog potencijala (MEP), slika 18.



Slika 18. MEP površi sumanene a) konkavna i b) konveksna strana

Povoljnost zakrivljene strukture sumanena, i molekulskih sudova uopšte, jeste postojanje zapravo dve površi sa različitim svojstvima, jer su i raspodele naelektrisanja drugačije. MEP površi jasno ukazuju mesta na molekulima koja sadrže značajnu količinu negativnog naelektrisanja, što je bitno za praktičnu primenu sumanena (i ostalih molekulskih sudova), pre svega u oblasti adsorpcije preko mehanizma fizisorpcije [52,94].

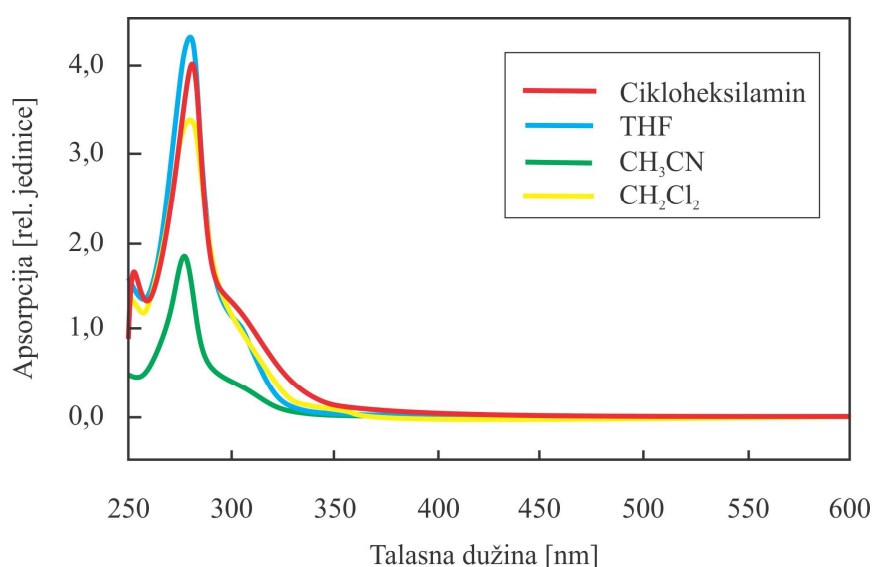
Zahvaljujući značajnoj raspodeli naelektrisanja, sumanen poseduje i relativno visok dipolni moment, koji je zbog visoke simetrije orijentisan duž z -ose. Ovaj dipolni moment

dalje može da indukuje dipolni moment u nekom drugom molekulu, kod kojeg inače nije prisutno razdvajanje naelektrisanja, pa opet može doći do adsorpcije preko fizisorpcije [52]. Konkretni primer sreće se kod adsorpcije molekula vodonika koji je linearan molekul, pa ne poseduje dipolni moment. U prisustvu sumanena u molekulu vodonika se javlja malo, ali ipak dovoljno, razdvajanje naelektrisanja. Zbog toga dolazi do elektrostatičke interakcije između sumanena i vodonika i to u intervalu adsorpcione energije koji odgovara Van der Valsovoj interakciji [80,95].

Supstitucijom benziličnih ugljenika sumanena sa atomima bora ili azota dipolni moment se povećava i to čak dva puta, što dalje može unaprediti adsorpciona svojstva sumanena [93]. O tome će više reći biti u odeljku 5.1. kada se detaljno budu razmatrali efekti supstitucije na svojstva sumanena.

2.3.5. Optička svojstva sumanena

Zahvaljujući sličnosti sa fulerenom, sumanen može pronaći primenu kao specifičan marker lekova jer poseduje slična UV svojstva [68]. Kada se radi o UV/Vis apsorpciji, optička svojstva sumanena su karakteristična, imajući u vidu da se radi organskom jedinjenju. Sumanen apsorbuje svetlost u UV oblasti na oko 280 nm što se može videti na slici 19 na kojoj su dati eksperimentalni rezultati UV apsorpcije sumanena u različitim rastvaračima [96].



Slika 19. UV spektar sumanena u različitim rastvaračima

Supstitucijom benziličnih ugljeničnih atoma spektar se značajno menja. Naime, intenzitet opada na polovinu vrednosti, ali se pikovi pomeraju prema vidljivoj oblasti što jasno ukazuje na mogućnost da neki derivati sumanena budu aktivni i u vidljivoj oblasti [56].

Od velike važnosti za praktičnu primenu organskih struktura, kao što su fulereni i ugljenične nanotube, jesu nelinearna optička svojstva koja se primenom molekuskog modelovanja mogu proceniti preko veličine koja se naziva hiperpolarizibilnost. Što je viša vrednost ove veličine, ispitivana struktura je podesnija za primenu i istraživanje metodama koje se zasnivaju na nelinearnoj optici [97,98]. Teorijski je uočeno da se na vrednosti hiperpolarizibilnosti može uticati različitim mehanizmima kao što su: supstitucija, dopiranje, inkapsulacija, izazivanje defekata, funkcionalizacija, itd. Pomenutim mehanizmima moguće je poboljšati nelinearna optička svojstva i za nekoliko redova veličina [97,99,100].

2.3.6. Adsorpciona svojstva

Adsorpciona svojstva sumanena prema molekulima vodonika (H_2), ugljen-monoksida (CO), ugljen-dioksida (CO_2) i amonijaka (NH_3) ekskluzivno su po prvi put teorijski istražena od strane naše grupe. O ovim rezultatima će više biti reči u poglavlju 5.3. u kojem će se posebno baviti adsorpcionim svojstvima sumanena. Ipak, za sada može se istaći da potencijalno dobra adsorpciona svojstva sumanena mogu biti posledica specifične raspodele naelektrisanja zbog čega konkavna i konveksna strana imaju različita adsorpciona svojstva. Usled toga, javlja se značajno intenzivan dipolni moment zahvaljujući kome može da se desi proces fizisorpcije. Slični zaključci su izvedeni i za koranulen [80,95].

Sa potpunim pravom vodonik se smatra gorivom budućnosti i idealnom zamenom za veoma ograničena, i po okolinu štetna, fosilna goriva [101]. Dovoljno je pomenuti samo neke brojke; npr. hemijska energija po jedinici mase koja se dobije pri sagorevanju vodonika iznosi 142 MJ/kg, što je tri puta više od vrednosti koja se dobija kada se koriste tečna ugljovodonična goriva (koja omogućuju svega 47 MJ/kg). Naravno, što se ekološkog faktora tiče, važno je istaći da kada vodonik sagoreva sa kiseonikom, vodena para je jedini izduvni gas [101,102].

Iz ovih razloga, kada se radi o praktičnoj upotrebi, skladištenje vodonika je veoma bitan faktor. Od kako su započeta istraživanja na tu temu mnoga jedinjenja su se kandidovala za efikasno reverzibilno skladištenje vodonika, ali su gravimetrijski skladišni kapaciteti i dalje veoma niski i za potrebe praktične primene preslabi [103]. I pored nekih prijavljenih

reprezentativnih rezultata, reproduktivnost predloženih metoda ostaje i dalje pod znakom pitanja [104-107].

Da bi neka struktura bila prikladna za efikasno skladištenje vodonika moraju biti ispunjena dva glavna uslova: jedinjenje mora imati dovoljno veliku površinu i energija vezivanja između vodonika i tog jedinjenja mora biti odgovarajuća. Dok je prvi uslov potpuno jasan, treba naglasiti da nisu sve energije vezivanja prikladne za skladištenje vodonika. Nekom bi moglo da izgleda da bi veće energije vezivanja bile bolje, međutim to nije slučaj. Ukoliko su energije vezivanja vodonika za neku strukturu suviše velike, u tom slučaju nije moguća efikasna desorpcija. Drugim rečima, nije moguće odvojiti vodonik od strukture za koju se vezao bez obezbeđivanja nekih dodatnih uslova, zbog čega dalja upotreba vodonika u energetske svrhe ne bi bila isplativa (ili uopšte moguća) [101,102].

Kada se radi o adsorpciji vodonika, posebnu pažnju su privukli fulereni, ugljenične nanotube i grafeni, pre svega zbog svojih dostupnih površina na kojima je moguće da dođe do adsorpcije. U opštem slučaju, kada se radi o ugljeničnim materijalima, skladištenje vodonika može da se realizuje ili preko Van der Valsovih interakcija ili preko kovalentne interakcije, tj. formiranjem C–H veza. Posledica Van der Valsovih interakcija je mehanizam poznatiji pod nazivom fizisorpcija, koji se karakteriše energijama vezivanja od 0,01 do 0,1 eV (od 1 do 10 kJ/mol). Fizisorpcija je, zapravo, elektrostatička interakcija koju još karakteriše i činjenica da, nakon adsorpcije, struktura koja adsorbuje izvesni molekul od interesa, gotovo da uopšte nije perturbovana. Sa druge strane, mnogo veće energije vezivanja, 2 do 3 eV (od 193 do 290 kJ/mol), dobijaju se preko kovalentne interakcije, tj. formiranjem novih veza i ovaj proces je poznatiji pod nazivom hemisorpcija.

Oba načina vezivanja (sa odgovarajućim energijama veze) sa sobom nose određene prednosti i mane. Tako, energije vezivanja karakteristične za hemisorpciju obezbeđuju efikasno vezivanje vodonika za određeni adsorbent, ali to sa sobom povlači da se moraju obezbediti i komplikovaniji uslovi za desorpciju tog istog vodonika, npr. značajnim povišenjem temperature. Sa druge strane, fizisorpcija se odlikuje daleko slabijim vezivanjem vodonika za adsorbent, ali se pod mnogo lakšim uslovima može ostvariti i desorpcija. U svakom slučaju, rešenje je sinteza struktura sa srednjim vrednostima energija vezivanja.

CO i CO₂ su gasovi koji pripadaju klasi jedinjenja čiji se uticaj na životnu sredinu intenzivno prati i izučava, s obzirom da imaju veoma štetno dejstvo na organizam čoveka. Pored toga, uobičajeno jedinjenje koje sadži azot i koje se kao polutant u atmosferi može često detektovati jeste NH₃. Što se tiče CO i CO₂ značajne količine se ispuštaju u atmosferu

kao produkt animalnog metabolizma (npr. krave) i prirodnih pojava (npr. vulkani), ali što se tiče NH_3 posebno brine činjenica da se preko 45 miliona tona godišnje proizvede kao posledica ljudskih aktivnosti [108-111].

Među mnogim različitim pristupima za uklanjanje štetnih materija iz životne sredine, korišćenje organskih adsorbera je verovatno najpopularniji i najefikasniji metod. Kada se radi o primeni organskih jedinjenja u oblasti zaštite životne sredine, ugljenične nanotube svakako zauzimaju posebno mesto. Međutim, neke od prvih studija koje su se ticale njihovih adsorpcionih svojstava pokazale su da su njihove adsorpcione mogućnosti ograničene na NO_2 , NH_3 i O_2 molekule, usled specifične elektronske strukture. S obzirom da ugljenične nanotube ne mogu da detektuju čitav niz važnih molekula (kao što su CO , H_2O i H_2), predloženi su različiti metodi funkcionalizacije, među kojima dopiranje ima veoma značajnu ulogu [112-114].

Dodatna motivacija za ova istraživanja potiču upravo iz činjenice da su ugljenične nanotube i fulereni ograničeni po pitanju adsorpcije nekih bitnih molekula, pa se javilo veliko interesovanje da li je ista situacija i strukturom koja se može posmatrati kao njihovo modelno jedinjenje.

Imajući u vidu da se dejstvom električnog polja efektivno može modifikovati elektronski podsistem, što za posledicu ima i promenu svojstava ispitivane strukture, u odeljku 5.4. biće predstavljeno kako spoljašnje električno polje deluje na fundamentalna svojstva sumanena. U poslednjih nekoliko godina studije [115-118] su pokazale da se elektronska i adsorpciona svojstva ugljeničnih nanotuba mogu efikasno poboljšati primenom spoljašnjeg električnog polja. Povod za „uključivanje“ električnog polja jeste i činjenica da je u eksperimentalnim uslovima lako realizovati takvu postavku koja obezbeđuje ispitivanje dejstva električnog polja na molekule.

2.4. Osnovi molekuskog modelovanja

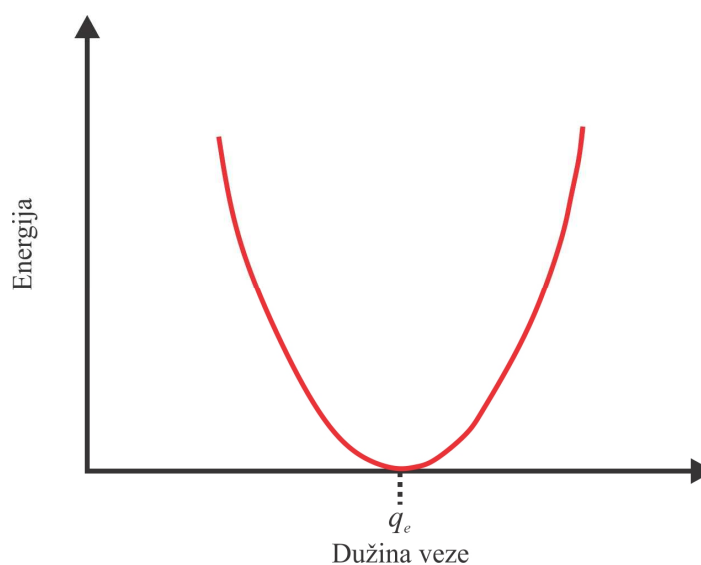
Osnovni zadatak molekuskog modelovanja jeste lociranje **ravnotežnog stanja**, tj. one geometrijske konformacije ispitivane strukture² pri kojoj je njena energija minimalna. Svi dalji proračuni su validni ako i samo ako se odnose na strukturu u ravnotežnom stanju, a postupak pronalaženja ravnotežnog stanja se naziva **geometrijska optimizacija**. U ovom poglavlju biće prikazano koji su to osnovni elementi na kojima se zasniva metodologija

² U opštem slučaju to može biti molekul, sistem više molekula, periodična struktura, površina, itd.

molekulskog modelovanja. Drugim rečima, ono što se u molekulskom modelovanju zapravo čini jeste da se različitim nivoima teorije pokušava da dođe do osnovnih elemenata o kojima će biti više reči u odeljku koje sledi.

2.4.1. Koncept površine potencijalne energije

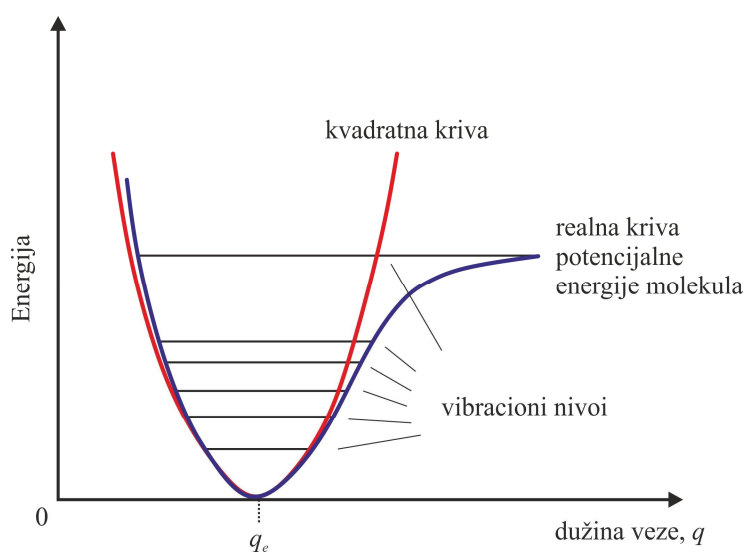
Koncept površine potencijalne energije – (PES, eng. Potential Energy Surface) je svakako jedan od najosnovnijih modela koji se koriste u molekulskom modelovanju. PES je, zapravo, veza između energije molekula i njegove geometrije. Da bi se stekao detaljniji uvid u to šta je PES, najbolje je da se vrati na jednostavni pristup molekulske mehanike, tj. da se posmatra jedan dvoatomski molekul kao dve lopte koje se drže na okupu jednom oprugom. Takav istegnut, ili sabijen, sistem poseduje izvesnu energiju, jer se mora delovati izvesnom silom ne bi li se deformisao. Uz pretpostavku da se ne kreće, pomenuta energija nije kinetička nego potencijalna. Upravo je grafik promene potencijalne energije u zavisnosti od dužine veze (slika 20) primer jedne PES površine.



Slika 20. Primer PES površine

U realnosti molekuli se ponašaju veoma slično, a od pomenutog makroskopskog modela se razlikuju u dve stavke. Prvo, molekuli vibriraju neprestano oko ravnotežne veze određene dužine, tako da uvek poseduju kinetičku energiju i/ili potencijalnu energiju. Činjenica da molekul zapravo nikada nije u stacionarnom stanju bez kinetičke energije (uvek

ima energiju nultog nivoa) grafik promene potencijalne energije sa dužinom veze/veza predstavlja se familijom krivih iznad dna krive date na slici 21, ne bi li se nagovestilo postojanje vibracionih nivoa koje molekul može da zauzme (tj. da bi se nagovestile vibracione energije koje molekul može da poseduje). Dakle, molekul se nikada ne nalazi na dnu datog dijagrama, nego zauzima neki od vibracionih nivoa. Za razmatranje koncepta PES zanemaruje se postojanje vibracionih nivoa i tvrdimo da se u ravnotežnom stanju molekul nalazi na samom dnu krive promene potencijalne energije.



Slika 21. Aproximiranje realne krive potencijalne energije kvadratnom krivom

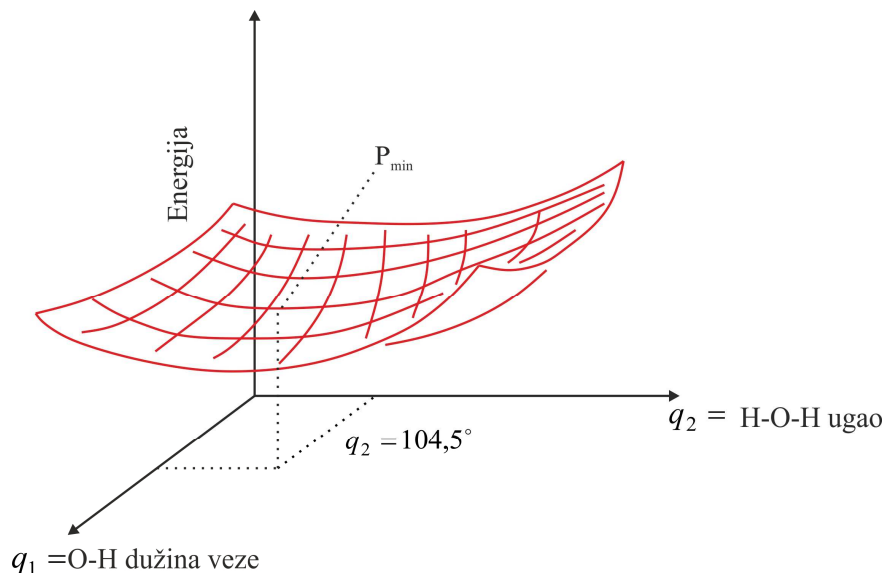
Drugo, ako se posmatra makroskopski model u blizini ravnotežne veze dužine q_e , kriva promene potencijalne energije je sasvim zadovoljavajuće opisana kvadratnom jednačinom prostog harmonijskog oscilatora čija je energija:

$$E = \frac{1}{2}K(q - q_e)^2, \quad (1)$$

gde je K konstanta istežanja opruge. Međutim, kako se udaljavamo od q_e , potencijalna energija odstupa od pomenute kvadratne jednačine. Ovo odstupanje se takođe zanemaruje.

Slika 20 predstavlja jednodimenzionu PES na dvodimenzionom grafiku $E = E(q)$. Najlakša situacija koja se može razmatrati jeste dvoatomski molekul kod kojeg, u principu, postoji samo jedan parametar za variranje, a to je dužina veze q_{AB} . Ako je molekul nešto komplikovaniji, na primer molekul vode, onda postoje tri različita geometrijska parametra koja se mogu varirati, a to su dve dužine veza i ugao između njih. U slučaju molekula vode, ako se ograničimo na C_{2v} simetriju i pretpostavku da su zbog takve simetrije dužine obe veze

identične, onda se broj parametara koji se mogu varirati redukuje na dva. Tada je PES ovog troatomskog molekula grafik promene potencijalne energije u funkciji dva parametra, $q_1 \equiv$ dužina OH veze i $q_2 \equiv$ ugao između veza. Takav grafik je dat na slici 22 [9].



Slika 22. PES HOH molekula

Sledeći, za nijansu složeniji, slučaj sastojao bi se u primeni istog načina razmišljanja za molekul HOF koji bi imao još jedan dodatan parametar za variranje, dakle ukupno tri. Ta tri geometrijska parametra su O–H veza, O–F veza i H–O–F ugao. Analognim pristupom kao sa prethodna dva slučaja, dolazi se do toga da PES treba da bude nacrtana u koordinatnom sistemu sa četiri uzajamno normalne ose (za E , q_1 , q_2 i q_3 ponaosob). Problem je, naravno, u tome što se takva površ ne može nacrtati, jer ona predstavlja hiperpovrš. U ovom slučaju rešenje se pronalazi tako što se definiše jednačina: $E = f(q_1, q_2, q_3)$, kao PES molekula HOF, gde je f funkcija koja opisuje kako se E menja sa koordinatama, pa se hiperpovrš tretira matematički. Na ovaj način se može imati puno koordinata, jedino ograničenje su kompjuterski resursi, pa za n -dimenzionu hiperpovrš dolazimo do jednačine $E = f(q_1, q_2, \dots, q_n)$.

Što se tiče PES, zaključak je da su to površi dobijene kada se nacrtaju promena potencijalne energije u zavisnosti od svih geometrijskih parametara koji se variraju. U praktičnom smislu to znači da se dobijaju hiperpovrši.

2.4.2. Stacionarne tačke

U prethodnom poglavlju je objašnjeno šta su to PES površi, a nakon uvođenja pojmovu stacionarnih tačaka smisao PES će biti jasan. Naime, PES se uvodi radi lociranja ravnotežnog stanja molekula koji se ispituje. Ravnotežno stanje se nalazi u tzv. stacionarnim tačkama gde je vrednost potencijalne energije u odnosu na sve koordinate minimalna. Iz osnovne matematike poznato je da se minimum energije dobija kada se prvi izvod energije po određenoj veličini izjednačava sa nulom. Na bazi toga, stacionarne tačke se definišu kao tačke u kojima su prvi izvodi potencijalne energije po svakoj od geometrijskih parametara/koordinata jednaki nuli:

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \frac{\partial E}{\partial q_2} = \dots = 0. \quad (2)$$

U jednačini (2) stavljeni su parcijalni izvodi ne bi li se naglasilo da izvod energije po svakoj od koordinata mora da bude jednak nuli, kako bi se locirala stacionarna tačka.

S obzirom da je koncept PES uveden preko površi, odnosno hiperpovrši, korisno je dati i geometrijsku interpretaciju stacionarnih tačaka. U zavisnosti od toga koliko postoji geometrijskih parametara koji se variraju, stacionarna tačka na PES može da predstavlja:

- tačku gde je površ ravna, ako postoji samo jedan geometrijski parametar koji se varira;
- tačku gde je površ paralelna sa ravni koja sadrži dva geometrijska parametra koja se variraju ili
- tačku gde je površ paralelna sa hiperpovrši koja sadrži n geometrijskih parametara koji se variraju (gde je $n > 2$).

Međutim, ukoliko je uspešno locirana stacionarna tačka, to ne znači da je automatski locirano i stanje sa najnižom energijom, tj. ravnotežno stanje. U opštem slučaju, ako je locirana stacionarna tačka, ona može imati karakter pravog minimuma, prelaznog stanja ili stanja sa višim nivoima. Stoga je neophodno dalje izvršiti karakterizaciju stacionarnih tačaka posmatrajući znak drugog izvoda energije po koordinatama koji će ukazati da li je lociran minimum, maksimum ili asimptota:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} > 0 - \text{minimum} \quad \frac{\partial^2 E}{\partial q^2} = 0 - \text{asimptota} \quad \frac{\partial^2 E}{\partial q^2} < 0 - \text{maksimum} \quad (3)$$

Ipak, ni ovo nije dovoljno za pravilnu karakterizaciju stacionarnih tačaka u više dimenzija, već je potrebno razmotriti moguće realne i imaginarne frekvencije.

Potruga za stacionarnom tačkom se naziva i geometrijskom optimizacijom i to je najduži i najteži posao kada se radi sa molekulskim modelovanjem. Nakon geometrijske optimizacije sledi i tzv. vibraciona analiza ne bi li se uspešno okarakterisala stacionarna tačka.

2.4.3. Realne i imaginarne frekvencije

Razmotriće se slučaj kod kojeg energija zavisi od više od jedne promenljive, npr. slučaj molekula H_2 . Na slici 20 je razmotren slučaj dvoatomskog molekula, kakav je i H_2 , gde je varirano samo međusobno rastojanje između atoma. Međutim, može se razmotriti isti slučaj tako da se variraju x , y i z koordinate svakog atoma. U tom slučaju, s obzirom da postoje dva atoma, energija zavisi od šest parametara: $E(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$. U ovom slučaju za stacionarnu tačku treba da važi:

$$\frac{\partial E}{\partial x_1} = \frac{\partial E}{\partial y_1} = \frac{\partial E}{\partial z_1} = \frac{\partial E}{\partial x_2} = \frac{\partial E}{\partial y_2} = \frac{\partial E}{\partial z_2} = 0. \quad (4)$$

U praksi, ove vrednosti nikada nisu jednake nuli nego se odabere neka mala pozitivna vrednost kao kriterijum. O tome će nešto više reći biti kasnije, a za sada ćemo navesti primer koliki je kriterijum za poznati softver GAMESS:

$$\max \left\{ \left| \left(\frac{\partial E}{\partial q_i} \right) \right| \right\} < 0,0001 \quad \text{i} \quad \sqrt{\frac{1}{3N} \left(\sum_i^{3N} \left(\frac{\partial E}{\partial q_i} \right)^2 \right)} < \frac{1}{3} (0,0001). \quad (5)$$

Navedene vrednosti su u atomskim energetske jedinicama (a.u.). To u principu znači da primenom odgovarajućeg algoritma i softvera dolazimo do vrednosti gradijenta i čim se dostigne vrednost niža od gore specificiranih, koje se često nazivaju i **cutoff vrednosti**, postupak potrage za stacionarnim stanjem se prekida, jer je isto locirano. Treba naglasiti da različiti softveri koriste i različite cutoff vrednosti³ pa one vrednosti koje u jednom softveru definišu stacionarno stanje ne moraju imati iste vrednosti u drugom i obrnuto. Takođe, ove vrednosti je moguće menjati pri postavljanju simulacije pa se, u slučaju da su molekuli veći i složeniji, cutoff vrednosti mogu povisiti ne bi li se uspešno locirala stacionarna tačka.

Za dalje razmatranje realnih i imaginarnih frekvencija, korisno je ponovo se vratiti primeru molekula H_2 . Dakle, za karakterizaciju stacionarnih tačaka preko drugih izvoda, kao što je već navedeno, nije dovoljno samo utvrditi znak svih šest parcijalnih izvoda ($\partial^2 E / \partial q^2$)

³ Takođe mogu biti i u različitim energetske jedinicama

nego i mešoviti članovi ($\partial^2 E / \partial q_i \partial q_j$) takođe moraju biti razmotreni. Međutim, ni ovde znak ponovo ne pomaže puno, jer pozitivna vrednost ovih članova ne ukazuje na to da se radi o pravom minimumu. Ovaj problem se može rešiti korišćenjem skupa koordinata koje se nazivaju **normalnim koordinatama** $\{l_i\}$, a odlikuje ih to da su mešoviti članovi obavezno jednaki nuli. Normalne koordinate se dobijaju dijagonalizacijom matrice drugih izvoda energije, **H**, koja se drugačije naziva **Hessian**. Ta matrica za molekul vodonika je data kao:

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial E}{\partial x_1 \partial y_1} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial y_1 x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial y_1^2} & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial z_2 \partial x_1} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial z_2^2} \end{pmatrix} \xrightarrow{f=L^{-1}HL} f = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial l_1^2} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial l_2^2} & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial l_6^2} \end{pmatrix}. \quad (6)$$

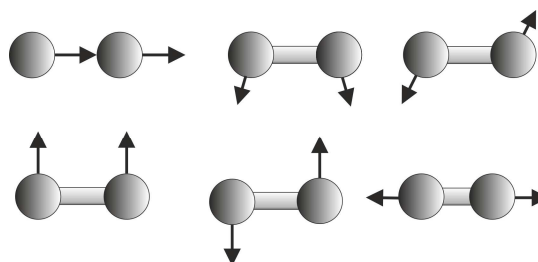
Povoljnost ovakve procedure se ogleda u tome što je dijagonalizacija matrica uobičajena matematička tehnika koja može biti vrlo efikasno sprovedena uz pomoć računara. Dakle, počinjemo sa Hessianom kao ulaznim podatkom, a dijagonalizacijom dobijamo svojstvene vrednosti, f , i svojstvene vektore, **L** (koji su definisani takođe normalnim koordinatama). U slučaju molekula vodonika u ravnotežnoj geometriji dobija se pet nulnih svojstvenih vrednosti i jedna pozitivna svojstvena vrednost:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial l_1^2}\right) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial l_2^2}\right) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial l_3^2}\right) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial l_4^2}\right) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial l_5^2}\right) = 0 \text{ i } \left(\frac{\partial^2 E}{\partial l_6^2}\right) > 0. \quad (7)$$

Treba uvesti još neka objašnjenja, tačnije treba obratiti pažnju na normalne vektore. **L** je zapravo unitarna matrica parcijalnih izvoda: $L_{ij} = \left(\frac{\partial l_j}{\partial q_i}\right)$ tako da normalna koordinata predstavlja kombinaciju pomeraja svakog atoma u *Descartes*-ovom koordinatnom sistemu:

$$l_i = \sum_j^{3N} \left(\frac{\partial l_i}{\partial q_j}\right) q_j. \quad (8)$$

U softverima se normalne koordinate uobičajeno ilustruju strelicom iznad odgovarajućih atoma ukazujući na pravac oscilovanja. Na slici 23 prikazano je šest normalnih koordinata molekula H₂.

Slika 23. Šest normalnih koordinata molekula H₂

Sa slike 23 se vidi da su prve tri normalne koordinate krute translacije H₂ molekula u x , y i z pravcima, dok su četvrta i peta rotacije oko ose normalne na vezu. U slučaju navedenih normalnih koordinata geometrija molekula nije narušena i drugi izvodi energije po ovim koordinatama su jednaki nuli. Šesta koordinata menja dužinu veze, a time i energiju, i drugi izvod je različit od nule, tj. pozitivan je pošto se radi o minimumu.

Šesta koordinata podseća na molekulsku vibraciju, a normalne koordinate i jesu povezane sa vibracijama, dok je drugi izvod zapravo **konstanta sile** (k_i) vibracije, koja je u sledećoj vezi sa vibracionom frekvencijom (ν_i):

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{\mu}}. \quad (9)$$

U poslednjoj relaciji μ predstavlja redukovanu masu molekula. Zbog korena će vibracione mode sa negativnim konstantama sile imati **imaginarne frekvencije**, što dalje znači da će odgovarajuće normalne koordinate snižavati energiju. To znači da data struktura nije stabilna.

U opštem slučaju linearan molekul sa N atoma će imati 5 translacionih i rotacionih moda, odnosno $3N-5$ vibracionih moda. Sa druge strane, nelinearni molekuli će imati dodatnu rotacionu modu i stoga $N-6$ vibracionih moda.

Ukoliko locirano stacionarno stanje ima jednu i samo jednu imaginarnu frekvenciju onda je takvo stanje **prelazno stanje**. Prelazno stanje predstavlja onu strukturu sa minimalnom energijom neophodnom da se reaktanti konvertuju u produkte. Ali, ukoliko su prisutne dve ili više imaginarnih frekvencija, stacionarna tačka nije upotrebljiva za bilo kakve dalje proračune.

2.4.4. *Born–Oppenheimer-ova aproksimacija*

Još jedan važan koncept na kojem se zasniva molekulsko modelovanje jeste *Born–Oppenheimer-ova* aproksimacija. Već je istaknuto da je PES zapravo grafik promene potencijalne energije u funkciji od koordinata atoma. Odmah se postavlja sledeće pitanje: ako se atomi posmatraju kao sistem jezgro + elektroni, zašto se u konceptu PES ne koriste koordinate elektrona umesto koordinata atoma? Rešenje ovog problema daje upravo *Born–Oppenheimer-ova* aproksimacija.

Born i *Oppenheimer* su 1927. godine pokazali da se kao vrlo dobra aproksimacija može uzeti da su jezgra atoma u molekulu statična u odnosu na elektrone [119]. Drugim rečima, brzina kretanja jezgara atoma je neuporedivo manja nego što je to slučaj sa brzinom kretanja elektrona. Posledica ovakvog pristupa jeste da se *Schrödinger-ova* jednačina za ceo molekul može rastaviti na „elektronski“ i „jezgarni“ deo. Na ovaj način, sve što treba da se uradi da bi se izračunala energija molekula jeste da se reši elektronska *Schrödinger-ova* jednačina i zatim da se tako dobijena elektronska energija doda energiji međujezgarog odbijanja (što je trivijalan proračun).

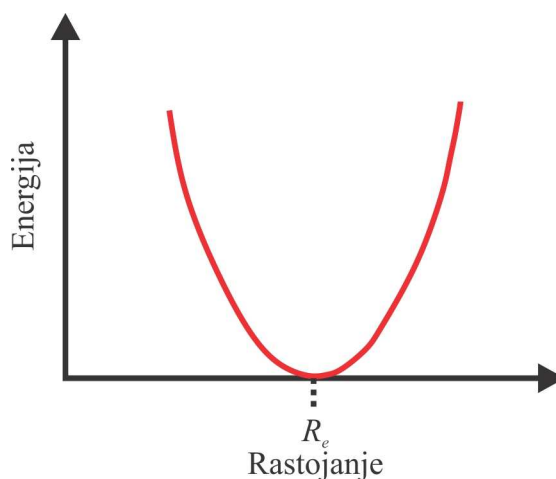
Još jedna posledica ove aproksimacije jeste da molekul ima svoj određeni oblik. Naime, jezgra „vide“ elektrone kao razmazani oblak negativnog naelektrisanja koji definiše „površinu“ molekula. Usled neuporedivo veće brzine kretanja elektrona u odnosu na jezgra, stalni (permanentni) geometrijski parametri molekula su koordinate jezgara. Energija i ostala svojstva molekula su funkcija koordinata elektrona ($E = \Psi(x, y, z)$ svakog elektrona), ali parametarski zavisi od koordinata jezgara, tj. za svaku geometriju 1, 2, ..., n postoji posebna vrednost energije $E_1 = \Psi_1(x, y, z), E_2 = \Psi_2(x, y, z)$. Na primer, kod funkcije $E = x^n$, energija u ovom slučaju jeste funkcija od x , ali parametarski zavisi od specifičnih vrednosti n .

2.4.5. Pronalaženje stacionarne tačke

U ovom poglavlju biće ilustrovano kako softver locira ravnotežno stanje kroz proces geometrijske optimizacije. Naravno, razmotriće se najjednostavniji primer kada postoji samo jednu jedina koordinata, rastojanje R . Neka je energija data preko sledećeg izraza:

$$E = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2. \quad (10)$$

Odgovarajuća kvadratna PES je predstavljena na slici 24.



Slika 24. PES za slučaj kad je prisutna samo jedna koordinata

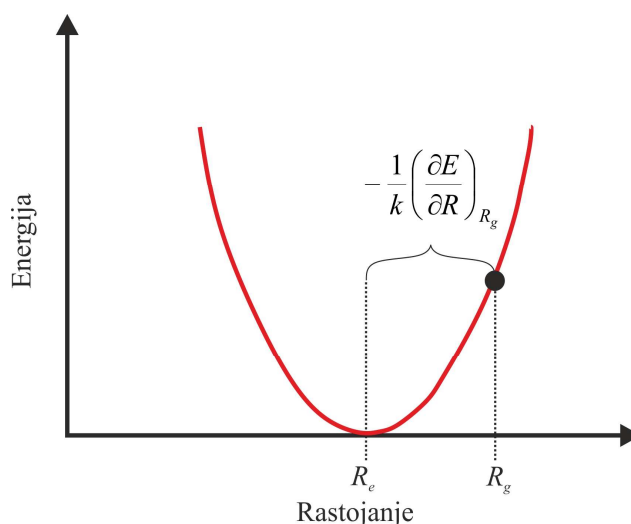
R_e je ona vrednost rastojanja R za koje je energija najniža (ravnotežna geometrija) i to je ono što kod molekuskog modelovanja tražimo. Procedura pronalaska ravnotežnog stanja započinje tako što se odabere (zapravo pogađa) neka vrednost za R , i označena je sa R_g . Da bi se proverilo da li se za tu vrednost dobija minimum energije, potraži se prvi izvod po R :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial R}\right)_{R_g} = k(R_g - R_e). \quad (11)$$

Odmah se vidi da ovaj izvod (gradijent) ima vrednosti različite od nule pa je $R_g \neq R_e$. Međutim, ako se dobijeni izraz napiše u drugačijem obliku, i ako se ima u vidu da je sila jednaka negativnom gradijentu potencijalne energije, može se zaključiti kako da promenimo vrednost od R da bi se dobio minimum energije:

$$R_e = R_g - \frac{1}{k} \left(\frac{\partial E}{\partial R}\right)_{R_g} = R_g + \frac{1}{k} F. \quad (12)$$

Ukoliko je k poznato onda se može pronaći R_e preko R_g , kao što je to ilustrovano na slici 25.



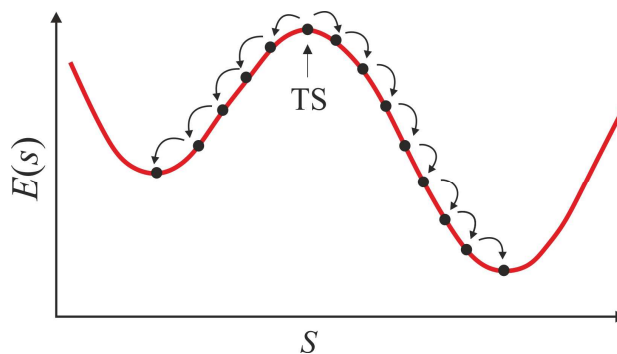
Slika 25. Ilustracija metode najmanjeg gradijenta

Ukoliko k , ipak, nije poznato, onda se može primeniti sledeće: gradijent se može skalirati nekom malom konstantom, c , i ponavljati procedura dok vrednost gradijenta ne padne ispod neke unapred izabrane vrednosti, koja se naziva **pragom**:

$$R_{n+1} = R_n - c \left(\frac{\partial E}{\partial R} \right)_{R_n} . \quad (13)$$

Ova procedura se naziva i metod najmanjeg gradijenta imajući u vidu da je upravo gradijent taj koji ukazuje na to u kom smeru se energija smanjuje/povećava.

Ovaj metod se koristi ne samo za lociranje ravnotežnog stanja nego i za povezivanje prelaznog stanja sa dva najbliža minimuma. U tom slučaju, struktura koja se cilja je prelazno stanje strukture pomerenom u pravcu normalne mode, koja odgovara imaginarnoj frekvenciji. Putanja, koja povezuje prelazno stanje sa minimumima, je putanja minimalne energije i naziva se putanja duž unutrašnje koordinate reakcije (IRC, eng. Intrinsic Reaction Coordinate), slika 26. IRC se predstavlja kao grafik promene potencijalne energije u funkciji koordinate koja povezuje reaktante i produkte.



Slika. 26. Ilustracija IRC putanje

Kao što je već naglašeno, ukoliko se poznaje konstanta k , može se odmah locirati ravnotežno stanje. Za kvadratnu površinu k je drugi izvod energije po R (ili prvi izvod gradijenta) tako da relacija (12) dobija sledeći oblik:

$$R_e = R_g - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial R^2} \right)_{R_g}^{-1} \left(\frac{\partial E}{\partial R} \right)_{R_g}. \quad (14)$$

Ovaj korak se naziva *Newton–Raphson-ov* korak, ili kvadratni korak, i funkcioniše dobro ako je površina kvadratna, što je sasvim dobra aproksimacija u blizini minimuma. Za loše prvobitne odabire R_g , gde je PES teži da bude ravan, kvadratni korak može biti veoma velik.

2.5. *Elementi DFT teorije*

Već je naglašeno da postoji mnogo nivoa teorija kojima se može služiti u molekulskom modelovanju u svrhe lociranja stacionarne tačke, vibracione analize i računanja mnogih bitnih veličina. DFT pristup nije najtačniji, niti najefikasniji, kada se radi o brzini sprovedenih simulacija, ali je bez premca kada se u isto vreme razmatraju oba faktora. Drugim rečima, DFT nudi i više nego zadovoljavajuću tačnost rezultata, a da pri tom ne zahteva značajne kompjuterske resurse. Primenom DFT nivoa teorije istraživanja na organskim molekulima srednjih dimenzija (sa oko 25 atoma ugljenika) mogu se sprovoditi na desktop konfiguracijama tek nešto ozbiljnijim od standardnih. Popularnost ovog pristupa konstatno raste i definitivno je na prvom mestu po pitanju frekvencije upotrebe kada se posmatraju originalni naučni radovi [19,20,120].

Istaknuto je da se DFT ne zasniva na talasnoj funkciji već na funkciji gustine elektrona koja se, u principu, naziva gustinom elektrona i označava se sa $\rho(x, y, z)$. Osnovna prednost ovog pristupa ogleda se u tome što je fundament DFT pristupa, gustina elektrona, eksperimentalno merljiv, na primer difrakcijom X-zraka ili difrakcijom elektrona [121]. Sledeća povoljnost koncepta gustine elektrona reflektuje se u matematičkoj prilagodljivosti. Naime, gustina elektrona je funkcija samo pozicije, što efektivno znači da je funkcija samo tri promenljive, (x , y i z ose), tj. koordinate, dok je talasna funkcija molekula sa n elektrona funkcija $4n$ promenljivih. Tako se dolazi do situacije da je talasna funkcija molekula sa svega

10 elektrona funkcija čak 40 promenljivih, dok je u DFT pristupu gustina elektrona funkcija svega tri promenljive, bez obzira na dimenzije i broj elektrona u molekulu.

Dakle, DFT pristup, tj. metoda gustine elektrona, ima prednost nad talasnom funkcijom po tri vrlo bitna parametra: merljiva je, nije apstraktna i matematički tretman je daleko povoljniji i jasniji.

2.5.1. Osnovni principi DFT teorije

Prema *Born*-ovoj intepretaciji, kvadrat jednoelektronske talasne funkcije, ψ , u bilo kojoj tački prostora daje gustinu verovatnoće nalaženja elektrona, dok $|\psi|^2 dx dy dz$ daje verovatnoću (konačan broj) u bilo kom trenutku vremena za pronalazak elektrona u beskonačno maloj zapremini $dx dy dz$ oko posmatrane tačke. U slučaju višeelektronske talasne funkcije Ψ , veza između talasne funkcije i gustine elektrona je prilično komplikovana. Međutim, može se pokazati [122] da je $\rho(x, y, z)$ povezano sa jednoelektronskom prostornom talasnom funkcijom ψ_i jedno-determinantne talasne funkcije Ψ sledećom relacijom:

$$\rho = \sum_{i=1}^n n_i |\psi_i|^2. \quad (15)$$

Trenutni pristup DFT metoda, tzv. *Kohn–Sham*-ov (*KS*) pristup, se razlikuje od ranijih pristupa i upravo se on koristi za DFT proračune. Pristup *Kohn*-a i *Sham*-a se zasniva na dve teoreme koje su 1964 godine objavili *Hohenberg* i *Kohn* [123]:

T₁: Sva svojstva molekula u osnovnom elektronskom stanju su određena osnovnim stanjem funkcije elektronske gustine $\rho_0(x, y, z)$,

T₂: Bilo koja probna funkcija elektronske gustine će dati energiju sistema koja je viša ili jednaka energiji pravog osnovnog sistema.

Prva teorema kaže da, ukoliko se na neki način dođe do $\rho_0(x, y, z)$ onda se može odrediti bilo koje svojstvo molekula u osnovnom stanju. Tako se, na primer, može doći do ukupne energije molekula u osnovnom stanju, E_0 , što matematički možemo predstaviti na sledeći način:

$$\rho_0(x, y, z) \rightarrow E_0. \quad (16)$$

Poslednja relacija znači da je E_0 u stvari funkcional veličine $\rho_0(x, y, z)$. U ovom trenutku korisno je još jednom potsetiti se šta je to funkcional. Sa jedne strane stoji da je funkcija pravilo koje transformiše jedan broj u drugi, kao na primer:

$$\begin{array}{l} 2 \xrightarrow{x^3} 8 \\ 1 \xrightarrow{x^3} 1 \end{array}, \quad (17)$$

dok je sa druge strane funkcional pravilo koje transformiše funkciju u broj:

$$f(x) = x^3 \xrightarrow{\int_0^2 f(x) dx} \frac{x^4}{4} \Big|_0^2 = 4. \quad (18)$$

Činjenica da je dati integral funkcional $f(x)$, može se zapisati i na sledeći način:

$$\int_0^2 f(x) dx = F[f(x)]. \quad (19)$$

Tako je, prema prvoj teoremi *Hohenberg*-a i *Kohn*-a, neko svojstvo molekula u osnovnom stanju je funkcional funkcije gustine elektrona u osnovnom stanju, tj. konkretno za energiju važi:

$$E_0 = F[\rho_0] = E[\rho_0]. \quad (20)$$

Ova teorema kaže da funkcional F postoji, ali ne kaže kako i da se dođe do njega što, je u principu, i glavni problem u DFT pristupu. Naravno, značaj ove teoreme se ogleda u činjenici da daje fundamentalan način za računanje svojstava molekula iz gustine elektrona.

Druga teorema *Hohenberg*-a i *Kohn*-a je DFT analog teoreme na koju se oslanja varijacioni račun kod talasne funkcije. Prema toj teoremi, bilo koja probna funkcija elektronske gustine će dati energiju višu ili jednaku energiji osnovnog stanja. S obzirom da se u pojednostavljenoj slici posmatra kretanje elektrona unutar potencijala jezgara, označen sa $v(\mathbf{r})$, može se zapisati sledeće:

$$E_v = E_v[\rho_0], \quad (21)$$

što konkretno označava da je energija E_v funkcional elektronske gustine osnovnog stanja.

Tako se druga teorema može predstaviti u obliku sledeće nejednakosti:

$$E_v[\rho_t] \geq E_0[\rho_0], \quad (22)$$

gde je ρ_t probna elektronska gustina, dok je $E_0[\rho_0]$ energija pravog osnovnog stanja. Kada se već pominje probna funkcija, treba naglasiti da ona treba da zadovoljava sledeći uslov:

$$\int \rho_t(\vec{r}) d\vec{r} = n, \quad (23)$$

gde je n broj elektrona u molekulu. Odmah se vidi da je ovaj uslov isti kao i uslov normalizacije talasne funkcije.

Za *Hohenberg–Kohn*-ove teoreme isprva je bilo pokazano da važe samo za nedegenerisana stanja, ali je kasnije usledio i dokaz da se uspešno mogu primeniti i za degenerisana stanja [124]. Sa druge strane, egzaktni oblik funkcionala nije poznat, pa se u DFT pristupu koriste aproksimativni funkcionali.

2.5.2. Jednačine *Kohn*-a i *Sham*-a

Prva teorema *Kohn*-a i *Sham*-a ukazuje na princip prema kome različita svojstva molekula mogu biti određena iz gustine elektrona, dok druga teorema ukazuje na to da se u te svrhe primeni varijaciona teorema. Primenjujući taj princip može se doći do fundamentalnih jednačina takvog pristupa. Sličan princip i ishod je dobijen kada se radi o *Hartree–Fock* (*HF*) varijacionom principu. Naime, ovaj pristup je doveo do poznatih *HF* jednačina koje se koriste za određivanje energije talasnih funkcija.

Pomenuti princip, kada se radi o DFT pristupu, doveo je do izvesnih jednačina *Kohn*-a i *Sham*-a (čuvane *Kohn–Sham*-ove jednačine), sada već davne 1965. godine [16]. Dakle, ukoliko bi bilo poznato kako tačno da se odredi gustina elektrona i ako bi se znao egzaktan funkcional ne bi bilo ikakvih problema pri određivanju svojstava molekula. Naravno, ova dva parametra nisu dostupna u tačnoj formi i na njih se gleda kao na osnovne probleme DFT pristupa. Upravo ove probleme reguliše i tretira *KS* pristup.

U osnovama *KS* pristupa su dva koncepta:

1. Izraziti energiju molekula kao zbir članova od kojih samo jedan, relativno mali, član sadrži nepoznati funkcional i
2. Iskoristiti pogađačku metodu za specificiranje elektronske gustine u *KS* jednačinama, što dalje služi za početno pogađanje *KS* orbitala i energetske nivoe.

Prvi koncept omogućuje da eventualne velike greške zbog samog funkcionala budu zanemarljive, jer je član koji ih sadrži mali u odnosu na druge. Drugi koncept omogućuje da se, tako dobijene konačne, *KS* orbitale iskoriste za računanje elektronske gustine koja se dalje koristi za računanje energije.

2.5.3. Kohn–Sham-ov pristup za određivanje energije

Dakle, osnovna ideja je da se energija elektronskog podsistema molekula podeli u delove koji se mogu tačno izračunati bez upotrebe DFT i da pored njih bude prisutan i relativno mali član koji sadrži pomenuti funkcional. Ova ideja se zasniva na konceptu fiktivnih neinteragujućih referentnih sistema u kojima elektroni međusobno ne interaguju i u kojima je raspodela elektronske gustine osnovnog stanja ista kao i u realnom osnovnom stanju sistema: $\rho_r = \rho_0$. Ono što je povoljno kod ovakvog pristupa jeste što se sistemi neinteragujućih elektrona lako mogu egzaktno tretirati, dok se razlike u ponašanju realnih elektrona „smeštaju“ u relativno mali član koji sadrži funkcional. Ovoj elektronskoj energiji dalje se dodaje ukupna energija odbijanja jezgara, koja se trivijalno računa, i ukupnu energiju na 0 K – dodavanjem energije nulte tačke.

Elektronska energija osnovnog stanja realnog molekula jednaka je zbiru elektronskih kinetičkih energija, privlačnih potencijalnih energija jezgro-elektron i potencijalne energije elektron-elektron odbijanja:

$$E_0 = \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{Ne}[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle. \quad (24)$$

Uglaste zagrade nas podsećaju da su članovi poslednje relacije zapravo kvantno-mehaničke usrednjene vrednosti, tj. očekivane vrednosti; i svaki član je funkcional elektronske gustine osnovnog stanja. Član koji je najjednostavnije odrediti, srednji član, je potencijalna energija jezgro-elektron i on je suma (preko svih $2N$ elektrona) potencijala koji odgovara privlačenju elektrona od strane jezgra A:

$$\langle V_{Ne} \rangle = \sum_{i=1}^{2n} \sum_{\text{jezgro A}} -\frac{Z_A}{\vec{r}_{iA}} = \sum_{i=1}^{2n} v(\vec{r}_i), \quad (25)$$

gde je Z_A/\vec{r}_{iA} potencijalna energija interakcije i -tog elektrona sa jezgrom A na promenljivoj razdaljini \vec{r} ; $v(r_i)$ je spoljašnji potencijal privlačenja i -tog elektrona od strane svih jezgara. U poslednju relaciju funkcija gustine ρ može se ubaciti korišćenjem sledeće činjenice:

$$\int \psi \sum_{i=1}^{2n} f(\vec{r}_i) \psi d\tau = \int \rho(\vec{r}) f(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (26)$$

koja je posledica fundamentalnih postavki DFT. $f(r_i)$ je funkcija prostornih koordinata i -tog elektrona sistema dok je Ψ ukupna talasna funkcija. Iz poslednje dve relacije, uz ponovno korišćenje koncepta očekivanih vrednosti, tj. da je $\langle V_{Ne} \rangle = \langle \Psi | \hat{V}_{Ne} | \Psi \rangle$, dobija se:

$$\langle V_{Ne} \rangle = \int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (27)$$

tako da se početna jednačina (24), za energiju elektronskog podsistema, može napisati na sledeći način:

$$E_0 = \langle T[\rho_0] \rangle + \int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle, \quad (28)$$

pa srednji član postaje izraz za klasičnu potencijalnu energiju privlačenja. Na žalost, ova jednačina se ne može iskoristiti u ovom obliku, jer funkcionali kinetičke i potencijalne energije, $\langle T[\rho_0] \rangle$ i $\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$, nisu poznati.

Da bi poslednja relacija mogla da se iskoristi, *Kohn* i *Sham* su uveli pojam fiktivnog referentnog sistema neinteragujućih elektrona koji daje tačno onu raspodelu gustine elektrona poput realnog sistema. Veličina $\Delta\langle T[\rho_0] \rangle$ definiše se diferencijalnim operatorom, Δ , kao devijacija/odstupanje realne elektronske kinetičke energije od referentnog sistema:

$$\Delta\langle T[\rho_0] \rangle \equiv \langle T[\rho_0] \rangle_{\text{rea}} - \langle T[\rho_0] \rangle_{\text{ref}}. \quad (29)$$

Član $\Delta\langle V_{ee} \rangle$ definiše se kao odstupanje realne energije elektron-elektron odbijanja od klasične kulonovske energije odbijanja oblaka elektrona. Klasična energija elektrostatičkog odbijanja je suma energija odbijanja za parove infinitezimalno malih elemenata zapremine $\rho(\vec{r}_1)d\vec{r}_1$ i $\rho(\vec{r}_2)d\vec{r}_2$ (u klasičnom oblaku negativnog naelektrisanja) na razdaljini \vec{r}_{12} pomnožene sa $1/2$ (da ne bismo računali r_1/r_2 energiju odbijanja, pa onda opet r_2/r_1). Suma infinitezimala je integral, pa se dobija:

$$\Delta\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle = \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle_{\text{rea}} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{\vec{r}_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (30)$$

Opis odbijanja dva naelektrisana oblaka naelektrisanja nije baš adekvatan, jer to u suštini znači i da se elektroni koji pripadaju istom oblaku naelektrisanja, takođe, međusobno odbijaju. Način da se ovaj fizički nekorektan pristup kompenzuje jeste da se upotrebi dobar funkcional razmenske korelacije.

Korišćenjem relacija (27), (28) i (29) dolazi se do:

$$E_0 = \int \rho_0(r)v(r)dr + \langle T[\rho_0] \rangle_{\text{ref}} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{\vec{r}_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \Delta\langle T[\rho_0] \rangle + \Delta\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle. \quad (31)$$

Dva „delta“ člana sadrže osnovni problem DFT: suma odstupanja kinetičkih energija od referentnog sistema i odstupanje elektron-elektron energije odbijanja od klasičnog sistema nazivaju se energija izmenske korelacije. U poslednjem izrazu kod svakog od članova

nepoznati funkcional transformiše elektronsku gustinu u energiju, kinetičku i potencijalnu, respektivno. Ova energija izmenske korelacije je funkcional funkcije elektronske gustine:

$$E_{XC}[\rho_0] \equiv \Delta \langle T[\rho_0] \rangle + \Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle. \quad (32)$$

Član $\Delta \langle T \rangle$ predstavlja kinetičku korelacionu energiju elektrona, dok član $\langle \Delta V_{ee} \rangle$ predstavlja potencijalnu korelacionu i izmensku energiju [21]. Korišćenjem relacije (31) relacija (32) postaje:

$$E_0 = \int \rho_0(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \langle T[\rho_0] \rangle_{\text{ref}} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho_0], \quad (33)$$

i sva četiri člana ove relacije će biti detaljnije prokomentarisani. Prvi član je:

$$\int \rho_0(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} = \int \left[\rho_0(\vec{r}_1) \sum_{\text{jezgra } A} -\frac{Z_A}{\vec{r}_{1A}} \right] d\vec{r}_1 = - \sum_{\text{jezgra } A} Z_A \int \frac{\rho_0(\vec{r}_1)}{\vec{r}_{1A}} d\vec{r}_1. \quad (34)$$

Dakle, integrali se potencijalna energija privlačenja svakog jezgra infinitezimalno malog dela elektronskog oblaka i sumira se po svim jezgrima. Tako, ako se zna ρ_0 , lako je sumirati integrale i doći do njihove vrednosti.

Drugi član (elektronska energija referentnog sistema neinteragujućih elektrona) je očekivana vrednost sume jednoelektronskih kinetičkih energija operatora po osnovnom stanju višeelektronske talasne funkcije referentnog sistema. Koristeći *Dirack*-ovu notaciju za integrale, možemo napisati:

$$\langle T[\rho_0] \rangle_{\text{ref}} = \left\langle \psi_r \left| \sum_{i=1}^{2n} -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \psi_r \right\rangle. \quad (35)$$

S obzirom da ovi hipotetički elektroni ne interaguju, ψ_r može biti egzaktno zapisana kao jedna *Slater*-ova determinanta zaokupljenih spinskih molekulskih orbitala. U realnom sistemu elektroni međusobno interaguju pa korišćenje jedne determinante pravi grešku zbog zanemarivanja korelacije među elektronima, što je glavni problem kod svih metoda koji se zasnivaju na talasnoj funkciji. Za četvoroelektronski sistem važi sledeće:

$$\psi_r = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{KS}(1)\alpha(1) & \psi_1^{KS}(1)\beta(1) & \psi_2^{KS}(1)\alpha(1) & \psi_2^{KS}(1)\beta(1) \\ \psi_1^{KS}(2)\alpha(2) & \psi_1^{KS}(2)\beta(2) & \psi_2^{KS}(2)\alpha(2) & \psi_2^{KS}(2)\beta(2) \\ \psi_1^{KS}(3)\alpha(3) & \psi_1^{KS}(3)\beta(3) & \psi_2^{KS}(3)\alpha(3) & \psi_2^{KS}(3)\beta(3) \\ \psi_1^{KS}(4)\alpha(4) & \psi_1^{KS}(4)\beta(4) & \psi_2^{KS}(4)\alpha(4) & \psi_2^{KS}(4)\beta(4) \end{vmatrix}, \quad (36)$$

gde 16 spinskih orbitala u datoj determinanti su *KS* spinske orbitale referentnog sistema i svaka je proizvod *KS* prostorne orbitale ψ_i^{KS} i spinske funkcije α ili β . Poslednja jednačina

može biti napisana preko prostornih KS orbitala korišćenjem niza pravila za pojednostavljivanje integrala koji sadrže *Slater-ove* determinante (*Slater–Condon-ova* pravila) [122]:

$$\langle T[\rho_0] \rangle_{\text{ref}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \langle \psi_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \psi_i^{KS}(1) \rangle. \quad (37)$$

Na ovaj način dolazi se do izraza za integrale koje je lako računati.

Što se tiče trećeg člana, to je klasična energija elektrostatičkog odbijanja i lako se računa kada je poznato ρ_0 .

Poslednji član, $E_{xc}[\rho_0]$, je jedini član za koji se mora pronaći neki novi način izračunavanja. Izvođenje dobrog izmenskog korelacionog funkcionala za računanje ovog člana iz funkcije elektronske gustine je glavni problem u DFT pristupu.

Nakon komentara članova izraz za energiju (33) može se napisati u nešto detaljnijem obliku:

$$E_0 = - \sum_{\text{jezgra } A} Z_A \int \frac{\rho_0(\vec{r}_1)}{\vec{r}_{1A}} d\vec{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \langle \psi_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \psi_i^{KS}(1) \rangle + \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{\vec{r}_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho_0]. \quad (38)$$

Član koji je najpodložniji pogreškama jeste poslednji u izrazu (38), jer sadrži nepoznati funkcional. Drugim rečima, u konkretnim simulacijama taj član reguliše korelaciju između elektrona i energije izmene, pa je osnovni zadatak za dalje konstituisanje aproksimativnog člana.

2.5.4. Jednačine *Kohn-a* i *Sham-a* i njihovo rešavanje

KS jednačine dobijaju se diferenciranjem energije po KS molekulskim orbitalama, analogno slučaju dobijanja HF jednačina, gde se diferenciranje vrši po talasnim funkcijama molekulskih orbitala. Iscrpno se koristi činjenica da raspodela gustine elektrona referentnog sistema, koja je po pretpostavci ista kao i raspodela gustine elektrona realnog sistema, data izrazom [122]:

$$\rho_0 = \rho_r = \sum_{i=1}^{2n} |\psi_i^{KS}(1)|^2, \quad (39)$$

gde su ψ_i^{KS} KS prostorne orbitale. Zamenom poslednjeg izraza za elektronsku gustinu u članove orbitala u izrazu za energiju (38) i ako diferenciranje E_0 po ψ_i^{KS} podvrgnemo ograničenju da preostale ostanu ortonormirane, dolazimo do KS jednačina:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum \frac{Z_A}{r_{iA}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}(1) \right] \psi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(1), \quad (40)$$

gde su ε_i^{KS} *KS* energetski nivoi, dok je $v_{xc}(1)$ izmzenski korelacioni potencijal (koji je zapravo funkcionalni izvod energije $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$). Sa druge strane, izmzenski korelacioni potencijal definiše se kao funkcionalni izvod od $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ po $\rho(\vec{r})$:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (41)$$

Ovde treba samo naglasiti da u poslednjem izrazu stoji da se radi o izvodima po $\rho(\vec{r})$, a u *KS* pristupu $\rho(\vec{r})$ je izraženo preko *KS* orbitala. Nakon ovoga, *KS* jednačine mogu biti napisane u sledećem obliku:

$$\hat{h}^{KS}(1) \psi_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(1) \quad (42)$$

pri čemu je *KS* operator \hat{h}^{KS} definisan relacijom (40). Značaj *KS* orbitala i energetskih nivoa u praksi se mogu uporediti sa značajem talasne funkcije kada se radi o *ab initio* pristupu. Međutim, prvobitan oblik DFT teorije nije podrazumevao postojanje orbitala ili talasnih funkcija. One su ovde uvedene od strane *Kohn*-a i *Sham*-a ne bi li se na neki način mogli uvesti neinteragujući elektroni s obzirom da za njih imamo egzaktan opis.

Korisno je malo uporediti DFT i *HF* pristup. Na osnovu *KS* izraza za energiju vidi se da ovim pristupom postoji egzaktno rešenje⁴, dok ga kod *HF* pristupa nema. Kod *HF* pristupa tačnije postoji aproksimacija koja ne tretira adekvatno korelacije među elektronima. U tom smislu DFT je bolji, ali i za *HF* pristup postoje metode kojima se mogu poboljšati rezultati. Na primer, korelacije između elektrona kod *HF* pristupa mogu se tretirati perturbacijama ili konfiguracionom interakcijom. Međutim, kod DFT ne postoji sistematičan način poboljšavanja funkcionala izmzenske – korelacione energije. Ovakvu situaciju čuveni *Parr* i *Yang* su šaljivo prokomentarisali: „Sa jedne strane imamo *HF* jednačine koje možemo posmatrati kao egzaktne rešenja aproksimativnog opisa, dok sa druge strane imamo DFT jednačine koje su u stvari aproksimacije egzaktnog opisa“ [125].

Pristup za rešavanje *KS* jednačina najlakše je opisati ako se najpre podseti na postupak rešavanja *HF* jednačina. Dakle, kod *HF* pristupa započinje se pogađanjem koeficijenta bazisne funkcije c . Operator se „usendviči“ bazisnim funkcijama da bi se izračunali elementi *Fock*-ove matrice $F_{rs} = \langle \phi_r | \hat{F} | \phi_s \rangle$, koji konstituišu *Fock*-ovu matricu F .

⁴ Tačnije, egzaktno rešenje bi postojalo ako bi se znao tačan oblik funkcionala kojim bi se tretirala izmzenska korelacija

Ortogonalizovana matrica izračunata iz matrice preklapanja S prevodi F u oblik F' koji zadovoljava $F'=C' \mathcal{E} C'^{-1}$. Dijagonalizacija F' daje koeficijente matrice C' i energetske nivoe matrice \mathcal{E} , tako što se matrica C' transformiše u matricu C sa koeficijentima koji odgovaraju originalnom razvoju bazisa, koji se nadalje koriste za pogađanje vrednosti za računanje matrice F . Ovaj proces se ponavlja sve dok se ne zadovolji neki određeni kriterijum konvergencije.

Standardan proces za rešavanje svojstvenih KS jednačina jeste sličan kao i kod HF jednačina, a to je razvoj KS orbitala preko bazisnih funkcija ϕ :

$$\psi_i^{KS} = \sum_{s=1}^m c_{si} \phi_s, \quad i = 1, 2, 3, \dots, m. \quad (43)$$

Zamena bazisa u KS jednačine i množenjem sa $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m$ dovodi do m skupova jednačina od kojih svaki sadrži m jednačina. Svi ti skupovi jednačina se mogu sumirati u jednu matricnu jednačinu analognu HF jednačini $FC=SC\mathcal{E}$. Tada se rešavanje KS jednačina svodi, baš kao i kod HF metoda, na računanje elemenata *Fock*-ove matrice i dijagonalizacije matrice. Kod DFT proračuna počinje se sa pogađanjem funkcije gustine $\rho(r)$, jer je upravo to i potrebno da bi se dobio eksplicitan izraz za KS *Fock*-ov operator \hat{h}^{KS} (jednačine (40) do (42)). Ovakvo pogađanje se odnosi, uglavnom, na pogađanje neinteragujućih atoma dobijeno sumiranjem gustina naelektrisanja pojedinačnih atoma molekula pri datoj geometriji molekula. Elementi KS *Fock*-ove matrice $h_{rs} = \langle \phi_r | \hat{h}^{KS} | \phi_s \rangle$ se određuju, a KS *Fock*-ova matrica se ortogonalizuje i dijagonalizuje da bi se dobile inicijalne vrednosti za nagađanje koeficijenata u razvoju bazisnih funkcija jednačine (43) i za dobijanje inicijalnih vrednosti energije. Pomenuti koeficijenti c se koriste u jednačini (43) za određivanje skupa KS molekulskih orbitala, koji se sa jednačinom (39) koriste za računanje što bolje vrednosti gustine naelektrisanja ρ . Nova funkcija gustine se koristi da bi se dalje izračunali poboljšani matricni elementi h_{rs} , koji dalje daju poboljšane koeficijente c , a koji opet dalje poboljšavaju i samu funkciju gustine. Konačna gustina naelektrisanja i KS orbitale se koriste za računanje energije prema jednačini (38).

Elementi KS *Fock*-ove matrice su integrali *Fock*-ovog operatora koji deluje na bazisne funkcije. Imajući u vidu da su upotrebljivi funkcionali komplikovani, ti integrali, konkretno $h_{rs} = \langle \phi_r | v_{XC} | \phi_s \rangle$, ne mogu biti izračunati egzaktno poput onih u HF pristupu. Uobičajena procedura za njihovo računanje je aproksimiranje integrala sumiranjem integranda u

koracima koje određuje *mreža*. Na primer, ukoliko se želi integraliti e^{-x^2} u intervalu od $-\infty$ do $+\infty$, može se uzeti korak $\Delta x = 0,02$ i sumirati od vrednosti -2 do $+2$ (to su granične vrednosti za koje je funkcija mala):

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx \approx 0,2 f(-2 + 0,2) + \\ + 0,2 f(-2 + 0,4) + \dots + 0,2 f(2) = 0,2 \cdot (9,80) = 1,96. \quad (44)$$

Ovaj integral zapravo ima vrednost $\pi^{1/2} = 1,77$. Ako bi, međutim, situacija bila takva da je funkcija zavisna od dve promenljive, upravo mreža definiše korake duž x i y -ose, pa se integral može aproksimirati kao suma zapremina paralelopipeda. Slično bi bilo, ako bi se radilo i o funkciji tri promenljive, $f(x, y, z)$. Naravno, što je mreža „finija“ to su i koraci manji pa su i vrednosti integrala tačnije, no to, sa druge strane, zahteva više kompjuterskih resursa.

Radi preglednosti pogodno je taksativno navesti korake u proceduri dobijanja *KS* orbitala i energetske nivoa:

1. Specificira se geometrija (kao i naelektrisanje i multiplicitet);
2. Specificira se bazis $\{\phi\}$;
3. Inicijalno nagađanje gustine ρ ;
4. Koristi se nagađana gustina da bi se izračunalo inicijalno nagađanje $v_{XC}(\vec{r})$, koje se dalje koristi za dobijanje aproksimativnog funkcionala E_{XC} koji je odabran za proračune;
5. Koriste se inicijalna nagađanja ρ i $v_{XC}(\vec{r})$ da bi se izračunao *KS* operator \hat{h}^{KS} ;
6. Koristi se *KS* operator \hat{h}^{KS} i bazisne funkcije $\{\phi\}$ da bi se izračunali *KS* matrični elementi h_{rs} :

$$h_{rs} = \langle \phi_r | \hat{h}^{KS} | \phi_s \rangle \quad (45)$$

i formira se *KS* matrica, kvadratna matrica koja sadrži elemente h_{rs} .

7. *KS* matrica se ortogonalizuje, zatim se dijagonalizuje da bi se dobili koeficijenti matrice \mathbf{C}' i matrica energetske nivoa ϵ , zatim se \mathbf{C}' transformiše u \mathbf{C} , a matrični koeficijenti koji daju *KS* orbitale imaju težinske faktore sume originalnih neortogonalnih bazisnih funkcija; nakon čega se raspolože vrednostima prvih iteracija energetske nivoa ϵ_i i *KS* molekulske orbitale ψ_i ;

8. Koriste se dobijene vrednosti KŠ molekulskih orbitala nakon prve iteracije za računanje poboljšane gustine ρ :

$$\rho_0 = \rho_r = \sum_{i=1}^{2n} |\psi_i^{KS}(1)|^2. \quad (46)$$

9. Zatim se vraća na korak 4, ali sa poboljšanim vrednostima gustine ρ umesto prve nagađane vrednosti, pa se tako dobijaju i nove poboljšane vrednosti energetskih nivoa i KS molekulskih orbitala; proverava se da li je promena značajno velika. Ako razlika postoji proces se nastavlja, a ako razlike ne postoje proces se obustavlja.

10. Nakon zadovoljavajuće konvergencije iteracija, računa se energija prema jednačini (39).

2.5.5. Funkcionalni izmensko-korelacione energije i aproksimacije

U ovom poglavlju biće navedeni neki najpoznatiji i najefikasniji funkcionali koji se koriste u molekulskom modelovanju. Funkcionalni će biti pomenuti u skladu sa aproksimacijama na kojima se zasnivaju.

2.5.5.1. Aproksimacija lokalne gustine i odgovarajući funkcionali

Ovo je najjednostavnija aproksimacija koja se, matematički gledano, zasniva na *lokalnom svojstvu* funkcije. Lokalno svojstvo funkcije u nekoj tački na površini⁵, određenoj nekom funkcijom, definiše se kao ono svojstvo koje zavisi od ponašanja funkcije u neposrednoj blizini posmatrane tačke. Pod neposrednom blizinom može se smatrati infinitezimalno rastojanje od posmatrane tačke. Pogodno je razmotriti izvod u nekoj tački P_i na liniji definisanoj kao $y = f(x)$. Lokalno svojstvo je zapravo granična vrednost:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{dy}{dx}, \quad (47)$$

i zavisi od ponašanja krive u samo infinitezimalno malom prostoru oko te tačke. Dakle, izvod je lokalno svojstvo i može postojati u tački P_i , ali ne i u nekoj drugoj tački, gde kriva ima na primer špic (eng. cusp).

⁵ U opštem slučaju može da se radi o liniji, 2D površi ili hiperpovrši

LDA (eng. Local Density Aproximation) aproksimacija se zasniva na pretpostavci da u svakoj tački u molekulu gustina energije odgovara onoj vrednosti koju bi u toj tački imao homogeni elektronski gas čija gustina elektrona odgovara elektronskoj gustini u toj tački. Treba primetiti da LDA ne pretpostavlja da je elektronska gustina u molekulu homogena. LDA funkcionali su zamenjeni čitavim nizom LSDA (eng. Local Spin Density Aproximation) funkcionala.

2.5.5.2. Aproksimacija lokalne spinske gustine i odgovarajući funkcionali

Posledica postojanja spina elektrona, kao njegove inherentne osobine, kod *KS* DFT pristupa ima za posledicu da su suprotni spinovi smešteni u različitim *KS* orbitalama, u skladu sa Paulijevim principom isključenja. Dakle, elektroni suprotnih spinova, α i β , su smešteni u prostorno drugačijim *KS* orbitalama ψ_{α}^{KS} i ψ_{β}^{KS} odakle slede različite funkcije gustina elektrona ρ^{α} i ρ^{β} . Glavna prednost LSDA aproksimacije se ogleda u tome da se ovim pristupom mogu tretirati sistemi sa jednim ili više nesparenih elektrona (kao što su radikali) i sistemi kod kojih elektroni bivaju nespareni, kao što je to slučaj za molekule koji su daleko od svojih ravnotežnih geometrija. Primenom LSDA aproksimacije dobijaju se relativno dobre vrednosti kada se radi geometrijama, frekvencijama i svojstvima povezanih sa raspodelom elektrona, ali se, baš kao što je to slučaj sa *HF* pristupom, dobijaju lošije vrednosti kada se radi o energijama disocijacije. Popularni LSDA funkcional je bio SVWN [126].

LSDA funkcionali su korisni u fizici čvrstog stanja, dok su za molekulska svojstva ipak nepogodni. Pored činjenice da ne daju baš tačnu vrednost energije atomizacije, neki autori se izuzetno zalažu za ovu aproksimaciju navodeći da se greška po pitanju navedene veličine može redukovati uvođenjem svega jednog empirijskog parametra. Bez obzira na evidentne kvalitete, LSDA funkcionali su u velikoj meri zamenjeni funkcionalima koji pored gustine elektrona koriste i njihov gradijent.

2.5.5.3. Opšta gradijentna aproksimacija i funkcionali korigovani gradijentom

Većina aktuelnih DFT pristupa koristi funkcionalne izmensko-korelacione energije koji koriste i elektronsku gustinu i njen gradijent. Radi podsećanja, u ovom slučaju gradijent

gustine elektrona je prvi izvod te gustine po koordinatama $(\partial/\partial x + \partial/\partial y + \partial/\partial z)\rho \equiv \nabla\rho$. Ovi funkcionali se nazivaju funkcionalima koji su *korigovani gradijentom* ili se kaže da koriste *uopštenu gradijentnu aproksimaciju* (GGA, eng. Generalized Gradient Approximation). Takođe, nekada se nazivaju i nelokalnim funkcionalima.

Funkcional izmensko-korelacione energije može se zapisati kao zbir funkcionala izmenske energije i funkcionala korelacione energije, od kojih su oba negativna:

$$E_{XC} = E_x + E_c, \quad (48)$$

pri čemu je E_x mnogo veće od E_c , npr. za atom argona E_x iznosi $-30,19$ a.u. dok je E_c svega $-0,72$ a.u. U praktičnoj primeni DFT pristupa, izuzetan pomak je predstavljalo pojavljivanje B88 [127] funkcionala. Još neki primeri funkcionala su LYP [128] i P86 [129]. Kod svih ovih pomenutih funkcionala uobičajeno je da se *KS* orbitale predstavljaju bazisnim funkcijama *Gauss*-ovog tipa $\exp(-r^2)$. Ovde je korisno pomenuti da se umesto standardnih Gausovskih bazisa (koji su *de facto* analitički) ponekad koriste numerički bazisi. Numerička bazisna funkcija je zapravo tabela vrednosti koje atomska orbitalna talasna funkcija ima u mnogo tačaka oko jezgra, a te vrednosti su izvedene iz fit-funkcije koja prolazi kroz sve te tačke.

2.5.5.4. Aproksimacija meta-generalizovanog gradijenta i odgovarajući funkcionali

Imajući u vidu da se aproksimacija generalizovanog gradijenta zasniva na prvom izvodu gustine naelektrisanja po koordinatama, sledeći logičan korak je bio da se proba i sa takvom aproksimacijom koja podrazumeva drugi izvod gustine naelektrisanja po koordinatama, dakle $(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)\rho \equiv \Delta\rho$ što je zapravo Laplasijan funkcije gustine elektrona. Ovakav pristup daje neka poboljšanja, ali glavni problem je što Laplasijan gustine naelektrisanja predstavlja izvesnu poteškoću za računanje. Jedan od načina kojim se može prenebregnuti ovaj problem jeste da se napravi da m-GGA (eng. Meta Generalized Gradient Approximation) funkcional ne bude zavisen od gustine naelektrisanja nego od gustine kinetičke energije τ , koja se dobija sumiranjem gradijenata *KS* orbitala:

$$\tau(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{okup.orb.} |\nabla\psi_i^{KS}(\vec{r})|^2. \quad (49)$$

Najpoznatiji primeri m-GGA funkcionala su: PW91, mPW, BLYP, PBE, mPBE, TTPS i M06-L funkcional. Ova grupa funkcionala je od posebnog značaja, jer se njihovom

upotrebom može postići značajno visoka tačnost u isto vreme praktično za sve tipove struktura sa kojima se sreće u molekulskom modelovanju: atomi, molekuli, periodične strukture i površi [130].

2.5.5.5. Metod adijabatske korekcije i hibridni GGA funkcionali

Glavna odlika ova grupe funkcionala jeste da sadrže i *HF* izmenu, a oslanjaju se na metod adijabatskog povezivanja [22]. U okvirima teorije talasne funkcije, pod adijabatskim procesom se podrazumeva onaj proces pri kojem talasna funkcija ostaje na istoj PES površini. Drugim rečima, kako proces teče parametri koji određuju talasnu funkciju se menjaju polako. Proces prosto povezuje dva stanja bez prelaska u drugo elektronsko stanje. Ono što metod adijabatske korekcije (ACM, eng. Adiabatic Correction Method) obezbeđuje jeste da se energija izmenske-korelacije $E_{xc}(\rho)$ može posmatrati kao suma DFT izmenske korelacione energije i *HF* izmenske energije, a da pri tom uz ova dva pomenuta člana stoje odgovarajući težinski koeficijenti. S obzirom da podrazumeva prisustvo i DFT i *HF* pristupa, često se funkcionali zasnovani na ovom metodu nazivaju i *hibridnim*. Drugim rečima, ovi funkcionali sadrže energetske doprinos *HF* tipa elektronske izmene, izračunat iz *KS* talasnih funkcija neinteragujućih elektrona. Kod tih elektrona nema kulonovske interakcije, ali sa obzirom da su oni ipak fermioni sa spinom $1/2$, prisutno je *Pauli*-jevo odbijanje koje se predstavlja tzv. izmenschim *K* integralom, čime se sada nećemo baviti.

Hibridni funkcionali su funkcionali koji sadrže *HF* izmenu – u principu popravku energije na klasično kulonovsko odbijanje. Ono što međusobno najviše razlikuje hibridne funkcionale jeste procenat u kome sadrže *HF* izmenschu energiju. Ova grupa funkcionala je izuzetno bitna i u ovoj disertaciji će se gotovo svi proračuni zasnivati na prvom uspešnom hibridnom i uopšte najpopularnijem tzv. B3LYP funkcionalu [20,22]! I pored navedenih manjih nedostataka, ovaj funkcional, u kombinaciji sa bazisnim skupom 6-31G(d) ili 6-31G(d,p), ima epitet standardnog za uobičajene probleme molekulskog modelovanja [131,132]. U skoro svim radovima, u kojima se testiraju novi funkcionali, nađe se i poređenje sa ovim funkcionalom.

2.5.5.6. Hibridni meta-GGA funkcionali

Ukoliko se kod funkcionala javlja zavisnost i od drugog izvoda gustine naelektrisanja po koordinatama i ako sadrži i *HF* izmenu, onda se radi o hibridnim meta-GGA funkcionalima. Skorije razvijeni funkcionali koji su zasnovani na ovoj aproksimaciji su tzv. Minnesota-funkcionalima, koje razvija istraživački tim pod rukovodstvom *Donald Thrular*-a [19,20,120]. U ovoj grupi ima nekoliko generacija veoma moćnih i upotrebljivih funkcionala: M05, M06, M08, M011 i M012. Odlični rezultati su dobijeni sa M06 generacijom u koju spadaju sledeći funkcionali: M06, M06-L, M06-2X i M06-HF, sa izuzetkom M06-L koji, u stvari, nije hibridan jer sadrži 0% HF izmene. Poslednja generacija funkcionala M012 je vrlo slične efikasnosti sa M06 generacijom i sadrži svega dva funkcionala, jer je u tom slučaju težnja bila da se objedine primenljivosti funkcionala. *Thrular*-ovi funkcionali su veoma dobri, a za istraživače je od posebnog značaja što istraživački tim, takođe, detaljno istražuje i performanse razvijenih funkcionala i objavljuje rezultate u naučnim časopisima, ujedno dajući predloge gde koji funkcional treba primeniti [19,20,120].

2.6. *Bazisni skupovi*

Jedan od ključnih elemenata, kada se radi o molekulskom modelovanju, jeste bazisni skup ili samo ukratko bazis. Pravilan odabir bazisa je jedan od kritičnih momenata koji utiče i na tačnost i na dužinu proračuna. Kada se radi o praktičnom delu molekulskog modelovanja, pored odabira nivoa teorije, sledeće što se bira jeste upravo bazis. Inače, bazisne funkcije su pomenute kod formiranja *KS* orbitala.

U opštem slučaju, bazisni skupovi se definišu kao skupovi vektora koji definišu prostor u kome se posmatra i rešava neki problem. Sa stanovišta teorije molekulskih orbitala, bazisni skupovi su skupovi matematičkih funkcija (bazisne funkcije) čije linearne kombinacije konstituišu molekulske orbitale. Princip po kome se molekulske orbitale predstavljaju kao linearna kombinacija bazisnih funkcija obično se naziva LCAO (eng. Linear Combination of Atomical Orbital) metod. Međutim, primena ovog metoda ne podrazumeva da se mogu koristiti samo konvencionalne atomske orbitale. U principu može se koristiti linearna kombinacija bilo kog skupa matematičkih funkcija koje su pogodne za manipulisanje i čija linearna kombinacija na kraju krajeva daje dobru reprezentaciju

molekulskih orbitala. Fizički gledano, nekoliko bazisnih funkcija opisuje elektronsku raspodelu oko atoma i kombinovanjem atomskih bazisnih funkcija dobija se raspodela elektrona u molekulu kao celini. Uobičajeno je da se ta raspodela posmatra u prostoru u čiji se centar poklapa sa centrom atomskog jezgra pa se u tom smislu često kaže da su bazisne funkcije locirane na atomskim jezgrima. Za bazisne funkcije koje nisu locirane na centrima atoma (a što se ponekad koristi) ponekad se kaže da leže na „duh atomima“.

Dakle, ono što je potrebno jeste nekakva funkcija, tačnije nekakav tip funkcije, kojim bi se opisala raspodela elektrona oko atoma, a zatim se koristi linearna kombinacija tih funkcija da bi se dobila raspodela elektrona oko molekula. Postoji više tipova funkcija koje se mogu iskoristiti za opisivanje raspodele elektrona oko atoma, a neke od njih su: vodonične funkcije –koje se zasnivaju na rešenjima *Schrödinger*-ove jednačine za atom vodonika, polinomne funkcije – sa prilagodljivim parametrima, *Slater*-ove funkcije i *Gauss*-ove funkcije. Matematički gledano, od svih pobrojanih *Slater*-ove i *Gauss*-ove funkcije su najjednostavnije i upravo se one koriste najviše. *Slater*-ove funkcije se najčešće koriste u semi-empirijskim proračunima, dok se *Gauss*-ove koriste u *ab initio* i DFT pristupu. Mada ima primera softvera, kao što je ADF, koji za DFT pristup koriste *Slater*-ove funkcije.

Kada se radi o atomskim talasnim funkcijama, *Slater*-ove funkcije su bolji izbor od *Gauss*-ovih i u tom smislu *Slater*-ove funkcije bi bile prvi izbor u slučaju *ab initio* i DFT proračuna. Problem je taj što određeni dvo-elektronski integrali iziskuju puno kompjuterskih resursa kada se koriste *Slater*-ove funkcije, dok se isti mnogo lakše računaju kada se koriste *Gauss*-ove funkcije. Konkretno, u slučaju *Slater*-ovih funkcija dvoelektronski integrali sa tri ili četiri funkcije na tri ili četiri jezgra se ne mogu izračunati analitički.

Zarad poboljšanja efikasnosti, jedno rešenje bi moglo da bude aproksimiranje *Slater*-ovih funkcija *Gauss*-ovim. Međutim, iako poboljšava efikasnost, ovo rešenje nije sasvim adekvatno jer *Gauss*-ovim funkcijama raspodela elektrona oko atoma se ne opisuje ni izbliza tako dobro kao što se to čini upotrebom *Slater*-ovih funkcija. Tako se došlo do ideje da se *Slater*-ove funkcije aproksimiraju sa više *Gauss*-ovih funkcija.

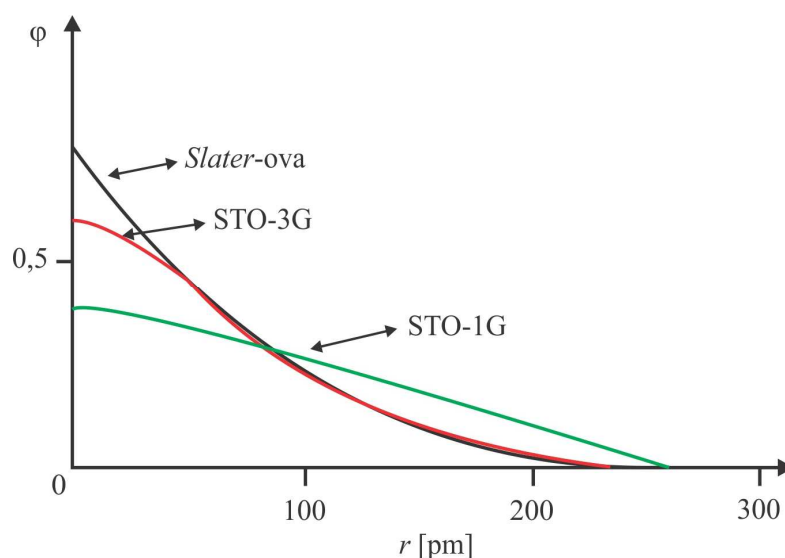
Pre nego što budu navedeni neki konkretni primeri bazisnih skupova koji se koriste u svrhe molekulskog modelovanja, biće navedeni i matematički oblici *Slater*-ovih i *Gauss*-ovih funkcija, respektivno:

$$\phi_{abc}^{STO}(x, y, z) = N x^a y^b z^c e^{-\xi r}, \quad (50)$$

$$\phi_{abc}^{GTO}(x, y, z) = N x^a y^b z^c e^{-\xi r^2}, \quad (51)$$

gde je N je normalizaciona konstanta, a , b i c su parametri koji kontrolišu ugaoni moment, $L = a + b + c$, dok ξ kontroliše širinu orbitale.

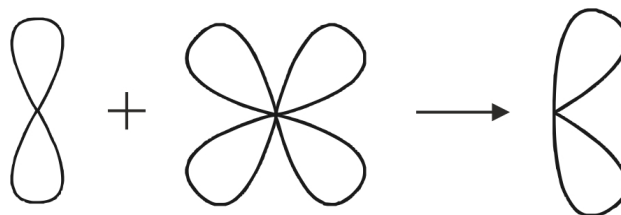
Dakle, ideja je zameniti *Slater*-ovu orbitalu *Gauss*-ovom, jednom ili više. U opštem slučaju, STO označava *Slater*-ovu orbitalu (eng. Slater Type Orbital), a STO-1G označava da zapravo jedna *Gauss*-ova funkcija zamenjuje *Slater*-ovu, STO-2G označava da je jedna *Slater*-ova funkcija zamenjena sa dve *Gauss*-ove, a STO-3G označava da je jedna *Slater*-ova funkcija zamenjena sa 3 *Gauss*-ove. Na slici 27 dat je rezultat, a nakon toga i numerički primer, zamene *Slater*-ove orbitale jednom i tri *Gauss*-ove orbitale u slučaju molekula vodonika. Jasno je da je daleko bolji rezultat dobijen u slučaju kada je jedna *Slater*-ova orbitala aproksimirana sa tri *Gauss*-ove.



Slika 27. Poređenje kada je *Slater*-ova funkcija aproksimirana sa jednom i tri *Gauss*-ove krive, u slučaju molekula vodonika

$$\begin{aligned}
 \phi(\text{Slater}) &= \left(\frac{\xi^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\xi r} = 0,7790 e^{-1,24r} \\
 \phi(\text{STO-1G}) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} = 0,3696 e^{-0,4166r^2}; \\
 \phi(\text{STO-3G}) &= 0,4446 \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} + 0,5353 \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} + 0,1543 \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} = \\
 &= 0,0835 e^{-0,1689r^2} + 0,2678 e^{-0,6239r^2} + 0,2769 e^{-3,4253r^2}.
 \end{aligned} \tag{52}$$

Za DFT pristup, u kombinaciji sa B3LYP funkcionalom, od posebnog je značaja 6-31G(d) bazis. Kod tog bazisa broj 6 označava da je *Slater*-ova 1s orbitala aproksimirana sa 6 *Gauss*-ovih funkcija, broj 3 da je jedna *Slater*-ova 2s, 2p orbitala aproksimirana sa 3 *Gauss*-ove funkcije i broj 1 označava da su sa po jednom *Gauss*-ovom funkcijom zamenjene sve ostale *Slater*-ove orbitale. Slovo d označava da su dodate polarizacione funkcije na teške atome, tj. da su funkcije višeg angularnog momenta dodate bazisnim funkcijama ne bi li dobijene orbitale bile “angularno fleksibilnije”. To praktično znači da se orbitalama „dozvoljava“ da budu pomerenije u jednu stranu, kao što je to ilustrovano na slici 28.



Slika 28. d-polarizaciona funkcija dodeljena π orbitalama

U praksi se često koristi i analogan zapis ovog bazisa gde se slovo d zamenjuje sa „*“, pa se pomenuti bazis zapisuje kao 6-31G*. Ovaj bazis se, za malo povećanje kompjuterskog vremena, može poboljšati dodavanjem polarizacionih funkcija i na lake atome, tj. atome vodonika, kada se pomenuti bazis označava kao 6-31G(d,p), odnosno u analognom zapisu 6-31G**. Imajući u vidu frekvenciju pojavljivanja datog bazisa u naučnoj literaturi, u ovoj doktorskoj disertaciji većinom je korišćen upravo 6-31G(d) u okvirima DFT teorije sa B3LYP funkcionalom.

3. KORIŠĆENE VELIČINE I ANALIZE

3.1. Molekulski deskriptori

Svi praktični rezultati geometrijske optimizacije, i ostalih proračuna u okvirima molekuskog modelovanja, svoju suštinu dobijaju izražavanjem preko veličina koje se nazivaju molekulski deskriptori. Najjednostavnije rečeno, molekulski deskriptori su veličine čije numeričke vrednosti opisuju neko konkretno fizičko-hemijsko svojstvo.

Molekulski deskriptori su osnova za veoma bitnu vrstu istraživanja koja se naziva QSAR (eng. Quantitative Structure-Activity Relationship) studija, a koja za cilj ima da iskoristi rezultate molekuskog modelovanja u svrhe predviđanja eventualnih fizičko-hemijskih aktivnosti.

Postoji mnogo molekulskih deskriptora i radi lakšeg snalaženja oni se dele u nekoliko velikih kategorija, a ovde će biti navedeni samo oni molekulski deskriptori korišćeni u ovoj disertaciji.

3.1.1. Energija najviše zauzete molekulske orbitale i energija najniže prazne molekulske orbitale, HOMO-LUMO Gep

Energija najviše zauzete molekulske orbitale (HOMO, eng. Highest Occupied Molecular Orbital) je energija najvišeg energetskog nivoa koji sadrži elektrone. Molekuli sa visokim vrednostima HOMO energija mogu donirati elektrone lakše, nego što je to slučaj sa molekulima koji imaju niske vrednosti HOMO energija. Stoga se više vrednosti HOMO energije povezuju i sa višim reaktivnostima. Suprotan znak vrednosti HOMO energije je poseban molekulski deskriptor koji se naziva i jonizacionim potencijalom i služi kao mera nukleofilnosti molekula.

Energija najniže prazne molekulske orbitale (LUMO, eng. Lowest Unoccupied Molecular Orbital) je energija najniže molekulske orbitale koja ne sadrži elektrone. Molekuli sa niskim LUMO vrednostima lakše primaju elektrone nego što je to slučaj sa molekulima koji imaju visoke LUMO vrednosti. Često se suprotna vrednost ovog deskriptora naziva elektrofiličnost i praktično služi kao poseban molekulski deskriptor.

HOMO-LUMO gep spada u grupu kvantno-molekulskih deskriptora, jer se dobija na osnovu informacija o energijama najviše popunjene i najniže nepopunjene orbitale. Definiše se kao:

$$GEP = E_{LUMO} - E_{HOMO}. \quad (53)$$

HOMO-LUMO gep je važan, i standardan, indikator stabilnosti kada se radi o molekulskom modelovanju. Visoka vrednost ovog deskriptora ukazuje na visoku stabilnost, a niska na nižu stabilnost ispitivanog molekula.

3.1.2. Globalna (hemijska) čvrstoća i princip maksimalne čvrstoće

Jedan od najbitnijih kvantno molekulskih deskriptora jeste hemijska čvrstoća (koja se često naziva i globalna čvrstoća ili samo čvrstoća). U aproksimaciji najmanjih pomeraja i u okvirima *Koopmans*-ove teoreme [133], ovaj deskriptor ima oblik:

$$\eta = \frac{E_{HOMO} - E_{LUMO}}{2}. \quad (54)$$

Dokaz ove relacije od strane *Pearson*-a [134] pokazao je da je HOMO-LUMO gep zapravo indikator stabilnosti ispitivane strukture. Hemijska čvrstoća se može interpretirati kao veličina koja pokazuje u kojoj meri se posmatrana struktura može odupreti promeni broja elektrona [135,136]. Hemijska čvrstoća je veoma bitna zbog principa maksimalne čvrstoće prema kome neka struktura ima maksimalnu vrednost ove veličine upravo u ravnotežnoj geometriji [137].

3.1.3. Molekulski elektrostatički potencijal

Ovaj molekulski deskriptor ilustruje raspodelu naelektrisanja molekula što dalje služi za modelovanje interakcije posmatranog molekula sa nekim drugim molekulima ili površima. Molekulski elektrostatički potencijal (MEP, eng. Molecular Electrostatic Potential) određuje energiju interakcije molekula sa jediničnim pozitivnim probnim naelektrisanjem na rastojanju \vec{r} :

$$V(\vec{r}) = \sum_{a=1}^A \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (55)$$

gde je Z_a naelektrisanje jezgra i -tog atoma na rastojanju R_i . $V(\vec{r})$ predstavlja potencijal ispoljen od jezgara i elektrona u tački sa koordinatom \vec{r} . Znak potencijala u bilo kojoj tački zavisi od toga da li su dominantni efekti jezgara ili elektrona [138,139]. Ovaj deskriptor je od posebnog značaja, jer postoji mnogo softverskih rešenja pomoću kojih se veoma brzo i efikasno mogu ilustrovati MEP površi.

3.2. *Dubina molekuskog suda*

Od veličina koje se odnose na strukturna svojstva sumanena, u ovoj disertaciji se u principu koristi samo jedna veličina, a to je dubina suda. Kao što je već naglašeno, dubina suda se definiše kao međuravansko rastojanje osnovnog/centralnog benzenovog prstena i obodnih ugljeničnih atoma, kao što je ilustrovano na slici 9.

3.3. *Spektroskopija i spektroskopske veličine*

Jedna od izuzetnih pogodnosti molekuskog modelovanja jeste mogućnost računanja/predviđanja spektroskopskih svojstava ispitivane strukture, što je izuzetno bitno za teorijsku karakterizaciju molekula. Spektroskopske veličine su takođe bitne, jer se njihovim računanjem i poređenjem sa eksperimentalnim vrednostima relativno lako može verifikovati primenljivost nekog nivoa teorije. Od posebnog značaja za molekuskog modelovanje jeste predviđanje IR, NMR, Raman i UV/Vis spektara⁶.

U okvirima vremenski zavisne DFT teorije (TD-DFT, eng. Time Dependent Density Functional Theory) mogu se istraživati elektronski prelazi, što za posledicu ima da se dobija UV/Vis spektar. Ova teorija veoma lepo funkcioniše posebno kod organskih molekula kakav je sumanen. Kod ovog pristupa moguće je i specificirati i broj i tip elektronskog prelaza. To znači da je moguće posmatrati samo singletne, samo tripletne ili i singletne i tripletne prelaze, što značajno otvara mogućnosti kada se radi o dizajnu molekula kod kojih nam trebaju baš neki specifični prelazi.

⁶ Za detaljan uvid u to kako se ovi pomenuti spektri određuju uz pomoć odgovarajućih softvera zainteresovani se upućuju na literaturu navedenu na oficijelnim sajtovima proizvođača softvera.

3.4. NICS parametar kao indeks aromatičnosti

Od spektroskopskih veličina koje su dostupne za računanje upotrebom molekulskog modelovanja, od posebnog značaja je NMR spektroskopija, kojom se dobija tenzor magnetnog zaklanjanja za svaki atom ponaosob. Ovaj parametar je izuzetno koristan, između ostalog, i za karakterizaciju jedinjenja prema njihovoj aromatičnosti preko NICS (eng. Nucleus Independent Chemical Shift) parametra. NICS je kao indeks aromatičnosti uveden od strane *Schleyer*-a [140].

NICS se definiše kao negativna vrednost apsolutnog magnetnog zaklanjanja u centru aromatičnog prstena. U praksi, to znači da se pri simulacijama, jednom kada se dođe do ravnotežne geometrije, u centar aromatičnog prstena postavi „duh“ atom i simulira se NMR spektar. Nakon simuliranja NMR spektra, dobijaju se komponente tenzora magnetnog zaklanjanja i očitava se izotropna vrednost tog tenzora za odgovarajući „duh“ atom, definisana kao: $\delta_{\text{iso}} = (\delta_{\text{xx}} + \delta_{\text{yy}} + \delta_{\text{zz}})/3$. Dalje se kao NICS vrednost uzima njegova vrednost suprotnog znaka.

Što je negativnija vrednost NICS parametra to je i posmatrani molekul aromatičniji. Ukoliko se vrednosti kreću oko nule, onda je molekul nearomatičan, dok je za slučajeve pozitivnih vrednosti priroda takvog molekula antiaromatična. Prema ovom indeksu aromatičnosti tipični predstavnici organskih struktura, benzen i naftalen, imaju vrednosti $-9,7$ i $-9,9$, respektivno. Sa druge strane, pentalen i ciklobutadien imaju antiaromatične vrednosti ovog indeksa, respektivno, od $18,1$ i $27,6$.

Imajući u vidu tenzorsku prirodu magnetnog zaklanjanja, izotropna vrednost ovog tenzora u centru aromatičnog prstena može biti pod značajnim uticajem elektrona iz σ veze. U takvim slučajevima se predlaže da se kao indeks aromatičnosti koristi i zz komponenta tenzora magnetnog zaklanjanja, tj. NICS parametra [141]. Tada se koristi naziv NICS_{zz}.

NICS parametar je pre svega koristan zbog lakoće kojom se može odrediti, a zatim i po pouzdanosti, jer se smatra najrelevantnijim indeksom aromatičnosti. Pored ovog kriterijuma, često se koriste i sledeći: model aromatičnosti zasnovan na harmonijskom oscilatoru – HOMA (eng. Harmonic Oscillator Model of Aromaticity), povećanje dijamagnetne susceptibilnosti – Λ i aromatična energija stabilizacije – ASE (eng. Aromatic Stabilisation Energy).

3.5. NBO analiza

NBO (eng. Natural Bond Orbital) analiza predstavlja moćan alat za izučavanje raspodele elektronske gustine i elektronske gustine u vezama između atoma. U bukvalnom prevodu, „prirodne orbitale“ su specifične orbitale koje optimalno opisuju talasnu funkciju, pa se često kaže da talasna funkcija „sama bira“ prirodne orbitale. Prirodne orbitale imaju karakter maksimalno zauzetih orbitala koje su lokalizovane u oblastima, sa jednim ili dva centra molekula [142].

Procedura dobijanja NBO orbitala je od izuzetne važnosti, jer se mnogo tačnije dobijaju naelektrisanja pojedinih atoma i te vrednosti nisu zavisne od izbora bazisa.

NBO analizom se, u stvari, ispituju sve moguće interakcije između NBO orbitala, a kvantifikacija tih interakcija se vrši upotrebom teorije perturbacija drugog reda preko relacije:

$$E(2) = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i, j)^2}{\varepsilon_i \varepsilon_j}, \quad (56)$$

gde je q_i zaokupljenost donorske orbitale, ε_i , ε_j su dijagonalni elementi (orbitalne energije) dok su $F(i, j)$ van-dijagonalni elementi NBO *Fock*-ove matrice.

Kvantifikacijom donorsko–akceptorskih interakcija između NBO orbitala, dobijaju se informacije koliko energetski „košta“ delokalizovati elektron iz jedne NBO orbitale u drugu, čime se direktno dobijaju informacije koliko je koja veza i interakcija značajna za stabilnost molekula.

NBO analiza nudi još jednu, izuzetnu, pogodnost. Naime, koristeći odgovarajuće komande (konkretno \$NBODel komandu) mogu se obrisati izvesne NBO orbitale, grupe NBO orbitala ili specifične donor-akceptor interakcije i zatim ponovo izračunati ukupna energija strukture, bez pomenutih NBO elemenata. Ono što se suštinski čini tokom ove procedure jeste da se brišu izvesni elementi *Fock*-ove matrice (postavlja se da su njihove vrednosti jednake 0), ponovo je dijagonalizujemo i poredimo energetsku razliku u odnosu na početnu matricu. Na ovaj način dobija se energetski utrošak brisanja izvesnih NBO orbitala ili njihovih interakcija, a to služi za dodatno ispitivanje efekata delokalizacije elektrona. Često se ova procedura naziva i NBOD ili NBODel analiza.

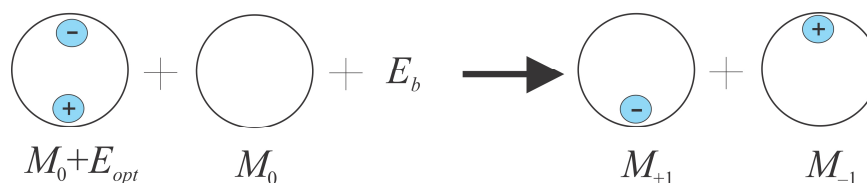
Koje će se NBO orbitale obrisati, ili koje će se donor-akceptor interakcije među NBO orbitalama obrisati, zavisi od prirode problema. Tako, na primer, ako se želi ispitati značaj elektronskog para lociranog na nekom atomu koji je uveden kao supstituent, onda će se

odabrati za brisanje sve one donor-akceptor interakcije koje podrazumevaju pomenuti elektronski par.

Značaj NBODEl analize ogleda se u tome što tako dobijena energija delokalizacije može poslužiti kao mera aromatičnosti nekog jedinjenja. Viša energija delokalizacije znači i veći doprinos stabilizaciji sistema, tj. elektronska delokalizacija je uzrok veće stabilnosti posmatranog molekula.

3.6. Energija vezivanja eksitona

Razumevanje energetskih nivoa u organskim poluprovodnicima je od velikog značaja za dizajniranje elektronskih uređaja i za razumevanje njihovog funkcionisanja i performansi. Transportni nivo šupljina i elektronski transportni nivo mogu se dobiti teorijski, a takođe i eksperimentalno, korišćenjem fotohemijjskih eksperimenata [143-145]. Razlika između ova dva transportna nivoa naziva se transportni gep, E_t . Kod organskih poluprovodnika, transportni gep je drugačiji od optičkog, E_{opt} . To je zbog činjenice da kod ovih poluprovodnika optička pobuđenja pre deluju na eksitone nego na slobodne nosioce naelektrisanja. Pod eksitonom se podrazumeva par elektron-šupljina, koji se u određenim slučajevima može tretirati kao čestica čije ponašanje diktira optička svojstva. Kod organskih molekula zastupljeni su *Frenckel*-ovi eksitoni i oni su lokalizovani na molekulima. Za razdvajanje eksitona na slobodne nosioce naelektrisanja potrebno je upotrebiti dodatnu energiju koju nazivamo energija vezivanja eksitona, E_b , što je ilustrovano na slici 29.



Slika 29. Šematska ilustracija energije vezivanja eksitona

Energija vezivanja eksitona se računa primenom sledeće relacije [143,146]:

$$E_b = E_t - E_{opt}, \quad (57)$$

gde se za E_t može uzeti vrednost HOMO-LUMO gega, dok se za E_{opt} može uzeti najniža singletna energija prelaza sa nenultom jačinom oscilatora. Za E_{opt} je neophodno sprovesti TD-DFT pristup, zahvaljujući kome se dobijaju informacije o elektronskim prelazima.

3.7. Polarizibilnosti i hiperpolarizibilnosti

Polarizibilnost indirektno daje meru distorzije elektronske gustine i na taj način se dobija uvid u odzivna svojstva sistema koji se nalazi pod dejstvom spoljašnjeg statičnog električnog polja. Takođe, zna se da je ova veličina veoma zavisna od tipa hemijskih veza koje su dominantne kao i od geometrijske strukture posmatranog sistema [147].

Nelinearna optička svojstva su povezana sa još jednom veličinom koja je dostupna za računanje u okvirima molekulskog modelovanja – prva hiperpolarizibilnost. Ponekad se ova veličina naziva i samo hiperpolarizibilnost ili ukupna srednja hiperpolarizibilnost, a u ovoj disertaciji za pomenutu veličinu ćemo nadalje koristiti izraz hiperpolarizibilnost. Što je viša vrednost ove veličine kod nekog molekula to je njegovo istraživanje, metodama nelinearnog optičkog odziva, podobnije. Hiperpolarizibilnost, β , je tenzor trećeg reda i može biti opisana matricom tipa $3 \times 3 \times 3$. Broj od 27 komponenti ove matrice može biti redukovana na 10 zahvaljujući *Kleinman*-ovoj simetriji [148]. Komponente tenzora β se definišu kao koeficijenti *Taylor*-ovog razvoja energije pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja. U slučaju kada je spoljašnje električno polje slabo i homogeno, ovaj razvoj se svodi na sledeći izraz:

$$E = E^0 - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - \frac{1}{6} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma + \dots, \quad (58)$$

gde je E^0 energija neperturbovanog molekula, F_α je jačina polja u koordinatnom početku dok su μ_α , $\alpha_{\alpha\beta}$ i $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ komponente dipolnog momenta, polarizibilnost i prva hiperpolarizibilnost, respektivno.

Polarizibilnost i hiperpolarizibilnost mogu se definisati preko x -, y - i z -komponenti korišćenjem sledećih relacija:

$$\alpha = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3}; \quad (59)$$

$$\beta = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2 \right]^{1/2}. \quad (60)$$

Tenzori polarizibilnosti i hiperpolarizibilnosti se mogu dobiti u softverskom paketu *Gaussian03*, nakon vibracione analize, a treba naglasiti da su u tom slučaju vrednosti izražene u a.u. Polarizibilnosti i hiperpolarizibilnosti se često izražavaju i u e.s.u. jedinicama: za α 1 a.u. = 0.1482×10^{-24} esu, dok je za β ; 1 a.u. = 8.6393×10^{-33} esu).

3.8. Softversko-kompjuterski detalji

Sve simulacije u okvirima DFT teorije su sprovedene upotrebom softverskog paketa *Gaussian03* [149], a pored oficijelne GUI aplikacije za *Gaussian*, *GaussView 5*, za potrebe vizuelizacije rezultata korišćeni su besplatno dostupni softveri *Avogadro* [150], *Molekel* [151], *GaussSum 2.2.* [152] i *ChemCraft* [153].

Sve istražene strukture u ovoj disertaciji su importovane u *GaussView 5* u .mol formatu. Geometrijske optimizacije su vršene upotrebom 6-31Gd bazisa i to sa standardnim parametrima za konvergenciju kod *Gaussian03* revizije, osim ako to nije drugačije naglašeno. Nakon svake geometrijske optimizacije usledila je i vibraciona analiza, opet sa standardnim parametrima, ne bi li se utvrdilo da se geometrijskom optimizacijom dobilo zaista pravo ravnotežno stanje.

Konkretno, u svrhe dobijanja UV/Vis spektara korišćen je 6-31++Gdp bazis i TD-DFT nivo teorije. U nekim slučajevima, geometrijskoj optimizaciji na DFT nivou teorije u Gaussianu su prethodile pred-optimizacije na semi-empirijskim nivoima teorije upotrebom PM3 ili PM6 pristupa, u softveru *Mopac 2009* [23].

Vrednosti NPA naelektrisanja i zz komponente NICS tenzora su iščitavane iz izlaznog fajla. NICS vrednost je iščitavana direktno iz *GaussView 5* interfejsa. Spektri gustine stanja i UV spektari su isrtavani inicijalno iz programa *GaussSum 2.2.*, u kojim su prethodno bili učitan izlazni fajlovi geometrijskih optimizacija. NMR spektroskopski parametri su izračunati u okviru GIAO metoda [154,155]. MEP površi su isrtavane u softveru *Molekel*. Informacije o komponentama hiperpolarizibilnosti su dobijene upotrebom komandi „polar“ i „freq=raman“. Linearni molekuli koji se adsorbuju, su inicijalno postavljani paralelno sa centralnim šestočlanim prstenom sumanena, dok se kod ostalih molekula nije vodilo računa o orijentaciji nego su samo postavljani iznad centralnog dela sumanena. U određenim slučajevima BSSE (eng. Basis Set Superposition Error) greška je tretirana „counterpoise“ komandom, čemu je prethodila fragmentacija na dve strukture – adsorber i adsorbent.

4. PREDMET RADA

Predmet ovog rada je ispitivanje fizičko-hemijskih svojstava derivata sumanena dobijenih mono- i disupstitucijom atomima bora i azota, ispitivanje adsorpcionih svojstava sumanena prema molekulima H_2 , CO , CO_2 i NH_3 i ispitivanje uticaja spoljašnjeg električnog polja na fizičko-hemijska svojstva molekula sumanena.

Ispitivanje efekata mono- i disupstitucije atomima bora i azota najpre će biti izvršeno preko strukturnog parametra, dubine sumanena, preko kvantno-molekulskih deskriptora, spektroskopskih veličina (NMR – magnetno zaklanjanje), analize aromatičnosti, NBO analize, optičkih i nelinearnih optičkih svojstava i analize inverzionih barijera. Kvantno-molekulski deskriptori će ukazati na stabilnosti ispitanih derivata, a time i na mogućnost njihove eventualne sinteze. MEP površi će pokazati raspodelu naelektrisanja dok će NBO analiza ukazati na, po stabilnost, najvažnije interakcije među NBO orbitalama. Aromatičnost prstenova sumanena i njegovih derivata će biti izvršena preko NICS parametra, a vrednosti ovog parametra duž ose koja se poklapa sa dubinom suda će biti dovedene u korelaciju sa dubinom. Na osnovu simuliranih UV/Vid spektara, videće se da li, i koji, derivati sumanena mogu imati optičku aktivnost i u vidljivom delu spektra. Energija vezivanja eksitona će biti procenjena za derivate sumanena dobijene monosupstitucijom benziličnih pozicija sumanena atomima bora i azota. Nelinearna optička svojstva će biti ispitana preko hiperpolarizibilnosti, čije će vrednosti za ispitane derivate biti upoređene sa hiperpolarizibilnosti molekula koji služi kao referentni nelinearni optički medium – molekul uree.

Adsorpciona svojstva sumanena će biti okarakterisana, pre svega, energijom vezivanja koja će inicijalno, ali ne i potpuno, ukazati na to da li se vezivanje odigrava preko mehanizma fizisorpcije ili hemisorpcije. Veoma je bitna i perturbacija sumanena nakon adsorpcije, koja će biti procenjena na osnovu energetske razlike između strukture samog sumanena i sumanena iz ravnotežnog stanja sa adsorbovanim molekulom kada se adsorbovani molekul ukloni iz pomenutog sistema. Za dalju procenu stepena fizi- i hemisorpcije biće iskorišćena gustina stanja i NBO analiza. Analiziraće se i smer i količina transfera naelektrisanja.

Uticaj spoljašnjeg električnog polja u opsegu od $-0,0025$ a.u. do $+0,0025$ a.u. duž svih osa će biti ispitan preko praćenja promene strukturnih svojstava sumanena, dubine i dužine svih veza, i kvantno molekulskih deskriptora. Dobijeni rezultati će ukazati kako se menja stabilnost sumanena u prisustvu navedenog spoljašnjeg faktora, a posebna pažnja će biti posvećena promenama vrednosti dipolnog momenta i MEP površi.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom poglavlju biće predstavljeni rezultati dosadašnjeg istraživanja sumanena. Celokupno istraživanje se može podeliti u tri veće kategorije:

1. istraživanje efekata supstitucije sumanena atomima bora i azota,
2. istraživanje adsorpcionih svojstava prema atomima CO, CO₂, NH₃ i H₂ i
3. istraživanje efekata električnog polja.

Istraživanja iz prve dve oblasti su objavljena u prestižnim naučnim časopisima, dok su istraživanja iz poslednje kategorije potpuno nova i u planu je njihovo publikovanje ubrzo nakon odbrane ove disertacije.

5.1. Uticaj supstitucije ugljeničnih atoma sumanena hetero-atomima bora i azota

U ovom poglavlju će biti predstavljeni rezultati dva publikovana rada i jednog rada koji je dobio pozitivnu recenziju:

- Specificities of boron disubstitued sumane (rad publikovan u M21 časopisu *Journal of Molecular Modeling*, IF: 1,98),
- Optical and bowl-to-bowl inversion properties of sumanene substituted on its benzylic positions; A DFT/TD-DFT study (rad publikovan u M22 časopisu *Chemical Physics Letters*, IF: 2,14) i
- Aromaticity, response and nonlinear optical properties of sumanene modified with boron and nitrogen atoms (pozitivna recenzija u M21 časopisu *Journal of Molecular Modeling*, IF: 1,98).

5.1.1. Sumanen disupstituisan atomima bora

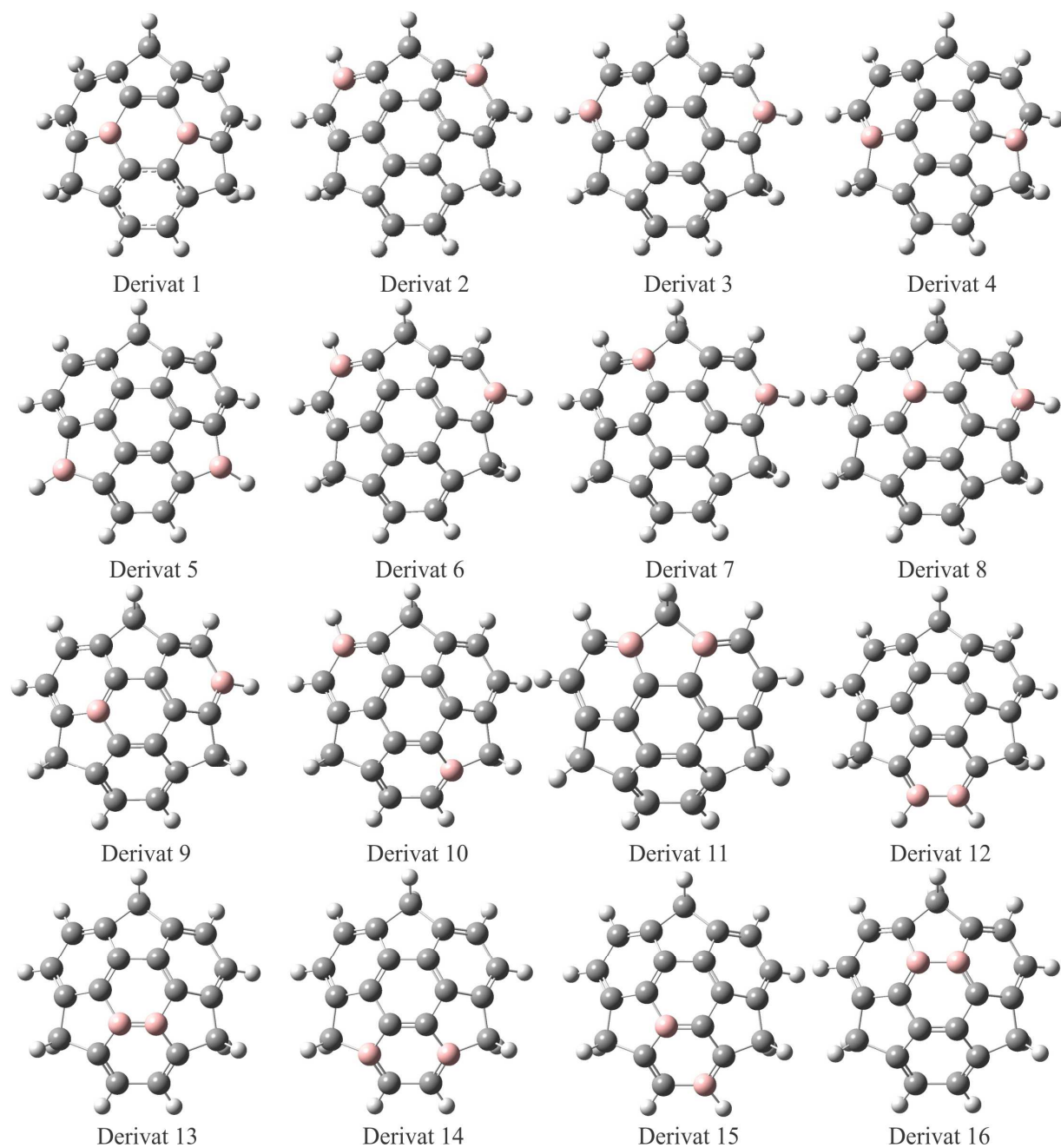
5.1.1.1. Stabilnost i dubine derivata i odabir derivata za detaljnije istraživanje

Rezultati predstavljeni u ovom delu inicijalno su bili inspirisani činjenicom da su fulereni koji sadrže hetero-atome, poznatiji kao heterofulereni, već eksperimentalno uspešno

sintetisani [51], kao i činjenicom da postoji značajno veliki broj radova u kojima su istraženi efekti supstitucije ugljeničnih nanotuba atomima bora i azota [156,157]. Imajući u vidu da se sumanen i koranulen mogu posmatrati kao konstituenti fullerena i ugljeničnih nanotuba, pristupilo se istraživanju literature čiji je cilj bio da se ustanovi da li je uopšte svrsishodno posmatrati supstituciju molekulskih sudova. Ispostavilo se da su molekulski sudovi, a posebno sumanen, zbog postojanja tri benzilične pozicije, vrlo pogodni za dalju modifikaciju i dobijanje novih struktura sa specifičnim fizičko-hemijskim svojstvima. Ove modifikacije sumanena, radi poboljšanja svojstava, često se nazivaju i funkcionalizacijom [58].

Osnovna ideja u ovom radu je bila da se najpre ispituju stabilnosti i dubine svih derivata sumanena kada se dva atoma ugljenika zamene atomima bora. Takvim pristupom dobija se 16 derivata. U prvi mah moglo bi se činiti da se na ovaj način može dobiti više derivata. Međutim, zbog svoje simetrije ukupan broj derivata se svodi na 16, datih na slici 30. Dalje su, od tih 16 derivata, za detaljnija istraživanja odabrana sledeća tri derivata: najstabilniji, najplići i najdublji.

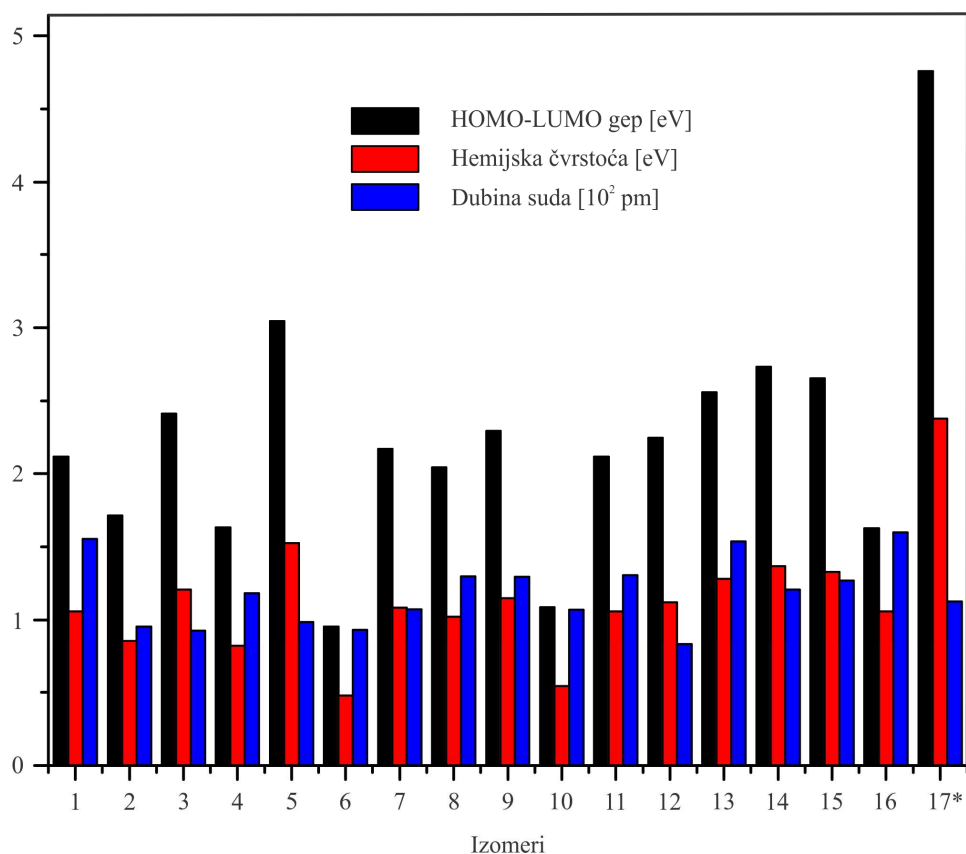
Iskorišćen je DFT pristup sa B3LYP funkcionalom i 6-31G(d) bazisom.



Slika 30. Ispitani derivati dobijeni disupstitucijom atoma ugljenika atomima bora.

Sivom bojom su predstavljene atome ugljenika, dok su roza bojom predstavljene atome bora.

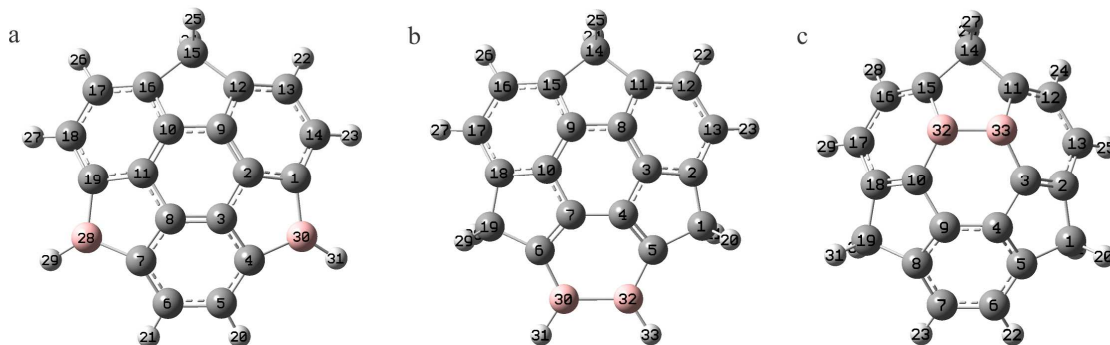
Na slici 31 predstavljene su rezultate po pitanju stabilnosti i jedne od osnovnih strukturnih svojstava, dubine suda.



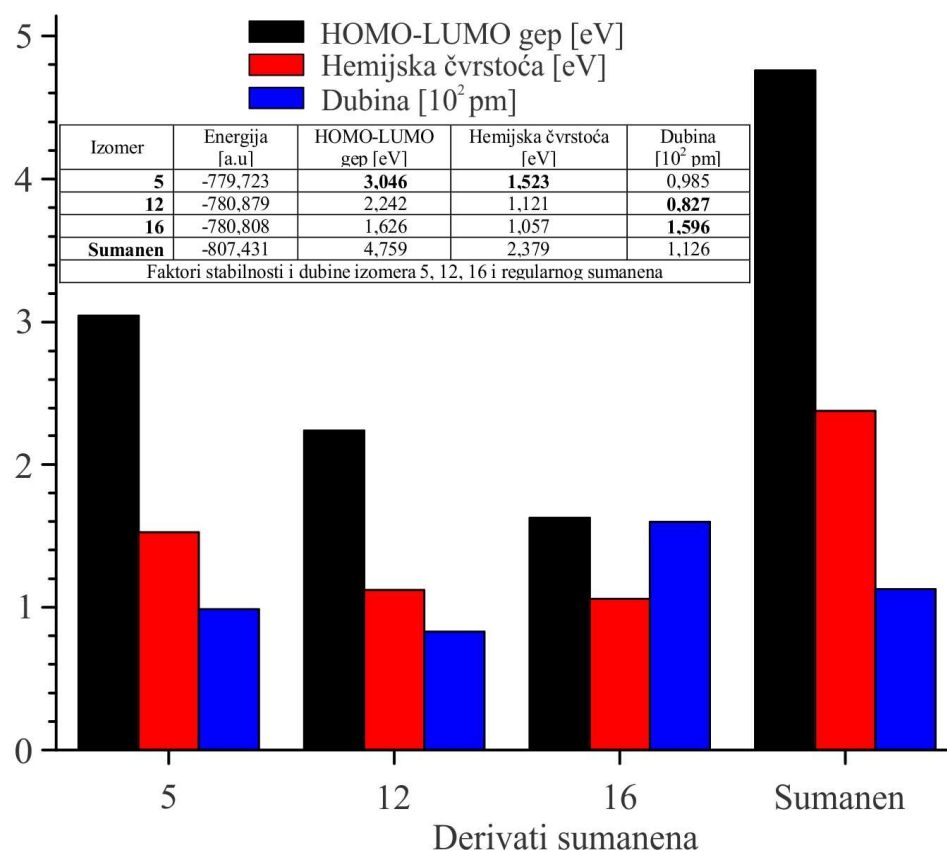
Slika 31. Stabilnost i dubine sumanena nakon modifikacije disupstitucijom. *sumanen

Stabilnost sumanena nakon modifikacije se smanjio u odnosu na regularni sumanen u svim slučajevima, ali i dalje ima dovoljno visoku vrednost. Sa druge strane, dubina sumanena se menjala u oba smera, tj. došlo je do značajnih povećanja i smanjenja dubine kao rezultat modifikacije, što dalje ima uticaj na inverzionu barijeru.

Tako se došlo do rezultata da je najstabilniji derivat označen brojem 5, najdublji derivat 12 i najplići derivat 16. Radi preglednosti, strukture i parametri stabilnosti i dubine su dati na slikama 32 i 33, respektivno.



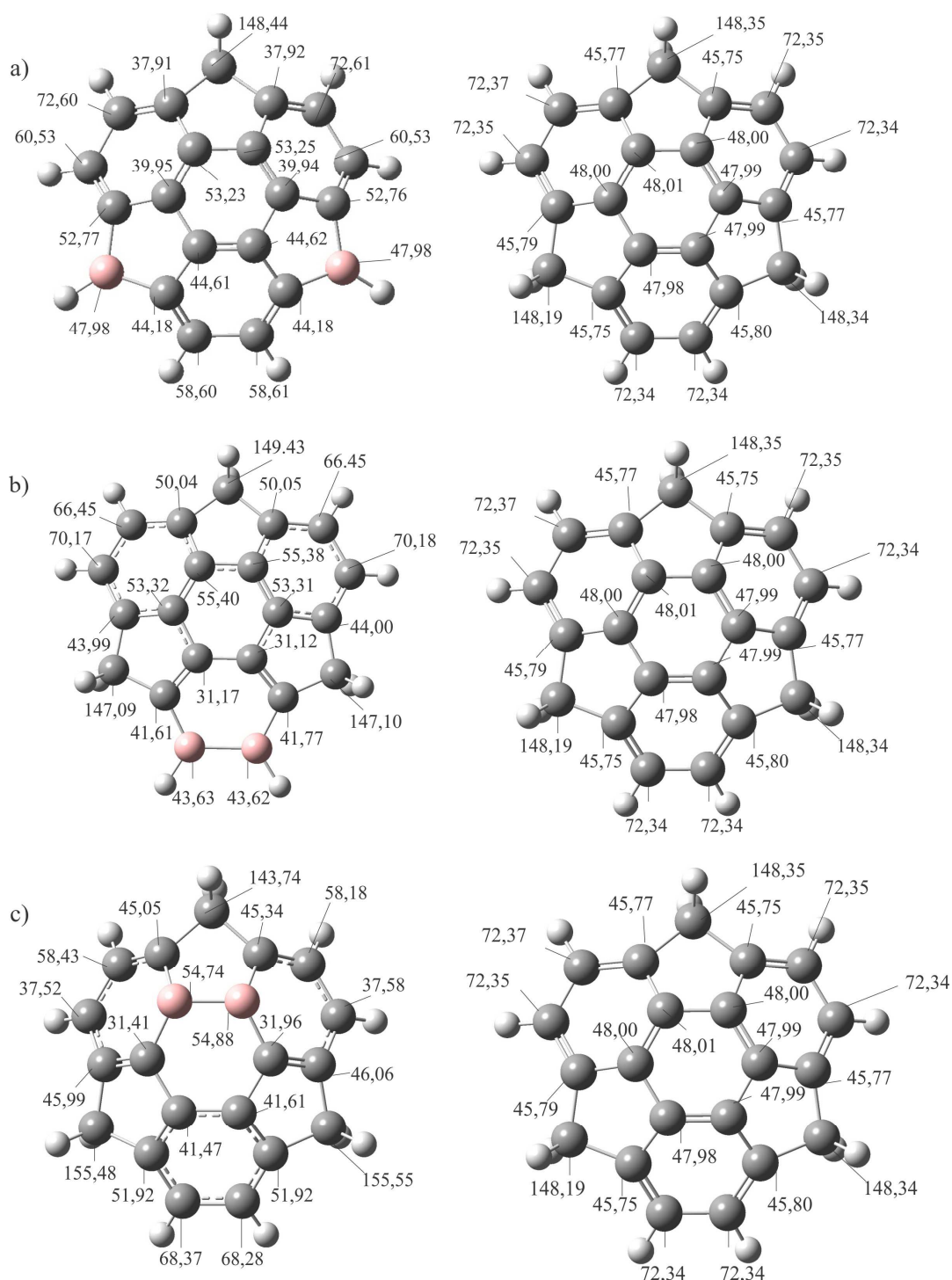
Slika 32. Tri derivata odabrana za detaljnije istraživanje



Slika 33. Stabilnost i dubina odabranih derivata

5.1.1.2. NMR parametri – magnetno zaklanjanje i NICS

Imajući u vidu zavisnost magnetnog zaklanjanja od strukturnih promena, ispitan je uticaj disupstitucije preko pomenutog NMR parametra. S obzirom da su se kao posledica supstitucije odigrale značajne strukturne promene, pre svega promene dubine i dužine veza, promene ovog parametra su bile značajne, kao što je to dato na slici 32. Takođe, uzimajući u obzir i odlične rezultate koji se dobijaju po pitanju teorijski izračunatih magnetnih zaklanjanja, ovi podaci mogu poslužiti i za lakšu karakterizaciju u slučaju eventualne eksperimentalne sinteze ispitanih derivata.



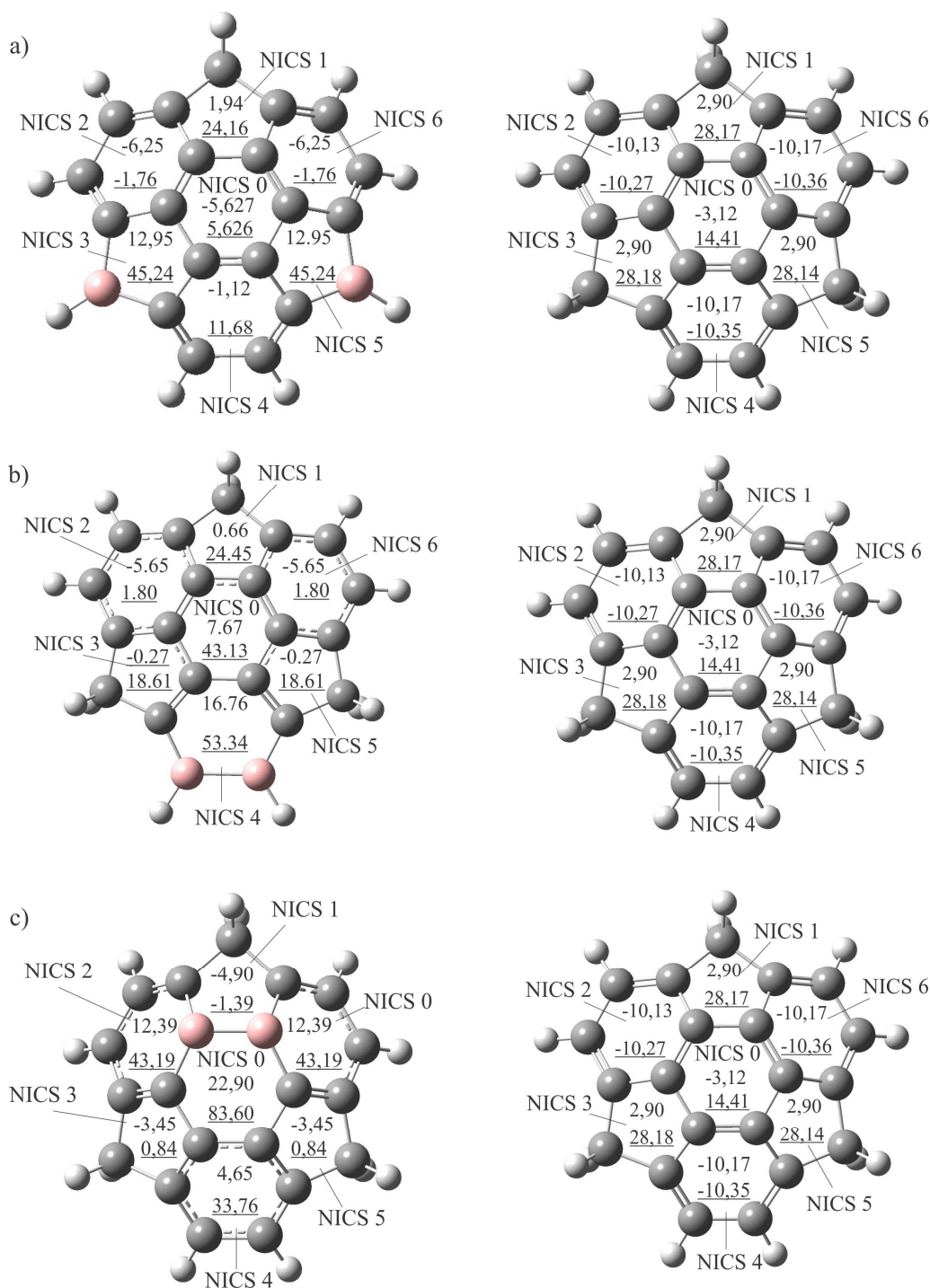
Slika 34. Magneta zaklanjanja [ppm] ispitanih derivata i poredenje sa sumanenom

Sa slike 34 se vidi da su u slučaju prva dva derivata promene magnetnog zaklanjanja lokalnog karaktera, tj. najveće promene su se odigrale upravo na mestima gde su zamenjeni atomi. U trećem slučaju, promene magnetnog zaklanjanja su bile najveće na atomima koji nisu u neposrednoj blizini supstituisanih lokacija. Imajuću u vidu da magnetno zaklanjanje intenzivno zavisi od gustine naelektrisanja, pomenute promene magnetnog zaklanjanja jasno

ukazuju da je transfer naelektrisanja najvećeg dometa kada se sumanen modifikuje supstitucijom centralnog prstena.

Aromatične prirode prstenova sumanena i njegovih derivata, dobijenih disupstitucijom atomima bora, istražene su u ovom radu preko tzv. NICS parametara [140,158]. Iako je fenomenu π -slaganja, kada se radi o sumanenu, u istraživanjima *Hirao*-ve grupe posvećena značajna pažnja, o samim aromatičnostima sumanenovih prstenova, koje su ključne za π -slaganje, nije bilo ikakvih podataka u naučnoj literaturi i radovima. Kao što je rečeno, π -slaganje je nekovalentna privlačna interakcija između aromatičnih prstenova te da je iz tog razloga stepen aromatičnosti prstenova neke strukture veoma odgovoran za pakovanje molekula.

Najpopularniji i najpouzdaniji kriterijum, odnosno indeks, aromatičnosti jeste NICS parametar. U disertaciji je za karakterizaciju aromatičnosti korišćen NICS parametar i njegova zz komponenta, NICS_{zz} [141]. Rezultati promene aromatičnosti su dati na slici 35.



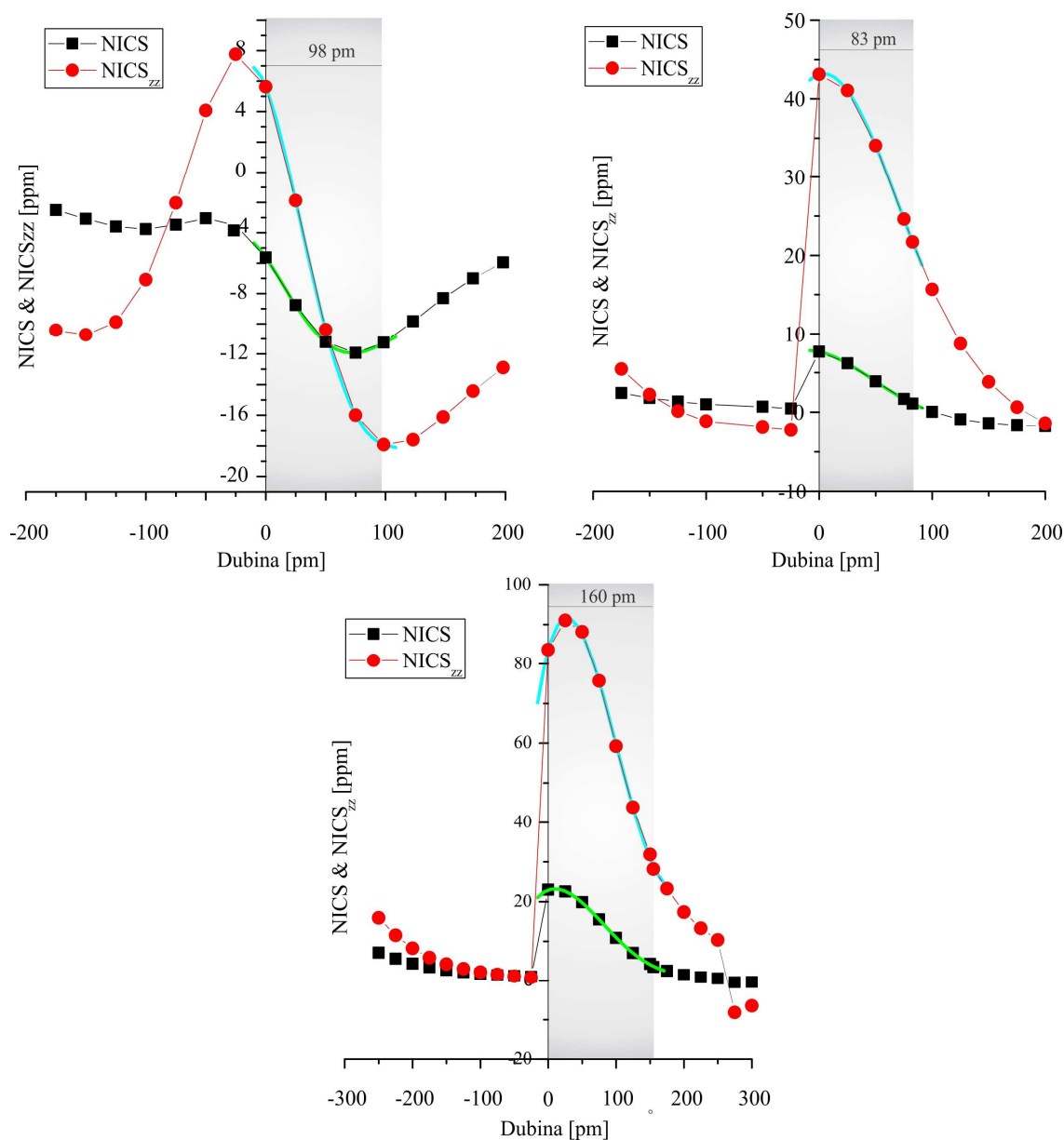
Slika 35. NICS i NICSzz parametri ispitanih struktura upoređeni sa regularnim sumanenom. Podvučene vrednosti označavaju NICSzz parametar

Uvođenje atoma bora u sistem sumanena, u većini, slučajeva dovodi do redukovanja aromatične prirode prstenova sumanena. Ovakva pojava mogla bi da ima dve posledice. Prva posledica bi bila da pri π -slaganju rastojanja između molekula sumanena budu veća od 386 pm, a druga posledica bi mogla da bude da prilikom π -slaganja modifikovani molekuli

sumanena imaju manju dubinu, tj. zakrivljenost, usled slabije interakcije aromatičnih prstenova zbog smanjenog aromatičnog karaktera. Ove činjenice su veoma bitne za oblast organske elektronike, pre svega što bismo na ovaj način mogli da manipuliramo sa stepenom međusobne interakcije molekula sumanena. Tu se, pre svega, misli na vrednost transfer integrala koji, u okvirima poluklasične Markusove teorije, reguliše elektronski transfer između π -naslaganih molekula [159].

Sa druge strane, prisutni su i prstenovi kod kojih se aromatična priroda uvećala. Konkretno, kod centralnog šestočlanog prstena najstabilnijeg derivata, derivata 5, aromatičnost se prema oba parametra duplirala. Nakon disupstitucije kod najdubljeg derivata, odigrala se potpuna promena aromatične prirode petočlanih prstenova. Konkretno, nakon disupstitucije pomenuti prsteni su poprimili značajno aromatičnu prirodu.

Postoji nekoliko pogodnosti kada se radi sa NICS parametrom. Pre svega to je parametar koji je relativno lako dostupan za „očitanje“ jednom kada se snime NMR parametri. Drugo, imajući u vidu kako se postavlja simulacija za njegovo dobijanje, opet se relativno lako može doći do njegove prostorne raspodele postavljanjem „duh“ atoma u pravcu od interesa. Dalje, u nekim radovima aromatičnost se dovodi u vezu sa stepenom delokalizacije elektrona tako da se može uzeti da što je negativnija vrednost NICS parametra to je i delokalizacija elektrona veća [160]. S obzirom da preko NICS vrednosti možemo dobiti vrednosti aromatičnosti, kao i raspodelu u željenom pravcu, rešili smo da raspodelu NICS vrednosti duž z -pravca sumanena dovedemo u vezu sa dubinom sumanena, a zatim i sa delokalizacijom elektrona. Na slici 36 predstavljene su zavisnosti NICS i NICS_{zz} parametara sumanenovih derivata u zavisnosti od dubine posmatranog derivata. Date vrednosti su dobijene postavljanjem „duh“ atoma duž z -ose derivata i računanjem parametra magnetnog zaklanjanja.



Slika 36. Zavisnost NICS i NICS_{zz} parametara od dubine posmatranog derivata: zelenom i plavom bojom su, respektivno, prikazane promene NICS i NICS_{zz} parametara fitovane polinomom četvrtog reda

Prva činjenica koja je uočljiva jeste usklađenost vrednosti NICS parametra i njegove *zz* komponente. Sa druge strane, u svojim radovima u kojima su teorijski ispitivali inverziju metalciklopentaninskih prstenova *Buergeri* i *Dubler-Steudle* [86] su ovaj fenomen modelovali potencijalom dvostruke jame i dobili veoma zanimljiv rezultat: energija inverzije zavisi od četvrtog stepena dubine. Nešto detaljnije razmatranje ove ideje biće predstavljeno na osnovu ideje koja se javila: da se proverí da li još neka veličina zavisi od dubine suda na način kao što to zavisi energija inverzije prema radu *Buergeri*-ja i *Dubler-Steudle*. Tako se

došlo na ideju da se iscrta promena NICS parametara duž z -ose sumanena u zavisnosti od dubine istoga. Dobijeni rezultati su ilustrovani na slici 36.

Sa slike 36 može se zaključiti da duž dubine sumanena promena NICS parametra zavisi od četvrtog stepena dubine. Drugim rečima, promene NICS parametara su najbolje fitovane polinomom četvrtog reda, što je na slici 36 predstavljeno plavom bojom.

Ovaj važan rezultat ukazuje na činjenicu da delokalizacija elektrona sa konkavne strane sumanena, u principu, veoma brzo opada sa visinom. Takođe, ako se pogledaju i konveksna i konkavna strana, prema NICS parametrima vidi se da je delokalizacija elektrona daleko veća sa konkavne strane. Ovo je u skladu sa tvrdnjama prezentovanim u više naučnih radova – da je zbog specifičnog oblika sumanena značajno više negativnog naelektrisanja locirano upravo sa njegove konkavne strane.

Činjenica da delokalizacija elektrona kod sumanena opada sa četvrtim stepenom dubine, verovatno se može uopštiti i na ostale predstavnike molekulskih sudova, što će biti ispitano u narednim radovima.

Sa slike 36 se takođe zapaža da su značajne negativne vrednosti NICS parametra u pravcu z -ose uočljive samo kod najstabilnijeg derivata, derivata 5. Ovo je potpuno u saglasnosti sa rezultatima po pitanju stabilnosti, jer HOMO-LUMO gep i hemijska čvrstoća direktno ukazuju na to da je ovaj derivat najstabilniji. Delokalizacija elektrona je povezana sa stabilnošću neke strukture u smislu što je viša delokalizacija elektrona to je i veća stabilnost posmatranog molekula/strukture.

5.1.1.3. Inverziona barijera

Ovo važno svojstvo molekulskih sudova može se ispitivati i eksperimentalno, a za sumanen i eksperimentalni i teorijski rezultati ove veličine su dati u radovima *Amaye* i dr. [69,85]. Eksperimentalno utvrđena vrednost inverziona barijere za sumanen iznosi oko 85 kJ/mol. Tačnije, u zavisnosti od iskorišćenog rastvarača, kreće se u intervalu od 82 do 85 kJ/mol. Isti istraživački tim je, koristeći B3LYP/cc-pVTZ nivo teorije, objavio rezultat inverziona barijere za sumanen od 70,7 kJ/mol. U našem radu, na B3LYP/6-31Gd nivou teorije, za sumanen je dobijena je vrednost inverziona barijere od 70,4 kJ/mol. Svi ovi rezultati ukazuju na to da se dati nivo teorije veoma uspešno može koristiti za ispitivanje ovog važnog svojstva sumanena.

Za određivanje inverzione barijere primenjena je metodologija opisana u radovima *Amaya-e* i dr. [69,85]. Kod ispitivanja inverzione barijere molekulskih sudova, najveći problem je lociranje prelaznog stanja. Kao što je već u uvodu naglašeno, prelazno stanje se odlikuje postojanjem jedne i samo jedne imaginarne frekvencije. Procedura za pronalaženje prelaznog stanja sumanena je sledeća: imajući u vidu da sumanen ima oblik polulopte za očekivati je da prelazno stanje bude planarna struktura i nije teško zamisliti kako sumanen zapravo osciluje između ravnotežne i planarne geometrije. Ono što je dobro kod planarnih geometrija jeste što se može opet uvesti simetrija, tj. planarnim strukturama odgovara neka od D_{nh} simetrija. Postojanje simetrije kod molekulskog modelovanja je olakšavajuća okolnost, jer uvođenjem ograničenja povezanih sa simetrijom, u proračune tokom geometrijske optimizacije, vreme simulacija može se značajno skratiti.

Da bi se lociralo prelazno stanje u opštem slučaju potrebno je imati iskustva sa datim sutukturama, jer se prelazno stanje mora nekako „naslutiti“. Izuzetno retko će softverski paket i izvesni algoritam biti u stanju da lociraju prelazno stanje kada je kao početni parametar specificirano ravnotežno stanje. Da bi se olakšalo lociranje prelaznog stanja često se koristi izvrsni „*synchronous transit-guided Quasi-Newton*“ (STQN) metod [161]. Ovaj metod je uneo pravu revoluciju u pronalaženju prelaznih stanja, jer je njime moguće, relativno lako, nagoveštati algoritmu potencijalno prelazno stanje na osnovu čega će algoritam više pažnje posvetiti upravo toj strukturi. Upravo je opisana metodologija iskorišćena kod lociranja prelaznog stanja regularnog sumanena. Naime, prelazna planarna struktura sumanena bi trebala da ima D_{3h} simetriju i jednom kada je takvo ograničenje jednom uvedeno u simulacije i nagovešteno algoritmu, korišćenjem STQN metoda, prelazno stanje je relativno brzo locirano.

Problem koji je iskrsao sa lociranjem prelaznih stanja ispitanih derivata u ovom radu jeste što ti derivati, dobijeni modifikacijom sumanena, nemaju više C_{3v} simetriju, kao i regularni sumanen, što je i bilo za očekivati. U tom slučaju, za prelazno stanje se, preko STQN metoda nagoveštavala planarna geometrija. Rezultujuće prelazno stanje nije bilo čisto planarno, ali je bilo tako blizu potpuno planarnoj geometriji da je bilo potpuno odgovarajuće za procenu inverzione barijere. Jedino se u slučaju najplićeg derivata, derivata 16, prelazno stanje nije moglo locirati, jer su se kod takvog prelaznog stanja uvek pojavljivale dve ili više imaginarnih frekvencija.

Kada se radi o imaginarnim frekvencijama prelaznog stanja, još jedna stvar je jako bitna. Kretanje duž normalne mode te frekvencije mora da bude logično i da nagoveštava

očekujuću interakciju/reakciju/vibraciju koju očekujemo. Kod sumanena, s obzirom da se kod inverzije posmatra kretanje između ravnotežne i planarne geometrije, to bi značilo da se za animaciju duž normalne mode imaginarnе frekvencije dobija oscilovanje između ravnotežne i planarne geometrije, što i jeste dobijeno!

Dobijeni rezultati, po pitanju inverzione barijere, za regularni sumanen i derivate 5 i 12 sumirani su u tabeli 1.

Tabela 1. Inverziona barijera za derivate 5, 12 i sumanen

Derivat	Inverzionа barijera [kJ/mol]	Dubina suda [pm]	Hemijska čvrstoća [eV]
5	38,02	98,50	1,52
12	17,48	82,70	1,12
sumanen	70,29	112,60	2,38

Može se videti da sa opadanjem dubine sumanena inverzionа barijera naglo opada. Već tada je ovaj rezultat ukazivao na rezultate rada *Buergi*-ja i *Dubler-Steudle* [86], ali u tom trenutku bile su dostupne svega tri strukture sa kojima je eventualno bilo moguće poređenje rezultata, što bi značilo da za opštu potvrdu ove fenomenologije i za sumanen na raspolaganju bi bilo svega tri tačke za fitovanje. Zato je to učinjeno u narednim analizama, za koje je bilo dostupno više tačaka na grafiku, jer je ispitan i veći broj struktura. Ovde je korisno ilustrovati teorijsko razmatranje *Buergi*-ja i *Dubler-Steudle*.

U njihovom inicijalnom radu [86] posmatrali su promenu energije duž putanje reakcije za automerizaciju cikličnih jedinjenja i u te svrhe su iskoristili oblik dvostrukog potencijala:

$$E = ax^4 - bx^2, \quad (62)$$

gde je x dubina molekulskog suda.

Za ravnotežnu geometriju strukture molekulskog suda prvi izvod ove energije bi trebao da bude jednak nuli, pa se dobija:

$$4ax^3 - 2bx = 0. \quad (63)$$

Rešavanjem poslednje jednačine dobija se:

$$x^2 = \frac{b}{2a} \rightarrow b = 2ax_{eq}^2, \quad (64)$$

gde je x_{eq} dubina suda u ravnotežnom stanju. Ako se inverzionа barijera izrazi kao:

$$-\Delta E = E(x_{eq}) - E(x_0), \quad (65)$$

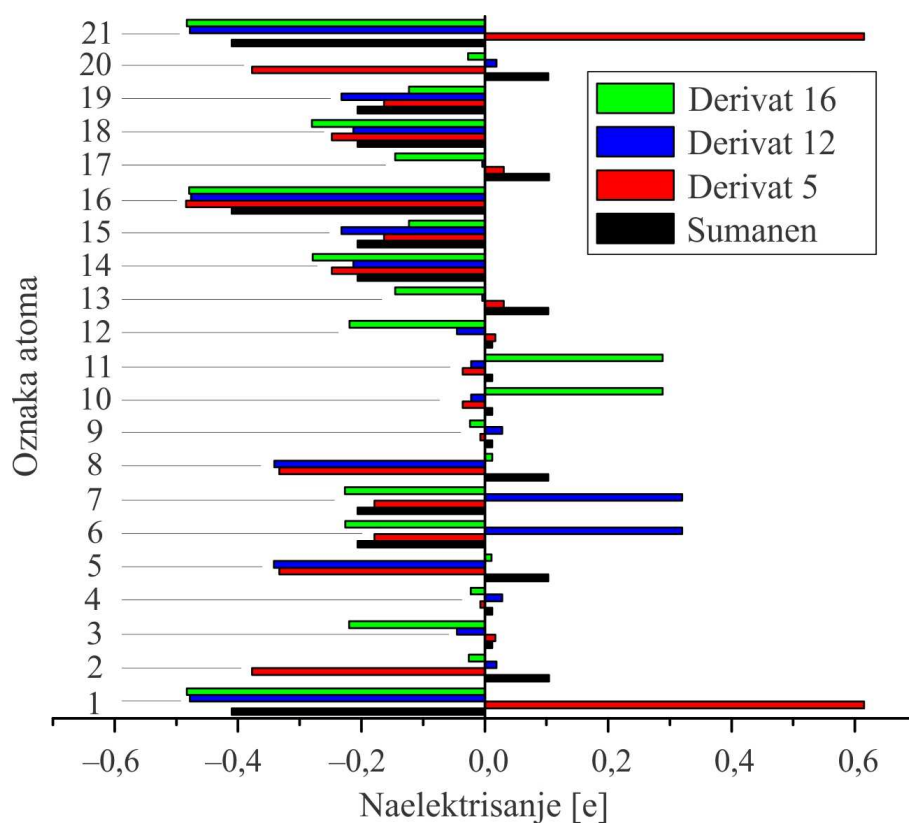
gde je $E(x_0)$ energija prelazne (planarne) strukture i ako se iskombinuje sa prethodnom jednačinom, sledi:

$$-\Delta E = (ax_{eq}^4 - 2ax_{eq}^2x_{eq}^2) - 0 = -ax_{eq}^4. \quad (66)$$

Dakle, evidentno je da inverziona barijera zavisi od četvrtog stepena dubine molekulskog suda.

5.1.1.4. Raspodela NPA naelektrisanja

Imajući u vidu da je isprva razmatran potencijal sumanena kao strukture koja bi mogla da bude značajna za adsorpciju važnih molekula na bazi fizisorpcije, od interesa su bile i konkretne vrednosti naelektrisanja pojedinih atoma. Odabir je uvek na strani NPA naelektrisanja u odnosu na *Millikan*-ovoj analizi, jer vrednosti NPA naelektrisanja, za razliku od *Millikan*-ove analize, imaju jako malu zavisnost od bazisnog skupa [162]. Na slici 37, u obliku histograma, sumirana su naelektrisanja pojedinih atoma ispitanih derivata i regularnog sumanena.



Slika 37. NPA naelektrisanja pojedinih atoma derivata i regularnog sumanena

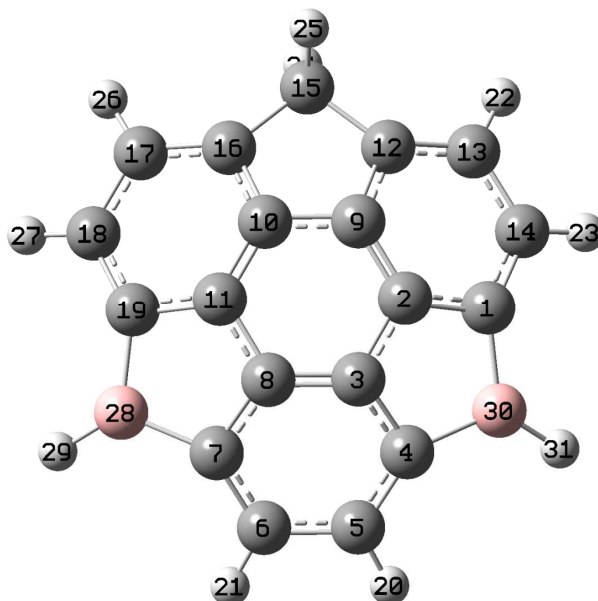
Nakon disupstitucije atomima bora jasno se vidi da velika većina atoma ima značajno više negativnog naelektrisanja nego što je to slučaj kod sumanena. Usled ovakve preraspodele naelektrisanja dipolni momenti ispitanih derivata su takođe veći i iznose redom, 2,2; 2,4 i 3,3 D⁷ [1D = 3,34×10⁻³⁰ C·m], respektivno. Znatno više vrednosti dipolnih momenata ukazuju na potencijalnu primenu ovih derivata u svrhe adsorpcije preko mehanizama fizisorpcije. Pomenute vrednosti dipolnih momenata mogu indukovati dipolne momente kod struktura kod kojih, inače, nema polarizacije naelektrisanja, kao što je to slučaj sa molekulima vodonika.

5.1.1.5. NBO analiza

O NBO analizi, kao veoma bitnom metodu za proučavanje inter- i intra-molekulskih interakcija, bilo je reči u odeljku 3.4. i ovde neće biti iznošenja detalja te metodologije. Zahvaljujući NBO analizi, stekla se mogućnost da se kod ispitanih derivata utvrdi koje su to interakcije kao posledica elektronske delokalizacije, a koje sadrže orbitale supstituenata, najbitnije sa energetskog aspekta. U ovom trenutku nije loše podsetiti se da se ova analiza zasniva na energetskom ispitivanju svih mogućih interakcija između popunjenih i nepopunjenih NBO orbitala. Energije su dobijene na bazi perturbacione teorije drugog reda, a pomenute energije delokalizacije daju energije stabilizacije. Drugim rečima, što je viša energija delokalizacije, to posmatrane interakcije više doprinose stabilizaciji molekula.

U tabelama 2–4. date su najbitnije energije delokalizacija za posmatrane derivate, a odgovarajuće šeme za numerisanje su date na slikama 38–40.

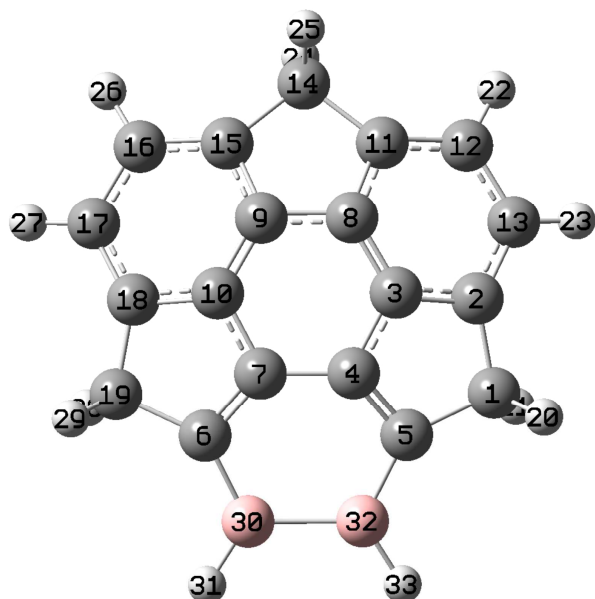
⁷ Debaj je jedinica za dipolni moment koja ne pripada SI sistemu jedinica. Kod molekuskog modelovanja, međutim, ova jedinica se za izražavanje dipolnih momenata i dalje standardno koristi. Odgovarajuća jedinica SI sistema za dipolni moment, C·m, ima neprikladnu vrednost za čije je izražavanje neophodna naučna notacija i kao takva je neupotrebljiva za jasno poređenje. Iz tog razloga su u ovoj disertaciji vrednosti dipolnih momenata izražene u sledećem obliku: $N [3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}]$, gde N predstavlja vrednost dipolnog momenta u debajima.



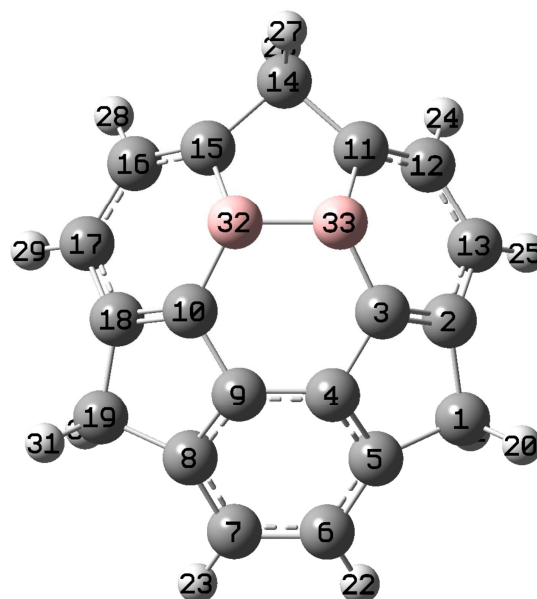
Slika 38. Šema za NBO analizu derivata 5

Tabela 2. Značajne NBO interakcije kod NBO analize derivata 5

red. br. interakcije	Donor NBO (i)	Akceptor NBO (j)	$E(2)$ kJ/mol
1.	BD (2) C1 – C14	LP*(1) B30	86,90
2.	BD (2) C4 – C5	LP*(1) B30	76,73
3.	BD (2) C6 – C7	LP*(1) B28	76,73
4.	BD (2) C18 – C19	LP*(1) B28	86,90
5.	LP*(1) B28	BD*(2) C6 – C7	132,42
6.	LP*(1) B28	BD*(2) C18 – C19	159,45
7.	LP*(1) B30	BD*(2) C1 – C14	159,41
8.	LP*(1) B30	BD*(2) C4 – C5	132,38
9.	BD*(2) C1 – C14	BD*(2) C2 – C9	631,83
10.	BD*(2) C4 – C5	BD*(2) C3 – C8	470,83
11.	BD*(2) C6 – C7	BD*(2) C3 – C8	470,37
12.	BD*(2) C12 – C13	BD*(2) C2 – C9	568,94
13.	BD*(2) C16 – C17	BD*(2) C10 – C11	568,77
14.	BD*(2) C18 – C19	BD*(2) C10 – C11	632,04



Slika 39. Šema za NBO analizu derivata 12



Slika 40. Šema za NBO analizu derivata 16

Tabela 3. Značajne NBO interakcije kod NBO analize derivata 12

red. br. interakcije	Donor NBO (i)	Akceptor NBO (j)	$E(2)$ kJ/mol
1.	BD (2) C4 – C5	LP*(1) B32	108,91
2.	BD (2) C6 – C7	LP*(1) B30	108,78
3.	LP*(1) B30	BD*(2) C6 – C7	103,51
4.	LP*(1) B32	BD*(2) C4 – C5	103,72
5.	BD*(2) C12 – C13	BD*(2) C2 – C3	616,05
6.	BD*(2) C12 – C13	BD*(2) C8 – C11	583,08
7.	BD*(2) C16 – C17	BD*(2) C9 – C15	582,54
8.	BD*(2) C16 – C17	BD*(2) C10 – C18	616,39

Tabela 4. Značajne NBO interakcije kod NBO analize derivata 16

red. br. interakcije	Donor NBO (i)	Akceptor NBO (j)	$E(2)$ kJ/mol
1.	BD (2) C2 – C3	LP*(1) B33	85,73
2.	BD (2) C10 – C18	LP (1) C17	258,36
3.	BD (2) C10 – C18	LP*(1) B32	85,56
4.	BD (2) C12 – C13	LP*(1) C11	245,10
5.	BD (2) C15 – C16	LP (1) C1	308,19
6.	BD (2) C15 – C16	LP*(1) B32	66,32
7.	LP*(1) C11	LP*(1) B33	283,17
8.	LP*(1) C11	BD*(2) C12 – C13	241,42
9.	LP (1) C17	BD*(2) C10 – C18	162,42
10.	LP (1) C17	BD*(2) C15 – C16	170,87
11.	BD*(2) C12 – C13	BD*(2) C2 – C3	305,60

Kod NBO analize u ovom slučaju su najviše od interesa one interakcije koje sadrže elektrone iz NBO orbitala supstituenata, a to su u ovom slučaju atomi bora. Iz tabele 2 se vidi da za derivat broj 5 usamljeni elektronski parovi atoma bora imaju značajnu i donorsku i akceptorsku aktivnost zbog čega im je i značajan opšti doprinos u stabilizaciji celog molekula. Donorska aktivnost se kreće od 134 do 159 kJ/mol i skoro je dvostuko viša od akceptorske, koja iznosi oko 80 kJ/mol.

Što se tiče derivata 12, donorska i akceptorska aktivnost NBO orbitala atoma bora je skoro izjednačena, i kvalitativno i kvantitativno, i iznosi oko 105 kJ/mol. Za razliku od najstabilnijeg derivata, kod ovog derivata značajno je niža donorska aktivnost usamljenih elektronskih parova atoma bora, jer u ovom slučaju su energije delokalizacije niže za oko 59 kJ/mol, a i ima ih dvostruko manje.

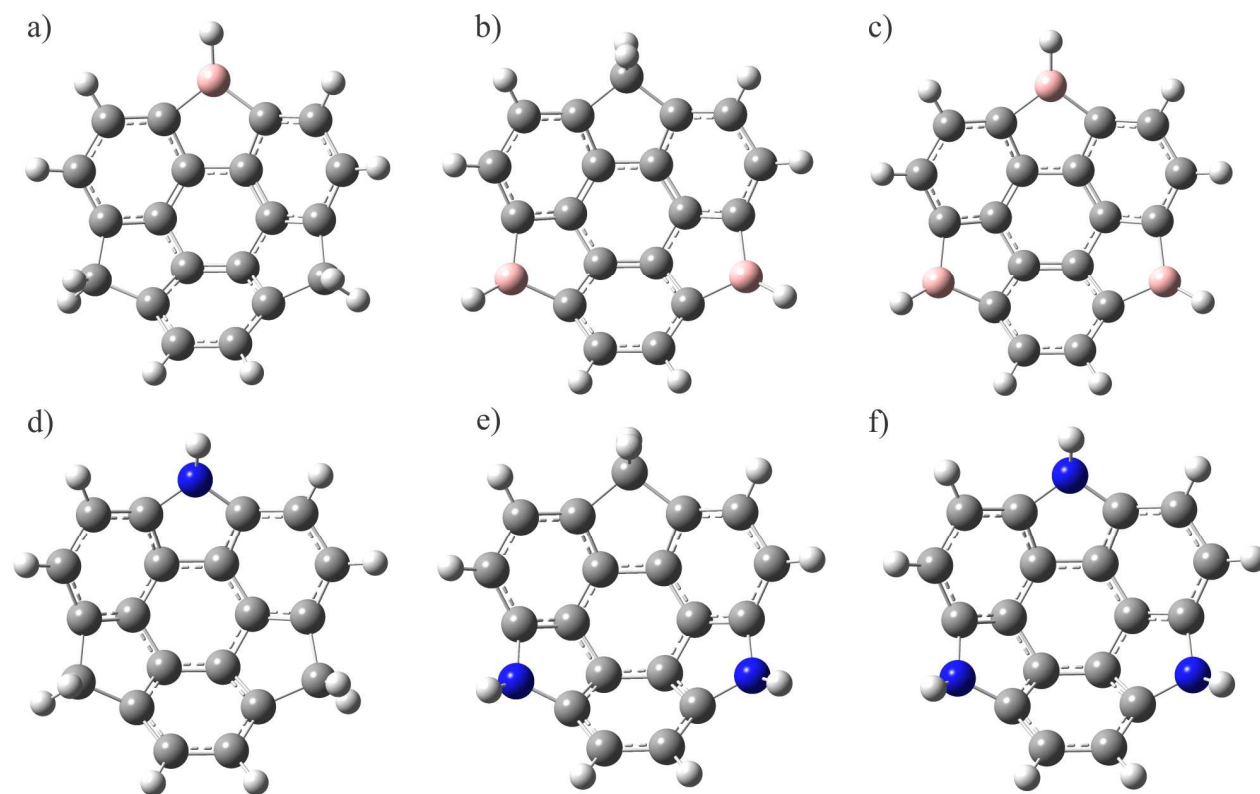
Donorska uloga NBO orbitala atoma bora kod derivata 16 praktično i ne postoji. Interakcija u kojoj je NBO orbitala usamljenog elektronskog para atoma B33 akceptor posebno se ističe sa energijom delokalizacije od skoro 285 kJ/mol.

U svim slučajevima donor-akceptor interakcije između NBO orbitala atoma ugljenika su energetski najznačajnije.

5.1.2. Sumanen supstituisan na benziličnim pozicijama

U ovom delu rada pristupilo se sistematičnijoj studiji efekata supstitucije benziličnih pozicija atomima bora i azota. S obzirom da sumanen ima tri benzilične pozicije, to je značilo da je detaljno proanalizirano šest derivata sumanena i njihova specifična svojstva. Iako je u ovom slučaju ispitano značajno manje struktura nego u prethodnom delu, izvesni proračuni su zahtevali i upotrebu znatno višeg nivoa teorije, tačnije znatno većeg bazisnog skupa. To je za sobom iziskivalo, najpre, mnogo više kompjuterskog vremena, a kasnije i primenu nekih „trikova“ ne bi li došlo do konvergencije rezultata prilikom geometrijske optimizacije.

Derivati ispitani u ovom delu su predstavljeni na slici 41.



Slika 41. Optimizovane strukture ispitanih derivata u ovom dobijenih modifikovanjem benziličnih pozicija sumanena. Roza boja odgovara atomima bora, plava boja atomima azota

5.1.2.1. Strukturne specifičnosti – promena dubine sumanena

Kao i što se očekivalo, uvođenje atoma bora i azota je značajno uticalo na strukturne parametre sumanena, posebno kada se radi o najspecifičnijem svojstvu molekulskih sudova – njihovoj dubini. U tabeli 5 sumirani su rezultati po pitanju promene dubine sumanena nakon supstitucije na benziličnim pozicijama.

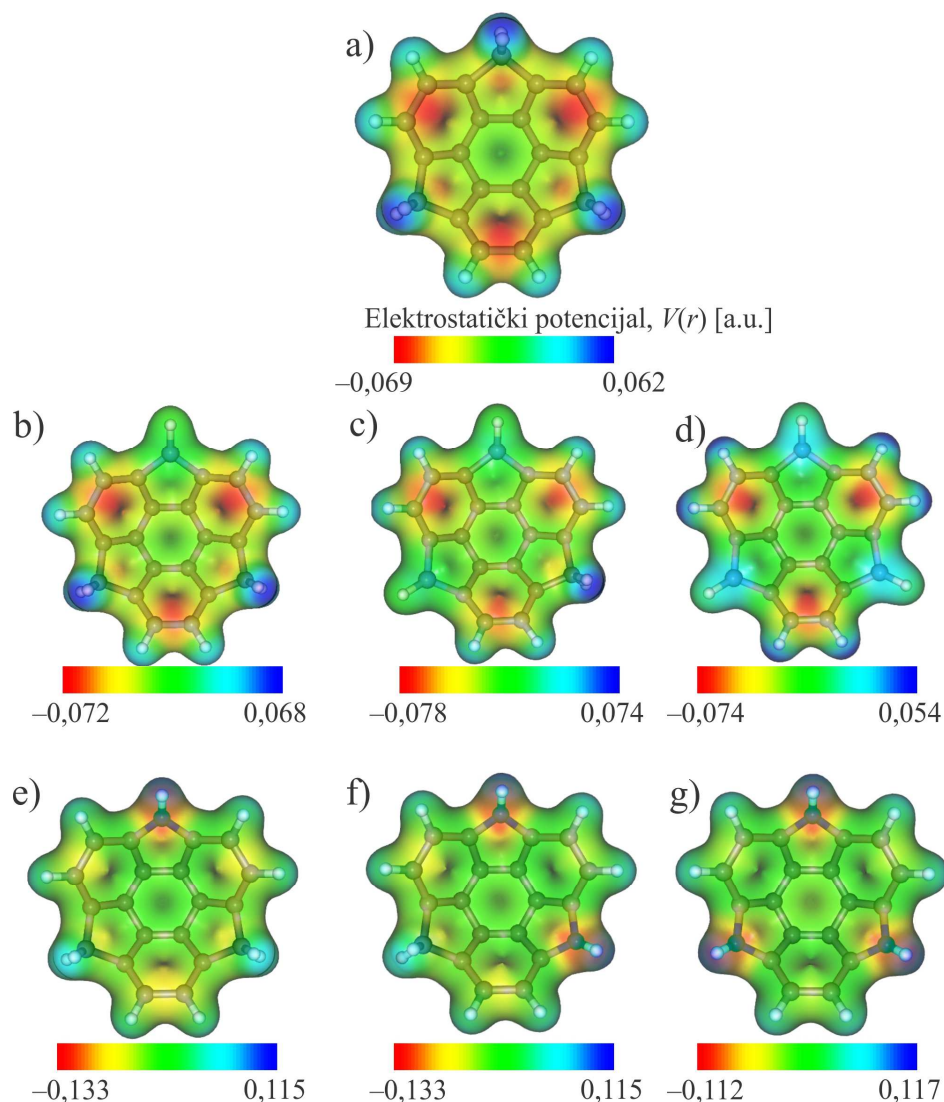
Tabela 5. Promene dubine sumanena modifikacijom atomima bora i azota.

Struktura	Dubina suda [pm]
Sumanen	113,0
Sumanen + 1B	106,5
Sumanen + 2B	97,8
Sumanen + 3B	88,9
Sumanen + 1N	120,0
Sumanen + 2N	126,0
Sumanen + 3N	132,0

Iz tabele 5 jasno se vidi da atomi bora značajno smanjuju dubinu sumanena, dok atomi azota značajno povećavaju dubinu sumanena. Ovaj rezultat je izuzetno bitan, jer ukazuje na to da strukturna svojstva derivata dobijenih monosupstitucijom benziličnih pozicija sumanena zavise samo od dimenzija supstituenta. Ovaj rezultat je prvo konstatovan u radu *Sastry*-ja i dr. [81], a ovde je ovaj rezultat uopšten i na sâm sumanen. Dakle, monosupstitucija sa većim supstituentima teži da izravna strukturu sumanena, dok monosupstitucija sa manjim supstituentima teži da dodatno zakrivi sumanen. Ako se uzmu u obzir i inicijalni rezultati po pitanju inverzione barijere iz prethodnog dela rada, a to je da inverziona barijera prvenstveno zavisi od dubine sumanena, onda se po inerciji može nagovestiti i da inverziona barijera prvenstveno zavisi od dimenzija supstituenta na benziličnim pozicijama sumanena. Ta tvrdnja će kasnije biti proverena, tj. verifikovana, u poglavlju 5.1.2.7.

5.1.2.2. MEP površi

Efekat monosupstitucije benziličnih pozicija sumanena atomima bora i azota jasno se utvrđuje i na osnovu MEP površi. Izrada MEP površi omogućava da se ilustruje raspodela nalektrisanja u molekulu sumanena i rezultati su prikazani na slici 42.



Slika 42. MEP površi sumanena i ispitanih derivata. a) sumanen, b), c) i d) su derivati sa jednim, dva i tri atoma bora respektivno dok su pod e), f) i g) derivati sa jednim, dva i tri atoma azota respektivno.

Po pitanju raspodele naelektrisanja promene su jasno uočljive ne samo prema vrednostima molekulskog elektrostatskog potencijala, nego i prema samoj raspodeli plave, zelene i crvene boje koje, respektivno, označavaju oblasti sa pozitivnom, skoro neutralnom i negativnom vrednošću molekulskog elektrostatskog potencijala.

Što se tiče ukupnih vrednosti molekulskog elektrostatskog potencijala, vidi se da su se mnogo značajnije promene odigrale kada su molekuli azota uvedeni na benzilične pozicije sumanena. U tim slučajevima maksimalne i minimalne vrednosti elektrostatskog potencijala dvostruko su se povećale. Sa druge strane, kada su atomi bora uvedeni na benzilične pozicije, ove promene elektrostatskog potencijala se ne razlikuju mnogo od regularnog sumanena.

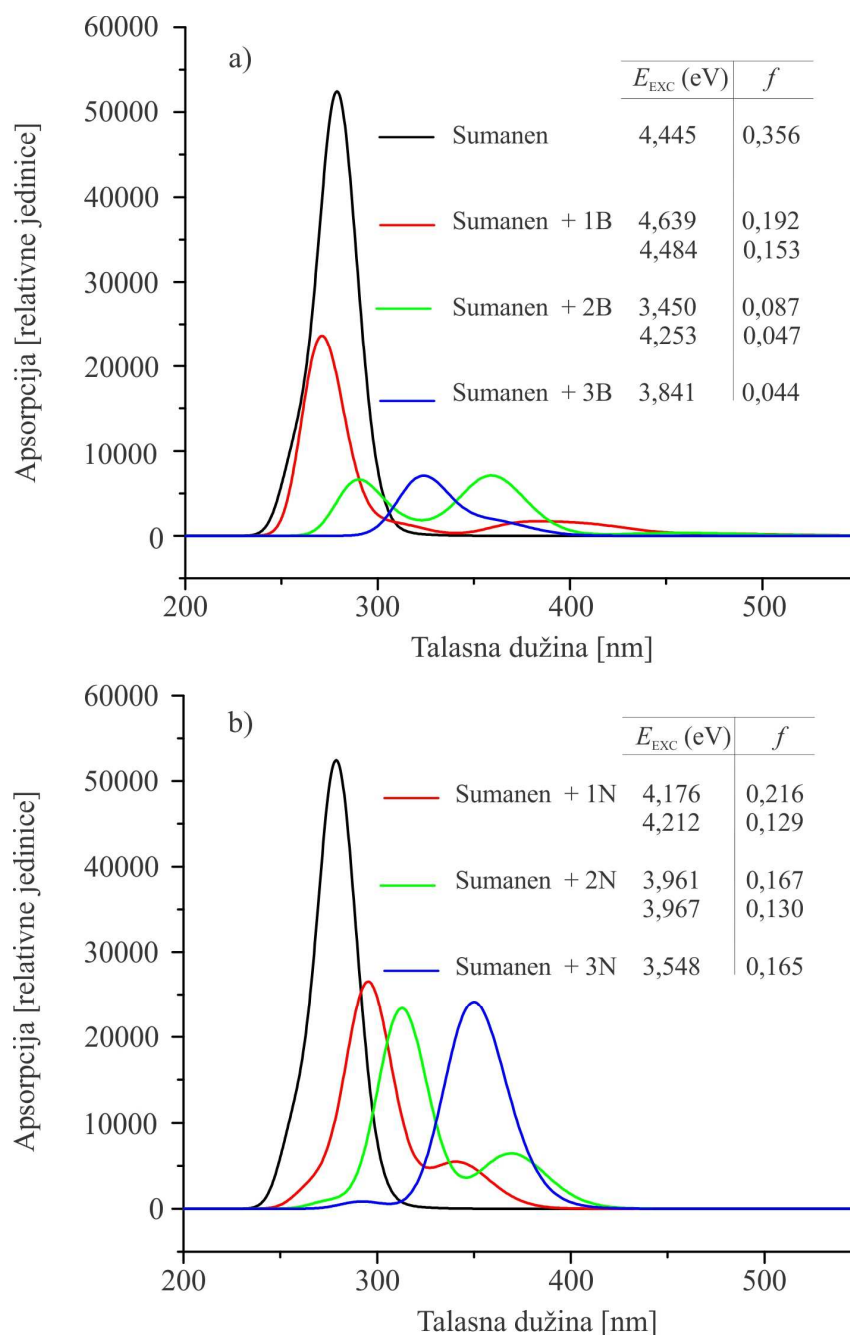
Rezultati sa slike 42 takođe ukazuju i na promene raspodele naelektrisanja lokalnog karaktera. Na konkavnoj strani sumanena jasno se vidi postojanje 6 lokacija koje sadrže značajne količine negativnog naelektrisanja. Ovo je veoma bitno sa aspekta adsorpcionih svojstava strukture. Ovde će se samo naglasiti da se u slučaju uvođenja atoma bora broj ovih lokacija praktično svodi na tri za svaki od tri derivata, dok se u slučaju uvođenja atoma azota u jednom slučaju (kada je uveden samo jedan atom azota) – broj ovih lokacija svodi na svega jednu. Pomenuta redukcija broja negativnih lokacija ne znači automatski i lošija adsorpciona svojstva. Naprotiv, pomenutim modifikacijama se postiže znatno veći dipolni moment molekula. O svemu tome će biti više reči u sledećem poglavlju 5.2., gde su ispitana adsorpciona svojstva sumanena.

5.1.2.3. Optička svojstva i promene UV/Vis spektara

Povoljnost pristupa molekulskog modelovanja ogleda se u činjenici da se efikasno mogu predvideti neka veoma bitna optička svojstva molekula koji se istražuju. Ispitani su UV/Vis apsorpcija, zatim nelinearna optička svojstva preko veličine pod nazivom hiperpolarizibilnost i energija vezivanja eksitona.

Od posebnog značaja su bila optička svojstva sumanena. Konkretno, od interesa je kako se menja UV/Vis spektar sumanena modifikovanjem atomima bora i azota. Ovo je bitno sa aspekta optičke aktivnosti sumanena, jer on, kao i ostala organska jedinjenja, ima apsorpcioni pik u UV oblasti. Za čitav niz potreba, od degradacije do različitih vrsta reakcija, pogodno je sintetisati jedinjenja koja bi mogla da imaju optičku aktivnost i u oblasti vidljive svetlosti.

Slaganje između eksperimentalno i teorijski dobijenog UV/Vis spektra sumanena je izuzetno, slike 19 i 43. To je dalje navelo na simuliranje UV/Vis spektara derivata sumanena dobijenih monosupstitucijom benziličnih pozicija atomima bora i azota. Dobijeni rezultati su predstavljeni na slici 43.



Slika 43. UV/Vis spektri sumanena i njegovih derivata zajedno sa energijom pobuđivanja, E_{exc} i jačinom oscilatora, f

Treba naglasiti da se UV/Vis spektri dobijaju korišćenjem TD-DFT nivou teorije. Za dobijanje adekvatnih rezultata po pitanju UV/Vis spektara, neophodno je koristiti odgovarajuće bazisne skupove. Konkretno, neophodno je koristiti i difuzne funkcije u bazisnim skupovima. Kod difuznih funkcija parametar ξ , iz jednačina (50) i (51), ima relativno visoke vrednosti i opisuje takvu situaciju u kojoj su elektroni dosta udaljeni od

jezgra. Za dobijanje adekvatnih UV/Vis spektara, korišćen je znatno veći bazis nego što je uobičajeno – 6-31++G(d,p) bazis i posmatrano je prvih 25 prelaza (i singleta i tripleta). Kod ovog bazisa dva znaka „+“ označavaju da su difuzne funkcije dodeljene i teškim atomima (u praksi to su svi atomi koji nisu vodonik) i atomima vodonika. Ako bi stajao samo jedan znak „+“, to bi značilo da su difuzne funkcije dodeljene samo teškim atomima. Takođe, vidi se da bazis, pored oznake d u zagradi, sadrži i oznaku p, što znači da su polarizacione funkcije dodeljene i atomima vodonika. Rezultat je bio odlično slaganje UV/Vis spektra regularnog sumanena sa eksperimentalnim podacima datim na slici 19. Naravno, povećani bazis i veći broj posmatranih elektronskih prelaza su znatno povećali vreme trajanja simulacija.

Sa slike 41, jasno se vidi da se apsorpcioni pikovi derivata znatno smanjuju, ali i da se pomenuti pikovi u značajnoj meri pomeraju prema vidljivoj oblasti spektra, što indicira da bi izvesni derivati mogli biti optički aktivni u toj oblasti. Sa aspekta praktične primene sumanena i njegovih derivata, ove činjenice su izuzetno bitne za naredna eksperimentalna istraživanja.

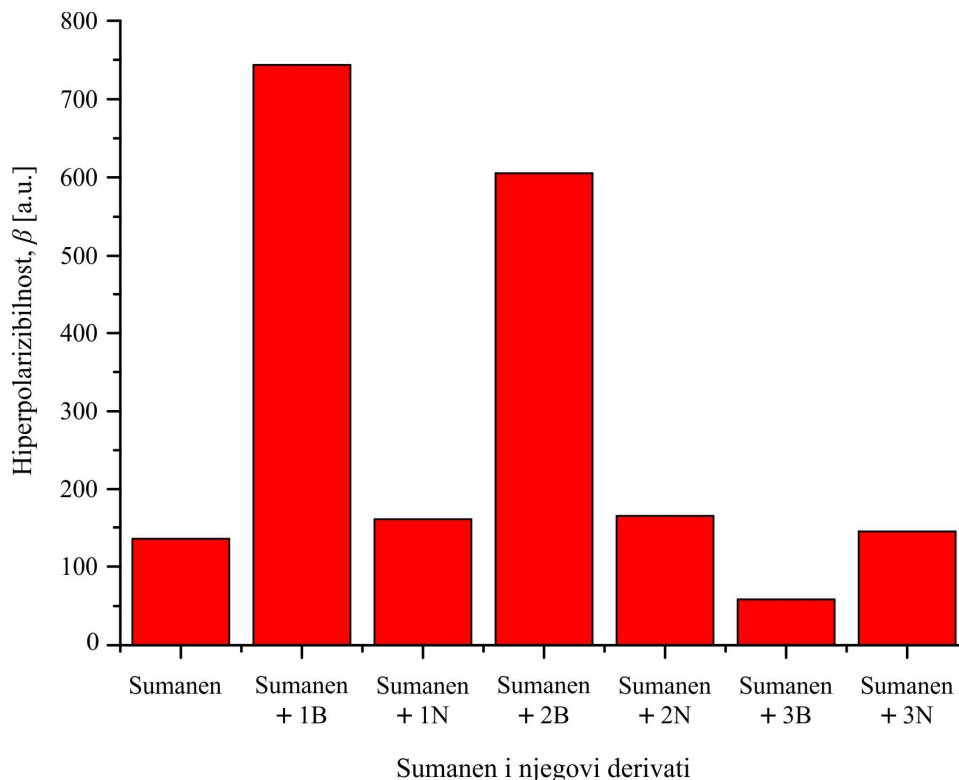
Sumanen ima jedan intenzivan apsorpcioni pik na 279 nm. Nakon supstitucije sa jednim atomom azota, intenzitet apsorpcije opada na polovinu vrednosti, ali tada se pojavljuju dva apsorpciona pika locirana na oko 295 i 345 nm. Uvođenje dva atoma azota dodatno pomera apsorpcione pikove ka vidljivoj oblasti i ponovo se javljaju dva apsorpciona pika, locirana na oko 312 i 369 nm. Uvođenje tri atoma azota ne smanjuje dalje intenzitet apsorpcije, ali postoji samo jedan apsorpcioni pik lociran na oko 350 nm.

Uvođenjem jednog atoma bora intenzitet apsorpcije, takođe opada negde na polovinu inicijalne vrednosti sumanena. U ovom slučaju važno je naglasiti da se maksimum drugog pika nalazi na talasnoj dužini od 400 nm, ukazujući na to da bi upravo ovaj derivat sumanena mogao biti optički aktivan u vidljivoj oblasti spektra. Kada su dva atoma bora uvedena, javlja se dodatno smanjivanje intenziteta apsorpcije i pikovi su locirani na oko 291 i 360 nm. Za slučaj uvođenja tri atoma bora, ponovo se javlja dodatno slabljenje apsorpcije, dok je apsorpcioni pik lociran na oko 324 nm.

5.1.2.4. Nelinearna optička svojstva – hiperpolarizibilnost

U okviru istraživanja iz ove disertacije vladala je zainteresovanost za ispitivanje nelinearnih optičkih svojstava sumanena i njegovih derivata dobijenih supstitucijom, jer su organska jedinjenja sa delokalizovanim π -elektronima glavni kandidati za nelinearne optičke

materijale [98]. Ispitana su nelinearna optička svojstva navedenih derivata, tačnije ispitano je u kojoj meri supstitucija benziličnih pozicija menja nelinearna optička svojstva sumanena. Rezultati su sumirani na slici 44.



Slika 44. Hiperpolarizibilnosti sumanena i njegovih derivata.

Dobijeni rezultati jasno ukazuju na činjenicu da se supstitucijom benziličnih pozicija ovaj važan parametar sumanena može poboljšati čak 6 puta. Kada se računa hiperpolarizibilnost, uobičajena praksa je da se dobijena vrednost poredi sa vrednošću hiperpolarizibilnosti za molekul uree, (karbamid). Urea je standardan nelinearan materijal koji se koristi u uređajima i izračunata vrednost hiperpolarizibilnosti za ovaj molekul iznosi 15,05 a.u. ($0,13 \times 10^{-30}$ esu) [163]. Ukoliko je vrednost hiperpolarizibilnosti ispitivanog molekula viša od hiperpolarizibilnosti uree onda se može konstatovati da ispitivani molekul može biti kandidat za praktičnu primenu u nelinearnoj optici.

Vrednost hiperpolarizibilnosti sumanena iznosi 135,43 a.u. ($1,17 \times 10^{-30}$ esu) i 9 puta je viša od vrednosti hiperpolarizibilnosti za molekul uree. Ovaj podatak jasno naglašava potencijal molekula sumanena, između ostalog, i za primenu u nelinearnoj optici. Veoma važan rezultat jeste i činjenica da vrednost hiperpolarizibilnosti za sumanenov derivat sa

jednim atomom bora prema proračunima sprovedenim za potrebe ove disertacije iznosi 744,27 a.u. ($6,43 \times 10^{-30}$ esu), što je čak 49 puta viša vrednost od vrednosti hiperpolarizibilnosti za molekul uree. Svi ostali derivati takođe imaju višu vrednost hiperpolarizibilnosti od uree, osim derivat sa tri atoma bora. Stoga je sasvim opravdana konstatacija da sumanen, zajedno sa svojim derivatima, može pronaći praktičnu primenu u nelinearnoj optici.

Inače, na vrednosti hiperpolarizibilnosti se u ogromnoj meri utiče funkcionalizacijom, dopiranjem ili postojanjem defekata. Pod funkcionalizacijom se podrazumeva vezivanje izvesnih molekula (ili atoma) sa molekulom koji se istražuje, usled čega dolazi do povoljne promene raspodele naelektrisanja. Kada se radi o funkcionalizaciji, organski molekuli sa benzenovim pretenovima su posebno pogodni za rad, jer je moguća i kovalentna i nekovalentna funkcionalizacija. Kod kovalentne funkcionalizacije dolazi do formiranja nove veze, dok kod nekovalentne funkcionalizacije ne dolazi do formiranja nove veze. Nevalentna funkcionalizacija se ostvaruje π -sлагanjem pod kojim se podrazumeva, kao što je već istaknuto, privlačna interakcija aromatičnih prstenova. Primeri ogromnog povećanja hiperpolarizibilnosti ugljenične nanotube, kao posledica vezivanja sa nekim drugim molekulima, demonstrirani su u radu [164]. Takođe, ispostavilo se da postojanje defekata i dopiranje značajno utiče na vrednost hiperpolarizibilnosti. U tom smislu, kod ugljeničnih nanotuba posebno su važni defekti *Stone–Wales*-ovog tipa, što je u radovima [165,166] potvrđeno ogromnim porastom hiperpolarizibilnosti. Povećanje hiperpolarizibilnosti kod ugljeničnih nanotuba kao posledica dopiranja njenih krajeva prijavljeno je u radu [100]. Ogromno povećanje hiperpolarizibilnosti dobijeno je i u radu [167], gde je, pored supstitucije atomima azota, uveden i atom litijuma na kraj ispitivane ugljenične nanotube. Fuleren C_{60} , usled svoje centrosimetrične simetrije, poseduje hiperpolarizibilnost jednaku nuli. Značajno uvećanje ovog parametra kod fulerena C_{60} , takođe, može se postići funkcionalizacijom, ali i inkapsulacijom, što je ilustrovano u radu [99].

5.1.2.5. Energija vezivanja eksitona

Kao što je već navedeno, energiju vezivanja eksitona može se interpretirati kao ona energija neophodna da bi se eksiton razdvojio na slobodan elektron i šupljinu. Za sumanen i njegove derivate, ispitane u ovom radu, energija vezivanja eksitona je procenjena na osnovu jednačine (58), a dobijeni rezultati su sumirani u tabeli 6.

Tabela 6. Energije vezivanja eksitona sumanena i njegovih derivata

Sistem	E_{gap} [eV]	E_{opt} [eV]	E_{b} [eV]
Sumanen	4,66	3,79	0,86
Sumanen + 1B	3,34	2,56	0,78
Sumanen + 2B	3,02	2,31	0,72
Sumanen + 3B	2,68	3,43	-0,77
Sumanen + 1N	4,17	3,54	0,63
Sumanen + 2N	3,90	3,36	0,53
Sumanen + 3N	3,95	3,30	0,65

Na osnovu ovih rezultata jasno je da se supstitucijom sumanena atomima bora i azota može uticati u znatnoj meri na ovaj važan optički parametar. Energija vezivanja eksitona sumanena ima vrednost od 0,87 eV, što je uporedivo sa vrednostima energije vezivanja eksitona za tetracen i perilen, 0,81 i 0,83 eV, respektivno. Tetracen je poznat i pod nazivom naftacen i to je poznat organski poluprovodnik koji je primenu pronašao kod OFET i OLED tranzistora. Sa druge strane, i perilen je takođe organski poluprovodnik, ali sa mnogo manjom primenom u organskoj elektronici od tetracena.

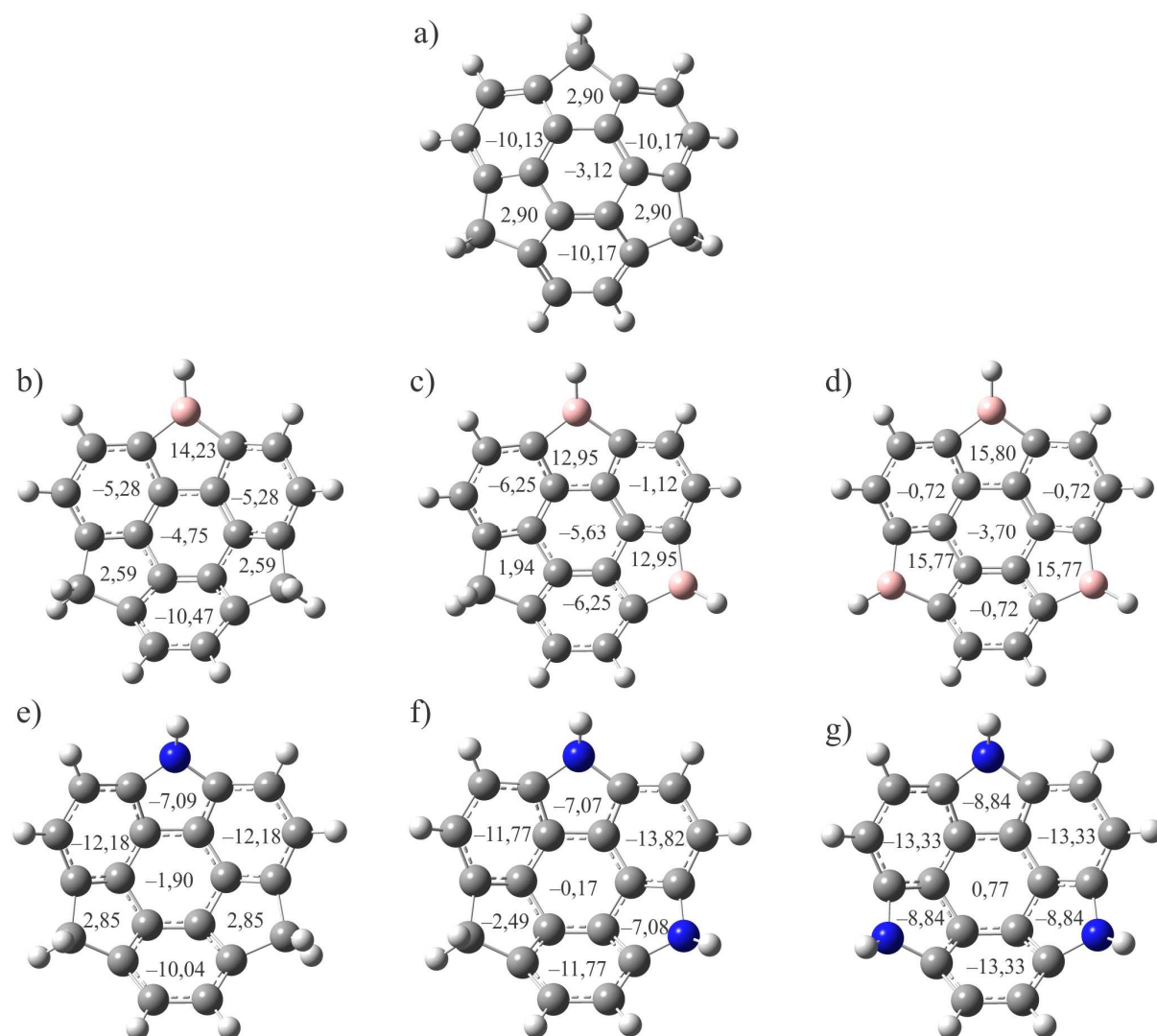
Najveći uticaj supstitucije dobijen je za slučaj kada su dva atoma azota „ uvedena“ u sistem sumanena. Tada energija vezivanja eksitona opada na čak 0,53 eV, što predstavlja redukciju ove veličine od skoro 40%. Vrednost energije vezivanja eksitona za ovaj derivat sumanena je uporediv sa energijom vezivanja eksitona pentacena i PTCDA molekula čije su vrednosti 0,55 i 0,50 eV, respektivno. Pentacen je, takođe, dobro poznat organski poluprovodnik – u čijem sastavu je pet benzenovih prstena. Nakon osvetljavanja svetlošću iz UV oblasti, ili čak i vidljive, kod pentacena se generišu eksitoni zahvaljujući čemu je veoma osetljiv na oksidaciju. PTCDA molekul je takođe veoma poznat po svojim zanimljivim elektronskim i optičkim svojstvima [168-171].

5.1.2.6. Aromatičnost i delokalizacija elektrona

Imajući u vidu da je aromatičnost jedna od ključnih fizičko-hemijskih svojstava organskih struktura, ispitana je ponovo i na drugačiji način nego do sada. Naime, kao što je to naznačeno u odeljku 3.4, NBO analiza je iskorišćena kako bi se na izvestan način kvantifikovala elektronska delokalizacija. Konkretno, od interesa je u kojoj meri usamljeni

elektronski parovi locirani na supstituentnim atomima (u ovom slučaju se misli na usamljene elektronske parove locirane na atomima bora i azota) doprinose delokalizaciji elektrona kod derivata sumanena. Iz tog razloga su iz *Fock*-ove matrice uklonjene one interakcije koje su podrazumevale donorsko-akceptorske interakcije usamljenih elektronskih parova. Zatim su ponovo računane energije derivata sumanena bez tih interakcija, a dobijena energetska razlika je ukazala na meru elektronske delokalizacije. Delokalizacija π elektrona kod organskih struktura je od izuzetnog značaja, jer je aromatičnost u bliskoj vezi upravo sa ovom veličinom.

Iako se do sada pokazalo da je NICS parametar izuzetno pogodan za opisivanje aromatičnosti, ispostavilo se da postoje izvesna i značajna odstupanja kada se ovaj parametar koristi. Sa druge strane, aromatičnost planarnih organskih molekula je u solidnoj meri ispitana u naučnoj literaturi [91], što nije slučaj sa sumanenom kao predstavnikom zakrivljenih struktura. Mera delokalizacije elektrona kod ispitanih derivata sumanena je procenjena, pored NICS parametara, i NBOdel analizom. Rezultati dobijeni po pitanju NICS parametara su predstavljeni na slici 45.

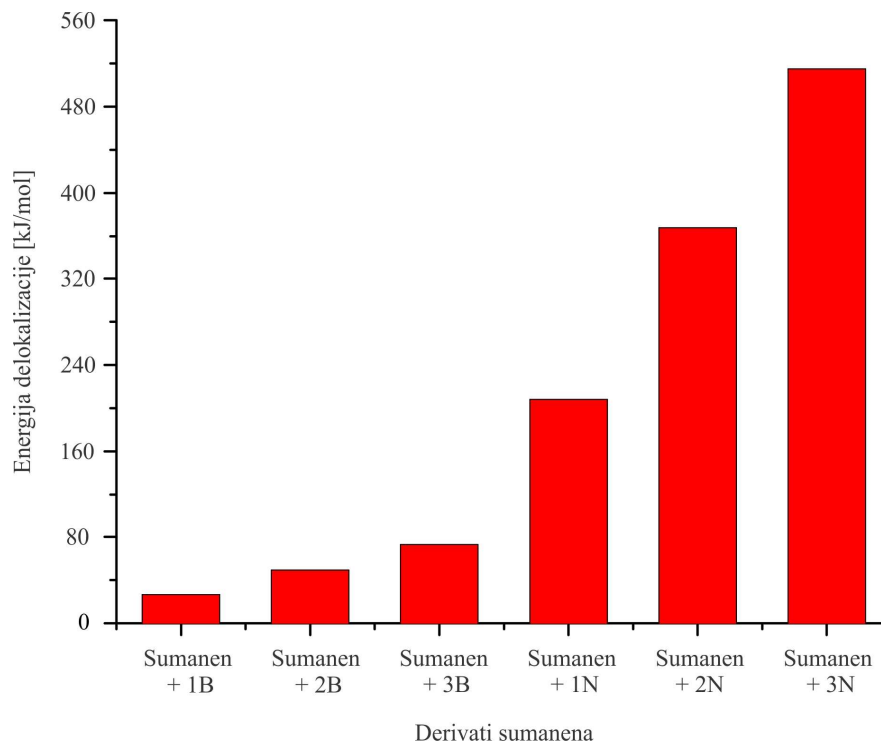


Slika 45. NICS parametri derivata sumanena

Dobijeni rezultati pokazuju da svi šestočlani prsteni sumanena imaju aromatičnu prirodu, dok su petočlani prsteni u nižoj meri antiaromatični. Takođe, uočava se i da je aromatična priroda centralnog prstena, za koju NICS ima vrednost od $-3,12$ znatno niža od aromatičnih priroda spoljašnjih šestočlanih prstena čije su NICS vrednosti $-10,17$. Aromatičnost koranulena je do sada ispitivana u nekoliko navrata u radovima [172-176], gde se došlo do zaključka da je centralni petočlani prsten koranulena antiaromatične prirode, a da su spoljašnji šestočlani prsteni aromatični sa NICS vrednostima od $-6,83$. Dakle, NICS parametri spoljašnjih šestočlanih prstena sumanena imaju značajno veću aromatičnu prirodu.

Sa slike 45 uočava se da se mnogo bolji rezultati po pitanju aromatičnosti prstenova sumanena dobijaju u slučaju kada se atomi azota dovedu na benzilične pozicije sumanena. Naime, u ovom slučaju jedino se smanjuje aromatično svojstvo centralnog prstena, dok se

aromatična svojstva spoljašnjih prstena znatno povećavaju. Da bi se ovaj rezultat objasnio, potrebno je iskoristiti NBOdel analizu i prokomentarisati dobijene energije delokalizacije predstavljene na slici 46.



Slika 46. Delokalizacija elektrona derivata sumanena

Rezultati predstavljeni na slici 46 ukazuju na mnogo veću delokalizaciju usamljenih elektronskih parova u slučaju supstitucije atomima azota i automatski objašnjavaju znatno bolja aromatična svojstva derivata koji sadrže ove atome. Na ovaj način takođe je potvrđeno da je NICS parametar validan za primenu kod procene aromatičnosti zakrivljenih struktura, kakva je sumanen.

Uzimajući u obzir poznate rezultate za aromatičnost koranulena i ovde dobijene rezultate po pitanju aromatičnosti, mogu se protumačiti do sada neobjašnjeni rezultati koji se odnose energije interakcije između dva molekula sumanena i dva molekula koranulena, tj. dimera sumanena i dimera koranulena. Naime, u radu [177] ispitana je, između ostalog, i energija interakcije dimera koranulena i dimera sumanena i to na različitim nivoima teorije sa različitim bazisnim skupovima. U svima slučajevima energija interakcije između dva molekula sumanena je bila viša od energije interakcije između dva molekula koranulena i to u proseku za 16,7 kJ/mol. Podsećanja, i poređenja, radi energija interakcije dimera benzena iznosi svega 5 kJ/mol. Konkretno, najviša energija interakcije dimera sumanena dobijena je

upotrebom M06-2X funkcionala sa 6-311G bazisnim skupom i iznosila je 90 kJ/mol, u poređenju sa energijom interakcije dimera koranulena koja je iznosila 74,5 kJ/mol. Ova viša energija interakcije dimera sumanena može se pripisati značajno višoj aromatičnoj prirodi sumanenovih prstenova, usled čega dolazi i do intenzivnijeg π -slaganja.

5.1.2.7. Inverziona barijere

Imajući u vidu inicijalne rezultate po pitanju inverzione barijere iz prethodnog dela rada, kao i rezultate iz istraživačkih aktivnosti [50,79,81], ispitana je energija inverzije istraženih derivata i ponovo korelirana sa dubinom sumanena, kao i sa dimenzijama supstituenata. Takođe, posmatran je i uticaj rastvarača na ovu važnu veličinu. Izabran je jedan polarni i jedan nepolarni rastvarač – voda i benzen, respektivno. Prelazna stanja sumanena su ponovo locirana kao što je to učinjeno u prethodnom delu, upotrebom STQN metoda. Rezultati su sumirani u tabeli 7.

Tabela 7. Inverziona barijere i imaginarne frekvencije kojima je okarakterisano prelazno stanje ispitanih derivata sumanena u različitim rastvaračima

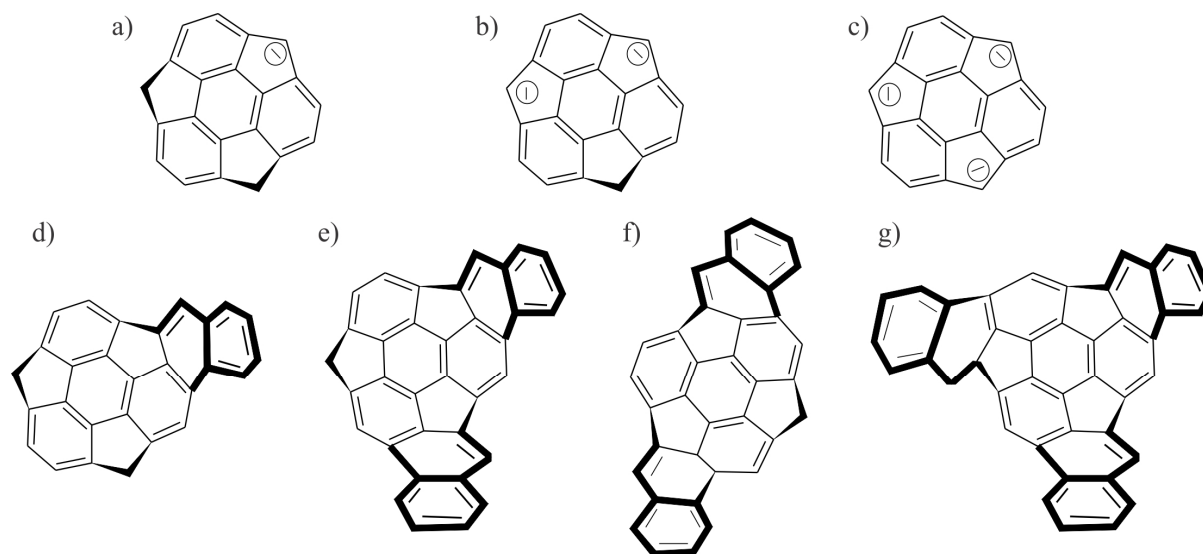
Struktura	Inverzionna barijera [kJ/mol]			Imaginarne frekvencije [THz]		
	vakuum	voda	benzen	vakuum	voda	benzen
Sumanen	70,29	70,54	70,33	3,55	3,56	3,57
Sumanen + 1B	53,22	53,35	53,26	3,25	3,26	3,26
Sumanen + 2B	38,03	38,03	38,03	2,97	2,98	2,98
Sumanen + 3B	24,56	24,60	24,64	2,63	2,63	2,64
Sumanen + 1N	100,50	100,88	100,58	3,99	4,00	4,01
Sumanen + 2N	135,65	136,94	136,02	4,36	4,37	4,38
Sumanen + 3N	176,40	178,95	177,44	4,75	4,80	4,81

Iz tabele 7 jasno se vidi da se modifikovanjem sumanena na benziličnim pozicijama značajno menja vrednost inverzione barijere. U slučaju uvođenja atoma bora, inverzionna barijera se smanjuje gotovo na jednu trećinu inverzione barijere sumanena, dok se uvođenjem atoma azota povećava više od 2,5 puta u odnosu na regularni sumanen. Zahvaljujući konstatovanim činjenicama po pitanju dimenzija supstituenata, jasno je da dimenzije supstituenta ne diktiraju samo dubinu nego i inverzionu barijeru sumanena, koja je jako bitna za praktičnu primenu sumanena u oblasti organske elektronike.

Na prvi pogled uticaj rastvarača nije značajan. Međutim, ako se razmotre inverzione barijere u slučaju derivata sa tri atoma azota u vodi, može se zaključiti da i rastvarač ima relativno značajnu ulogu, barem kada su u pitanju fina podešavanja inverzione barijere, svojstvena za oblast veoma precizne organske elektronike.

U radovima *Sastry*-ja i *Priyakumar*-a [79,81] ispitane su inverzione barijere već pomenutog tritiasumanena i sumanena sa kiseonikom na benziličnim pozicijama – trioksasumanena. Dobijene su vrednosti inverzione barijere od 7,5 kJ/mol i 285 kJ/mol, respektivno. Vrednost inverzione barijere tritiasumanena je niska, što ukazuje na preveliku frekvenciju oscilovanja ovog derivata između ravnotežne i planarne geometrije, što onemogućava praktičnu primenu. Sa druge strane, inverziona barijera trioksasumanena nije podesna za praktičnu primenu, jer visoka vrednost ovog parametra ukazuje da je inverzija ovog derivata praktično zabranjena.

U radu *Amaya*-e i dr. [69] su predstavljeni zanimljivi rezultati po pitanju inverzione barijere sumanena i njegovih derivata: mono, di, tri anjonskih vrsta i četiri sintetisana derivata iz grupe naftosumanena, slika 47.



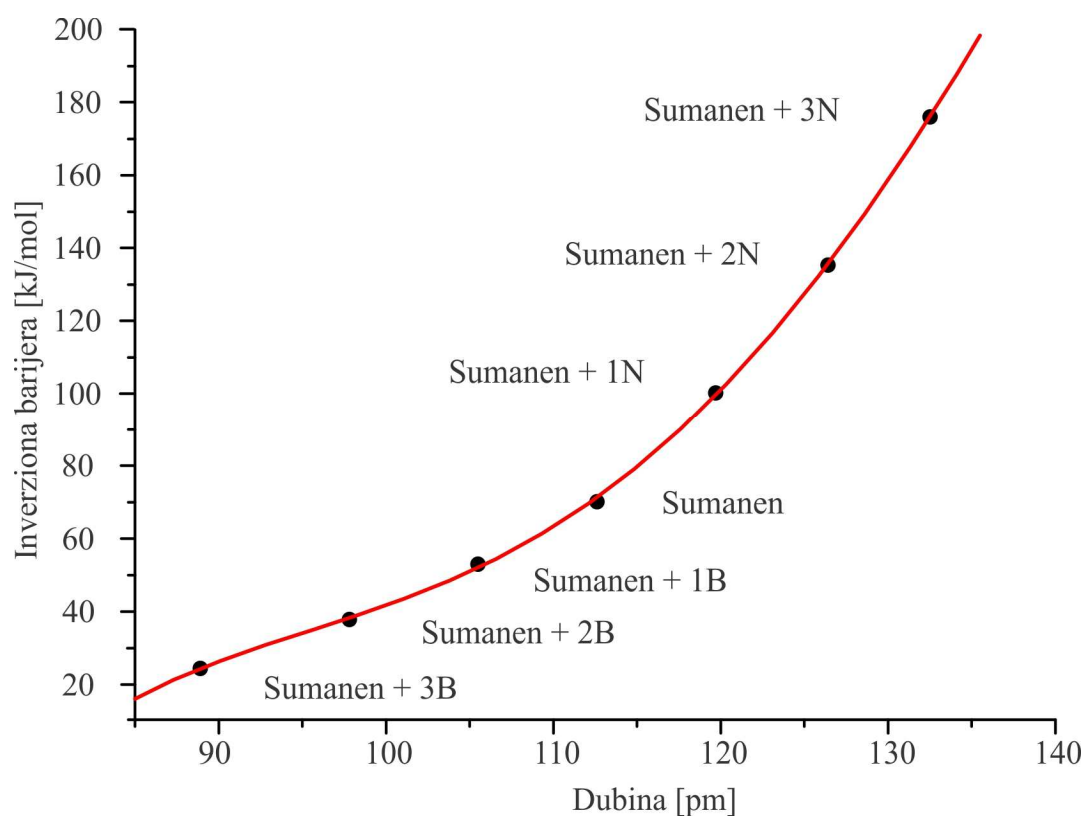
Slika 47. a) mono, b) di, c) tri anjonske vrste sumanena i naftosumaneni d) mono anulirani, e) i f) di anulirani i g) tri anulirani sumanen

Za mono i di-anjonske vrste sumanena teorijski su dobili vrednosti inverzione barijere bliske regularnom sumanenu, 76,6 kJ/mol i 72,0 kJ/mol, respektivno. Najveća razlika po pitanju inverzione barijere u odnosu na regularni sumanen dobijena je u slučaju tri anjonske vrste sumanena – u tom slučaju inverziona barijera je iznosila 51 kJ/mol. Što se tiče naftosumanena, teorijski su dobili sledeće vrednosti: 121,8 kJ/mol, 182,8 kJ/mol, 177,82

kJ/mol i 255,2 kJ/mol. Dok su vrednosti inverzionih barijera u onom intervalu koji bi mogao da bude od važnosti za praktičnu primenu, vrednosti inverzione barijere za poslednja tri derivata sumanena (naftosumanena) su ipak previsoke, što ukazuje na rigidnost ovih derivata. Ovako više vrednosti inverzione barijere i jesu za očekivati, imajući u vidu koliko su to dimenziono veće strukture od regularnog sumanena.

Inverzione barijere su dovedene u vezu sa dubinom suda iscrtavanjem zavisnosti inverzine barijere u funkciji od dubine suda, slika 48.

Rezultati predstavljeni na slici 48 jasno ukazuju na to da inverziona barijera dominantno zavisi od dubine molekulskog suda bez obzira na to koji atom je supstituent. Bez obzira na elektronska svojstva ispitanih derivata, inverzija je diktirana strogo strukturnim parametrom. Takođe, dobija se da funkcija četvrtog stepena dubine molekulskog suda odlično korelira inverzionu barijeru sa dubinom suda. Podsećanja radi, sličan zaključak važi i za promenu aromatičnosti duž ose koja odgovara dubini sumanena, što je pokazano u prethodnom odeljku. Ovaj rezultat je značajan, jer može poslužiti u svrhe karakterizacije eventualno sintetisanih derivata sumanena.



Slika 48. Zavisnost inverzione barijere od dubine derivata

5.2. Adsorpciona svojstva sumanena prema molekulima vodonika

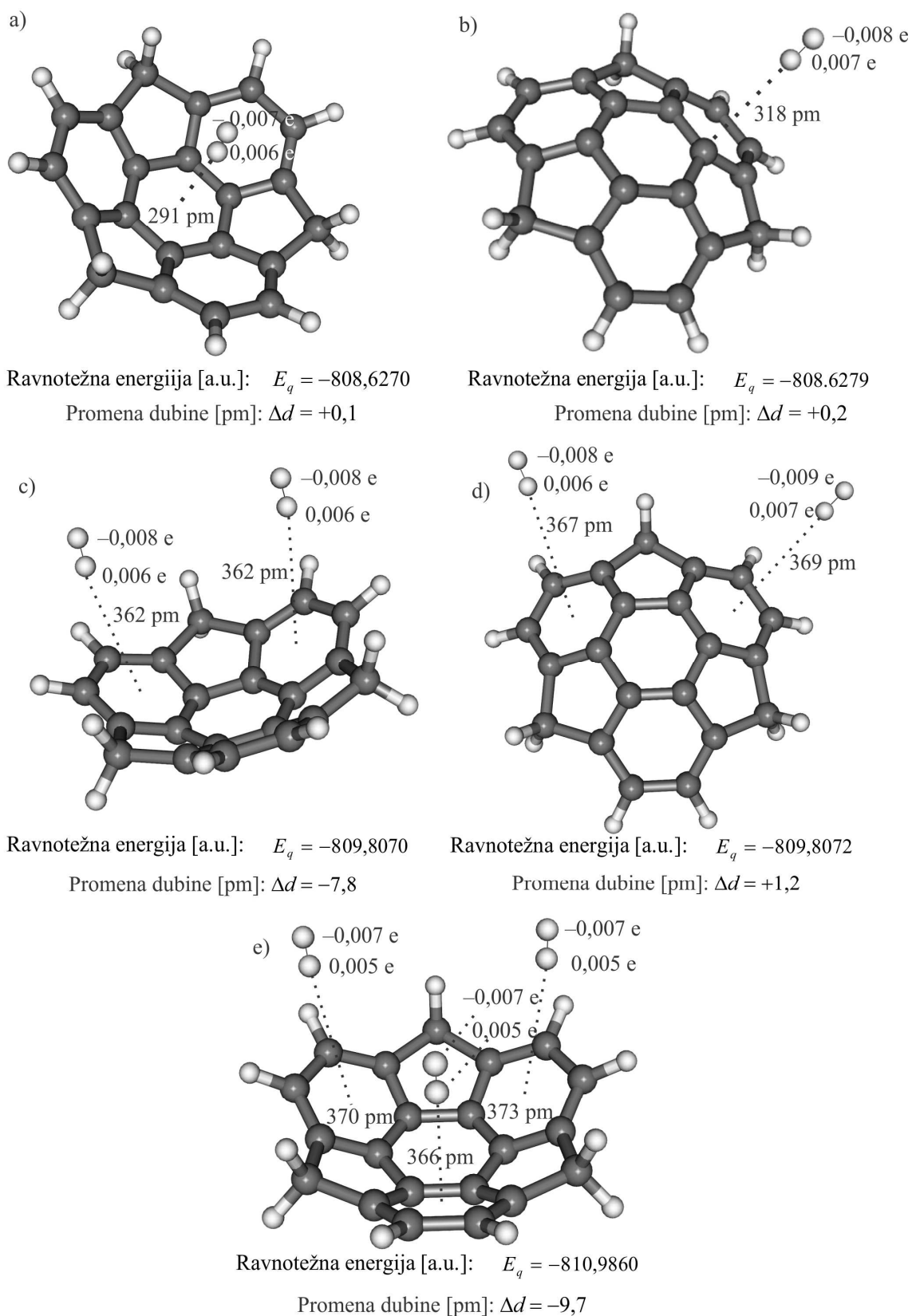
U ovom poglavlju će biti predstavljeni rezultati radova:

- Hydrogen storage properties of sumanene (rad publikovan u M21 časopisu *International Journal of Hydrogen Energy*, IF: 4,05) i
- Sumanene and its adsorption properties towards CO, CO₂ and NH₃ molecules (rad publikovan u M21 časopisu *Journal of Molecular Modeling*, IF: 1,98).

5.2.1. Strukturna razmatranja, granične orbitale, vibraciona analiza i MEP površi

Ravnotežne geometrije, zajedno sa ravnotežnim energijama sistema sumanen + $n\text{H}_2$, rastojanja molekula vodonika od sumanena, promena dubine sumanena nakon adsorpcije kao i vrednosti indukovanih naelektrisanja vodonikovih atoma su dati na slici 49.

S obzirom da je ispitan mehanizam fizisorpcije, struktura sumanena ne trebala da bude perturbovana u značajnoj meri. Prema korisnoj sugestiji jednog od recenzenata rada [52], utvrđen je stepen perturbacije sumanena nakon adsorpcije korišćenjem sledeće metodologije: iz optimizovanog sistema sumanen + $n\text{H}_2$, $n\text{H}_2$ molekuli su uklonjeni i zatim je izračunata energija (dakle bez dalje geometrijske optimizacije) preostale konformacije sumanena. Dobijena vrednost energije je upoređena sa energijom geometrijski optimizovanog sumanena, i upravo razlika energija je poslužila kao mera perturbacije sumanena.



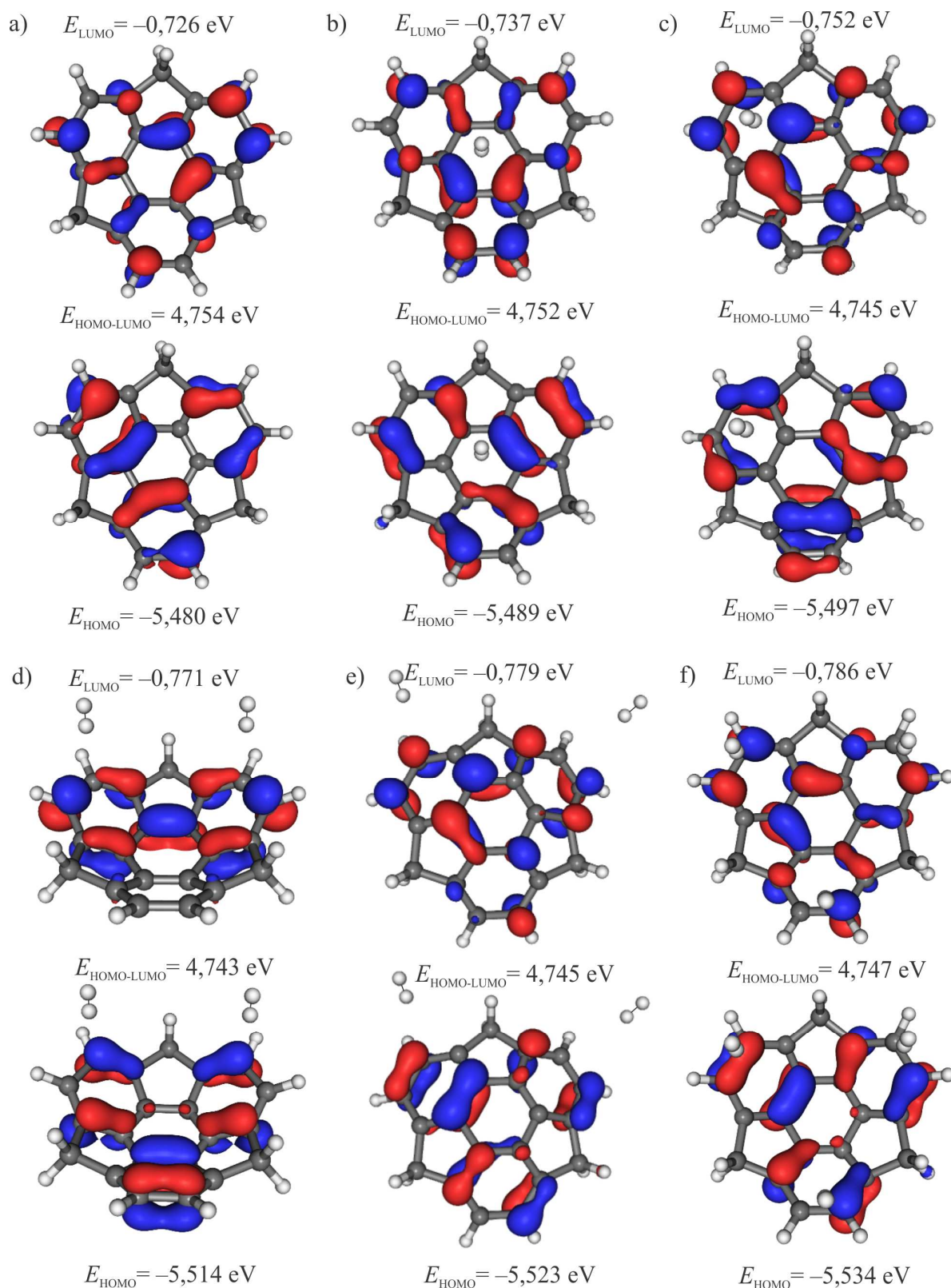
Slika 49. Ravnotežne energije i geometrije sistema sumanen + $n\text{H}_2$ sa energijama perturbacije i promenama dubine

Veoma niske energije perturbacije sumanena jasno ukazuju na činjenicu da sumanen gotovo nije perturbovan adsorpcijom vodonika, što dovodi do zaključka da je mehanizam fizisorpcije odgovoran za adsorpciju. Promene dubine sumanena nakon adsorpcije molekula vodonika takođe ukazuju na mehanizam fizisorpcije.

HOMO i LUMO orbitale, između ostalog, mogu da posluže i kao indikator transfera naelektrisanja unutar molekula. Imajući u vidu da HOMO orbitala opisuje mogućnost davanja elektrona, a LUMO orbitala mogućnost primanja elektrona, lokacije ovih graničnih orbitala topološki ukazuju na transfer naelektrisanja. HOMO i LUMO orbitale su predstavljene na slici 50, gde plava boja predstavlja pozitivnu fazu, a crvena negativnu fazu. Tačnije, plava boja predstavlja onu orbitalu za koju je dobijen pozitivan znak talasne funkcije, dok crvena predstavlja onu orbitalu za koju je dobijen negativan znak talasne funkcije.

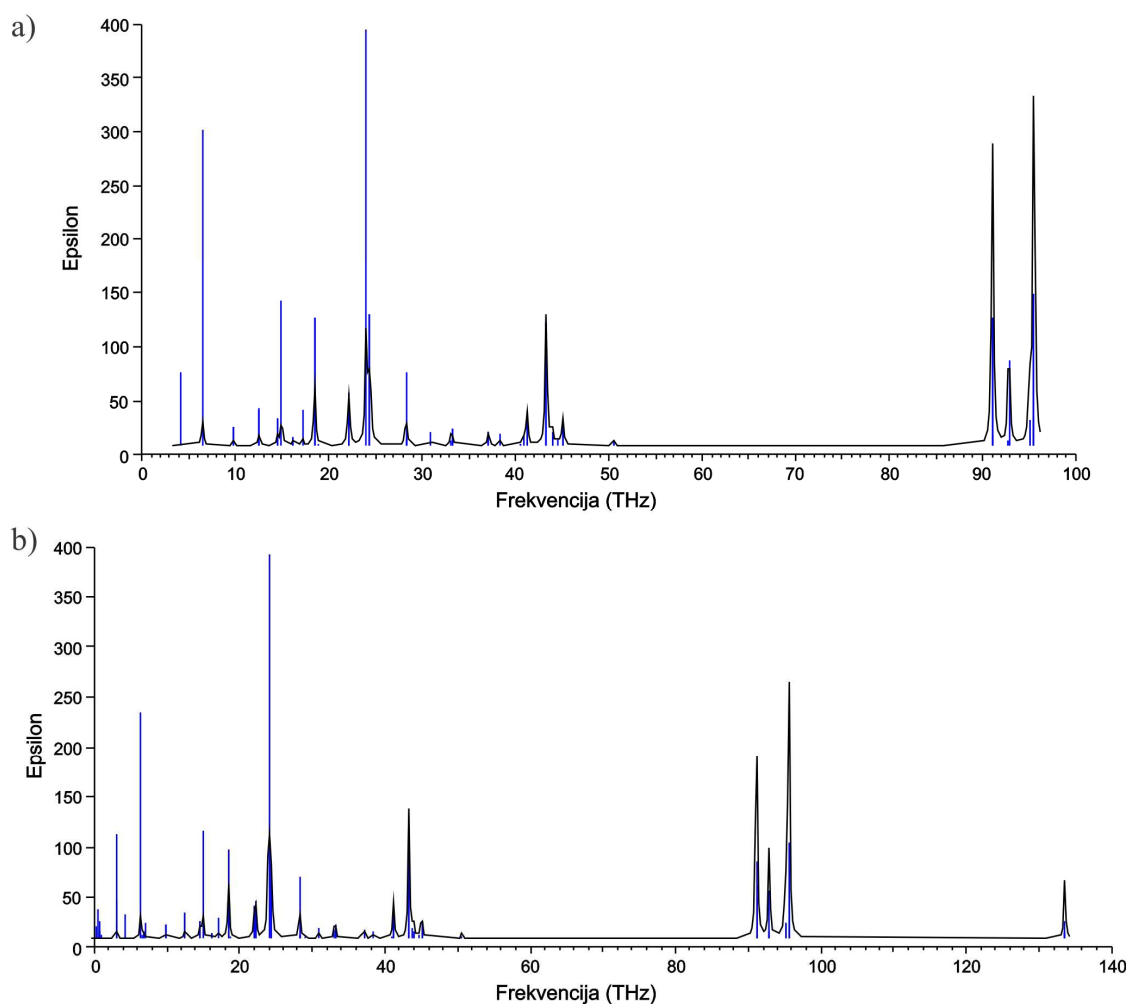
U odnosu na sâm sumanen, u svim slučajevima došlo je do smanjenja HOMO-LUMO gepa, povećanja LUMO vrednosti i povećanja HOMO vrednosti. Sve promene se odigravaju postepeno, sa povećanjem broja adsorbovanih molekula H_2 . Kada se posmatraju slučajevi adsorpcije dva molekula vodonika, veće promene energija graničnih orbitala su se odigrale u slučaju adsorpcije molekula H_2 sa konkavne strane. Veće promene Najveća promena graničnih orbitala odigrale su se za slučaj adsorpcije tri molekula vodonika, kada energija LUMO orbitale iznosi $-0,786$ eV, energija HOMO orbitale $-5,534$ eV i vrednost HOMO-LUMO gepa $4,747$ eV.

Lokacije HOMO i LUMO orbitala, u slučajevima kada je po jedan molekul adsorbovan, indiciraju da se transfer naelektrisanja odigrava na centralnom šestočlanom i petočlanim prstenovima, dok se za slučaj dva adsorbovana molekula vodonika transfer naelektrisanja odigrava na necentralnim šestočlanim prstenovima. U slučaju tri molekula vodonika, transfer naelektrisanja se ponovo odigrava na centralnom šestočlanom prstenu. Zanimljivo je da se HOMO/LUMO orbitale ni u jednom slučaju ne nalaze na benziličnim pozicijama, što ukazuje na to da talasne funkcije benziličnih atoma ne doprinose graničnim orbitalama, pa je zbog toga naelektrisanje na ovim lokacijama stabilno.



Slika 50. Topologija HOMO i LUMO orbitala. a) sumanen i slučajevi adsorpcije b) jednog, d) dva, f) tri molekula vodonika adsorbovanih sa konkavne i c) jednog i e) dva molekula vodonika adsorbovanih sa konveksne strane.

Kao posledica prisustva molekula vodonika javljaju se i karakteristične vibracione mode koje možemo prokomentarisati na osnovu simuliranog IC spektra. IC spektri samog sumanena i reprezentativnog slučaja adsorpcije tri atoma vodonika sa konkavne strane, dati su na slici 51. Dovoljno je navesti samo ovaj slučaj adsorpcije, jer su ostali vrlo slični po pitanju IC spektra.



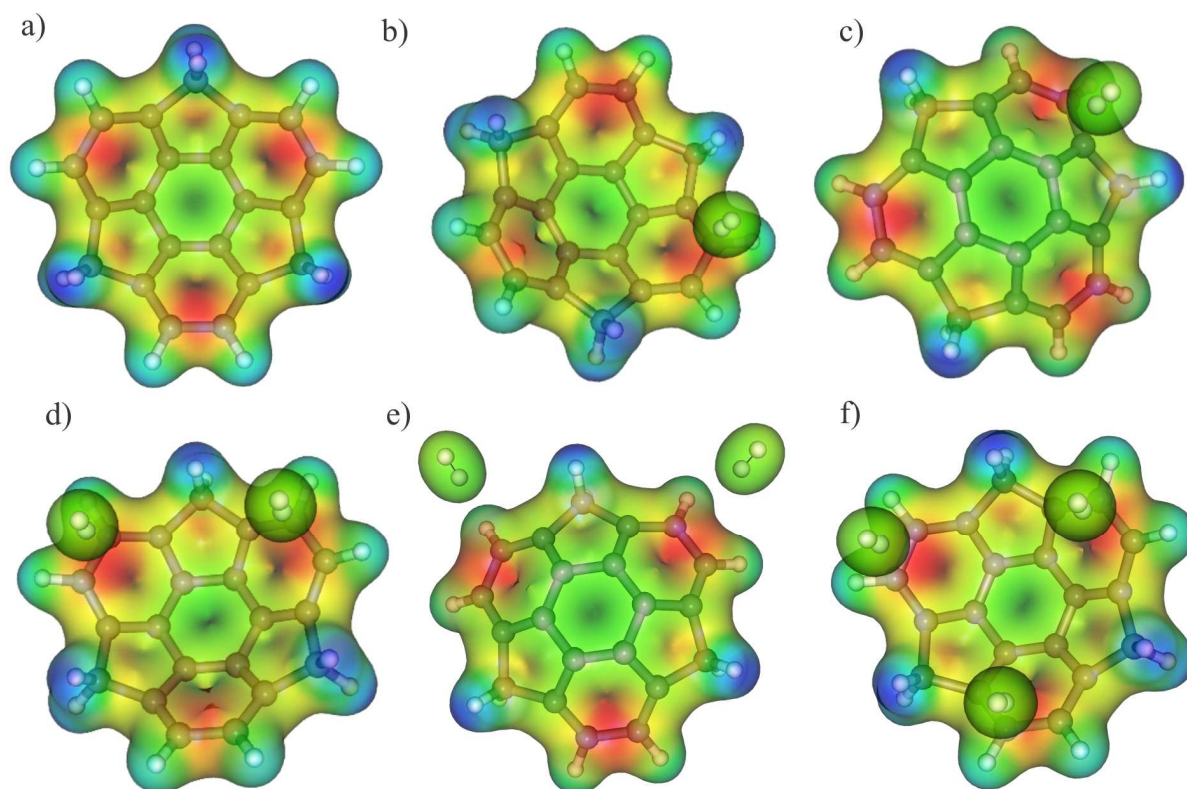
Slika 51. Karakteristične vibracione mode a) sumanena i b) sumanena + 3H₂

Prema izračunatom/simuliranom IC spektru sumanena, slika 51a, jasno je uočljivo postojanje nekoliko intenzivnih vibracionih moda. Vibracione mode na 91 i 93 THz odgovaraju C-H istezanju između benziličnih ugljeničnih atoma i njima odgovarajućih H atoma, dok vibraciona moda na 96 THz odgovara C–H istezanju između ugljeničnih atoma spoljašnjih šestočlanih prstenova i njima odgovarajućih H atoma. Vibracione mode locirane na 7, 24 i 43 THz odgovaraju izvan ravanskom savijanju benziličnih prstenova,

izvanravanskom savijanju šestočlanih prstenova i kompleksnim ravanskim vibracijama, respektivno.

Kao posledica adsorpcije vodonika, dodatne vibracione mode su se pojavile na oko 134 THz. Ova moda je postala dostupna nakon indukovanja dipolnog momenta u molekulu vodonika. Uočava se takođe i pojačavanje intenziteta pikova pomenutih moda sa porastom broja adsorbovanih molekula vodonika. Ovi pikovi imaju značajno viši intenzitet za slučajeve kada su molekuli vodonika adsorbovani sa konveksne strane. Dodatne vibracione mode su se pojavile i u oblasti do 5 THz, što ukazuje na slabu elektrostatičku interakciju molekula vodonika i sumanena. Činjenica da se pojavljuju pomenute dodatne vibracione mode može poslužiti za eksperimentalnu detekciju adsorpcije vodonika od strane sumanena.

Mesta adsorpcije molekula vodonika su istražena preko MEP površi. Reprezentativne MEP površi ispitanih slučajeva adsorpcije su predstavljene na slici 52. Površi plave boje odgovaraju oblastima najvišeg potencijala, zelena boja odgovara oblastima sa blisko neutralnim vrednostima potencijala, dok crvena boja odgovara oblastima sa najnižim vrednostima potencijala.



Slika 52. Reprezentativne MEP površi sumanena sa adsorbovanim H_2 molekulima

MEP površi uvek lepo ilustruju specifičnost sumanena i molekulskih sudova uopšte, a to je da su ovi molekuli, za razliku od svojih „planarnih“ rođaka, polarni usled anizotropne raspodele π -elektrona i C–H veza, što je okidač za razdvajanje naelektrisanja.

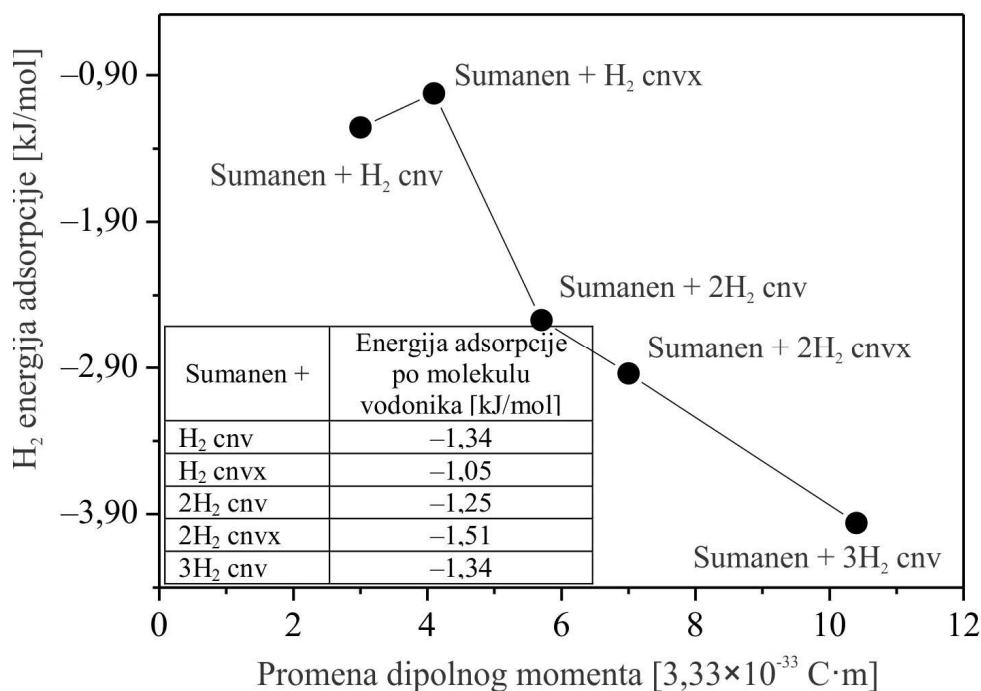
Sa slike 52 se uočava da su mesta sumanena koja sadrže značajne količine negativnog naelektrisanja odgovorne za adsorpciju molekula vodonika. Adsorpcijom molekula vodonika odigrale su se i male, ali značajne, promene raspodele naelektrisanja, pretežno u blizini benziličnih pozicija.

5.2.2. Energije vezivanja i dipolni momenti

Kao što je već naglašeno, da bi neka struktura bila pogodna za skladištenje vodonika, neophodno je da energije vezivanja ne budu previsoke. Sa druge strane, iako se fizisorpcija odlikuje energijama vezivanja u intervalu od 0,01 do 0,10 eV (1 do 10 kJ/mol), ovaj adsorpcioni mehanizam može biti veoma pogodan za praktičnu upotrebu.

Molekul vodonika nema dipolni moment i da bi bio adsorbovan od strane neke strukture neophodno je da ta struktura ima relativno visok dipolni moment, tako da bi se i u samom vodoniku mogao indukovati dipolni moment. Dipolni moment sumanena, izračunat da pomenutom nivou teorije, iznosi 1,94 ($3,34 \times 10^{30}$ C·m). Taj dipolni moment u molekulu vodonika indukuje dipolni moment obezbeđujući Van der Valsovu interakciju između sumanena i molekula vodonika. Na ovaj način može se objasniti kako molekul vodonika može biti adsorbovan od strane sumanena.

Imajući u vidu važnost dipolnog momenta za mehanizam fizisorpcije praćena je i promena dipolnog momenta na isti način kao što je to učinjeno i za energiju perturbacije sumanena nakon adsorpcije. Iz optimizovanog sistema sumanen + $n\text{H}_2$, $n\text{H}_2$ molekuli su uklonjeni i potom je izračunata energija, time je automatski dobijen dipolni moment, preostale konformacije sumanena. Tako dobijena vrednost promene dipolnog momenta je korelisana sa energijom vezivanja molekula vodonika i sumanena, a rezultat je prikazan na slici 53. Na slici 53 su i tabelarno date vrednosti energije vezivanja po molekulu vodonika.



Slika 53. Energije adsorpcije vodonika i promene dipolnih momenata.

cnv označava adsorpciju sa konkavne strane, a cnvx adsorpciju sa konveksne strane

Kao što je i očekivano, prema parametru promene dipolnog momenta, sa povećanjem broja adsorbovanih molekula vodonika i perturbacija sumanena se povećava, ali je ona i dalje benzačajno mala. To ukazuje da je mehanizam fizisorpcije odgovoran za vezivanje sumanena i molekula vodonika.

Što se tiče adsorpcije jednog molekula vodonika, viša energija adsorpcije po molekulu H₂ je dobijena za slučaj adsorpcije sa konkavne strane. To je zbog činjenice da je, zbog specifičnog geometrijskog oblika sumanena, više negativnog naelektrisanja locirano upravo sa te strane.

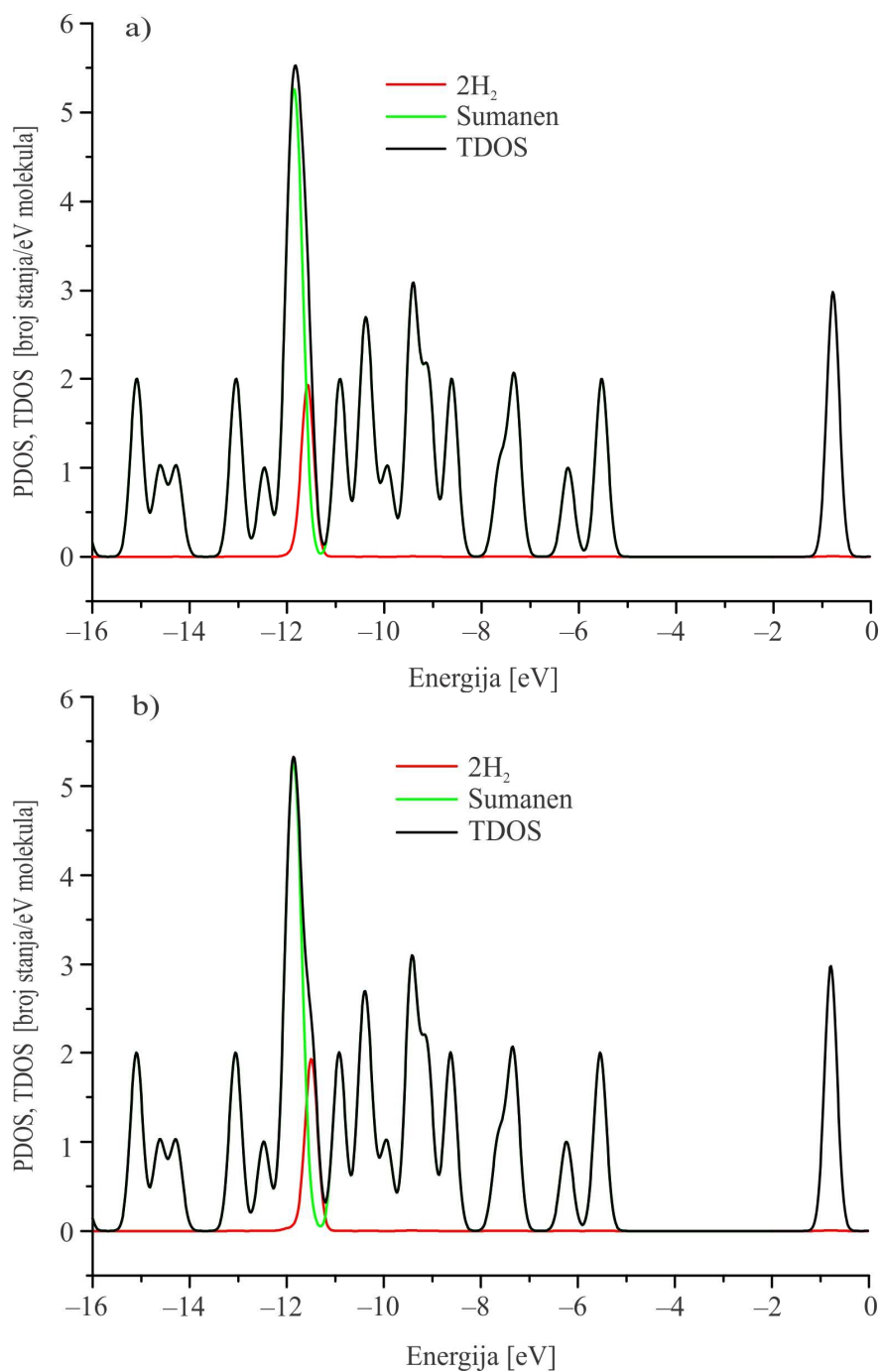
Kada se adsorbuju dva molekula vodonika viša energija adsorpcije po molekulu H₂ se dobija u slučaju adsorpcije sa konveksne strane. Ovo je, ponovo, posledica specifične geometrije sumanena koja, ako se posmatra prostor sa konkavne strane, ograničava rastojanje između adsorbovanih molekula vodonika, što dovodi do njihovog međusobnog odbijanja i redukovanja energije adsorpcije po molekulu H₂.

5.2.3. DOS analiza

Još jedan pristup za utvrđivanje koliko je elektronski podsistem nekog molekula perturbovan usled adsorpcije jeste preko analize gustine stanja (DOS ili TDOS, eng. Density Of States ili Total Density Of States). Ukupna gustina stanja takođe je korisna i za praćenje promena HOMO-LUMO gepa usled adsorpcije ili dopiranja, dok je analiza parcijalne gustine stanja (PDOS, eng. Partial Density Of States) pogodna za utvrđivanje doprinosa orbitala pojedinih atoma molekulskim orbitalama, pre svega HOMO i LUMO orbitalama.

Populacija preklapanja (OP, eng. Overlap Population) predstavlja meru gustine elektrona podeljene između atoma. Kada se DOS pomnoži sa OP, dobija se tzv. OPDOS. OPDOS predstavlja još jednu važnu primenu analize gustine stanja preko koje se može odrediti i doprinos pojedinih orbitala hemijskim vezama. Drugim rečima, OPDOS dijagram pokazuje vezivnu, antivezivnu i nevezivnu prirodu interakcije dvaju orbitala, atoma ili grupa. Pozitivna vrednost OPDOS-a indicira vezivnu prirodu, negativna vrednost indicira antivezivnu, dok vrednosti oko nule ukazuju na nevezivnu interakciju [178-180].

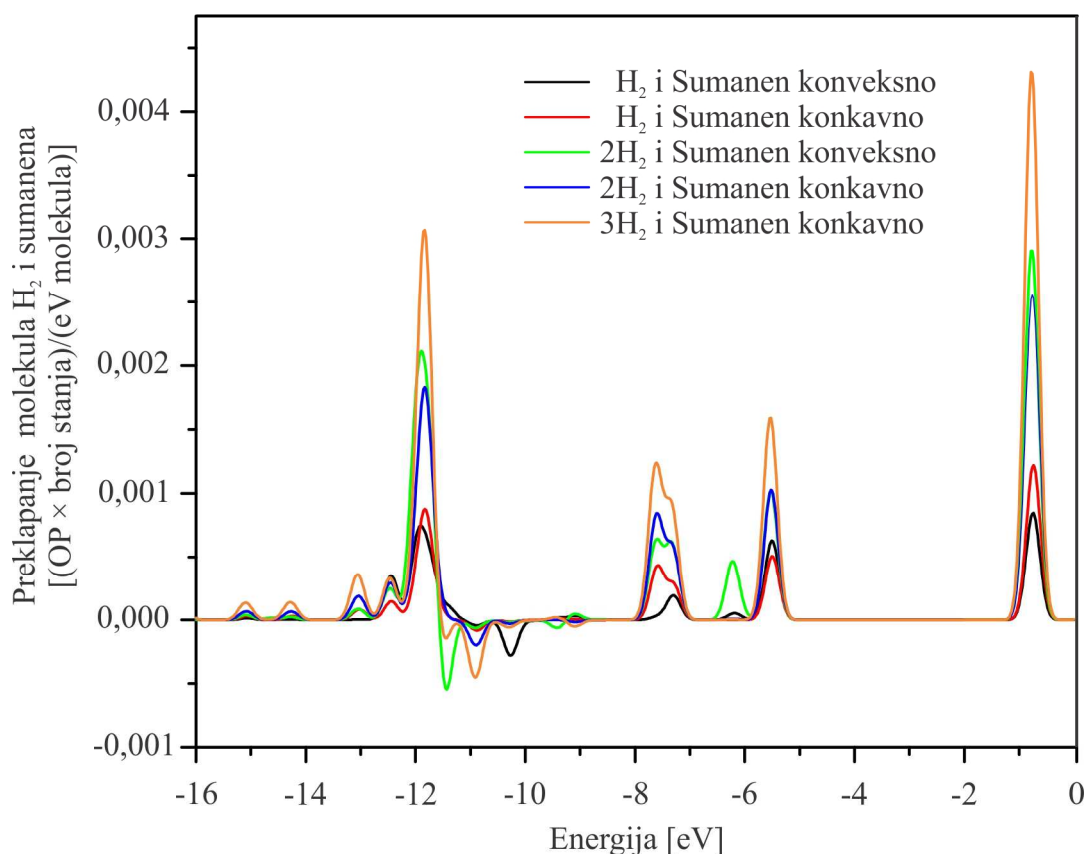
Kada se radi o doprinosima $n\text{H}_2$ molekula, TDOS i PDOS dijagrami su u principu isti. Na slici 54 predstavljen je reprezentativni TDOS i PDOS slučaja kada su dva molekula vodonika adsorbovana sa konkavne i konveksne strane. Svi dijagrami su dobijeni konvolucijom informacija o molekulskim orbitalama sa gausovskim krivama jedinične visine i punom širinom na polumaksimumu u vrednosti od 0,3 eV korišćenjem GaussSum2.2 softvera. Ponovo, slično kao i kod IC spektara, su navedeni samo reprezentativni slučajevi adsorpcije dva molekula vodonika, jer su ostali grafici veoma slični, a po pitanju doprinosa graničnim orbitalama skoro identični.



Slika 54. TDOS i PDOS slučaja kada su dva molekula vodonika adsorbovana sa:
a) konkavne i b) konveksne strane

Sa slike 54 jasno se vidi da je sumanen jedva perturbovan nakon adsorpcije vodonika, jer doprinos molekula vodonika graničnim orbitalama praktično i ne postoji.

OPDOS dijagrami su prikazani krivama različitih boja na slici 55. Svaka boja odgovara određenom ispitanom slučaju adsorpcije.



Slika 55. OPDOS dijagrami svih ispitanih slučajeva adsorpcije

Iako je doprinos molekula vodonika graničnim orbitalama zanemarljivo mali, u izvesnoj meri postoje interakcije između sumanena i H_2 molekula koje su vezivne prirode. Upravo zahvaljujući tim interakcijama, postoji dodatna mogućnost da dođe do adsorpcije vodonika od strane sumanena. Kombinacijom poslednja dva grafika dolazi se do grubo procenjene vrednosti OP-a od oko 0,001 e, što ponovo jasno indicira slabu elektrostatičku interakciju između molekula vodonika i sumanena.

5.3. Adsorpciona svojstva sumanena prema molekulima CO , CO_2 i NH_3

Primenjujući sličan pristup, ispitana su i adsorpciona svojstva sumanena prema molekulima koji se smatraju standardnim atmosferskim polutantima, a to su: CO , CO_2 i NH_3 molekuli. Osnovna motivacija za ovo istraživanje je bila težnja da se dâ konkretan doprinos društvenoj zajednici kada je u pitanju problematika zaštite životne sredine.

5.3.1. Strukturna svojstva i perturbacija sumanena

Praćenjem već opisanog pristupa, ispitano je u kojoj meri je sumanen perturbovan nakon adsorpcije pomenutih molekula, a rezultati, tačnije energije perturbacije ΔE_p , su sumirani u tabeli 8.

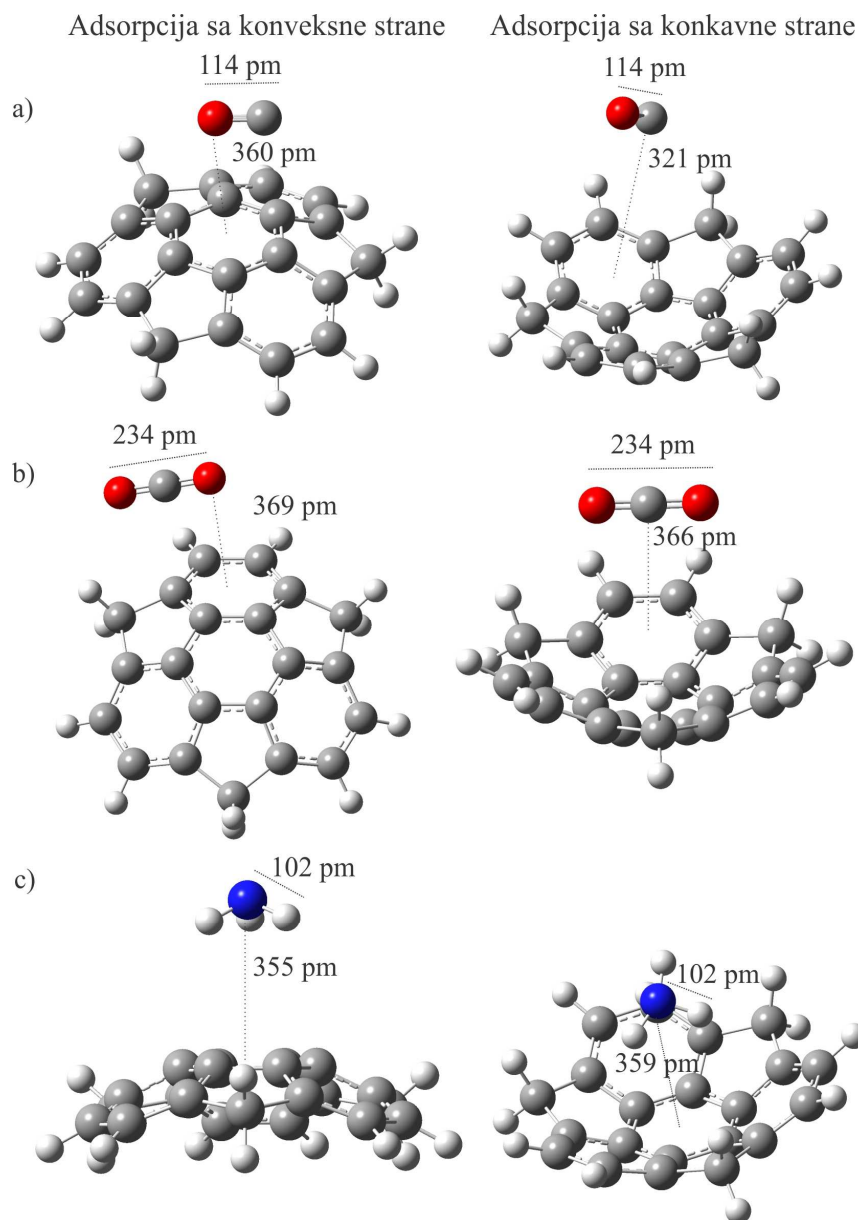
Tabela 8. Energija perturbacije sumanena

Sistem	ΔE_p [kJ mol ⁻¹]
Sumanen + CO cnv	0,125
Sumanen + CO cnvx	0,068
Sumanen + CO ₂ cnv	0,193
Sumanen + CO ₂ cnvx	0,025
Sumanen + NH ₃ cnv	0,126
Sumanen + NH ₃ cnvx	0,030

*cnv označava adsorpciju sa konkavne, a cnvx sa konveksne strane sumanena

Dobijeni rezultati ukazuju na mehanizam fizisorpcije, jer je perturbacija sumanena reda veličine 0,1 kJ/mol. Iako veoma niska, najviša perturbacija sumanena se odigrala u slučaju adsorpcije molekula CO₂, gde je energija perturbacije iznosila 0,2 kJ/mol. Takođe, može se zaključiti da je perturbacija sumanena znatno viša u slučajevima kada su molekuli adsorbovani sa konkavne strane.

Na slici 56 predstavljene su ravnotežne geometrije ispitanih slučajeva adsorpcije zajedno sa razdaljine adsorbovanih molekula od molekula sumanena i međuatomska rastojanja kod adsorbovanih molekula.



Slika 56. Istraženi sistemi nakon geometrijske optimizacije

Rastojanje između adsorbenta i adsorbata je najviše u slučaju adsorpcije CO_2 molekula, a najniže u slučaju NH_3 molekula adsorbovanih sa konveksne strane. Za adsorpciju sa konkavne strane najviše rastojanje je ponovo dobijeno za CO_2 molekul, dok je najniže rastojanje dobijeno za CO molekul.

Rastojanje CO_2 molekula od sumanena je veoma blisko vrednosti od 345 pm koju su *Liu* i *Wilcox* [181] dobili za rastojanje CO_2 prilikom adsorpcije na grafenskom sloju. U oba slučaja NH_3 molekul je bio na skoro istom rastojanju, smešten iznad centralnog šestočlanog prstena. Što se tiče rastojanja NH_3 molekula od nanotuba (5,0) i (6,0), *Shirvani* i dr. u radu [182] su dobili vrednosti 312 i 360 pm, respektivno. U tabeli 9 sumirani su rezultati po

pitanju energije adsorpcije molekula CO, CO₂ i NH₃ od strane sumanena, ali i drugih materijala zasnovanih na ugljeniku sa odgovarajućim referencama.

Tabela 9. Energije adsorpcije sumanena i ispitanih molekula zajedno sa rezultatima za fulerene, nanotube i grafenske slojeve

Adsorbovan molekul	E_{ad} [kJ/mol]				
	CNT ^a	Grafen	Fuleren C60	Sumanen cnv ^b	Sumanen cnvx ^b
CO	nema adsorpcije [112,183-186]	-0,75 do -1,34 [187]	-3,85 do -7,74 [188]	-3,47 (-0,63) ^c	-1,72 ^(d)
CO ₂	-5,36 do -13,97 [189]	-0,84 do -1,26 [188]	-2,22 do -3,56 [190]	-6,49 (-1,72)	-5,61 (-1,59)
NH ₃	-1,38 (-0,84) [191]	-1,46 do -3,01 [187]	nema rezultata	-10,46 (-6,02)	-6,74 (-6,86)

^aCNT označava ugljenične nanotube, ^bcnv označava adsorpciju sa konkavne, a cnvx sa konveksne strane sumanena, ^cvrednosti u zagradama odgovaraju adsorpcionim energijama kada je u obzir uzeta i korekcija BSSE greške (tzv. counterpoise korekcija), ^dvibraciona analiza pokazuje imaginarne frekvencije,

Bai i Zhou [186] i *Peng i Cho* [112] su dobili rezultate prema kojima nanotube ne mogu detektovati CO molekule. Sa druge strane, za iste molekule, studije *Leenaerts-a* i dr. [187] i *Mitschker-a* i dr. [188] pokazale su pozitivna adsorpciona svojstva grafena i fulerena C60, respektivno. *Leenaerts* i dr. [187] su sprovodili DFT proračune koristeći softver ABINIT u okvirima GGA aproksimacije *Perdew, Burke i Ernzerhof-a* (PBE funkcional), dok su *Mitschker* i dr. [188] koristili *Møller–Plesset* teoriju perturbacija drugog reda (MP2) sa cc-pVDZ bazisom. Ovde sprovedena studija pokazala je pozitivne rezultate kada se radi o adsorpcionim svojstvima sumanena prema CO molekulima, jer izračunate energije adsorpcije od -3,47 kJ/mol i -1,72 kJ/mol, bez BSSE korekcije, indiciraju da sumanen može adsorbovati CO molekule. Kada je BSSE korekcija tokom geometrijske optimizacije uključena, energija adsorpcije, u slučaju adsorpcije sa konkavne strane, je niža i iznosi -0,63 kJ/mol. U slučaju adsorpcije sa konveksne strane, kada je takođe BSSE korekcija uzeta u obzir i nakon vibracione analize, dobijaju se negativne frekvencije, što ukazuje na smanjenu mogućnost adsorpcije sa konveksne strane.

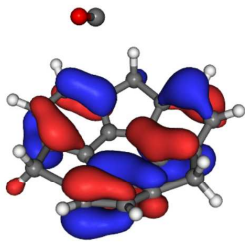
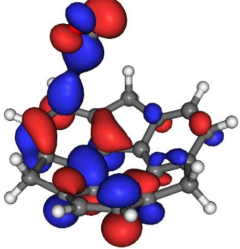
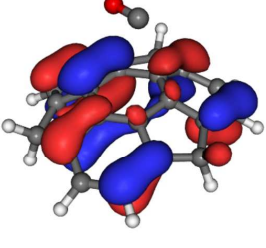
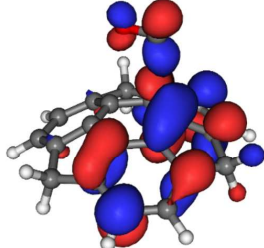
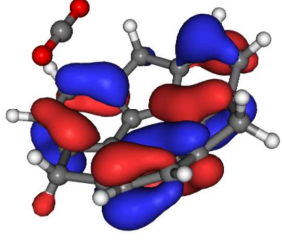
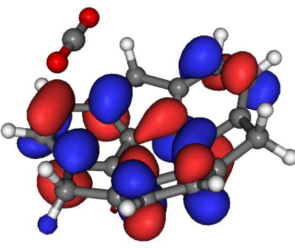
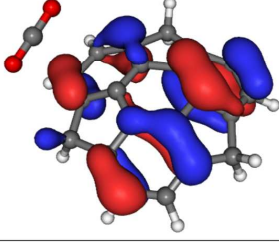
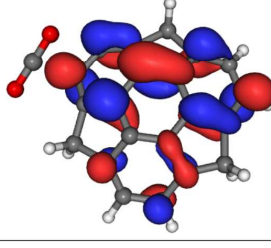
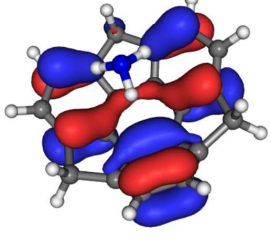
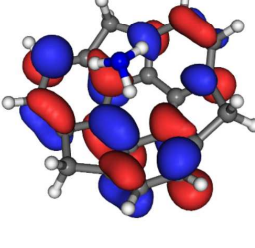
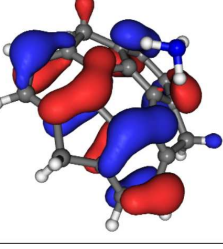
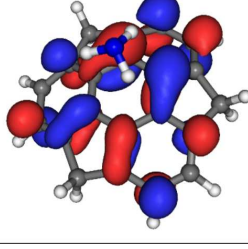
Rezultati *Cinke-a* i dr. [189] indiciraju da od svih struktura zasnovanih na ugljeniku, a koje su pomenute u ovom radu, ugljenične nanotube imaju svakako najbolja adsorpciona svojstva prema CO₂ molekulima. *Cinke* i dr. su koristili MP2 nivo teorije sa bazisima od 6-31G(d) pa nadalje. Rezultati ovde sprovedenih istraživanja bez BSSE korekcije, od -6,49 kJ/mol i -5,61 kJ/mol, respektivno, za adsorpciju sa konkavne i konveksne strane, indiciraju

da su adsorpciona svojstva sumanena uporediva sa adsorpcionim svojstvima ugljeničnih nanotuba i da su mnogo bolja od adsorpcionih svojstava grafena i fulerena C₆₀ prema pomenutim molekulima. Za istraživanje adsorpcionih svojstava grafena prema CO₂ molekulima, *Lee i Kim* [192] su koristili DFT, dugodometno korigovan (LC, eng. long range corrected) DFT (konkretno CAMB3LYP) i MP2 nivo teorije sa 6-31++G(d) bazisom. Sa druge strane, za istraživanje adsorpcionih svojstava fulerena C₆₀ prema CO₂ molekulima, *Gao i dr.* [190] su koristili DFT metod onako kako je implementiran u softverskom paketu DMOL3 sa GGA i LDA aproksimacijama koristeći PBE i PWC funkcionalne, respektivno, sa dvostrukim numeričkim bazisnim skupovima sa dodatim polarizacionim atomskim orbitalama. Za sumanen, bez BSSE korekcije, za adsorpcione energije dobijene su vrednosti od -1,72 kJ/mol i -1,59 kJ/mol, respektivno za adsorpciju sa konkavne i konveksne strane. Ovo indicira bolja adsorpciona svojstva sumanena nego što je to slučaj kod grafenskih slojeva i adsorpciona svojstva uporediva sa adsorpcionim svojstvima fulerena C₆₀.

Najbolja adsorpciona svojstva sumanen ispoljava prema NH₃ molekulima. Bez obzira da li je BSSE korekcija korišćena, ili ne, adsorpciona svojstva sumanena prema ovim molekulima su bolja od adsorpcionih svojstava nanotuba ili grafenskih slojeva (imajući u vidu da za sada nema podataka o adsorpcionim svojstvima fulerena prema NH₃ molekulima). Bez BSSE korekcije dobijene su adsorpcione energije od -10,46 kcal/mol i -6,74 kJ/mol, za adsorpciju sa konkavne i konveksne strane respektivno, dok su u slučaju BSSE korekcije dobijene vrednosti od -6,02 kJ/mol i -,86 kJ/mol, respektivno, za slučajeve adsorpcije sa konkavne i konveksne strane. Što se tiče molekula NH₃, *Azizi i Karimpanah* [191] su istraživali adsorpciona svojstva ugljeničnih nanotuba prema ovim molekulima upotrebom DFT pristupa i B3LYP i PW91 funkcionala sa 6-311G(d,p) bazisom, dok su *Leenaerts i dr.* [187] ispitivali adsorpciona svojstva grafenskih slojeva prema ovim molekulima.

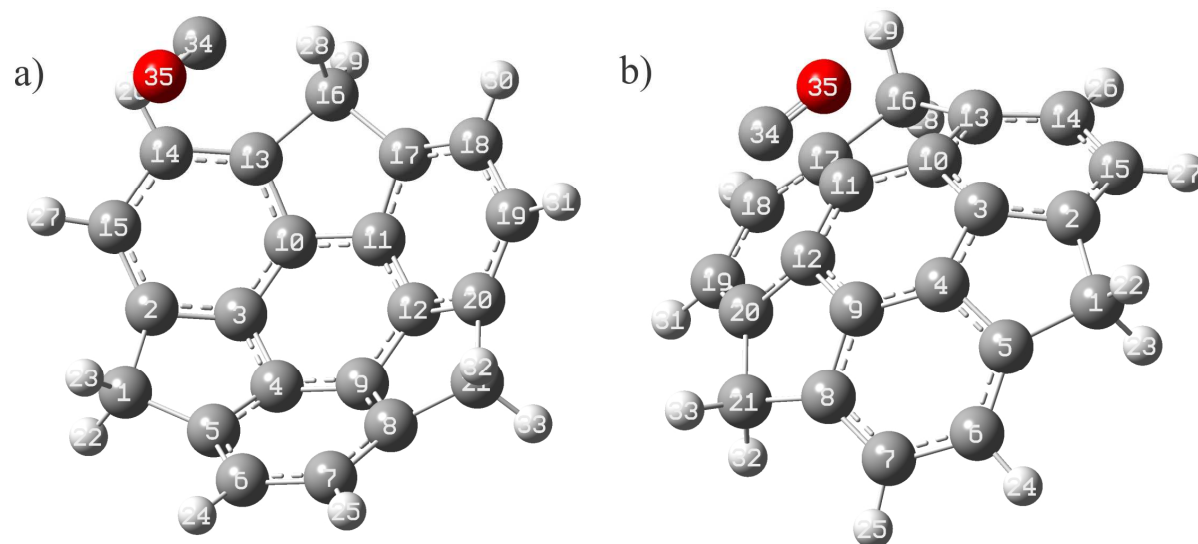
5.3.2. Molekulske orbitale i NBO analiza

Ilustrovanjem položaja i oblika graničnih molekulskih orbitala kod ispitanih slučajeva adsorpcije, slika 57, dobijen je rezultat koji ukazuje na hemisorpciju. LUMO orbitala (odgovorna za primanje elektrona) se u slučaju adsorpcije CO molekula od strane sumanena (i sa konkavne i sa konveksne strane) nalazi i na molekulu CO i na molekulu sumanena, za razliku od ostalih ispitanih slučajeva.

E_{HOMO} [eV]	HOMO	$E_{\text{H-L}}$ [eV]	LUMO	E_{LUMO} [eV]
a)				
-5,483		4,686		-0,798
-5,499		4,698		-0,801
b)				
-5,501		4,745		-0,756
-5,522		4,745		-0,777
c)				
-5,669		4,760		-0,909
-5,637		4,756		-0,881

Slika 57. HOMO i LUMO orbitale svih ispitanih slučajeva adsorpcije a) CO, b) CO₂ i c) NH₃ molekula

Da bi se utvrdilo u kojoj meri je zastupljena hemisorpcija, a u kojoj fizisorpcija, korisno je osvrnuti se na prilaz i pogodnosti koje nudi NBO analiza. Rezultati NBO analize, tačnije najbitnije interakcije među NBO orbitalama, date su u tabelama 10 i 11 sa pratećim odgovarajućim šemama numerisanja, slika 58.



Slika 58. Šeme numeracije atoma za donorsko akceptorske interakcije date u tabelama 10 i 11. Adsorpcija molekula CO sa a) konkavne strane i b) konveksne strane.

Tabela 10 Donorsko-akceptorske interakcije NBO orbitala između molekula CO i sumanena sa konkavne strane

Donorska NBO (i)	Akceptorska NBO (j)	$E(2)$ [kJ mol ⁻¹]
BD (2) C13 – C14	LP*(2) C34	1,30
BD (2) C13 – C14	LP*(3) C34	1,88
LP(1) C18	LP*(2) C34	0,67
LP(1) C34	RY*(3) C14	0,25
LP (1) C34	BD*(1) C16–H28	2,05
LP (1) C34	BD*(1) C16–H29	0,38
LP*(2) C34	BD*(2) C13–C14	0,21
		<u>ΣE 6,74</u>

Tabela 11 Donorsko-akceptorske interakcije NBO orbitala između molekula CO i sumanena sa konveksne strane

Donorska NBO (i)	Akceptorska NBO (j)	$E(2)$ [kJ mol ⁻¹]
BD (2) C4 – C9	LP*(2) C34	1,42
BD (2) C4 – C9	LP*(3) C34	0,42
BD (2) C12 – C20	LP*(2) C34	0,46
LP (1) C34	BD*(2) C12–C20	0,21
LP*(2) C34	BD*(2) C4–C9	0,38
LP*(2) C 34	BD*(2) C12 –C20	1,09
		<u>ΣE 3,93</u>

Značaj interakcija se može proceniti na osnovu sume energija delokalizacija, ΣE , svih donor-akceptor interakcija između NBO orbitala sumanena i molekula koji se adsorbuje (u ovom slučaju CO molekula). Što je viša ΣE , znači da su interakcije koje su posledica elektronske delokalizacije važnije, tabela 12.

Tabela 12. ΣE za sve slučajeve adsorpcije ispitane u ovom radu

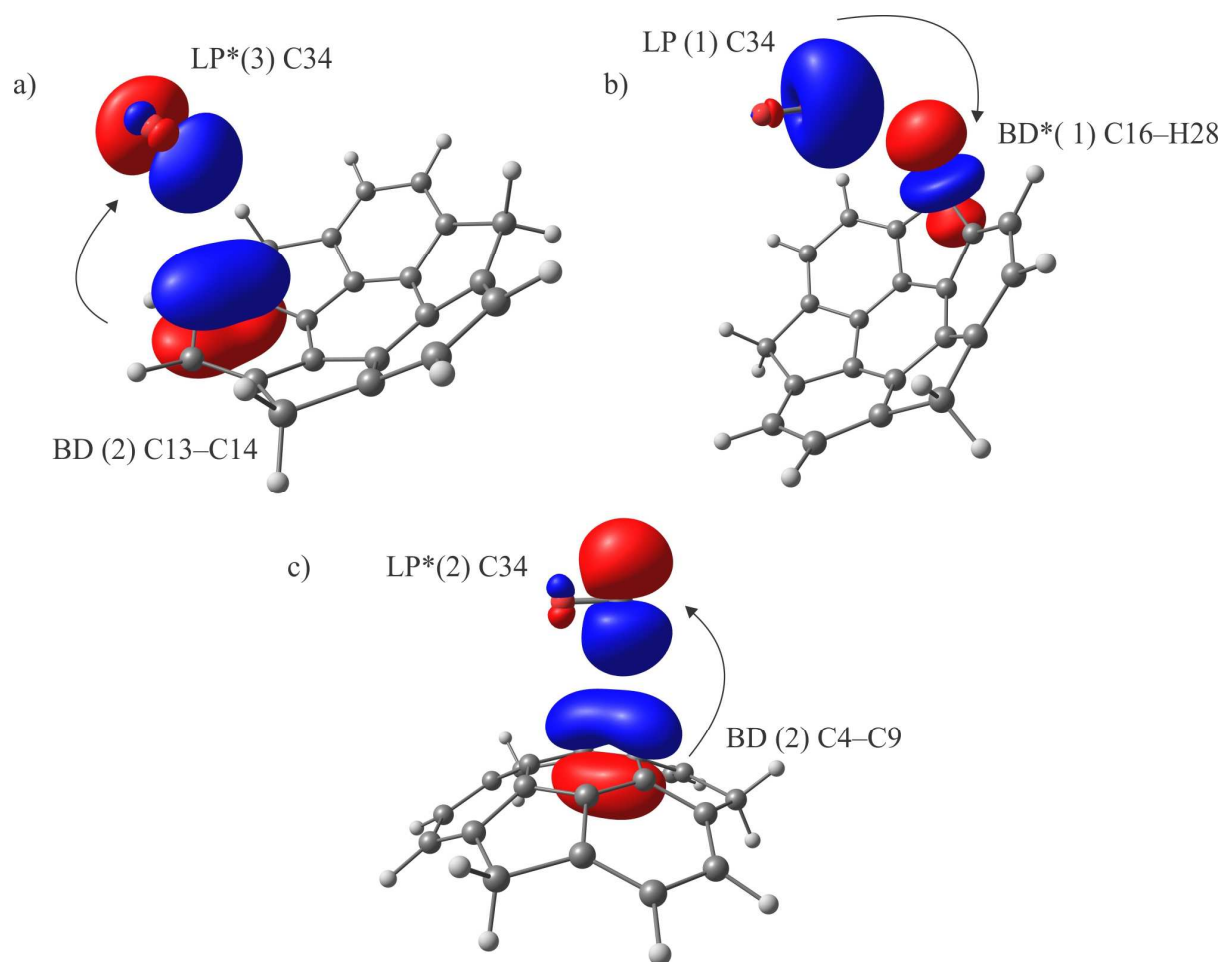
Sistem	ΣE [kJ mol ⁻¹]	
	sa konkavne strane	sa konveksne strane
Sumanen + CO	6,74	3,93
Sumanen + CO ₂	70,12	22,09
Sumanen + NH ₃	5,02	273,84

Predstavljeni rezultati ukazuju na činjenicu da postoje izvesne interakcije među NBO orbitalama koje doprinose stabilizaciji sistema. Naime, za interakciju CO sa sumanenom posebno je bitan elektronski par ugljenika atoma C34, jer upravo NBO orbitale ovog elektronskog para učestvuju u donorsko–akceptorskim aktivnostima. Konkretno, najbitnije su sledeće interakcije: BD (2) C13–C14 – LP* (3), u slučaju adsorpcije CO molekula sa konkavne strane sumanena, interakcije NBO orbitala π –veze između atoma C13–C14 i antiveze elektronskog para na C34, LP (1) C34 – BD*(1) C16–H28 i BD (2) C4–C9 – LP*(2) C34.

Radi boljeg razumevanja interakcije između CO molekula i sumanena, u tabeli 13 su dati detalji po pitanju NBO orbitala najvažnijih interakcija navedenih u prethodnoj tabeli. Tabela sadrži podatke o tipu orbitale, naseljenosti, prirodnim atomskim hibridima od kojih su NBO orbitale formirane, procenat zastupljenosti NBO orbitale na svakom od hibrida, oznakama atoma i procentualno orbitalni sastav hibrida (da li je i koliko je s tipa, p tipa, d tipa, itd). Koristeći odgovarajući softver, ChemCraft [153], NBO orbitale su ilustrovane na slici 53.

Tabela 13. Detalji o NBO orbitalama

Orbitale	Naseljenost	Atom	Doprinos [%]	Koeficijenti	Doprinosi atomskih hibrida
BD (2) C13–C14	1,68890	C13	48,75	0,6982	s(0,01%) + p99,99(99,94%)
		C14	51,25	0,7159	s(0,11%) + p99,99(99,85%)
LP*(3) C34	0,46724	C34	–	–	s(0,00%) + p1,00(99,57%)
LP (1) C34	1,99432	C34	–	–	s(76,98%) + p0,30(23,00%)
BD*(1) C16–H28	0,01232	C16	36,80	0,6066	s(24,71%)p + 3,04(75,23%)
		H28	63,20	–0,7950	s(100,00%)
BD (2) C4–C9	1,58037	C4	49,94	0,7067	s(0,00%)p 1,00(99,98%)
		C9	50,06	0,7076	s(0,00%)p 1,00(99,98%)
LP*(2) C34	0,46529	C34	–	–	s(0,00%)p 1,00(99,57%)



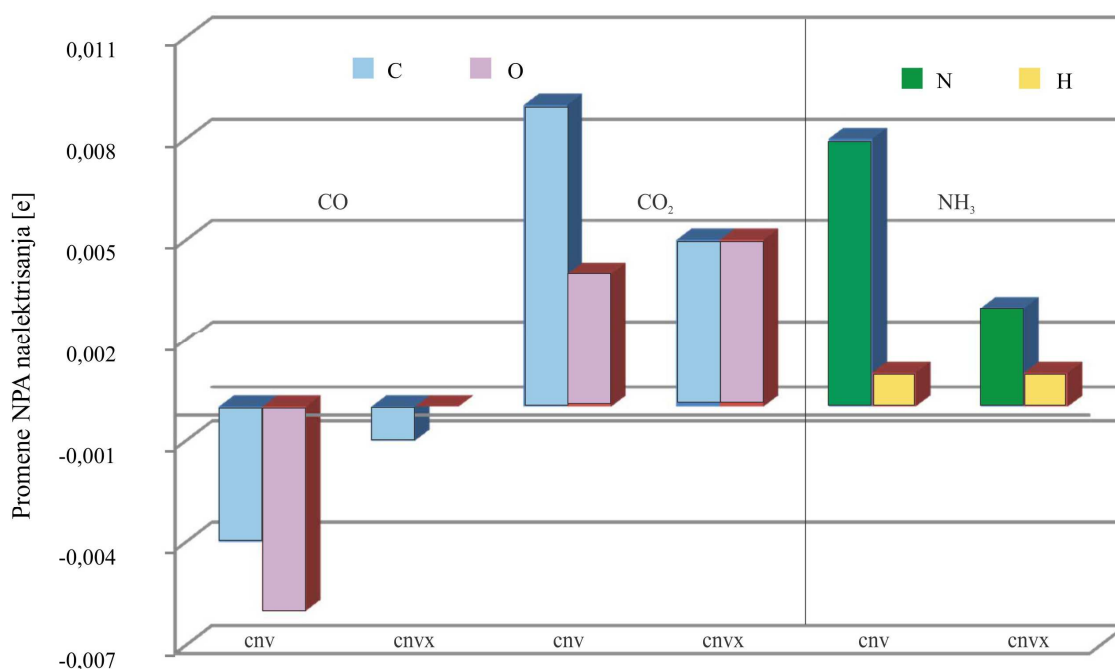
Slika 59. Vizuelizacija najvažnijih NBO orbitala istraženog sistema sumanen + CO.
Smer strelice ukazuje na smer elektronske delokalizacije.

Sa slike 59 može se zaključiti da je elektronski par na C34 molekula CO najbitniji, kada se radi o interakciji CO sa sumanenom. Konkretno, NBO orbitale koje sadrže taj elektronski par su važne za elektronsku delokalizaciju koja nam indicira stepen hemisorpcije. Za slučaj adsorpcije CO sa konkavne strane, prva donor-akceptor interakcija, ilustrovana na slici 59a, je elektronska delokalizacija iz π -veze između C13-C14 prema antivezi elektronskog para C34. Druga najvažnija interakcija, slika 59b, predstavlja elektronsku delokalizaciju ponovo od elektronskog para na C34 ka sigma antivezi između C16-H28. Za slučaj adsorpcije CO sa konveksne strane, slika 59c, najvažnija interakcija je elektronska delokalizacija iz π veze između C4-C9 prema antivezi elektronskog para na C34.

5.3.3. MEP površi i transfer naelektrisanja

Na slici 60 prikazane su promene u količini naelektrisanja pojedinačnih atoma molekula koji su adsorbovani. Ove promene količine naelektrisanja predstavljaju onu količinu naelektrisanja koja je razmenjena između adsorbenta i adsorbata. Iako je razmena naelektrisanja mala u količinskom pogledu, uporediva razmena naelektrisanja je zabeležena i u nekim drugim teorijskim istraživanjima adsorpcije pomenutih molekula od strane ugljeničnih nanotuba, grafena i fulerena.

Tokom procesa adsorpcije odigrale su se relativno male vrednosti transfera naelektrisanja i kreću se od 0,001 do 0,012 e . Opet, do izražaja dolaze bolja adsorpciona svojstva konkavne strane sumanena, jer se u slučajevima adsorpcije sa konkavne strane, između ostalog, i više naelektrisanja razmenilo između sumanena i adsorbovanih molekula.



Slika 60. Promene količine naelektrisanja na atomima adsorbovanih molekula

Što se tiče molekula CO, već se na osnovu vrednosti kvantno-molekulskog deskriptora elektrofiličnosti može naslutiti da će zbog više vrednosti ω , molekul CO biti akceptor naelektrisanja, a na ovom mestu se to i definitivno potvrđuje. Naime, tokom adsorpcije od 0,001 do 0,010 e „prešlo“ je sa sumanena na molekul CO. Smer transfera naelektrisanja, u slučaju adsorpcije CO od strane sumanena, suprotan je od rezultata

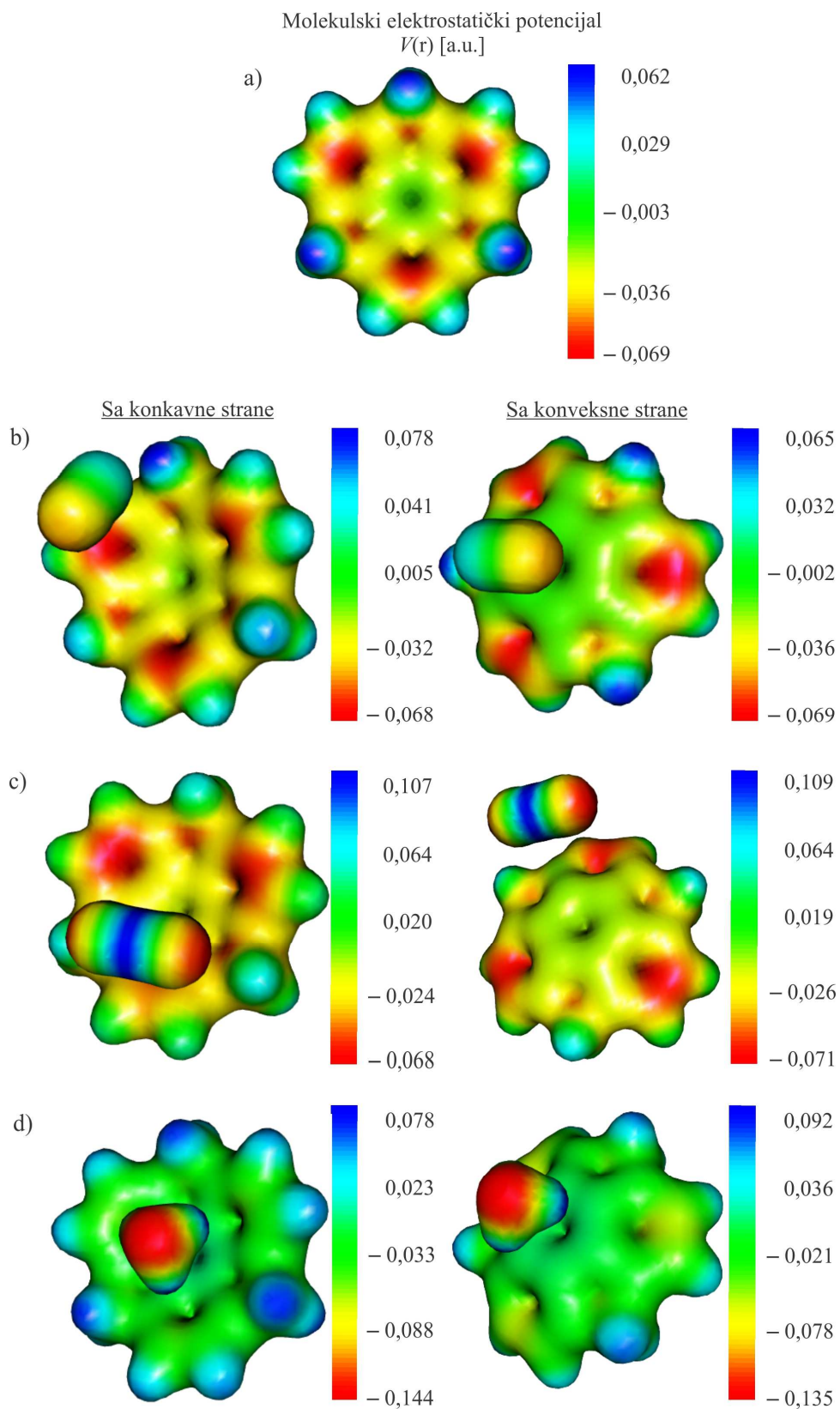
dobijenih od strane *Leenaerts*-a i dr. [187], gde je izvesna količina naelektrisanja, od 0,009 do 0,019 e (dobijene vrednosti zavise od orijentacije adsorbovanih molekula u odnosu na grafenski sloj), prešla sa CO na grafenski sloj.

Vrednosti transfera naelektrisanja, u slučaju adsorpcije molekula NH_3 , koje iznose do 0,010 e , veoma su bliske vrednostima dobijenih od strane *Azizi*-ja i *Karimpanah*-a [191], gde je prijavljena vrednost u iznosu od 0,009 e , za slučaj adsorpcije molekula NH_3 , od strane (8,0) ugljenične nanotube. Za slučaj adsorpcije NH_3 molekula od strane grafena, *Leenaerts* i dr. [187] su prijavili vrednosti od 0,001 do 0,026 e .

Najviši transfer naelektrisanja se odigrao za slučaj kada je CO_2 molekul adsorbovan, naravno, sa konkavne strane, kada je transfer naelektrisanja iznosio oko 0,012 e i to sa CO_2 molekula na sumanen.

Na slici 61 prikazane su MEP površi ispitanih sistema. Ponovo, plava, crvena i zelena boja odgovaraju oblastima sa najvišim, najnižim i blisko nultim vrednostima elektrostatičkog potencijala, respektivno.

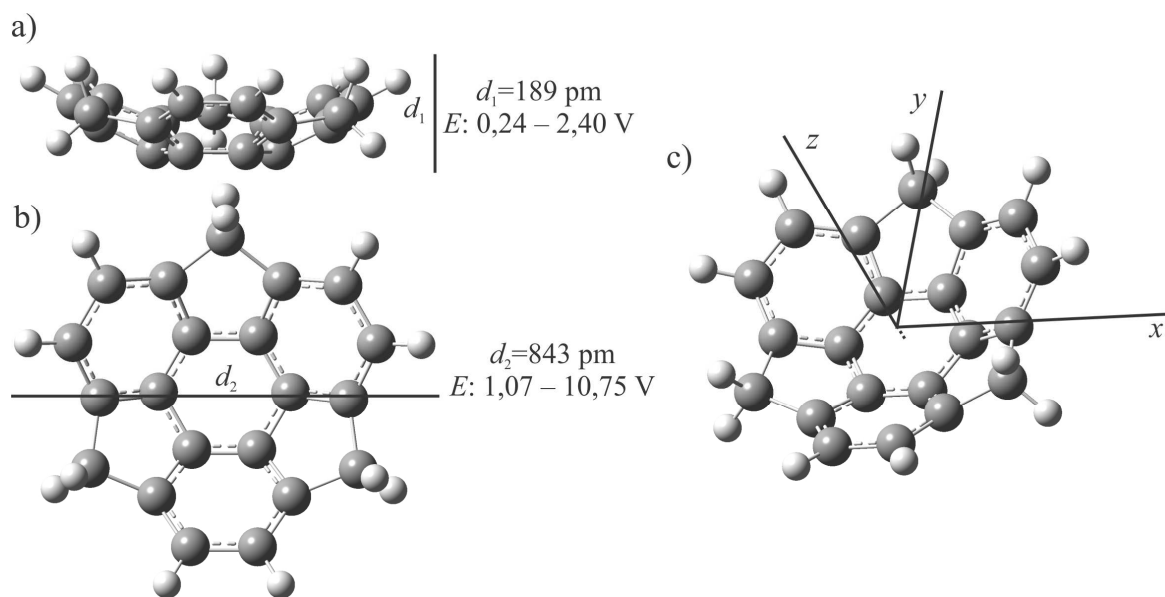
Razlike između najviše i najniže vrednosti elektrostatičkog potencijala su više za slučajeve adsorpcije sa konkavne strane. Najviša razlika između pozitivne i negativne MEP površi je dobijena za slučaj adsorpcije NH_3 molekula. MEP površi ukazuju da je elektrostatička interakcija većinski odgovorna za adsorpciju pomenutih molekula. Naime, adsorbovani molekuli CO i CO_2 sa konkavne strane locirani su iznad onih oblasti sumanena koje sadrže značajne količine negativnog naelektrisanja, što nije slučaj kada su pomenuti molekuli adsorbovani sa konveksne strane. Što se tiče molekula NH_3 , on je u oba slučaja lociran iznad centralnog šestočlanog prstena sumanena.



Slika 61. MEP površi ispitanih sistema

5.4. Uticaj električnog polja na svojstva sumanena

U *Gaussian03* je uspešno i efikasno implementiran program kojim je moguće ispitivati efekat električnog polja na strukturu od interesa. Spoljašnje električno polje, u korišćenom softveru, definiše se u atomskim jedinicama (1 a.u. odgovara vrednosti jačine električnog polja od 0,51 V/pm). Uzimajući u obzir da smo u simulacijama električnom polju dodelili vrednosti od 0,0025 a.u. do 0,025 a.u. to efektivno znači da smo, u slučaju kada je električno polje orijentisano duž z -ose, ispitali sumanen u električnom polju napona od 0,24 do 2,40 V, jer je duž z -ose od donjeg do gornjeg dela sumanena rastojanje $d_1 = 189$ pm, slika 62a. Kada se primeni električno polje u pravcu normalnom na z -osu dužina u čijem pravcu se „pušta“ električno polje, rastojanje je znatno više i iznosi $d_2 = 843$ pm i tada su efektivne vrednosti napona električnog polja značajno više, od 1,07 do 10,75 V, ali su i dalje veoma lako ostvarive u realnim eksperimentalnim okolnostima. Na slici 62b. naznačene su ose duž čijih pozitivnih i negativnih smerova je postavljano spoljašnje električno polje.



Slika 62. a) i b) naznačene su vrednosti električnog polja u zavisnosti od rastojanja duž kojeg se primenjuje električno polje, c) naznačene su ose duž kojih je primenjeno spoljašnje električno polje

5.4.1. Strukturna razmatranja

Kao što je i očekivano, spoljašnje električno polje je imalo značajan uticaj na strukturna svojstva sumanena i te promene su praćene vrednostima dužina veza, površine, zapremine, ovalnosti i dubine za sve strukture nakon geometrijskih optimizacija pod dejstvom električnog polja. Rezultati za reprezentativne slučajeve, sumirani u tabeli 14.

Tabela 14. Uticaj električnog polja na strukturna svojstva sumanena.

	0	X+250	X-250	Y+250	Y-250	Z+250	Z-250
Površina [10^4 pm^2]	447,1	453,9	454,3	457,8	452,8	449,5	441,5
Zapremina [10^6 pm^3]	231,9	231,7	234,2	233,8	231,7	232,6	233,4
Indeks ovalnosti	1,4033	1,3996	1,4067	1,4017	1,4015	1,3873	1,3805
Ovalnost ²	1,9693	1,9589	1,9788	1,9648	1,9642	1,9246	1,9058
Površinsko-Zapreminski odnos	1,9280	1,9590	1,9398	1,9580	1,9543	1,9325	1,8916

„+“ i „-“, označavaju, respektivno, pozitivan i negativan pravac primenjenog električnog polja, brojna vrednost označava intenzitet [10^{-4} a.u.] primenjenog električnog polja

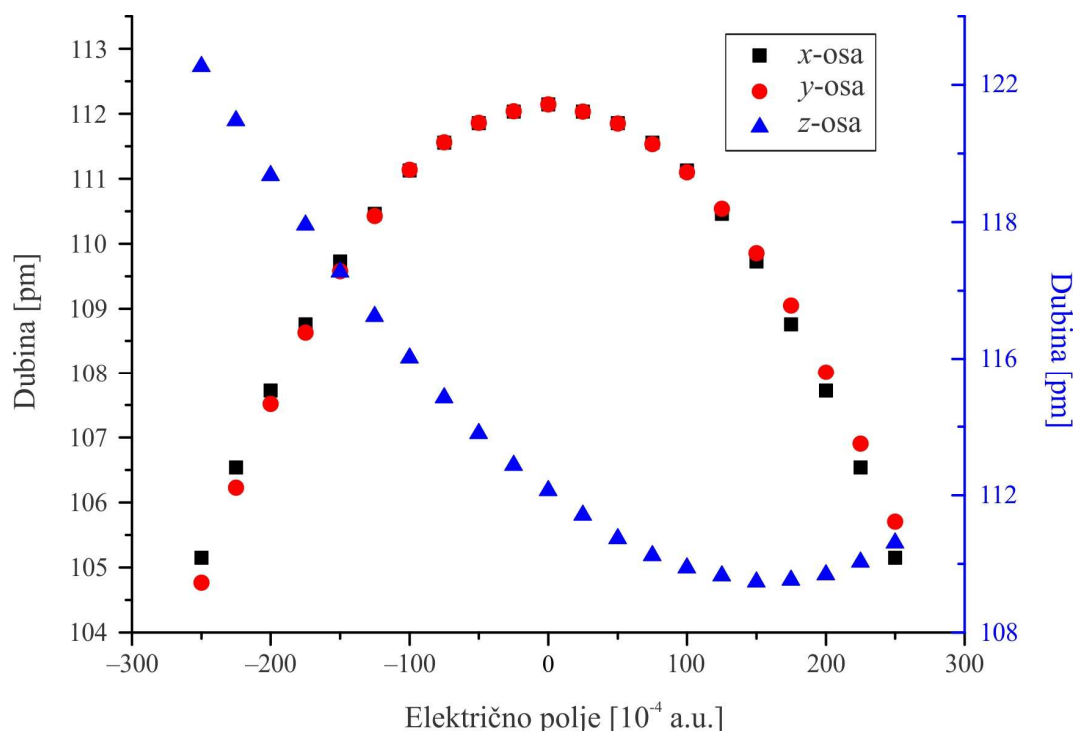
Dakle, uticaj električnog polja je analiziran korišćenjem anizotropnih deskriptora. Indeks ovalnosti je mera odstupanja molekula od sfernog oblika. Zasnovan je na svojstvu da za fiksnu zapreminu sferni oblik predstavlja ravnotežnu površinu [193,194]. Ovaj deskriptor se računa iz odnosa stvarne molekulske površine (SA) i minimalne površine koja odgovara datom molekulu u Van der Valsovoj zapremini, V^{vdW}):

$$O = \frac{SA}{SA_0} = \frac{SA}{4\pi R^2} = \frac{SA}{4\pi \cdot \left(\frac{3 \cdot V^{vdW}}{4\pi}\right)}; \quad O \geq 1, \quad (63)$$

gde R predstavlja poluprečnik molekula. Vrednosti ovog deskriptora za sferne molekule iznosi 1 i raste sa porastom linearnosti molekula [195]. Deskriptor ukazuje na to da li je oblik molekula bliži sfernom ili prolatom obliku (obliku cilindra). Najveća promena ovalnosti odigrala se u slučaju kada je električno polje primenjeno duž z -ose. U ovom slučaju, konkretno, primenjeno električno polje težilo je da izravna strukturu sumanena. U svim ostalim reprezentativnim slučajevima, navedenim u tabeli 15, promena indeksa ovalnosti je bila značajno manja nego u pomenutom slučaju.

Površinsko-zapreminski odnos, *PZO*, je veličina koja može biti iskorišćena kao deskriptor. On je mera mogućnosti neke strukture da prihvati onakav oblik koji „zahteva“ jedinjenje sa kojim stupa u interakciju [196]. Kao što se može videti iz tabele 15, uticaj električnog polja duž x i y -osa teži da poveća vrednost ovog deskriptora, dok je vrednost ovog deskriptora, u slučaju dejstva električnog polja duž z -ose, tek nešto viša, odnosno niža od njegove vrednosti kada nema dejstva električnog polja.

Veoma važno strukturno svojstvo sumanena, njegova dubina, pod veoma značajnim je uticajem električnog polja. Promene dubine sumanena kao posledica dejstva električnog polja su predstavljene grafički na slici 63.



Slika 63. Zavisnost dubine sumanena od jačine primenjenog električnog polja

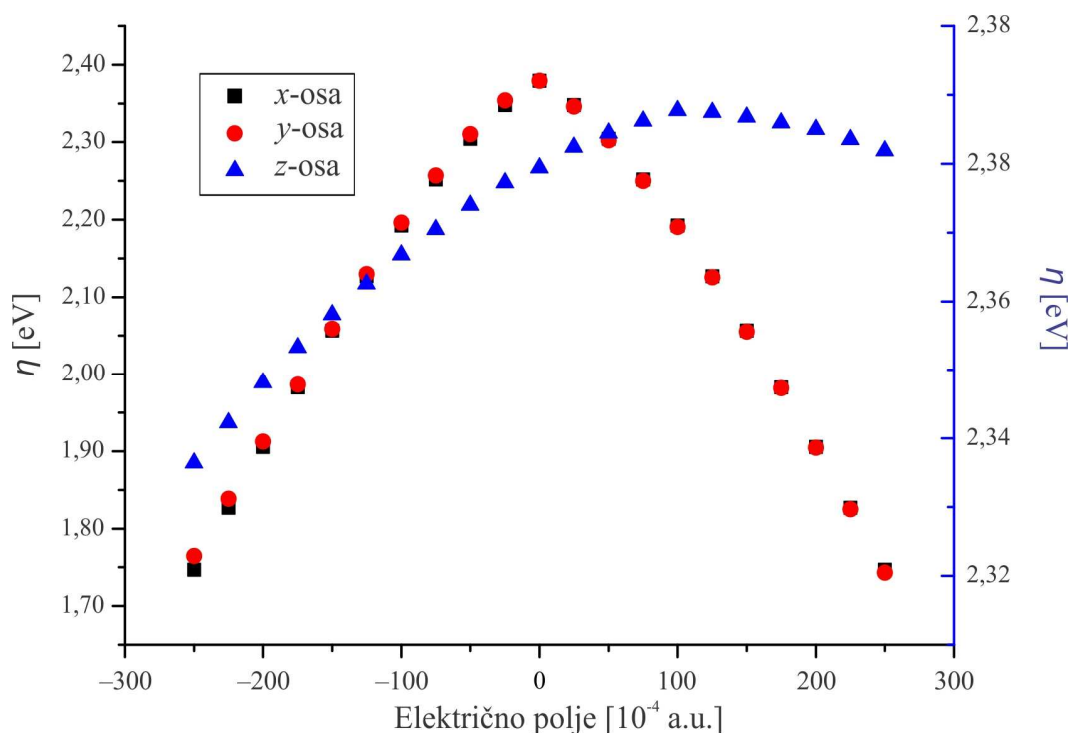
Kada je električno polje primenjeno duž x -ose, smanjenje dubine sumanena odigrava se postepeno sa povećanjem intenziteta električnog polja. Najzanimljivija situacija uočena je u slučaju kada je električno polje primenjeno duž z -ose. Kada je električno polje primenjeno u negativnom smeru z -ose, dubina sumanena se povećavala postepeno sa porastom intenziteta električnog polja. U slučaju kada je električno polje primenjeno u pozitivnom smeru z -ose, dubina sumanena se prvo smanjivala do dubine od 108 pm, što je odgovaralo jačini električnog polja od $150 \cdot 10^{-4}$ a.u., da bi od te vrednosti jačine električnog polja dubina sumanena počela ponovo da raste. Činjenica da se i ovako niskim vrednostima električnog

polja dubina sumanena može efektivno menjati je bitna za praktičnu primenu molekulskih sudova, jer inverzija molekulskih sudova, zavisi isključivo od dubine suda [56].

5.4.2. Kvantno molekulski deskriptori

Kvantno-molekulski deskriptori su iskorišćeni, između ostalog, i za procenu stabilnosti strukture sumanena pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja. U ove svrhe je iskorišćen kvantno-molekulski deskriptor globalna (hemijska) čvrstoća, η .

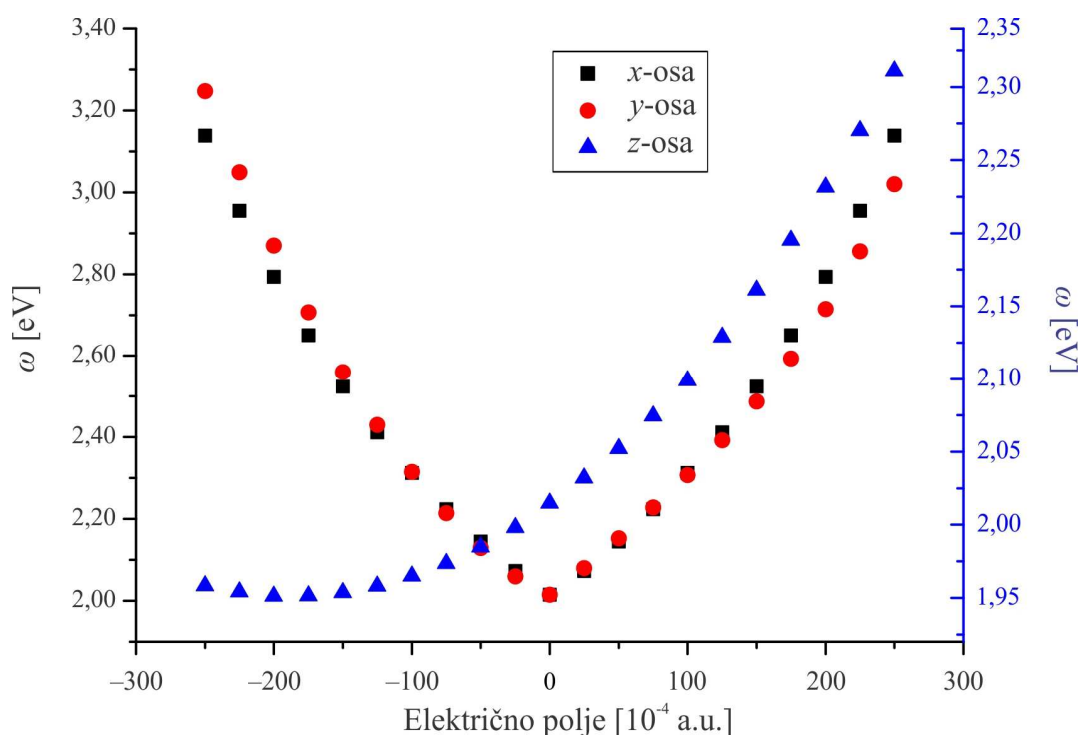
Imajući u vidu da su adsorpciona svojstva sumanena vrlo bitna, od posebnog interesa nam je bio i kvantno-molekulski deskriptor zvani elektrofilichnost. Elektrofilichnost opisuje moć neke strukture/molekula da privuče elektrone, pa u mnogome od njega zavisi u kom smeru će se odvijati transfer naelektrisanja tokom procesa fizisorpcije. Za izračunavanje elektrofilichnosti neophodno je izračunati jedan drugi kvantno-molekulski deskriptor – hemijski potencijal. Na slikama 64–66 su predstavljene promene pomenutih kvantno-molekulskih deskriptora sa promenom električnog polja.



Slika 64. Promena hemijske čvrstoće sa jačinom električnog polja

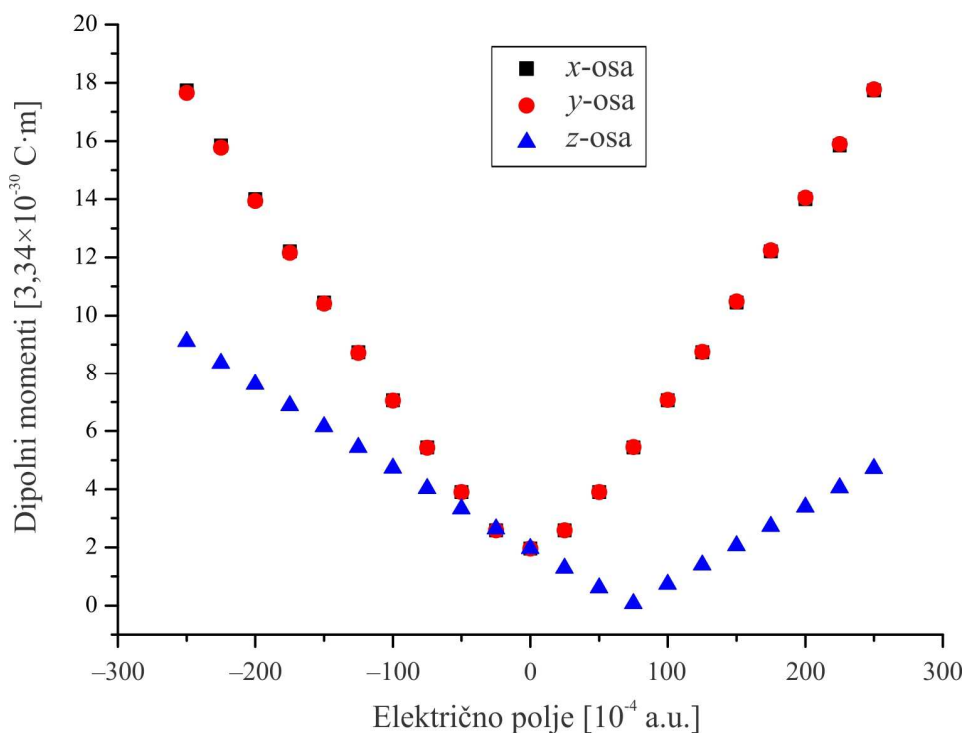
Prema rezultatima predstavljenim na slici 64 vidi se da, u slučajevima kada je električno polje primenjeno duž x - i y -ose, stabilnost sumanena postepeno opada sa porastom

intenziteta električnog polja. Zanimljivija situacija je uočena u slučaju kada je primenjeno električno polje duž pozitivnog smera z -ose. Naime, u ovom slučaju stabilnost sumanena raste postepeno do vrednosti jačine električnog polja od 100 a.u., nakon čega sledi opadanje stabilnosti do vrednosti jačine električnog polja do 250 a.u. Ipak, stabilnost sumanena prema parametru hemijske čvrstoće je i dalje viša pri jačini električnog polja od 250 a.u. nego što je to slučaj kada nije primenjeno električno polje. Sa druge strane, kada je primenjeno električno polje duž negativnog smera z -ose, hemijska čvrstoća postepeno opada.



Slika 65. Promena elektrofiličnosti sa jačinom električnog polja

Od posebne važnosti za interakciju sumanena sa nekim drugim molekulima jeste elektrofiličnost, čija je promena sa jačinom električnog polja data na slici 65. Ovaj kvantno-molekulski deskriptor opisuje moć nekog molekula da privuče elektrone, što je jako bitno za ispitivanje adsorpcionih svojstava. Upravo su u radu [54] vrednosti elektrofiličnosti sumanena i molekula koje je adsorbovao ukazale na smer transfera naelektrisanja. Sa slike 65 se vidi velika promena elektrofiličnosti sa porastom jačine spoljašnjeg električnog polja. Promena elektrofiličnosti je mnogo viša u slučajevima kada je električno polje primenjeno duž x i y -osa, kada ovaj deskriptor skače sa 2 eV na 3,25 eV. U slučaju električnog polja primenjenog duž z -ose, povećanje je i dalje značajno, elektrofiličnost raste sa 2 eV na 2,3 eV.

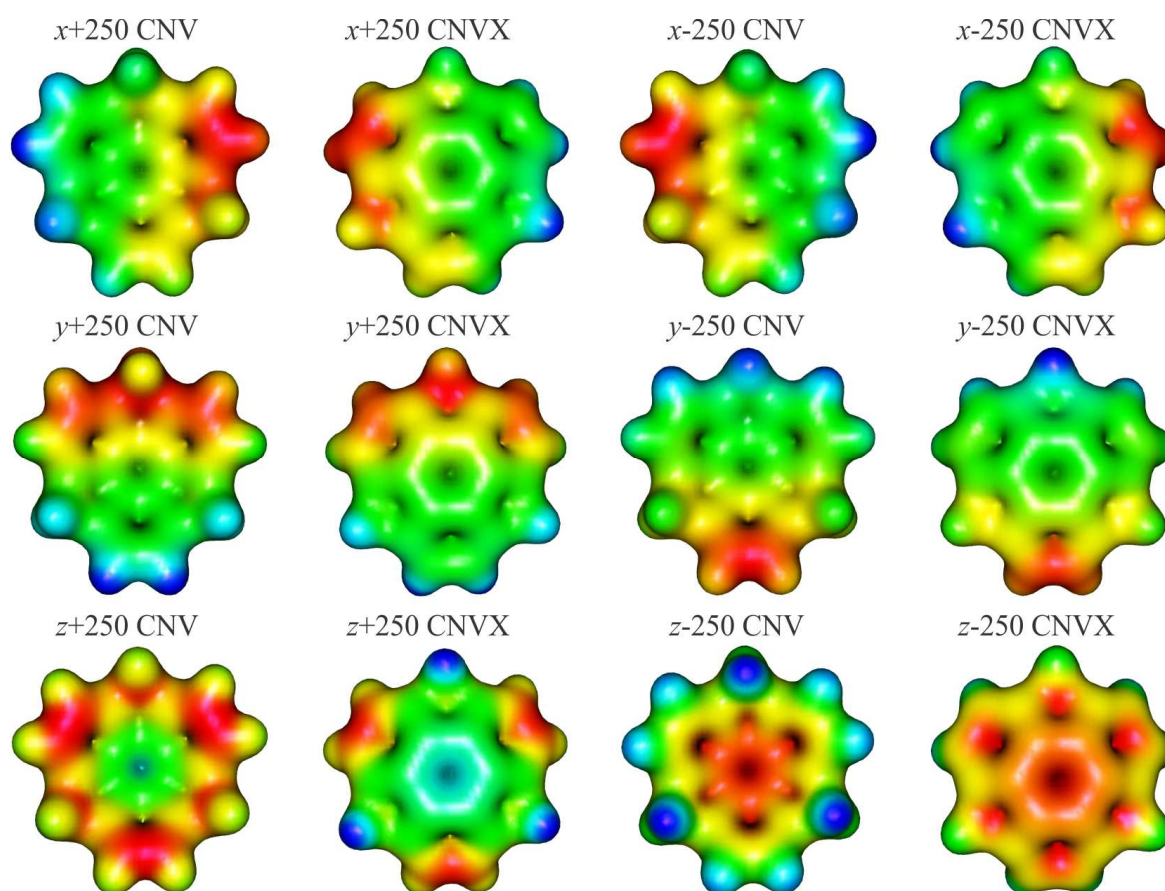


Slika 66. Promene dipolnog momenta sa promenom jačine električnog polja

Kada se radi o molekulskim deskriptorima predstavljenim u ovom delu, najveća promena sa povećanjem električnog polja odigrala se kod dipolnog momenta, što se vidi na slici 66. Konkretno, u slučajevima kada je električno polje primenjeno duž x - i y - osa dipolni moment se uveća za 9 puta, dok se u slučaju kada je primenjeno električno polje duž z -ose dipolni moment uveća 5 puta. Ovo uvećanje dipolnog momenta sigurno poboljšava adsorpciona svojstva sumanena, što će biti ispitano u daljim istraživanjima.

5.4.3. MEP površi

Uticaj spoljašnjeg električnog polja na neku strukturu prvenstveno se manifestuje preraspodelom naelektrisanja. Zahvaljujući toj preraspodeli naelektrisanja dolazi do promene fundamentalnih fizičko-hemijskih svojstava te posmatrane strukture. Promene u raspodeli naelektrisanja sumanena nastale uticajem spoljašnjeg električnog polja najslikovitije su ilustrovane preko MEP površi. Naime, ogromne i značajne promene raspodele naelektrisanja, koje se odigravaju pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja, predstavljene su na slici 67.



Slika 67. Promene MEP površi sa dejstvom spoljašnjeg električnog polja. „+“ i „-“, označavaju, respektivno, pozitivan i negativan pravac primenjenog električnog polja.

Brojna vrednost označava intenzitet [10^{-4} a.u.] primenjenog električnog polja

Sa slike 67 se jasno vidi da je polarizacija naelektrisanja znatno viša u slučajevima dejstva električnog polja duž x - i y -osa, što objašnjava i znatno viši dipolni moment u ovim slučajevima. Međutim, sa aspekta adsorpcije i to pre svega fizisorpcije, mnogo zanimljivija situacija odigrava se u slučaju kada je primenjeno električno polje duž z -ose, tj. kada se polarizacija naelektrisanja odigrava duž z -ose. U ovom slučaju, sumanen biva obogaćen novim lokacijama sa negativnim naelektrisanjem koje su simetrično raspoređene. Upravo te lokacije su potencijalna mesta adsorpcije molekula, npr. molekula vodonika. Sa slike 67 se može zaključiti i da se, kada je električno polje primenjeni duž pozitivnog smera z -ose, poboljšavaju adsorpciona svojstva konkavne strane, a kada je primenjeno duž negativnog smera z -ose – poboljšavaju se adsorpciona svojstva konveksne strane. Adsorpciona svojstva sa konkavne strane su poboljšana, jer se na obodu sumanena nalazi više negativnog naelektrisanja na dovoljnoj razdaljini da ne bi dolazilo do međusobnog odbijanja molekula koji se adsorbuju. U slučaju poboljšanja adsorpcionih svojstava konveksne strane zaključak je

još očigledniji. Za razliku od slučaja kada nema električnog polja, na konveksnoj strani ima mnogo više simetrično raspodeljenog negativnog naelektrisanja.

Činjenica da ima mnogo više negativnog naelektrisanja, u slučaju kada deluje električno polje, ide u prilog povišenju energije adsorpcije. Činjenica da je to negativno naelektrisanje simetrično raspodeljeno ide u prilog povećanju kapaciteta adsorpcije, jer što je negativno naelektrisanje razdvojenije, smanjuju se negativni efekti međusobnog odbijanja molekula koji se adsorbuju od strane sumanena.

6. ZAKLJUČAK

Rezultati predstavljeni u ovoj doktorskoj disertaciji ukazuju na velik potencijal praktične primene sumanena u različitim oblastima nauke i tehnike – od organske elektronike do energetike. Za istraživanje efekata mono i disupstitucije jedan od glavnih motiva jeste bila činjenica da su heterofulereni i derivati sumanena sa hetero-atomima već uspešno sintetisani. Dobijeni rezultati ukazuju na mogućnost manipulisanja glavnim strukturnim svojstvom molekulskih sudova, njihovom dubinom, preko supstitucije atomima bora i azota. Derivati sumanena dobijeni mono- i disupstitucijom imaju dovoljne visoke vrednosti kvantno molekulskog deskriptora koji opisuje stabilnost, što dalje ukazuje na mogućnost njihovog skorog sintetisanja.

Po prvi put je posvećena pažnja aromatičnosti sumanena, tačnije aromatičnosti njegovih prstenova. Supstitucija atomima bora i azota dovodi do značajnih promena ovog parametra, što bi moglo da bude od velike važnosti kada se radi o fenomenologiji π -slaganja, direktno odgovornoj za primenu sumanena kao električno-aktivnog jedinjenja. Utvrđeno je i da se korelacija između dubine suda i promene aromatičnosti duž visine suda, a to je ujedno i duž ose π -slaganja, može odlično opisati četvrtim stepenom dubine suda.

NBO analiza je ukazala na najbitnije interakcije među NBO orbitalama, a od posebnog interesa su nam bile NBO orbitale hetero-atoma „uvedenih“ u strukturu sumanena. Energije delokalizacije interakcija pomenutih NBO orbitala imaju značajno visoke vrednosti koje doprinose stabilizaciji molekula, a to je još jedan pokazatelj da bi ove strukture u skorije vreme mogle biti sintetisane.

Benzilične pozicije su, kroz istraživanje efekata supstitucije, ponovo istaknute kao veoma značajno strukturno svojstvo sumanena, jer omogućavaju efikasnu modifikaciju i funkcionalizaciju sumanena. Istražena su optička svojstva sumanena, konkretno UV apsorpciona svojstva, nelinearna optička svojstva, kao i energija vezivanja eksitona. Dobijeni rezultati ukazuju na mogućnost dobijanja derivata sumanena koji su optički aktivni i u vidljivom delu spektra, što je od velikog značaja za njihovu praktičnu primenu. Takođe, parametar koji opisuje nelinearna optička svojstva, hiperpolarizibilnost, mnogo je viši od vrednosti za referentni molekul uree, što je izuzetno bitno za potencijalnu primenu sumanena i njegovih derivata kao nelinearnih optičkih medijuma.

Od posebnog značaja za praktičnu primenu sumanena u organskoj elektronici je fenomen inverzije sumanena, opisan inverzionom barijerom. Dobijeni rezultati ukazuju da se

ovom veličinom u velikoj meri može efikasno manipulirati putem supstitucije benziličnih pozicija sumanena, a u manjoj meri primenom različitih rastvarača. Kada se radi o ovoj fenomenologiji, još jedan bitan zaključak jeste da je on, baš kao i parametar aromatičnosti, isključivo zavisna od četvrtog stepena dubine suda. Sa druge strane, dubina suda je zavisna samo od dimenzija supstituenata.

Imajući u vidu značaj organskih jedinjenja u svrhe zaštite životne sredine, od posebnog značaja u proteklom periodu bila su i adsorpciona svojstva sumanena. Ispitana su adsorpciona svojstva sumanena prema molekulima vodonika, ugljen-monoksida, ugljen-dioksida i amonijaka. Sa energetskog aspekta, adsorpcija vodonika je već neko vreme od velike važnosti, jer se konstantno traga za organskim jedinjenjima koja imaju energiju adsorpcije u povoljnom intervalu. Pod tim se podrazumevaju one vrednosti energije vezivanja koje obezbeđuju i adsorpciju i desorpciju molekula vodonika u lako ostvarljivim eksperimentalnim uslovima. U okviru ove studije je pokazano da sumanen adsorbuje molekule vodonika i da je energija vezivanja reda veličine koja odgovara Van der Valsovim interakcijama, tačnije mehanizmu fizisorpcije.

Takođe, zaključeno je i da je za povoljna adsorpciona svojstva sumanena prema navedenim molekulima odgovoran relativno visok dipolni moment, koji je posledica specifične raspodele naelektrisanja usled geometrije suda. Utvrđeno je da su bolja adsorpciona svojstva rezervisana za konkavnu stranu sumanena, jer je tamo i locirano više negativnog naelektrisanja, zbog njegove specifične geometrije.

Mehanizam fizisorpcije je potvrđen preko nekoliko pristupa od kojih su se kao posebno povoljni za te svrhe pokazali analiza gustine stanja i NBO analiza. NBO analiza je naročito povoljna kod ispitivanja mehanizma adsorpcije CO molekula, kojeg npr. ugljenične nanotube ne mogu da adsorbuju.

Poslednji deo rezultata ukazuje na smer u kome će ići dalja istraživanja sumanena u okviru naše grupe – ispitivanje efekata spoljašnjeg električnog polja. Ova oblast se čini posebno zanimljivom, jer postoji mnogo primera gde su elektronska svojstva organskih struktura značajno poboljšana dejstvom spoljašnjeg električnog polja. Kada se radi o dejstvu električnog polja, od posebnog značaja je bilo saznanje da se polarizacija naelektrisanja u velikoj meri povećava – dipolni moment se, čak, udevetostučuje, u ispitanom intervalu jačine električnog polja. Ovo bi trebalo da značajno unapredi adsorpciona svojstva sumanena prema ispitanim molekulima, što će biti vrlo brzo ispitano.

Kvantno-molekulski deskriptori, takođe, ukazuju na mogućnost poboljšanja adsorpcionih svojstava dejstvom električnog polja, jer se moć privlačenja elektrona, opisana elektrofiličnošću, povećava za skoro 70%. Ponovo se pokazalo da se dubinom sumanena može manipulirati, ovoga puta električnim poljem, dok je indikator stabilnosti i dalje visok ukazujući na to da pod dejstvom električnog polja u navedenom intervalu struktura sumanena opstaje.

IZVOD

U disertaciji je sprovedeno teorijsko istraživanje fizičko-hemijskih svojstava elektronskog pod sistema molekula sumanena. Proračuni su sprovedeni u okvirima DFT i TD-DFT teorije sa B3LYP funkcionalom i 6-31Gd, 6-31Gdp i 6-31++Gdp bazisom. Za sve proračune u okvirima navedenog nivoa teorije, korišćen je softverski paket *Gaussian03*. Ispitana su: strukturna i optička (zajedno sa nelinearnim) svojstva sumanena i njegovih derivata dobijenih modifikovanjem sa atomima bora i azota, aromatična i inverziona svojstva sumanena i njegovih derivata, adsorpciona svojstva sumanena prema molekulima H₂, CO, CO₂ i NH₃ i uticaj spoljašnjeg električnog polja na svojstva sumanena.

Prema dobijenim rezultatima, fundamentalna fizičko-hemijska svojstva molekula sumanena mogu se efikasno i fino podešavati supstitucijom i disupstitucijom hetero-atomima bora i azota. Dubina i inverziona barijera sumanena se na ovaj način može menjati u oba smera. Pokazalo se da su ova dva parametra u korelaciji, s obzirom da inverziona barijera skoro potpuno zavisi od dubine sumanena. Slično je i sa aromatičnim svojstvima prstenova, koja se u zavisnosti od broja uvedenih hetero-atoma menja od aromatične preko nearomatične do antiaromatične prirode. Optička svojstva su, pomenutim modifikacijama, takođe značajno poboljšana: apsorpcioni pikovi kod UV/Vis spektra se pomeraju ka vidljivoj oblasti, dok je hiperpolarizibilnost sumanena i derivata sa jednim atomom bora viša od referentnog molekula uree, respektivno, 9 i 49 puta.

Prema dobijenim rezultatima, adsorpciona svojstva sumanena su veoma kompetitivna sa ostalim organskim molekulima kao što su ugljenične nanotube i fuleren C₆₀, usled postojanja značajnog dipolnog momenta zbog specifične geometrije. Posebno se ističu pozitivna adsorpciona svojstva prema molekulima H₂ i CO. Dok je prvo pomenuti bitan sa energetskog aspekta, specifičnost drugog molekula se ogleda u činjenici da ne može biti adsorbovan od strane ugljeničnih nanotuba.

Potencijal sumanena, posebno u oblasti organske elektronike, dodatno ističu i rezultati ispitivanja uticaja spoljašnjeg električnog polja. Naime, dobijeni rezultati ukazuju da se specifična (posebno adsorpciona) svojstva sumanena mogu dodatno poboljšati primenom slabog, i eksperimentalno lako ostvarljivog, električnog polja, jer se intenzivira razdvajanje naelektrisanja.

SUMMARY

Theoretical investigation of physicochemical properties of electron subsystem of sumanene molecule has been conducted in this doctoral work. Calculations are performed within DFT and TD-DFT with B3LYP functional and 6-31Gd, 6-31Gdp i 6-31++Gdp basis sets. For all calculations, on the mentioned level of theory, *Gaussian03* software package was used. Investigation encompassed: structural and optical (including nonlinear) properties of sumanene and its derivatives obtained by modification with boron and nitrogen atoms, aromatic and bowl to bowl inversion properties of sumanene and its derivatives, adsorption properties of sumanene towards H_2 , CO, CO_2 i NH_3 molecules and the influence of external electric field to the properties of sumanene.

According to obtained results, fundamental physicochemical properties of sumanene molecule could be efficiently and finely adjusted with the monosubstitution and disubstitution with hetero-atoms of boron and nitrogen. Bowl depth and bowl to bowl inversion barrier could be tuned in both directions. It was demonstrated that these two parameters are correlated, since bowl to bowl inversion barrier principally depends on the fourth power of bowl depth. Similar situation is with aromatic nature of sumanene rings, which change, depending on the number of introduced boron and nitrogen atoms, from aromatic through non-aromatic towards anti-aromatic nature. Thanks to mentioned modifications, optical properties are improved as well: absorption peaks in UV/Vis spectra shift towards visible area, while hyperpolarizabilities of sumanene and its derivative containing one boron atom are higher than hyperpolarizability of referent molecule of urea, respectively, 9 and 49 times.

Thanks to significant dipole moment due to the specific geometry, investigated adsorption properties of sumanene are very competitive to the other organic molecules such as carbon nanotubes and fullerene C_{60} . Positive adsorption properties of sumanene towards H_2 and CO molecules are distinguished. While the H_2 molecule is important from the energetic aspects, specificity of CO molecules is that it can't be adsorbed by carbon nanotubes.

Potential of sumanene, especially in the field of organic electronics, is emphasized through the obtained results related to the investigation of the influence of external electric field. Obtained results indicate that specific (especially adsorption) properties of sumanene could be additionally improved by application of weak, and experimentally easily achievable, external electric field, due to the higher charge separation.

LITERATURA

- [1] N. Maxwell. (2000) Can Humanity Learn to Become Civilized? The Crisis of Science without Civilization. *Journal of Applied Philosophy*, 17, 29.
- [2] D.L. Hull, Science as a process: an evolutionary account of the social and conceptual development of science, University of Chicago Press, 2010.
- [3] H. Yue, Z. Jinfeng, S. Bo, L. Xinyu. (2012) Progress in Group III nitride semiconductor electronic devices. *Journal of Semiconductors*, 33, 081001.
- [4] A. Nabok, Organic and inorganic nanostructures, Artech House Norwood, 2005.
- [5] R. Lazos-Martínez, N. González-Rojano. (2013) Nanometrology in Emerging Economies: The Case of Mexico. *MAPAN*, 28, 299.
- [6] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, Molecular nanomagnets, Oxford University Press, 2006.
- [7] S.E. Thompson, S. Parthasarathy. (2006) Moore's law: the future of Si microelectronics. *Materials Today*, 9, 20.
- [8] P. Comba, T.W. Hambley, B. Martin, Molecular modeling of inorganic compounds, John Wiley & Sons, 2009.
- [9] E. Lewars, Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics, Springer, 2010.
- [10] F. Jensen, Introduction to computational chemistry, John Wiley & Sons, 2007.
- [11] J. Devillers, Genetic algorithms in molecular modeling, Academic Press, 1996.
- [12] T. Schlick, Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide, Springer, 2010.
- [13] W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr. (1996) Density functional theory of electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 12974.
- [14] E. Fermi. (1928) Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Physik*, 48, 73.
- [15] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Cambridge Univ Press, 1927, p. 542.
- [16] W. Kohn, L.J. Sham. (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140, A1133.
- [17] U. von Barth, L. Hedin. (1972) A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5, 1629.
- [18] A.K. Rajagopal, J. Callaway. (1973) Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 7, 1912.
- [19] Y. Zhao, D.G. Truhlar. (2007) Density functionals for noncovalent interaction energies of biological importance. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 3, 289.
- [20] Y. Zhao, D.G. Truhlar. (2008) The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120, 215.
- [21] J.H. Jensen, Molecular modeling basics, CRC Press LLC, 2010.
- [22] C.J. Cramer, Essentials of computational chemistry: theories and models, John Wiley & Sons, 2013.
- [23] J.J. Stewart. (2008) Mopac2009, stewart computational chemistry, colorado springs, co, usa. Web: "<http://OpenMOPACnet>."
- [24] J. Schmidt, W. Polik, WebMO. WebMO Holland, MI, 2012.
- [25] M. Frisch, G. Trucks, H.B. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson. (2009) Gaussian 09, Revision A. 02, Gaussian. Inc., Wallingford, CT, 200.
- [26] B.G. Johnson, M.J. Fisch. (1994) An implementation of analytic second derivatives of the gradient-corrected density functional energy. *The Journal of chemical physics*, 100, 7429.
- [27] W. Hehre, W. Lathan, R. Ditchfield, M. Newton, J.A. Pople. (1970) Gaussian 70. *Quantum Chemistry Program Exchange*, 236.
- [28] P.C. Hariharan, J.A. Pople. (1973) The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theoretica Chimica Acta*, 28, 213.
- [29] R. Krishnan, H. Schlegel, J. Pople. (1980) Derivative studies in configuration-interaction theory. *Journal of Chemical Physics*, 72, 4654.
- [30] R. Krishnan, J. Pople. (1978) Approximate fourth-order perturbation theory of the electron correlation energy. *International Journal of Quantum Chemistry*, 14, 91.

- [31] P.M. Gill, B.G. Johnson, J.A. Pople, M.J. Frisch. (1992) The performance of the Becke—Lee—Yang—Parr (B—LYP) density functional theory with various basis sets. *Chemical Physics Letters*, 197, 499.
- [32] L.A. Curtiss, C. Jones, G.W. Trucks, K. Raghavachari, J.A. Pople. (1990) Gaussian-1 theory of molecular energies for second-row compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 93, 2537.
- [33] J.A. Pople, M. Head-Gordon, D.J. Fox, K. Raghavachari, L.A. Curtiss. (1989) Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies. *The Journal of Chemical Physics*, 90, 5622.
- [34] M. Suenaga. (2005) Facio: new computational chemistry environment for PC GAMESS. *J. Comput. Chem. Jpn*, 4, 25.
- [35] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su. (1993) General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, 14, 1347.
- [36] R.E. Smalley, H. Kroto, J. Heath. (1985) C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162.
- [37] A.K. Geim, K.S. Novoselov. (2007) The rise of graphene. *Nature Materials*, 6, 183.
- [38] A.S. Filatov, M.A. Petrukhina. (2010) Probing the binding sites and coordination limits of buckybowls in a solvent-free environment: Experimental and theoretical assessment. *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 2234.
- [39] B.D. Steinberg, E.A. Jackson, A.S. Filatov, A. Wakamiya, M.A. Petrukhina, L.T. Scott. (2009) Aromatic π -Systems More Curved Than C60. The Complete Family of All Indenocorannulenes Synthesized by Iterative Microwave-Assisted Intramolecular Arylations. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 10537.
- [40] T. Amaya, M. Hifumi, M. Okada, Y. Shimizu, T. Moriuchi, K. Segawa, Y. Ando, T. Hirao. (2011) Synthesis of Oxosumanenes through Benzylic Oxidation. *The Journal of organic chemistry*, 76, 8049.
- [41] H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao. (2003) A synthesis of sumanene, a fullerene fragment. *Science*, 301, 1878.
- [42] W.E. Barth, R.G. Lawton. (1966) Dibenzo [ghi, mno] fluoranthene. *Journal of the American Chemical Society*, 88, 380.
- [43] Y.-T. Wu, J.S. Siegel. (2006) Aromatic molecular-bowl hydrocarbons: synthetic derivatives, their structures, and physical properties. *Chemical reviews*, 106, 4843.
- [44] V.M. Tsefrikas, L.T. Scott. (2006) Geodesic polyarenes by flash vacuum pyrolysis. *Chemical reviews*, 106, 4868.
- [45] S. Higashibayashi, H. Sakurai. (2008) Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl, Trimethylsumanene. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 8592.
- [46] S. Higashibayashi, R. Tsuruoka, Y. Soujanya, U. Purushotham, G.N. Sastry, S. Seki, T. Ishikawa, S. Toyota, H. Sakurai. (2012) Trimethylsumanene: enantioselective synthesis, substituent effect on bowl structure, inversion energy, and electron conductivity. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 85, 450.
- [47] B.M. Schmidt, B. Topolinski, S. Higashibayashi, T. Kojima, M. Kawano, D. Lentz, H. Sakurai. (2013) The synthesis of hexafluorosumanene and its congeners. *Chemistry - A European Journal*, 19, 3282.
- [48] Q. Tan, S. Higashibayashi, S. Karanjit, H. Sakurai. (2012) Enantioselective synthesis of a chiral nitrogen-doped buckybowl. *Nat Commun*, 3, 891.
- [49] B. Topolinski, B.M. Schmidt, S. Higashibayashi, H. Sakurai, D. Lentz. (2013) Sumanenylferrocenes and their solid state self-assembly. *Dalton Transactions*, 42, 13809.
- [50] U.D. Priyakumar, G.N. Sastry. (2001) Heterobuckybowls: A theoretical study on the structure, bowl-to-bowl inversion barrier, bond length alternation, structure-inversion barrier relationship, stability, and synthetic feasibility. *The Journal of organic chemistry*, 66, 6523.
- [51] O. Vostrowsky, A. Hirsch. (2006) Heterofullerenes. *Chemical Reviews*, 106, 5191.
- [52] S. Armaković, S.J. Armaković, J.P. Šetrajčić. (2013) Hydrogen storage properties of sumanene. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 12190.
- [53] S. Armaković, S.J. Armaković, J.P. Šetrajčić, L.D. Džambas. (2013) Specificities of boron disubstituted sumanenes. *Journal of molecular modeling*, 19, 1153.
- [54] S. Armaković, S.J. Armaković, J.P. Šetrajčić, S.K. Jaćimovski, V. Holodkov. (2014) Sumanene and its adsorption properties towards CO, CO₂ and NH₃ molecules. *Journal of Molecular Modeling*, 20, 1.
- [55] S. Armaković, S.J. Armaković, J.P. Šetrajčić, I.J. Šetrajčić. (2012) Active components of frequently used β -blockers from the aspect of computational study. *Journal of molecular modeling*, 18, 4491.
- [56] S. Armaković, S.J. Armaković, J.P. Šetrajčić, I.J. Šetrajčić. (2013) Optical and bowl-to-bowl inversion properties of sumanene substituted on its benzylic positions; A DFT/TD-DFT study. *Chemical Physics Letters*, 578, 156.

- [57] T.-C. Wu, H.-J. Hsin, M.-Y. Kuo, C.-H. Li, Y.-T. Wu. (2011) Synthesis and Structural Analysis of a Highly Curved Buckybowl Containing Corannulene and Sumanene Fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 16319.
- [58] T. Amaya, T. Hirao. (2011) A molecular bowl sumanene. *Chemical Communications*, 47, 10524.
- [59] H. Sakurai, T. Daiko, H. Sakane, T. Amaya, T. Hirao. (2005) Structural elucidation of sumanene and generation of its benzylic anions. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 11580.
- [60] G.J. Gleicher. (1967) Calculations on the corannulene system. *Tetrahedron*, 23, 4257.
- [61] R.G. Lawton, W.E. Barth. (1971) Synthesis of corannulene. *Journal of the American Chemical Society*, 93, 1730.
- [62] M. Kataoka, T. Nakahima. (1987) Reexamination of the notion of π -electron delocalization energy as a theoretical index to the empirical resonance energy. *The Journal of Organic Chemistry*, 52, 2323.
- [63] G. Mehta, S.R. Shakk, K. Ravikumar. (1993) Towards the design of tricyclopenta [def, jkl, pqr] triphenylene ('sumanene'): a 'bowl-shaped' hydrocarbon featuring a structural motif present in C₆₀ (buckminsterfullerene). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1006.
- [64] S. Iijima. (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354, 56.
- [65] A.S. Tiwary, A.K. Mukherjee. (2008) Ab initio and TDDFT study of the structural and spectroscopic properties of buckybowls: Corannulene and two methylcorannulenes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 859, 107.
- [66] T. Amaya, H. Sakane, T. Hirao. (2007) A Concave-Bound CpFe Complex of Sumanene as a Metal in a π Bowl. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 8376.
- [67] G. Mehta, G. Panda. (1998) Quest for 'Bucky-Balls' and 'Bucky-Bowls': An Odyssey Through the Science of Organic Synthesis. *PROCEEDINGS-INDIAN NATIONAL SCIENCE ACADEMY PART A*, 64, 587.
- [68] G. Mehta, H. Rao. (1998) Synthetic studies directed towards bucky-balls and bucky-bowls. *Tetrahedron*, 54, 13325.
- [69] T. Amaya, H. Sakane, T. Nakata, T. Hirao. (2010) A theoretical study of the bowl-to-bowl inversion of sumanene derivatives. *Pure & Applied Chemistry*, 82.
- [70] S. Higashibayashi, H. Sakurai. (2011) Synthesis of sumanene and related buckybowls. *Chemistry Letters*, 40, 122.
- [71] R. Tsuruoka, S. Higashibayashi, T. Ishikawa, S. Toyota, H. Sakurai. (2010) Optical resolution of chiral buckybowls by chiral HPLC. *Chemistry Letters*, 39, 646.
- [72] B.B. Shrestha, S. Karanjit, G. Panda, S. Higashibayashi, H. Sakurai. (2013) Synthesis of substituted sumanenes by aromatic electrophilic substitution reactions. *Chemistry Letters*, 42, 386.
- [73] S. Higashibayashi, S. Onogi, H.K. Srivastava, G.N. Sastry, Y.T. Wu, H. Sakurai. (2013) Stereoelectronic effect of curved aromatic structures: Favoring the unexpected endo conformation of benzylic-substituted sumanene. *Angewandte Chemie - International Edition*, 52, 7314.
- [74] B.M. Schmidt, B. Topolinski, M. Yamada, S. Higashibayashi, M. Shionoya, H. Sakurai, D. Lentz. (2013) Fluorinated and trifluoromethylated corannulenes. *Chemistry - A European Journal*, 19, 13872.
- [75] K. Imamura, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Aso. (1999) Triphenylene [1, 12-bcd: 4, 5-b' c' d': 8, 9-b "c "d "] trithiophene: the first bowl-shaped heteroaromatic. *Chem. Commun.*, 1859.
- [76] S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima. (2009) Development of a sila-Friedel-Crafts reaction and its application to the synthesis of dibenzosilole derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 14192.
- [77] S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima. (2010) Application of the sila-Friedel-Crafts reaction to the synthesis of π -extended silole derivatives and their properties. *Dalton Transactions*, 39, 9329.
- [78] M. Saito, T. Tanikawa, T. Tajima, J.D. Guo, S. Nagase. (2010) Synthesis and structures of heterasumanenes having different heteroatom functionalities. *Tetrahedron Letters*, 51, 672.
- [79] U.D. Priyakumar, G.N. Sastry. (2001) First ab Initio and Density Functional Study on the Structure, Bowl-to-Bowl Inversion Barrier, and Vibrational Spectra of the Elusive C_{3v}-Symmetric Buckybowl: Sumanene, C₂₁H₁₂. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105, 4488.
- [80] L. Scanlon, W. Feld, P. Balbuena, G. Sandi, X. Duan, K. Underwood, N. Hunter, J. Mack, M. Rottmayer, M. Tsao. (2009) Hydrogen storage based on physisorption. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113, 4708.
- [81] G.N. Sastry, U.D. Priyakumar. (2001) The role of heteroatom substitution in the rigidity and curvature of buckybowls. A theoretical study. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 30.
- [82] T. Amaya, T. Hirao, *Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, Inc., 2013, p. 473.
- [83] E. Cauët, D. Jacquemin. (2012) A theoretical spectroscopy investigation of oxosumanenes. *Chemical physics letters*, 519, 49.

- [84] C.B. Larsen, N.T. Lucas. (2012) Curved Polycyclic Aromatic Hydrocarbons—A Discipline Still in Its Infancy. *ChemInform*, 43, no.
- [85] T. Amaya, H. Sakane, T. Muneishi, T. Hirao. (2008) Bowl-to-bowl inversion of sumanene derivatives. *Chemical Communications*, 765.
- [86] H.B. Buerger, K.C. Dubler-Stuedle. (1988) Empirical potential energy surfaces relating structure and activation energy. 1. Metallacyclopentene ring inversion in (s-cis- eta. 4-butadiene) metallocene complexes and related compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 110, 4953.
- [87] M. Schnell, U. Erlekam, P. Bunker, G. von Helden, J.U. Grabow, G. Meijer, A. Van Der Avoird. (2013) Structure of the Benzene Dimer—Governed by Dynamics. *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 5180.
- [88] J.G. Hill, J.A. Platts, H.-J. Werner. (2006) Calculation of intermolecular interactions in the benzene dimer using coupled-cluster and local electron correlation methods. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8, 4072.
- [89] J.W. Bloom, S.E. Wheeler. (2011) Taking the aromaticity out of aromatic interactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 7847.
- [90] H. Jiao, P.v.R. Schleyer. (1996) Is kekulene really superaromatic? *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35, 2383.
- [91] J. Poater, X. Fradera, M. Duran, M. Sola. (2003) The delocalization index as an electronic aromaticity criterion: application to a series of planar polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemistry-a European Journal*, 9, 400.
- [92] D. Miyajima, K. Tashiro, F. Araoka, H. Takezoe, J. Kim, K. Kato, M. Takata, T. Aida. (2008) Liquid crystalline corannulene responsive to electric field. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 44.
- [93] T. Amaya, S. Seki, T. Moriuchi, K. Nakamoto, T. Nakata, H. Sakane, A. Saeki, S. Tagawa, T. Hirao. (2008) Anisotropic Electron Transport Properties in Sumanene Crystal. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 408.
- [94] S. Banerjee, C. Pillai, C. Majumder. (2011) Hydrogen absorption behavior of doped corannulene: A first principles study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 4976.
- [95] L.G. Scanlon, P.B. Balbuena, Y. Zhang, G. Sandi, C.K. Back, W.A. Feld, J. Mack, M.A. Rottmayer, J.L. Riepenhoff. (2006) Investigation of corannulene for molecular hydrogen storage via computational chemistry and experimentation. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 7688.
- [96] T. Hirao, H. Sakurai, T. Daiko, Sumanene and method for manufacturing the same. Google Patents, 2008.
- [97] R.-L. Zhong, S.-L. Sun, H.-L. Xu, Y.-Q. Qiu, Z.-M. Su. (2013) BN Segment Doped Effect on the First Hyperpolarizability of Heteronanotubes: Focused on an Effective Connecting Pattern. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 10039.
- [98] H.S. Nalwa, S. Miyata, Nonlinear optics of organic molecules and polymers, CRC press, 1996.
- [99] L.-J. Wang, S.-L. Sun, R.-L. Zhong, Y. Liu, D.-L. Wang, H.-Q. Wu, H.-L. Xu, X.-M. Pan, Z.-M. Su. (2013) The encapsulated lithium effect of Li@ C 60 C1 8 remarkably enhances the static first hyperpolarizability. *RSC Advances*, 3, 13348.
- [100] H.L. Xu, F.F. Wang, Z.R. Li, B.Q. Wang, D. Wu, W. Chen, G.T. Yu, F.L. Gu, Y. Aoki. (2009) The nitrogen edge-doped effect on the static first hyperpolarizability of the supershort single-walled carbon nanotube. *Journal of computational chemistry*, 30, 1128.
- [101] N. Naghshineh, M. Hashemianzadeh. (2009) First-principles study of hydrogen storage on Si atoms decorated C₆₀. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2319.
- [102] Z. Zhou, J. Zhao, Z. Chen, X. Gao, T. Yan, B. Wen, P.v.R. Schleyer. (2006) Comparative study of hydrogen adsorption on carbon and BN nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 13363.
- [103] L. Schlappbach, A. Züttel. (2001) Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414, 353.
- [104] A. Dillon, M. Heben. (2001) Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future. *Applied Physics A*, 72, 133.
- [105] R. Ding, G. Lu, Z. Yan, M. Wilson. (2001) Recent advances in the preparation and utilization of carbon nanotubes for hydrogen storage. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 1, 7.
- [106] V. Mereghalli, M. Parrinello. (2001) Review of theoretical calculations of hydrogen storage in carbon-based materials. *Applied Physics A*, 72, 143.
- [107] M. Hirscher, M. Becher. (2003) Hydrogen storage in carbon nanotubes. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 3, 1.
- [108] J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, John Wiley & Sons, 2012.
- [109] B. Dou, M. Zhang, J. Gao, W. Shen, X. Sha. (2002) High-temperature removal of NH₃, organic sulfur, HCl, and tar component from coal-derived gas. *Industrial & engineering chemistry research*, 41, 4195.
- [110] R.J. Lewis, R.L. Tatken. (1979) Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, 1978.

- [111] J. Beheshtian, M.T. Baei, A.A. Peyghan. (2012) Theoretical study of CO adsorption on the surface of BN, AlN, BP and AIP nanotubes. *Surface Science*, 606, 981.
- [112] S. Peng, K. Cho. (2003) Ab initio study of doped carbon nanotube sensors. *Nano Letters*, 3, 513.
- [113] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai. (2000) Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 287, 622.
- [114] P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl. (2000) Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Science*, 287, 1801.
- [115] K.H. Khoo, M.S.C. Mazzoni, S.G. Louie. (2004) Tuning the electronic properties of boron nitride nanotubes with transverse electric fields: A giant dc Stark effect. *Physical Review B*, 69, 201401.
- [116] G. Guo, S. Ishibashi, T. Tamura, K. Terakura. (2007) Static dielectric response and Born effective charge of BN nanotubes from ab initio finite electric field calculations. *Physical Review B*, 75, 245403.
- [117] C. Attaccalite, L. Wirtz, A. Marini, A. Rubio. (2007) Absorption of BN nanotubes under the influence of a perpendicular electric field. *physica status solidi (b)*, 244, 4288.
- [118] M. Machado, S. Azevedo. (2011) Stability and electronic properties of AlN nanotubes under the influence of external electric field. *The European Physical Journal B*, 81, 121.
- [119] M. Born, R. Oppenheimer. (1927) Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389, 457.
- [120] Y. Zhao, D.G. Truhlar. (2008) Density functionals with broad applicability in chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 41, 157.
- [121] R.F. Bader, Atoms in molecules, Wiley Online Library, 1990.
- [122] I.N. Levine, Quantum chemistry, Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2000.
- [123] P. Hohenberg, W. Kohn. (1964) Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136, B864.
- [124] R.G. Parr, W. Yang, Density-functional theory of atoms and molecules, Oxford university press, 1989.
- [125] G.N. Merrill, S. Gronert, S.R. Kass. (1997) Systematic study of the potential energy surface for the base-induced elimination reaction of fluoride ion with ethyl fluoride using density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101, 208.
- [126] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. (1980) Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58, 1200.
- [127] A.D. Becke. (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38, 3098.
- [128] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37, 785.
- [129] J.P. Perdew. (1986) Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33, 8822.
- [130] P. Hao, J. Sun, B. Xiao, A. Ruzsinszky, G.b.I. Csonka, J. Tao, S. Glindmeyer, J.P. Perdew. (2012) Performance of meta-GGA Functionals on General Main Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9, 355.
- [131] S.F. Sousa, P.A. Fernandes, M.J. Ramos. (2007) General performance of density functionals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111, 10439.
- [132] I.Y. Zhang, J. Wu, X. Xu. (2010) Extending the reliability and applicability of B3LYP. *Chemical Communications*, 46, 3057.
- [133] T. Koopmans. (1934) Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. *Physica*, 1, 104.
- [134] R.G. Pearson. (1997) Chemical hardness.
- [135] R.G. Parr, P.K. Chattaraj. (1991) Principle of maximum hardness. *Journal of the American Chemical Society*, 113, 1854.
- [136] R.G. Pearson. (1989) Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, 54, 1423.
- [137] R.G. Pearson. (1993) The principle of maximum hardness. *Accounts of Chemical Research*, 26, 250.
- [138] N. Özdemir, B. Eren, M. Dincer, Y. Bekdemir. (2010) Experimental and ab initio computational studies on 4-(1 H-benzo [d] imidazol-2-yl)-N, N-dimethylaniline. *Molecular Physics*, 108, 13.
- [139] P. Politzer, J.S. Murray. (2002) The fundamental nature and role of the electrostatic potential in atoms and molecules. *Theoretical Chemistry Accounts*, 108, 134.
- [140] P.v.R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N.J.v.E. Hommes. (1996) Nucleus-independent chemical shifts: a simple and efficient aromaticity probe. *Journal of the American Chemical Society*, 118, 6317.
- [141] C. Corminboeuf, T. Heine, G. Seifert, P. von Ragué Schleyer, J. Weber. (2004) Induced magnetic fields in aromatic [n]-annulenes—interpretation of NICS tensor components. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 273.

- [142] F. Weinhold, C.R. Landis. (2001) Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts. *Chemistry Education Research and Practice*, 2, 91.
- [143] P.K. Nayak. (2013) Exciton binding energy in small organic conjugated molecule. *Synthetic Metals*, 174, 42.
- [144] P.K. Nayak, N. Periasamy. (2009) Calculation of electron affinity, ionization potential, transport gap, optical band gap and exciton binding energy of organic solids using 'solvation' model and DFT. *Organic Electronics*, 10, 1396.
- [145] P.K. Nayak, N. Periasamy. (2009) Calculation of ionization potential of amorphous organic thin-films using solvation model and DFT. *Organic Electronics*, 10, 532.
- [146] H. Bai, W. Ji, X. Liu, L. Wang, N. Yuan, Y. Ji. (2013) Doping the Buckminsterfullerene by Substitution: Density Functional Theory Studies of C59X (X = B, N, Al, Si, P, Ga, Ge, and As). *Journal of Chemistry*, 2013, 9.
- [147] K. Chandrakumar, T.K. Ghanty, S.K. Ghosh. (2005) Ab initio studies on the polarizability of lithium clusters: Some unusual results. *International journal of quantum chemistry*, 105, 166.
- [148] D. Kleinman. (1962) Nonlinear dielectric polarization in optical media. *Physical Review*, 126, 1977.
- [149] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, 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, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, A. Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. Gaussian 03, Revision C.02.
- [150] M. Hanwell, D. Curtis, D. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. Hutchison. (2012) Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J Cheminform*, 4, 1.
- [151] U. Varetto. (2009) Molekel 5.4. 0.8. *Swiss National Supercomputing Centre, Manno, Switzerland*.
- [152] N.M. O'Boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner. (2008) Cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms. *Journal of computational chemistry*, 29, 839.
- [153] G. Zhurko, D. Zhurko. (2005) ChemCraft: Tool for treatment of chemical data. *Lite version build*, 8, 2005.
- [154] P. Pulay, J.F. Hinton, K. Wolinski, in: J.A. Tossell (Ed.), *Nuclear Magnetic Shieldings and Molecular Structure*, Springer Netherlands, 1993, p. 243.
- [155] K. Wolinski, J.F. Hinton, P. Pulay. (1990) Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 112, 8251.
- [156] M.L. Contreras, D. Avila, J. Alvarez, R. Rozas. (2010) Exploring the structural and electronic properties of nitrogen-containing exohydrogenated carbon nanotubes: a quantum chemistry study. *Structural Chemistry*, 21, 573.
- [157] M.T. Baei, A.R. Soltani, P. Torabi, A.V. Moradi. (2011) Adsorption properties of SCN⁻ on (6, 0), (7, 0), (8, 0), and Al-doped (6, 0) zigzag single-walled carbon nanotubes: a density functional study. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 142, 979.
- [158] Z. Chen, C.S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P.v.R. Schleyer. (2005) Nucleus-independent chemical shifts (NICS) as an aromaticity criterion. *Chemical reviews*, 105, 3842.
- [159] Q. Wu, T. Van Voorhis. (2006) Direct calculation of electron transfer parameters through constrained density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110, 9212.
- [160] B.T. Stępień, T.M. Krygowski, M.K. Cyrański, J. Młochowski, P. Orioli, F. Abbatec. (2004) How far is the π -electron delocalization of the phenanthrene moiety modified in the aza-analogues and their N-oxides? *Arkivoc*, 3, 185.
- [161] C. Peng, H. Bernhard Schlegel. (1993) Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States. *Israel Journal of Chemistry*, 33, 449.
- [162] K.K. Irikura, D.J. Frurip, *Computational thermochemistry*, American Chemical Society, 1998.
- [163] Y.S. Mary, C.Y. Panicker, H.T. Varghese, C. Van Alsenoy, M. Procházková, R. Ševčík, P. Pazdera. (2014) Acid-base properties, FT-IR, FT-Raman spectroscopy and computational study of 1-(pyrid-4-yl) piperazine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, 436.
- [164] A.E. de A Machado, H.F. Dos Santos, W.B. de Almeida. (2011) Enhanced nonlinearities of functionalized single wall carbon nanotubes with diethynylsilane derivatives. *Chemical Physics Letters*, 514, 134.

- [165] Z.-J. Zhou, G.-T. Yu, F. Ma, X.-R. Huang, Z.-J. Wu, Z.-R. Li. (2014) Theoretical investigation on nonlinear optical properties of carbon nanotubes with Stone–Wales defect rings. *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 306.
- [166] Z.-B. Liu, Z.-J. Zhou, Z.-R. Li, Q.-Z. Li, F.-Y. Jia, J.-B. Cheng, C.-C. Sun. (2011) What is the role of defects in single-walled carbon nanotubes for nonlinear optical property? *J. Mater. Chem.*, 21, 8905.
- [167] S.-L. Sun, Y.-Y. Hu, H.-L. Xu, Z.-M. Su, L.-Z. Hao. (2012) Probing the linear and nonlinear optical properties of nitrogen-substituted carbon nanotube. *Journal of molecular modeling*, 18, 3219.
- [168] T. Ogawa, K. Kuwamoto, S. Isoda, T. Kobayashi, N. Karl. (1999) 3, 4: 9, 10-Perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) by electron crystallography. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 55, 123.
- [169] H. Wagner, A. DeSilva, T. Kampen. (2004) Exciton emission in PTCDA films and PTCDA/Al q 3 multilayers. *Physical Review B*, 70, 235201.
- [170] C. Ludwig, B. Gompf, J. Petersen, R. Strohmaier, W. Eisenmenger. (1994) STM investigations of PTCDA and PTCDI on graphite and MoS₂. A systematic study of epitaxy and STM image contrast. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 93, 365.
- [171] J. Ikonov, O. Bauer, M. Sokolowski. (2008) Highly ordered thin films of perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic acid dianhydride (PTCDA) on Ag (100). *Surface Science*, 602, 2061.
- [172] A.Y. Rogachev, A.S. Filatov, A.V. Zabula, M.A. Petrukina. (2012) Functionalized corannulene cations: a detailed theoretical survey. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 3554.
- [173] T. Dinadayalane, S. Deepa, A.S. Reddy, G.N. Sastry. (2004) Density functional theory study on the effect of substitution and ring annelation to the rim of corannulene. *The Journal of organic chemistry*, 69, 8111.
- [174] M.V. Frash, A.C. Hopkinson, D.K. Bohme. (2001) Corannulene as a Lewis base: computational modeling of protonation and lithium cation binding. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 6687.
- [175] G. Monaco, L.T. Scott, R. Zanasi. (2008) Magnetic euripi in corannulene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112, 8136.
- [176] Y. Morita, A. Ueda, S. Nishida, K. Fukui, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Nakasuji. (2008) Curved Aromaticity of a Corannulene-Based Neutral Radical: Crystal Structure and 3 D Unbalanced Delocalization of Spin. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 2035.
- [177] P.A. Denis. (2011) Theoretical investigation of the stacking interactions between curved conjugated systems and their interaction with fullerenes. *Chemical Physics Letters*, 516, 82.
- [178] E. Kose, A. Atac, M. Karabacak, C. Karaca, M. Eskici, A. Karanfil. (2012) Synthesis, spectroscopic characterization and quantum chemical computational studies of (< i>S</i>)-< i>N</i> benzyl-1-phenyl-5-(pyridin-2-yl)-pent-4-yn-2-amine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 435.
- [179] R. Hoffman, Solids and surfaces: a chemist's view of bonding in extended structures. DTIC Document, 1988.
- [180] M. Chen, U. Waghmare, C. Friend, E. Kaxiras. (1998) A density functional study of clean and hydrogen-covered α -MoO₃ (010): Electronic structure and surface relaxation. *The Journal of chemical physics*, 109, 6854.
- [181] Y. Liu, J. Wilcox. (2010) CO₂ adsorption on carbon models of organic constituents of gas shale and coal. *Environmental science & technology*, 45, 809.
- [182] B.B. Shirvani, J. Beheshtian, M.D. Esrafil, N.L. Hadipour. (2010) DFT study of NH< sub> 3</sub> adsorption on the (5, 0),(8, 0),(5, 5) and (6, 6) single-walled carbon nanotubes. Calculated binding energies, NMR and NQR parameters. *Physica B: Condensed Matter*, 405, 1455.
- [183] L. Da Silva, S. Fagan, R. Mota. (2004) Ab initio study of deformed carbon nanotube sensors for carbon monoxide molecules. *Nano Letters*, 4, 65.
- [184] J.-X. Zhao, Y.-H. Ding. (2008) Theoretical study of the interactions of carbon monoxide with Rh-decorated (8, 0) single-walled carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, 110, 411.
- [185] K. Azizi, S.M. Hashemianzadeh, S. Bahramifar. (2011) Density functional theory study of carbon monoxide adsorption on the inside and outside of the armchair single-walled carbon nanotubes. *Current Applied Physics*, 11, 776.
- [186] L. Bai, Z. Zhou. (2007) Computational study of B- or N-doped single-walled carbon nanotubes as NH₃ and NO₂ sensors. *Carbon*, 45, 2105.
- [187] O. Leenaerts, B. Partoens, F. Peeters. (2008) Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study. *Physical Review B*, 77, 125416.
- [188] J. Mitschker, T. Klüner. (2012) New Insight into CO Photodesorption from C₆₀. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116, 11211.

- [189] M. Cinke, J. Li, C.W. Bauschlicher Jr, A. Ricca, M. Meyyappan. (2003) CO₂ adsorption in single-walled carbon nanotubes. *Chemical physics letters*, 376, 761.
- [190] B. Gao, J.-x. Zhao, Q.-h. Cai, X.-g. Wang, X.-z. Wang. (2011) Doping of calcium in C60 fullerene for enhancing CO₂ capture and N₂O transformation: a theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115, 9969.
- [191] K. Azizi, M. Karimpanah. (2013) Computational study of Al- or P-doped single-walled carbon nanotubes as NH₃ and NO₂ sensors. *Applied Surface Science*, 285, Part B, 102.
- [192] K.J. Lee, S.J. Kim. (2013) Theoretical investigation of CO₂ adsorption on graphene. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34, 3022.
- [193] N. Bodor, Z. Gabanyi, C.K. Wong. (1989) A new method for the estimation of partition coefficient. *Journal of the American Chemical Society*, 111, 3783.
- [194] P. Buchwald, N. Bodor. (1998) Octanol-water partition: searching for predictive models. *Current medicinal chemistry*, 5, 353.
- [195] R. Todeschini, V. Consonni, Handbook of molecular descriptors, John Wiley & Sons, 2008.
- [196] A. Meyer. (1988) Molecular mechanics and molecular shape. V. On the computation of the bare surface area of molecules. *Journal of computational chemistry*, 9, 18.

BIOGRAFIJA



Stevan Armaković je rođen 7. septembra 1985. godine u Sremskoj Mitrovici. U rodnom gradu je završio osnovnu školu Slobodan Bajić Paja, nižu muzičku školu Petar Krančević, instrument klarinet i prirodno-matematički smer gimnazije Ivo Lola Ribar. Na republičkim takmičenjima mladih klarinetista osvojio je više nagrada i pohvala. Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Novom Sadu, Departman za fiziku upisao je 2004. godine. Tokom studija pokazao je interesovanje za fenomen superprovodnosti i u skladu sa tim 2009. godine započinje saradnju sa Akademikom prof. dr Jovanom P. Štrajčićem pod čijim mentorstvom, iste godine, i diplomira istražujući teorijske aspekte superprovodnosti, *Josephson*-ovih spojeva i SQUID uređaja. Studije je završio sa prosečnom ocenom 9,02 (devet 02/100) i ocenom završnog ispita 10 (deset) i stekao stručni naziv diplomirani fizičar. Dobitnik je nagrade Univerziteta u Novom Sadu 2010. godine kao diplomirani student Prirodno-matematičkog fakulteta za postignut uspeh u toku studiranja.

Doktorske studije fizike je upisao je 2010. godine. Tokom postdiplomskih studija bio je učesnik u programu letnje škole na Univerzitetu u Utrehtu (16-27. 08. 2010.) u okviru kursa „Theoretical physics”, tom prilikom je stekao odgovarajući sertifikat i maksimalna 3 ESPB boda. Zahvaljujući Konferenciji mladih istraživača u Beogradu 2010. godine imao je priliku da se upozna sa oblašću molekuskog modelovanja i kompjuterske analize molekula i materijala. Nakon detaljne analize o navedenom pristupu istraživanja definitivno odlučuje da se posveti ovoj oblasti i već 2012. godine objavljuje svoj prvi naučni rad u vrhunskom međunarodnom časopisu *Journal of Molecular Modelling*. Na pomenutoj konferenciji dobitnik je nagrade za najbolje usmeno izlaganje, a na osnovu kriterijuma kvaliteta istraživanja i kvaliteta izlaganja. U narednom periodu objavljuje većinu rezultata iz disertacije u vrhunskim međunarodnim časopisima.

Zaposlen je na Prirodno-matematičkom fakultetu od februara 2010. godine kao istraživač-pripravnik. Zvanje istraživač-saradnik stekao je 2012. godine. Nastavnim planom sve predviđene ispite na postdiplomskim studijama položio je sa prosečnom ocenom 9,67.

Od kraja 2010. godine aktivno se bavi Aikidoom u okvirima „Toitsudo Ryu Aikido“ društva Mirjana Rankov Mira gde je trenutno na nivou VII Kyua.

SPISAK RADOVA I SAOPŠTENJA

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu M21

1. Stevan Armaković, Sanja J. Armaković, Jovan P. Šetrajić, Igor J. Šetrajić. (2012) Active components of frequently used β -blockers from the aspect of computational study. *Journal of molecular modeling*, 18, 4491.
2. Stevan Armaković, Sanja J. Armaković, Jovan P. Šetrajić, Ljubiša D. Džambas. (2013) Specificities of boron disubstituted sumanenes. *Journal of molecular modeling*, 19, 1153.
3. Stevan Armaković, Sanja J. Armaković, Jovan P. Šetrajić. (2013) Hydrogen storage properties of sumanene. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 12190.
4. Stevan Armaković, Sanja J. Armaković, Jovan P. Šetrajić, Stevo K. Jaćimovski, Vladimir Holodkov. (2014) Sumanene and its adsorption properties towards CO, CO₂ and NH₃ molecules. *Journal of Molecular Modeling*, 20, 1. doi: 10.1007/s00894-014-2170-3

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu M22

1. Stevan Armaković, Sanja J. Armaković, Jovan P. Šetrajić, Igor J. Šetrajić. (2013) Optical and bowl-to-bowl inversion properties of sumanene substituted on its benzylic positions; A DFT/TD-DFT study. *Chemical Physics Letters*, 578, 156.

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu M23

1. Jovan P. Šetrajić, Stevan Armaković, Igor J. Šetrajić, Ljubiša D. Džambas. (2014) Surface localization of electrons in Ultrathin crystalline structures. *Modern Physics Letters B*, 28.

Poglavlje u monografiji vodećeg nacionalnog značaja M43

1. Stevan Armaković, Igor J. Šetrajčić

AB INITIO ISTRAŽIVANJE AKTIVNIH KOMPONENTI ČESTO KORIŠĆENIH β -BLOKATORA, Gl.2, str. 31-57, 31-57 (2013). u „Inoviranje forenzičkih metoda i njihova primena”, Ur. S.K.Jaćimovski i J.P.Šetrajčić, *Kriminalističko-policijska akademija*, Beograd 2013.

Saopštenja

1. Stevan Armaković, Jovan P. Šetrajčić, Igor J. Šetrajčić, Ana J. Šetrajčić-Tomić

AB INITIO STUDY OF ACTIVE COMPONENTS OF SOME β -BLOCKERS

5th ContMat, Banja Luka (BiH) 2012.

2. Stevan Armaković, Igor J. Šetrajčić, Jovan P. Šetrajčić

COMPUTATIONAL STUDY OF SUMANENES SUBSTITUTED WITH NITROGEN

14th YUCOMAT, Herceg Novi (MNO) 2012.

3. Stevan Armaković, Sanja J. Armaković, Igor J. Šetrajčić, Jovan P. Šetrajčić

SUBSTITUTION EFFECTS OF SUMANENE BENZYLIC POSITIONS WITH BORON AND NITROGEN ATOMS

Joint event of the 11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage – Београд 2012.

4. Stevan Armaković, Sanja J. Armaković, Jovan P. Šetrajčić

HYDROGEN STORAGE PROPERTIES OF SUMANENE

Joint event of the 11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage – Београд 2012.

5. Stevan Armaković, Sanja J. Armaković, Taina Grujić, Jovan P. Šetrajčić

ADSORPTION PROPERTIES OF SUMANENE TOWARDS COMMON AIR POLLUTANTS

XV Međunarodnoj naučnoj konferenciji Yucomat-2013.

6. Stevan Armaković, Sanja J. Armaković, Igor J. Šetrajčić, Jovan P. Šetrajčić
OPTICAL AND AROMATICITY PROPERTIES OF SUMANENE MODIFIED WITH
BORON AND NITROGEN ATOMS; A DFT STUDY

Twelfth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering December 11-13, 2013, Hall2, SASA Institutes, Knez Mihailova 36, Belgrade Serbia

7. Stevan Armaković, Sanja J. Armaković, Taina Grujić, Jovan P. Šetrajčić
MODELING BUCKYBOWLS WITH SEMI-EMPIRICAL LEVELS OF THEORY

Twelfth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering
December 11-13, 2013, Hall2, SASA Institutes, Knez Mihailova 36, Belgrade Serbia

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija

VR

Autor: Stevan Armaković

AU

Mentor: Akademik, prof. dr Jovan P. Štrajčić, dr Stevo K. Jaćimovski, vanredni profesor

MN

Naslov rada: Modelovanje i analiza fundamentalnih svojstava sumanena

NR

Jezik publikacije: Srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: srpski/engleski

JI

Zemlja publikovanja: Srbija

ZP

Uže geografsko područje: Vojvodina

UGP

Godina: 2014.

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Departman za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi

Sad

MA

Fizički opis rada: broj poglavlja 6, broj strana 154, broj literaturnih citata 196, broj tabela 14, broj slika 67

FO

Naučna oblast: Fizika

NO

Naučna disciplina: Teorijska Fizika, Teorijska fizika kondenzovanog stanja, Molekulsko modelovanje
ND

Ključne reči: sumanen, DFT, supstitucija, inverziona barijera, aromatičnost, adsorpcija, , optička svojstva, nelinearna optička svojstva, uticaj električnog polja

PO

UDK:

Čuva se: Prirodno-matematički fakultet, Departman za Fiziku, Biblioteka, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

Važna napomena: Nema

VN

Izvod: strana 137

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 26.09.2013.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

predsednik: Prof. dr Srđan Rakić, Departman za Fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

član: Akademik prof. dr Jovan P. Šetrajčić, Departman za Fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

član: Dr Stevo K. Jaćimovski – vanredni profesor, Kriminalističko-policijska akademija, Beograd

član: Prof. dr Vjekoslav Sajfert, Tehnički fakultet „Mihajlo Pupin“ u Zrenjaninu, Univerzitet u Novom Sadu

KO

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE
KEYWORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: Monography document

DT

Type of record: Printed text

TR

Contents Code: Doctor Thesis

CC

Author: Stevan Armaković

AU

Mentor: Academician, prof. dr Jovan P. Štrajčić and Dr Stevo K. Jaćimovski – Associate professor

MN

Title: Modeling and analysis of fundamental properties of sumanene

TI

Language of text: Serbian (latin alphabet)

LT

Language of abstract: Serbian / English

LA

Country of publication: Serbia

CP

Locality of publication: Vojvodina

LP

Publication year: 2014

PY

Publisher: Author`s reprint

PU

Publ. place: Department of Physics, Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

PP

Physical description: 6 chapters , 154 pages, 196 references, 14 tables, 67 figures

PD

Scientific field: Physics

SF

Scientific discipline: Theoretical Physics, Theoretical Physics of Condensed Matter, Molecular Modeling

Keywords: sumanene, DFT, substitution, bowl to bowl inversion barrier, aromaticity, adsorption, optical properties, non-linear optical properties, influence of electric field

UC:

Holding data

HD Note:

Summary: page 138

AB

Accepted by the Scientific Board on: 26.09.2013.

Defended:

DE

Thesis defend board:

president: Prof. dr Srđan Rakić, Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad

member: Academician Prof. dr Jovan P. Šetrajić, Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad

member: Dr Stevo K. Jaćimovski – associate professor, Criminal Police Academy, Belgrade

member: Prof. Dr Vjekoslav Sajfert, Technical Faculty „Mihajlo Pupin“ in Zrenjanin, University of Novi Sad

DB