

Predikcija kristalne strukture

Janko Jurdana*

Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička 32, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

Mentor: dr. sc. Ivor Lončarić†

Institut Ruder Bošković, Bijenička 54, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

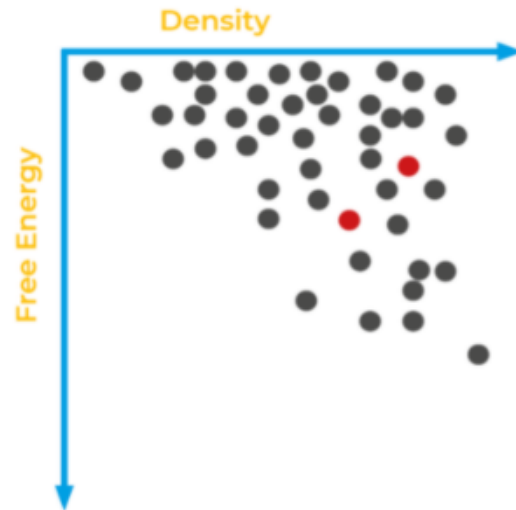
(Dated: 23. siječnja 2022.)

U ovom radu napravljeno je rangiranje različitih kristalnih struktura metalno-organskog spoja po energiji osnovnog stanja pri $T = 0$. Ovo rangiranje je važan korak u predikciji kristalne strukture koja se pojavljuje u prirodi. Energija osnovnog stanja računala se teorijom funkcionala gustoće. Također izračunata korekcija koja dolazi od Londonovih disperzivnih interakcija.

I. UVOD

Razvoj novih računalnih alata i poboljšanje kvalitete hardvera doveli su do ispravnih predikcija sve kompleksnijih kristalnih struktura. Predikcija kristalne strukture ili CSP (*Crystal Structure Prediction*) je znanost predviđanja kristalne strukture čvrstih tijela polazeći od prvih principa. CSP najčešće predstavlja potragu za prostornom strukturom najmanje energije. Taj zadatak ima dva dijela: pretraživanje prostora kristalnih struktura za kandidatima i rangiranje po stabilnosti (energiji). Problem se dodatno komplicira u slučaju molekulskih kristala. Oni su vrlo značajni i u akademskim i u industrijskim svrhama, primjerice jer su farmaceutici i pigmenti većinom molekulski kristali. Komplikacije očekivano nastaju zbog činjenice da su molekule kompleksniji gradivni elementi od iona ili atoma, ali i zbog izraženog polimorfizma. Na početku CSP-a je tipično zadana 2D struktura molekule pomoću koje se gradi 3D model molekule. Pomoću tog 3D modela se potom kreiraju mogući načini slaganja molekula u kristalnu strukturu razmatrajući slobodnu energiju i gustoću pakiranja. Neke od računalnih metoda koje se koriste pri CSP-u su: evolucijski algoritmi, rudarenje podataka i teorija funkcionala gustoće. Ovaj rad je dio pokušaja rješenja natjecanja CSP Blind Test[1] koje raspisuje Cambridge Crystallographic Data Centre(CCDC). Natjecateljima je dana lista kristalnih struktura koja sadrži sve poznate eksperimentalno opažene polimorfe neke poznate molekule, ali i *decoy* strukture koje su umjetno generirane i ne opažaju se eksperimentom. Cilj natjecanja je ispravno rangirati listu prema stabilnosti pojedinih struktura. Taj zadatak je težak iz više razloga - kompleksne molekule imaju puno konformacija u prostoru zbog velikog broja rotacijskih stupnjeva slobode i mogu se posložiti na jako puno načina tako da čine kristalnu strukturu. Polimorfi, odnosno međusobno različite kristalne strukture sačinjene od iste molekule, nastaju variranjem uvjeta pod kojima se događa formiranje kristala. Oni predstavljaju izazov zbog toga što, iako CSP može dati predikciju energije ko-

načne strukture, ne može reći ništa o početnim uvjetima ili kinetičkim procesima koji omogućavaju formiranje te strukture. Također, mnoge strukture koje se računalno predvide nisu eksperimentalno uočene. Važan izlaz CSP algoritma je tzv. pejzažni dijagram (eng. *landscape*) dijagram na kojem se bilježe slobodna energija i gustoća kristalne strukture za neku konformaciju sastavnih molekula. Primjer jednog takvog dijagrama je dan na Slici 1.



Slika 1. Primjer pejzažnog dijagrama. Preuzeto s [2].

Poznavanje tog dijagrama je vrlo bitno za identificiranje potencijalno stabilnih polimorfa i njihovu eventualnu sintezu, pošto otkrivanje novih eksperimentalnim putem može biti skupo. U ovom radu se rangiranje stabilnosti struktura prema energijama izvodi metodama teorije funkcionala gustoće ili DFT (*Density Functional Theory*). DFT izračunima se dobiva energija za svaku od kristalnih struktura na $T = 0$ K. Problem je u tome što su DFT izračuni jako skupi za kompleksne strukture. U zadnje vrijeme moguće je konstruirati interatomski potencijal tako da se energije i sile na molekule izračunata

* jjurdana@dominis.phy.hr

† ivor.loncaric@irb.hr

na jednostavnijim strukturama koriste kao ulazni podaci za strojno učenje. Cilj je napraviti strojno naučeni potencijal kojeg se potom može iskoristiti za izračun energija kompleksnijih struktura u puno kraćem vremenu. Potencijal se konstruira od članova koji imaju fizikalnog smisla, a proces učenja je zapravo proces traženja optimalnih parametara uz te članove.

II. METODOLOGIJA

A. DFT

Računanje energija po kojima će strukture biti rangirane je vrlo kompleksan zadatak zbog toga što izračun energije kvantnih stanja sustava s N elektrona zahtjeva rješavanje višestruke Schrödingerove jednadžbe. To podrazumijeva računanje višestruke valne funkcije $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ koja prima $3N$ argumenta. Energija sustava više elektrona može se zapisati kao:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (1)$$

gdje je \hat{H} hamiltonijan sustava u atomskim jedinicama dan relacijom:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \\ = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \end{aligned} \quad (2)$$

Prvi član je kinetički, $V_n(\mathbf{r}_i)$ je kulonski potencijal koji elektroni osjećaju zbog prisutstva jezgara, a treći član predstavlja odbojni kulonski potencijal među elektronima. Bitna stvar za uočiti je da hamiltonijan iz (2) ne ovisi o vrsti promatranog materijala. To implicira da je svaka promjena energije E uzrokovana isključivo promjenom višestruke valne funkcije Ψ . Tehnički gledano, E je funkcional od Ψ i to se zapisuje kao:

$$E = \mathcal{F}[\Psi]. \quad (3)$$

Kao što funkcija kao argument prima broj i kao izlaz daje broj, tako funkcional kao argument prima funkciju i kao izlaz daje broj. Osnovni koncept DFT-a je argument koji su dali Hohenberg i Kohn 1964. On kaže da ako je E energija osnovnog stanja, tada ona više nije funkcional $3N$ -dimenzionalne valne funkcije Ψ , nego samo funkcional trodimenzionalne elektronske gustoće $n(\mathbf{r})$. Dakle, sve što je potrebno znati kako bi se izračunala energija osnovnog stanja je elektronska gustoća $n(\mathbf{r})$, dok se za izračun energija pobuđenih stanja treba poznavati višestruka valna funkcija Ψ . Međutim, Hohenberg-Kohn teorem ne govori ništa o konstrukciji tog funkcionala, tako da se ovdje pribjegava aproksimacijama. Jednu od njih predložili su Kohn i Sham 1965. Ideja je da se energija

raspiše kao suma ukupne energije pri aproksimaciji slobodnih elektrona i nepoznatog dodatnog člana korekcije. Taj se član naziva energijom izmjene i korelacije $E_{xc}[n]$. Poznavanjem te energije može se izračunati ukupna energija osnovnog stanja koristeći elektronsku gustoću. Pošto je ta energija također funkcional elektronske gustoće, zapravo je potrebno pronaći elektronsku gustoću. Ispada da je elektronska gustoća koja minimizira energiju osnovnog stanja cijelog sustava $E = \mathcal{F}[n]$ upravo elektronska gustoća osnovnog stanja n_0 . To svojstvo se naziva Hohenberg-Kohn varijacijski princip i može se zapisati kao[3]:

$$\left. \frac{\delta \mathcal{F}[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = 0. \quad (4)$$

Uvjet (4) vodi na jednadžbu za jednoelektronske valne funkcije $\phi_i(\mathbf{r})$, pomoću kojih se može konstruirati elektronska gustoća. Ako se zahtjeva da su jednočestične valne funkcije međusobno ortonormalne, dobivaju se Kohn-Sham jednadžbe[3]:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (5)$$

gdje je $V_n(\mathbf{r})$ nuklearni potencijal, $V_H(\mathbf{r})$ Hartreejev potencijal, a član:

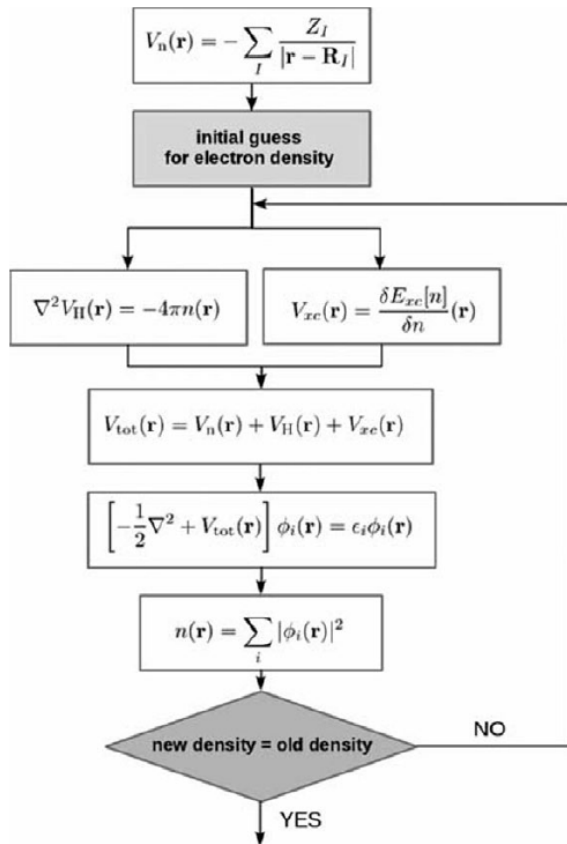
$$V_{xc} = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right|_{n(\mathbf{r})} \quad (6)$$

se naziva potencijalom izmjene i korelacije. Nameće se pitanje kako riješiti Kohn-Sham jednadžbe. Shematski dijagram pronalazjenja samosuglasnog rješenja dan je na Slici 2.

Procedura je sljedeća - prvo se odaberu nuklearne koordinate kako bi se izračunao nuklearni potencijal V_n . Zatim se odabere probna funkcija elektronske gustoće kako bi se mogli izračunati Hartreejevi doprinosi i doprinosi energije izmjene i korelacije ukupnom potencijalu. Nakon toga se pomoću prethodno izračunatog ukupnog potencijala numeričkim metodama rješavaju Kohn-Sham jednadžbe. Rješenja Kohn-Sham jednadžbi su nove jednoelektronske valne funkcije ϕ_i , koje se onda mogu iskoristiti kako bi se izračunala preciznija verzija gustoće elektrona. Ovakav se proces ponavlja dok se odstupanja stare elektronske gustoće od nove ne dovedu unutar granice prihvatljivosti.

B. FUNKCIONALNI

Kao što je spomenuto u prethodnom poglavlju, DFT kaže da je energija osnovnog stanja kristalnog sustava funkcional gustoće elektrona $E = \mathcal{F}[n(\mathbf{r})]$. Također, energiju osnovnog stanja kao funkcional elektronske gustoće se može razdvojiti na sumu dva dijela. Prvi dio



Slika 2. Shematski prikaz nalaženja rješenja Kohn-Sham jednadžbi. Preuzeto s [4].

predstavlja ukupnu energiju osnovnog stanja u aproksimaciji nezavisnih elektrona, a drugi energiju izmjene i korelacije koja je nepoznata:

$$E[n] = E_{ne}[n] + E_{xc}[n]. \quad (7)$$

Energija u aproksimaciji nezavisnih elektrona E_{ne} se sastoji od tri doprinosa: vanjskog potencijala, kinetičke energije i Hartreejeva doprinosa. Kada bi energija izmjene i korelacije bila poznata, moglo bi se izračunati potencijal izmjene i korelacije, samosuglasno (iterativnim postupkom) riješiti Kohn-Sham jednadžbe i kao rezultat dobiti gustoću elektrona pomoću koje bi se izračunala energija osnovnog stanja. Dakle, problem leži u ispravnom odabiru funkcionala energije izmjene i korelacije $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$.

1. LDA

Najjednostavnije aproksimacije funkcionala energije izmjene i korelacije su tzv. semilokalni funkcionali energije izmjene i korelacije. Njih karakterizira isključivo lokalna ovisnost o elektronskoj gustoći $n(\mathbf{r})$ i njenom gra-

dijentu $\nabla n(\mathbf{r})$. Osnovni primjer je LDA (*Local Density Approximation*), pri kojem funkcional energije izmjene i korelacije ovisi isključivo o elektronskoj gustoći, ali ne o njenom gradijentu. Pretpostavka je da se energija izmjene i korelacije može zapisati kao linearna kombinacija energije izmjene i energije korelacije:

$$E_{xc} = E_x + E_c. \quad (8)$$

Zatim se koristi još jedna aproksimacija - pretpostavlja se da je elektronska gustoća unutar materijala jednaka elektronskoj gustoći plina slobodnih elektrona. Iako ovo generalno ne vrijedi, dobra je aproksimacija za područja gdje se gustoća elektrona sporo mijenja. Energija izmjene se tada uzima kao energija izmjene homogenog plina elektrona[5]:

$$E_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}} V. \quad (9)$$

Za energiju korelacije homogenog plina elektrona ne postoji analitičko rješenje, ali može se izraziti kao interpolacija rezultata dobivenih rješavanjem višečestične Schrödingerove jednadžbe numeričkim stohastičkim metodama[6][7]. Svaki infinitezimalni komadić volumena stoga pridonosi ukupnoj energiji izmjene i korelacije kao:

$$E_{xc} = \int_V dE_{xc} = \int_V \frac{E_{xc}^{HEP}[n(\mathbf{r})]}{V} d\mathbf{r}, \quad (10)$$

gdje je E_{xc}^{HEP} energija izmjene i korelacije homogenog elektronskog plina. Jedini korak koji preostaje je uzeti funkcionalnu derivaciju ukupne energije izmjene i korelacije po elektronskoj gustoći da se dobije potencijal izmjene i korelacije koji je potreban za iterativno rješavanje Kohn-Sham jednadžbi. Nakon što se postigla samosuglasnost, dobivena elektronska gustoća se koristi za računanje ukupne energije osnovnog stanja preko relacije (7).

2. GGA i metaGGA

U slučaju molekula, elektronska gustoća nije uniformna, tako da se energija izmjene i korelacije više ne može aproksimirati onom homogenog elektronskog plina. To znači da LDA neće davati dobre rezultate za molekule, pošto počiva na pretpostavci da je elektronska gustoća lokalno uniformna. Zbog tog problema su se razvili GGA (*Generalized Gradient Approximation*) funkcionali. Glavna ideja je da se u funkcional uključi ovisnost o gradijentu elektronske gustoće $\nabla n(\mathbf{r})$ kako bi se vodilo računa o nehomogenosti stvarne elektronske gustoće. Energija izmjene i korelacije za GGA funkcional se može generalno zapisati kao:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int_V f(n(\mathbf{r}, \nabla n(\mathbf{r}))) d\mathbf{r}. \quad (11)$$

Kako bi se GGA funkcionali dodatno poboljšali, potrebno je uvesti još ograničenja bez gubitka onih koje su već nametnute putem GGA. To se izvodi dodavanjem ovisnosti o gustoći orbitalne kinetičke energije:

$$\tau(\mathbf{r}) = \sum_i |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (12)$$

gdje su $\phi_i(\mathbf{r})$ valne funkcije koje su rješenja Kohn-Sham jednadžbi, a sumacija ide po svim zauzetim Kohn-Sham orbitalama. Ubacivanjem ovakvog člana, potencijal izmjene i korelacije postaje ovisan o orbitalnom gibanju.

3. r^2 SCAN

Funktional koji je korišten pri izračunima u ovom radu pripada klasi metaGGA funkcionala i naziva se r^2 SCAN. r^2 SCAN je druga verzija regulariziranog SCAN (*Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional*) funkcionala. SCAN funkcional je konstruiran kao interpolacija između jednoorbitalnih i spovarirajućih gustoća kinetičkih energija kako bi se maksimizirala egzaktnost ograničenja koja moraju vrijediti za metaGGA funkcionala. Interpolacija je parametrizirana bezdimenzionalnim parametrom[8]:

$$\alpha = \frac{\tau - \tau_W}{\tau_{HEP}}, \quad (13)$$

gdje su $\tau_W = \frac{|\nabla n|^2}{8n}$ i $\tau_{HEP} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{5}{3}}$ von Weizsäckerova gustoća kinetičke energije i gustoća kinetičke energije homogenog elektronskog plina. Vrijedi primjetiti da parametar α određuje radi li se o jednostrukoj kovalentnoj ($\alpha = 0$), metalnoj ($\alpha \approx 1$) ili slaboj ($\alpha \gg 1$) vezi. Kasnije je pokazano da parametar α uzrokuje neke numeričke nestabilnosti i da je jako osjetljiv na izbor rešetke za numeričku integraciju, kao i da često zahtjeva guste i računalno zahtjevne rešetke za numeričku integraciju[9]. Kako bi se taj problem razriješio, napravljen je novi, regularizirani SCAN funkcional naziva r SCAN[10] uvođenjem regulariziranog parametra α' . Problem je u tome što, iako ovakav funkcional otklanja orbitalne divergencije, ujedno i narušava ograničenja za metaGGA funkcionala. Uvođenjem drugačije regularizacije parametrom oblika:

$$\bar{\alpha} = \frac{\tau - \tau_W}{\tau_{HEP} + \eta \tau_W}, \quad (14)$$

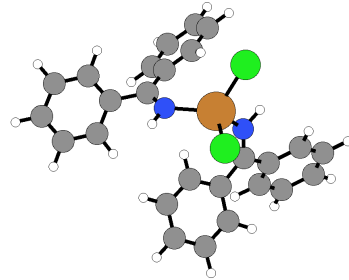
gdje je $\eta = 10^{-3}$ parametar regularizacije, razvijen je r^2 SCAN[11] funkcional bez numeričkih nestabilnosti koji ne narušava ograničenja koja zahtjeva metaGGA. Ovakvom regularizacijom otklanjaju se neželjene oscilacije u potencijalu izmjene i korelacije.

4. D4 disperzija

Kako bi se postigla maksimalna preciznost pri računanju energije osnovnog stanja neke kristalne strukture, potrebno je uključiti dugodosežne elektronske korelacijske interakcije koje metaGGA funkcionali ne uzimaju u obzir. Jedna od tih interakcija je Londonova disperzivna sila. Ona nastaje kada fluktuacijama u elektronskom oblaku atoma ili molekule dođe do polarizacije atoma/molekule, koja zatim uzrokuje polarizaciju susjednog atoma ili molekule. Posljedično, između njih se javlja privremena inducirana privlačna sila koja se naziva Londonova disperzivna sila. Nakon izvršenih kalkulacija r^2 SCAN metaGGA funkcionalom, korišten je DFT-D4[12] programski paket kako bi se izračunala Londonova korekcija na energiju osnovnog stanja.

III. REZULTATI

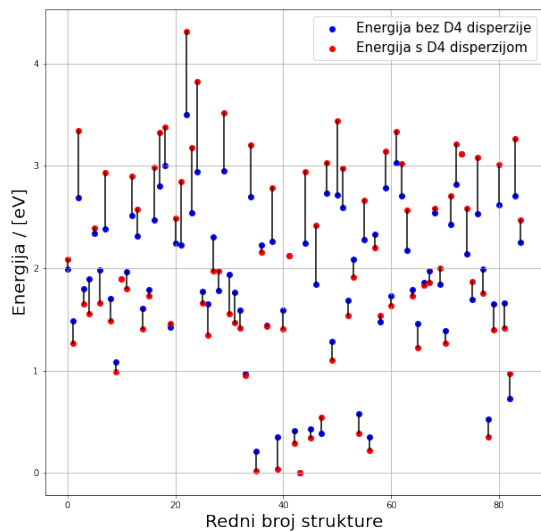
Izračuni energije osnovnog stanja kristalne strukture bez Londonove korekcije su izvršeni u VASP[13] programu. Ulazne datoteke su POSCAR, POTCAR i INCAR, a izlazna je OUTCAR. POSCAR datoteka sadrži informacije o geometriji rešetke i pozicijama atoma. U njoj su zapisani iznos konstante rešetke za skaliranje, vektori koji definiraju jediničnu ćeliju, simboli elemenata kojima pripadaju atomi, broj atoma po elementu i pozicije svih atoma. Strukture za koje su vršeni izračuni su polimorfi metalno-organskog spoja prikazanog na Slici 3, konkretno molekule koja se sastoji od bakra Cu s organskim ostatkom kojeg čine atomi H, N, Cl i C.



Slika 3. Molekula spoja čiji polimorfi čine zadane strukture.

Sirovi podaci za strukture su bili u .cif formatu koji se transformirao u POSCAR datoteke pymatgen.io.cif[14] modulom. Klasa funkcija korištena za transformaciju je CifParser. POTCAR datoteka sadrži pseudopotencijale svih vrsta atoma u izračunu. Kreirana je spajanjem POTCAR datoteka za svaku vrstu atoma, pritom pazeći da je i u POTCAR i POSCAR datotekama redoslijed vrsta atoma jednak. INCAR datoteka sadrži specifikacije DFT izračuna. Za provedbu izračuna, potrebna je integracija preko prve Brillouinove zone. Integral se zamjenjuje s težinskom sumom po odabranim k -točkama (točkama

u recipročnom prostoru). Kreira se uniformna mreža k -točaka preko parametra `KSPACING` koji definira najmanju moguću udaljenost među točkama i na njoj se vrši integracija. Odabrano je `KSPACING` = 0.2. Međutim, za metalne spojeve javljaju se integrali step funkcija preko prve Brillouinove zone koje su diskontinuirane na Fermijevom nivou, što zahtjeva gušću k -mrežu. To se rješava tako da se step funkcija zamijeni sličnom, ali glatkom funkcijom. Ovdje je korištena Gaussova funkcija izborom iznosa parametra `ISMEAR` = 0 s varijancom `SIGMA` = 0.03 eV. Parametar `EDIFF` označava prag razlike energija dvije susjedne iteracije. Kad se on postigne, smatra se da je algoritam konvergirao. Ovdje je izabrano `EDIFF` = 10^{-6} eV. Kao baza reprezentacije valnih funkcija odabran je skup ravnih valova do iznosa kinetičke energije definiranog parametrom `ENCUT` = 420 eV. Parametar `ISPIN` = 2 je odabran kako bi se specificiralo da se radi o spin polariziranim izračunima. Parametar `MAGMOM` definira početne magnetske momente za svaki atom. On je izabran kao (broj atoma bakra)*1.2 (broj svih ostalih atoma)*0. Parametar `METAGGA` = `R2SCAN` specificira korišteni funkcional energije izmjene i korelacije. Parametar `LASPH` = `.TRUE.` osigurava da se u PAW sferi oko atoma uključe doprinosi gradijenta elektronske gustoće.

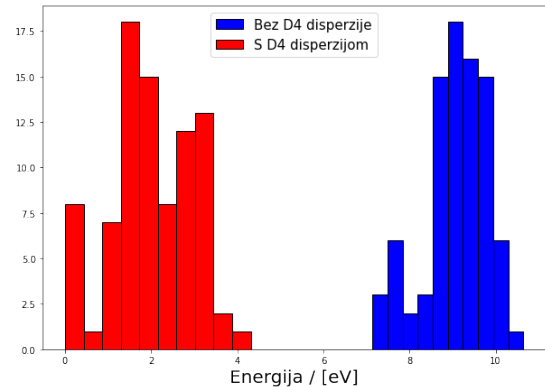


Slika 4. Odnos energija osnovnog stanja različitih struktura s uključenom i bez uključene Londonove disperzije. Referentna energija za skup energija bez D4 korekcije i za skup energija s D4 korekcijom je postavljena na najnižu vrijednost svakog od skupova.

Za neke od struktura, DFT algoritam nije konvergirao i kao izlaze je davao nefizikalne rezultate. To se dalo prepoznati po velikom odstupanju u energiji osnovnog stanja, ali i po magnetizaciji koja je necjelobrojna i nije jednaka broju atoma bakra. Te strukture su isključene iz daljnjeg razmatranja. Na Slici 4 je prikazan odnos energija osnovnog stanja s uključenom Londonovom disper-

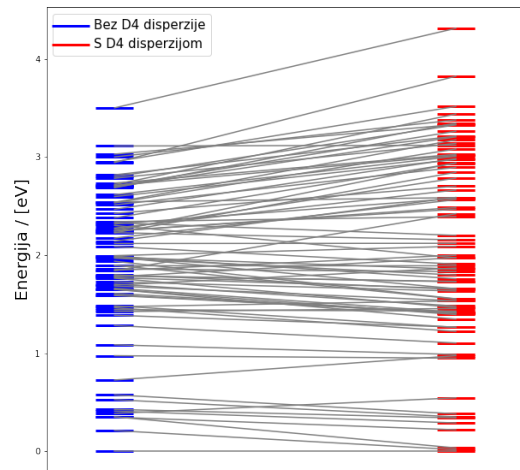
zijom i s isključenom Londonovom disperzijom za svaku od 85 struktura. Kao ishodište energije izabrana je najniža izračunata energija osnovnog stanja s uključenom D4 disperzijom. Vidi se da je najstabilnija struktura bez uključene D4 korekcije njenim uključivanjem ostala najstabilnija.

Na Slici 5 prikazana je učestalost pojavljivanja energija osnovnog stanja bez uključene i s uključenom D4 disperzijom u obliku histograma.



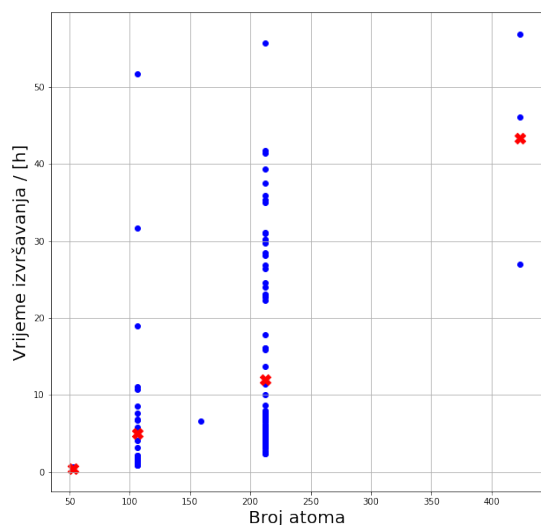
Slika 5. Histogram struktura po energijama. Energije su skalirane na najnižu energiju dobivenu uključivanjem D4 disperzije.

Na Slici 6 prikazano je kako se poredak struktura po stabilnosti mijenjao uključivanjem D4 korekcije. Zanimljivo je primjetiti kako su prve tri i posljednje dvije rangirane strukture zadržale svoja mjesta nakon uključivanja D4 korekcije.



Slika 6. Promjena poretka struktura u rangiranju uključivanjem D4 disperzije.

Na Slici 7 prikazana je ovisnost vremena izvršavanja DFT algoritma za pojedinu strukturu o broju atoma u strukturi. Izračuni za veće strukture su u prosjeku trajali dulje, što je i očekivano pošto složenost DFT algoritma raste s trećom potencijom broja elektrona.



Slika 7. Ovisnost vremena izvršavanja o broju atoma. Crvenim križem su označene prosječne vrijednosti vremena izvršavanja DFT algoritma.

IV. ZAKLJUČAK

Predikcija kristalne strukture(CSP) molekularnih kristala je vrlo kompleksan problem koji zahtjeva primjenu

iscrpnih računalnih metoda. U ovom radu korištene su metode teorije funkcionala gustoće(DFT) za rangiranje različitih molekularnih kristala po energiji osnovnog stanja pri $T = 0$ K. Podaci su transformirani kako bi zadovoljavali uvjete VASP programskog paketa, a potom je rađen izračun energije osnovnog stanja koristeći r^2 SCAN funkcional energije izmjene i korelacije koji pripada klasi metaGGA funkcionala. Kako bi se postigla veća preciznost, putem DFT-D4 programskog paketa izračunata je D4 korekcija na energiju osnovnog stanja koja dolazi od Londonovih disperzivnih interakcija. Rezultati su konzistentno pokazali da je dodavanje D4 korekcije uzrokovalo snižavanje energije osnovnog stanja.

Dodatni doprinosi koji će se u naknadnom istraživanju uzeti u obzir su vibracijski doprinosi slobodnoj energiji. U tu svrhu potrebno je najprije istrenirati neuralnu mrežu na temelju ovdje dobivenih podataka kako bi se dobio strojno naučeni potencijal. Pomoću njega će se onda računati fononski doprinosi slobodnoj energiji koji su računalno preskupi za DFT metode.

-
- [1] <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/initiatives/CSPBlindTests/>, 23. siječnja 2022..
- [2] <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/blog/what-is-crystal-structure-prediction-csp/>, 23. siječnja 2022..
- [3] F. Giustino, *Materials Modelling using Density Functional Theory* (Oxford University Press, Great Clarendon Street, Oxford, OX2 6DP, United Kingdom, 2014) p. 40.
- [4] F. Giustino, *Materials Modelling using Density Functional Theory* (Oxford University Press, Great Clarendon Street, Oxford, OX2 6DP, United Kingdom, 2014) p. 48.
- [5] F. Giustino, *Materials Modelling using Density Functional Theory* (Oxford University Press, Great Clarendon Street, Oxford, OX2 6DP, United Kingdom, 2014) p. 41.
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [7] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [8] J. Sun, A. Ruzsinszky, and J. P. Perdew, Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 036402 (2015).
- [9] J. W. Furness and J. Sun, Enhancing the efficiency of density functionals with an improved iso-orbital indicator, *Phys. Rev. B* **99**, 041119 (2019).
- [10] A. P. Bartók and J. R. Yates, Regularized scan functional, *The Journal of Chemical Physics* **150**, 161101 (2019), <https://doi.org/10.1063/1.5094646>.
- [11] J. W. Furness, A. D. Kaplan, J. Ning, J. P. Perdew, and J. Sun, Accurate and numerically efficient r2scan meta-generalized gradient approximation, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **11**, 8208 (2020), pMID: 32876454, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c02405>.
- [12] <https://www.chemie.uni-bonn.de/pctc/mulliken-center/software/dftd4>, 23. siječnja 2022..
- [13] <https://www.vasp.at/>, 23. siječnja 2022..
- [14] <https://pymatgen.org/pymatgen.io.cif.html>, 23. siječnja 2022..