

MASARYKOVA UNIVERZITA  
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA  
ÚSTAV CHEMIE

## **Bakalářská práce**

Brno 2016

Petra Hrozková





MASARYKOVA UNIVERZITA  
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA  
ÚSTAV CHEMIE

---



# **Studium vlivu koordinačního prostředí atomů Si a P na tvorbu SiO<sub>6</sub> center metodami EHT a DFT**

Bakalářská práce

**Petra Hrozková**

Vedoucí práce: doc. Mgr. M. Munzarová Dr. rer. nat

Brno 2016

## Bibliografický záznam

**Autor:** Petra Hrozková  
Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita  
Ústav chemie

**Název práce:** Studium vlivu koordinačního prostředí atomů  
Si a P na tvorbu SiO<sub>6</sub> center metodami EHT a  
DFT

**Studijní program:** Chemie

**Obor:** Chemie

**Vedoucí práce:** doc. Mgr. M. Munzarová Dr. rer. nat

**Akademický rok:** 2015/2016

**Počet stran:** 45

**Klíčová slova:** klíčové slovo 1, klíčové slovo 2, ...

## Bibliographic record

**Author:** Petra Hrozková  
Faculty of Science, Masaryk University  
Department of Mathematics and Statistics

**Title of Thesis:** A combined EHT/DFT study of Si and P co-ordination environment influence on the creation of SiO<sub>6</sub> centers

**Degree Programme:** Chemistry

**Field of study:** Chemistry

**Supervisor:** doc. Mgr. M. Munzarová Dr. rer. nat

**Academic Year:** 2015/2016

**Number of Pages:** 45

**Keywords:** keyword1, keyword2, ...

# **Abstrakt**

This is the abstract of my thesis, which can span multiple paragraphs.

## **Abstract**

This is the English abstract of my thesis, which can span multiple paragraphs.





*Místo tohoto listu vložte kopii oficiálního podepsaného zadání práce.*



## **Poděkování**

This is the acknowledgement for my thesis, which can span multiple paragraphs.



## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svoji bakalářskou práci vypracovala samostatně s využitím informačních zdrojů, které jsou v práci citovány.

Brno, 28. května 2016

---

Podpis autora



# Obsah

1	Úvod . . . . .	1
2	Teoretická část . . . . .	5
2.1	Vlnová funkce a Schrödingerova rovnice . . . . .	6
2.2	Metody kvantové chemie . . . . .	9
2.3	Rozšířená Hückelova metoda . . . . .	10
2.4	Metoda funkcionálu hustoty . . . . .	11
2.4.1	Principy . . . . .	11
2.4.2	DFT v praxi . . . . .	12
2.5	Báze v <i>ab initio</i> výpočtech . . . . .	14
2.5.1	Kvalitativní koncepty v kvantové chemii . . . . .	15
3	Výsledky a diskuze . . . . .	19
3.1	Výpočty metodou EHT a jejich grafický výstup ve formě ob- rázku C.A.C.A.O. s použitím předvolených parametrů pro všechny atomy . . . . .	19
3.1.1	Molekula $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . . . . .	19
3.1.2	Molekula $\text{Si}(\text{OH})_3\text{CH}_3$ . . . . .	24
3.1.3	Molekula $(\text{H}_6\text{SiO}_6)^{2-}$ . . . . .	27
3.1.4	Molekula $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}(\text{H}_2\text{PO}_3)$ . . . . .	31
3.2	DFT výpočet . . . . .	32
4	Závěr . . . . .	39
5	Výpočetní detaily . . . . .	41
	Literatura . . . . .	43
A	An appendix . . . . .	45





## Seznam tabulek

- 3.1 Výsledné mísení orbitalů pro  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  20
- 3.2 Výsledné mísení orbitalů pro  $\text{Si}(\text{OH})_3\text{CH}_3$  24
- 3.3 Výsledné mísení orbitalů pro  $(\text{H}_6\text{SiO}_6)^{-2}$  29
- 3.4 Výsledné mísení orbitalů pro  $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}(\text{H}_2\text{PO}_3)$  31
- 3.5 Srovnání energiových parametrů pro vybrané struktury 33



## Seznam obrázků

1.1	Silikofosfátová síť. [7]	2
1.2	Prostředí kolem Si. [7]	3
1.3	Prostředí kolem Si. [7]	3
2.1	Schéma post-Hartree-Fockových teorií, $n^m$ je škálování vzhledem k velikosti systému [15].	10
3.1	Interakce $\langle 22   \hat{H}   26 \rangle$ , $\langle 7   \hat{H}   26 \rangle$ z tabulky 3.1.	21
3.2	Interakce $\langle 11   \hat{H}   21 \rangle$ , $\langle 19   \hat{H}   21 \rangle$ z tabulky 3.1.	22
3.3	Interakce $\langle 15   \hat{H}   22 \rangle$ , $\langle 18   \hat{H}   22 \rangle$ z tabulky 3.1.	23
3.4	Interakce $\langle 22   \hat{H}   26 \rangle$ , $\langle 7   \hat{H}   26 \rangle$ z tabulky 3.2.	25
3.5	Interakce $\langle 7   \hat{H}   25 \rangle$ z tabulky 3.2.	26
3.6	Interakce $\langle 21   \hat{H}   23 \rangle$ z tabulky 3.2.	27
3.7	Interakce $\langle 20   \hat{H}   24 \rangle$ z tabulky 3.2.	28
3.8	Interakce $\langle 30   \hat{H}   34 \rangle$ , $\langle 24   \hat{H}   34 \rangle$ z tabulky ??.	29
3.9	Interakce $\langle 21   \hat{H}   32 \rangle$ , $\langle 28   \hat{H}   32 \rangle$ z tabulky 3.3.	30
3.10	Interakce $\langle 22   \hat{H}   33 \rangle$ z tabulky 3.3.	31
3.11	Optimalizovaná struktura $\text{H}_3\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{PO}_3)$	34
3.12	Interakce $\langle 19   \hat{H}   29 \rangle$ , $\langle 15   \hat{H}   29 \rangle$ , $\langle 7   \hat{H}   29 \rangle$ , $\langle 22   \hat{H}   29 \rangle$ z tabulky 3.4.	35
3.13	Optimalizované struktury sloučenin křemíku	36
3.14	Optimalizované struktury křemičitofosfátů	37
A.1	okf	46



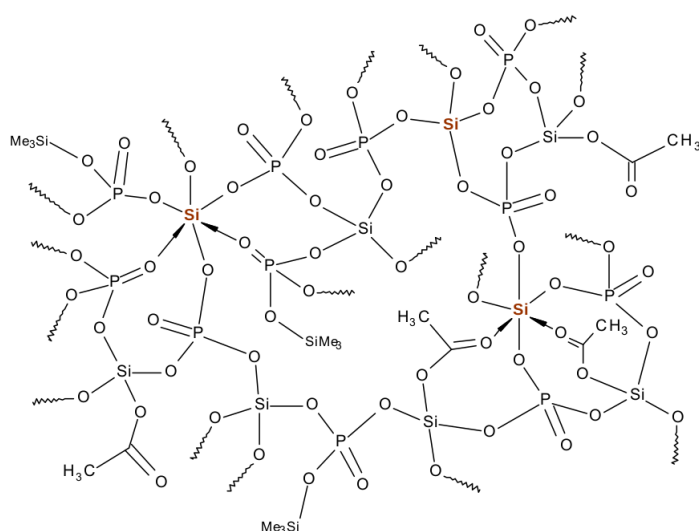
# 1 Úvod

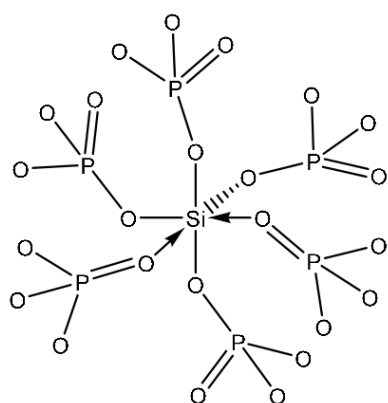
Fosfosilikátové sloučeniny mají široké využití jako pokročilé technologické materiály. Jejich stabilní Brønstedovská kyselost za zvýšené teploty je klíčovou vlastností pro využití v palivových článcích a v heterogenní katalýze.[1][2] V roce 2015 byla A. Stýskalíkem a spoluautory publikována originální syntéza mezoporózních nanokrystalických fosfosilikátů a hybridních anorganicko-organických materiálů pomocí nehydrolytických kondenzačních reakcí založených na esterové eliminaci.[3] Jako prekurzory sloužily v případě fosfosilikátů octan křemičitý a tris(trimethylsilyl)ester kyseliny fosforečné. Zatímco posledně jmenované prekurzory poskytly mikroporózní gely se strukturními jednotkami  $\text{SiO}_6$ , zavedení organických skupin ve formě různých alkyl/arylacetoxysilanů indukovalo strukturní a stavební změny vedoucí k neporózní, hybridním silikofosfátovým sklům.[4] Tyto drastické změny vlastností byly připsány snížení zesíťovací kapacity křemíku. Organo-substituovaná křemíková centra navíc prokazovala zřejmě nedostatečnou Lewisovskou kyselost k získání hexakoordinace, neboť sterické překážky nehrály ve vzniku  $\text{SiO}_6$  center významnější roli. Dále bylo pozorováno, že přítomnost skupin  $\text{SiO}_6$  je spojená s přítomností mikropórů, zatímco pokud tyto skupiny absentují, tak jsou vzorky mesoporózní. Vzhledem k těmto pozorováním, jakož i obecné zajímavosti problému aktivace křemíku k tvorbě hypervalentních struktur,[5] se jeví jako užitečné studovat vliv prekurzorů na schopnost tvorby center  $\text{SiO}_6$  také teoreticky, konkrétně metodami kvantové chemie. Ty totiž poskytují detailní charakterizaci strukturně-elektronových parametrů prekurzorů i výsledných systémů, která by mohla interpretovat tendenci k hypervalenci křemíku v konkrétním systému. Jako téma této bakalářské práce byl zvoleno studium nejjednodušších možných fosfátových prekurzorů využitých v minulosti k syntéze silikofosfátů, konkrétně molekul  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PO(OH)}_3$ , a  $\text{PO(OCH}_3)_3$ . Elektronová struktura těchto systémů byla studována pomocí Rozšířené Hückelovy metody v implementaci programu C.A.C.A.O.[6]. Práce se zaměřuje na porovnání vazebných charakteristik jednotlivých sloučenin z této trojice z hlediska orbitálních interakcí, přičemž nejdůležitějšími zkoumanými semikvantitativními parametry je vzdálenost energií nejvyššího obsazeného a nejnižšího

## 1. Úvod

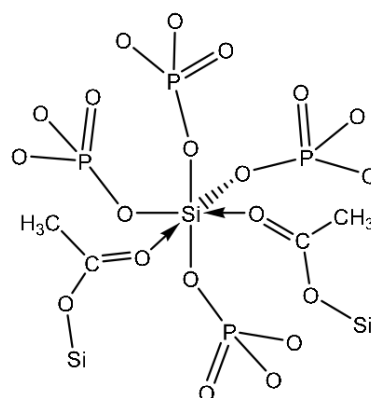
neobsazeného molekulového orbitalu (tzv. HOMO-LUMO mezera) a velikost energie odpovídající středu tohoto intervalu. Zmíněné parametry jsou totiž v rámci teorie HSAB („Hard and Soft Acids and Bases“) spojovány s charakterizací tvrdosti a měkkosti Lewisovských kyselin a bazí a jejich reaktivitou.[odkaz] Naším cílem bylo, prostřednictvím porovnání nejjednodušších možných fosfátových prekurzorů, navrhnout strategii pro porozumění elektronové struktuře složitějších prekurzorů využívaných v konkrétních syntézách, např. tris(trimethylsilyl)fosfátu využívaného v syntéze A. Stýskalíka. Z pohledu křemičitanových prekurzorů se podobnému úkolu věnuje bakalářská práce Petry Hrozkové.[odkaz]

Obrázek 1.1: Silikofosfátová síť. [7]





Obrázek 1.2: Prostředí kolem Si.  
[7]



Obrázek 1.3: Prostředí kolem Si.  
[7]





## 2 Teoretická část

Porozumění chemické vazbě mezi atomy daného systému je předpokladem pro vyčerpávající interpretaci získaných experimentálních dat. Na základě znalosti elektronové struktury je často možné také předpovědět spektroskopické vlastnosti a reaktivitu dané molekuly. Pojem chemické vazby je založen na pojmu atom. Počátky tzv. atomové teorie datujeme do období 430 – 310 př. n. l. Autorem atomové hypotézy byl řecký filozof Démokritos, který předpokládal, že hmota je stvořena z malých, dále nedělitelných částí. Tato myšlenka byla v pozdějším období alchymie potlačena. Renesance atomové teorie se datuje až do 18. století. John Dalton použil atomovou teorii k popsání průběhu chemických reakcí. Zároveň formuloval zákon stálých poměr slučovacíh a zákon stálých poměrů násobných. Od poloviny 19. století se objevují první myšlenky pojmu valence prvků. Německému chemikovi F. A. Kekulému je přisuzováno prvenství předpokladu o čtyřvaznosti uhlíku. Samotné porozumění pojmu valence však bylo možné až po objevení elektronu v roce 1897 J. J. Thomsonem. Toto období může být označeno jako předkvantové období. V roce 1905 bylo publikováno vysvětlení záření černého tělesa, což odstartovalo kvantový popis atomů a molekul. Lewis jako první nahlížel na chemickou vazbu jako na párování elektronů. [8]

Kvantový popis atomů a molekul lze obecně rozdělit na lokalizovaný a delokalizovaný. Myšlenka lokalizovaného popisu elektronů ve vazbě je starší a odpovídá představě, že mezi dvěma jádry existuje přímá spojnice, pružina. Autorem popisu chemické vazby s pomocí valenčních vazeb (Valence Bond Theory, VB) je Heitler a London. VB navazuje na myšlenku sdílení elektronových páru od Lewise. Ústřední myšlenkou jsou vazebné orbitály, kdy největší elektronová hustota je na spojnici dvou jader sousedních atomů. Spojením dvou atomových orbitalů vzniká vazebný orbital. Tomuto popisu se vymyká například uhlík, proto byl vymyšlen koncept hybridizace. Hlavní myšlenkou je, že dojde k spojení orbitalů, které jsou si blízké v energii. Vzniknou tak rovnocenné hybridní orbitály. [8]

Současně s VB se objevovala teorie molekulových orbitalů (Molecular orbital, MO). Elektronová hustota je delokalizována přes všechny atomy a představa chemické vazby jako pružinky neexistuje. [8]

Opuštění VB jako popisu chemické vazby bylo zpočátku dáno především vyšší výpočetní náročností VB, dále se ukázaly také kvantitativní nedostatky při popisu složitějších molekul. [9]

### 2.1 Vlnová funkce a Schrödingerova rovnice

Chemické vlastnosti molekul určuje jejich geometrická a elektronová struktura. Ve 20. století již bylo známo, že elektrony se svým chováním vymykají představám klasické mechaniky. Na počátku 20. století bylo popsáno chování černého tělesa, fotoelektrického jevu a atomová spektra. Myšlenka, že svět je tvořen z diskrétních částí, kvant, vedla k vzniku kvantové mechaniky. Zlomovou myšlenkou bylo teoretické popsání záření černého tělesa, které vysvětlil Max Planck 2.1. Předpokládal, že energie se nepředává spojitě ale po přesně daných částech. Na tomto základě Albert Einstein vysvětlil podstatu fotoelektrického jevu, kdy předpokládal, že světlo je složeno z částí a ty nazval fotony. Elektromagnetické vlnění začalo mít částicovou povahu.

$$E = h\nu \quad (2.1)$$

$E$  je energie,  $h$  je Planckova konstanta<sup>1</sup>,  $\nu$  je frekvence. Na tuto představu navázal Louis de Broglie a navrhl, když vlny mohou mít vlastnosti částic, mohou mít částice vlnové vlastnosti a navrhl rovnici vlny 2.2.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.2)$$

$\lambda$  je vlnová délka,  $m$  je hmotnosti částice a  $v$  je rychlost částice. Částice a vlny mají podle rovnic 2.2 a 2.1 duální charakter. Navazující práce se týkala objasnění atomových čárových spekter, kdy atom poskytoval vždy čárová a dokonale reprodukovatelná spektra. I zde byly pomocí myšlenky kvantování později objeveny čáry i mimo viditelnou oblast. Na tyto práce později navázal E. Schrödinger, W. Heisenberg nebo P. A. M. Dirac. a kvantová teorie se začala rozvíjet. [10]

V běžné mechanice je systém možné přesně popsat polohou a hybností, díky těmto veličinám lze předvídat i pohyb budoucí. V kvantové mechanice je veškerá interpretace pravděpodobnostní. Vždy lze říci,

---

1.  $6,626\,070\,040 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  Physical Measurement Laboratory of NIST

že se daná částice bude v nějakém prostoru v daném čase vyskytovat pouze s určitou pravděpodobností. Informaci o částici v sobě nese Schrödingerova rovnice 2.3, diferenciální rovnice druhého řádu.[11]

$$i\hbar \frac{\delta}{\delta t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.3)$$

$\hat{H}$  je Hamiltonián, operátor, který reprezentuje kvantově mechanickou cestu k výpočtu energie systému,  $E$  je energie, vlastní hodnota Hamiltoniánu,  $\Psi$  je vlnová funkce, která v sobě ukrývá celou informaci o systému,  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta. Hamiltonián se skládá ze dvou částí, operátoru kinetické a potenciální energie.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.4)$$

$\hat{T}$  reprezentuje kinetickou energii,  $\hat{V}$  je potenciální energie. Kvantově mechanický výraz pro kinetickou energii  $\hat{T}$  je sumou jednočásticových operátorů.

$$\hat{T}_i = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum \frac{1}{m_i} \left( \frac{\delta^2}{\delta x_i^2} + \frac{\delta^2}{\delta y_i^2} + \frac{\delta^2}{\delta z_i^2} \right) \quad (2.5)$$

$m_i$  je hmotnost  $i - t$  částice. Kvantově mechanický výraz pro potenciální energii  $\hat{V}$  je coulombovská interakce mezi částicemi.

$$\hat{V} = \sum_{i < j} \sum \left( \frac{e_i e_j}{r_{i,j}} \right) \quad (2.6)$$

Pro účely této práce postačí stacionární Schrödingerova rovnice, která v sobě nezahrnuje čas 2.7.

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (2.7)$$

Vlnovou funkci  $\Psi$  lze získat řešením Schrödingerovy rovnice 2.7. Fyzikální význam má pouze  $|\Psi|^2$ , což vyjadřuje hustotu pravděpodobnosti výskytu elektronu. Tento matematický prostor se nazývá orbital. Exaktní řešení 2.7 existuje pouze pro atom vodíku a další exotické atomy, které mají jeden elektron a jeden proton. Při rozšíření atomu byť i jeden elektron se 2.7 stává analyticky neřešitelnou. Na řadu přichází numerické přístupy a aproximace. Pro atom s více elektrony

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

lze k problému přistoupit tak, že elektrony nebudou vzájemně interagovat. Toto řešení pro chemii prakticky nemá význam, lze s tím řešit pouze speciální případy iontů. Hartree přišel na způsob řešení, kdy se elektron pohybuje časově průměrném poli ostatních jader. [12] Příslušnou vlnovou funkci pro atom s více elektrony 2.9 lze zapsat součin jednoelektronových funkcí 2.8. V základu je navržnuta hrubá vlnová funkce, která poskytuje energii vyšší než je energie základního stavu. Tato funkce 2.9 je variačním přístupem upravována, dokud není nalezena nejnižší energie.

$$\psi_{AO} = 1s(1) \quad (2.8)$$

$$\psi_{MO} = 1s(1) \cdot 2s(1) \quad (2.9)$$

Zároveň musí platit, že všechny orbitály musí být vzájemně orthogonální a normalizované.

$$S_{ii} = \int \psi_i * \psi_i dx dy dz = 1 \quad \wedge \quad S_{ij} = \int \psi_i * \psi_j dx dy dz = 0 \quad (2.10)$$

V tomto přístupu jsou ovšem není dodržena antisymetrii vlnové funkce (Pauliho princip). [12]

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1) \quad (2.11)$$

Každá jednoelektronová funkce má prostorovou a spinovou část, tzv. spinorbital. Pro mnohaelektronové atomy už je pro správný výpočet energie vzít spin v úvahu. Antisymetrii a spin do Hartreeho metody zavedl Vladimír Aleksandrovič Fock a John Slater. Výsledkem byla Hartree-Fockova metoda self-konzistentního pole (HF-SCF), kde se funkce s nejnižší energií hledá iterativním způsobem za pomoci variačního počtu. Vlnová funkce se zapisuje pomocí Slaterova determinantu, SD, který má obecný tvar 2.12. SD zaručuje antisymetrii vlnové funkce vůči výměně polohových a spinových souřadnic.  $\psi_i$  je jednoelektronová vlnová funkce,  $s_j$  jsou elektrony,  $\sqrt{N!}$  je normalizační faktor.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \dots & \psi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \dots & \psi_{n/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n)\alpha(n) & \psi_1(n)\beta(n) & \psi_2(n)\alpha(n) & \dots & \psi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

U atomů s více elektrony chemie začíná, hlavním cílem je získat znalosti o molekulách. V tomto systému se nově objevuje více než jedno jádro a systém se stává opět příliš složitý pro matematické řešení. Ve skutečnosti je proton přibližně  $1800\times$  těžší než elektron, tudíž je rychlost mnohem menší, než rychlost elektronu. Situace lze zjednodušit oddělením pohybu elektronů od pohybu jader a řešit tak problémy odděleně. Přístup byl navržen jako Born–Oppenheimerova aproximace 2.13. Vlnová funkce elektronů závisí pouze na poloze jader, ne jejich rychlosti.[13] Zároveň je vlnová funkce parametricky závislá na poloze jader, pro každou geometrii jader je získána jiná vlnová funkce. Závislost energie na poloze jader se pro víceatomové molekuly nazývá hyperplocha potenciální energie. [14]

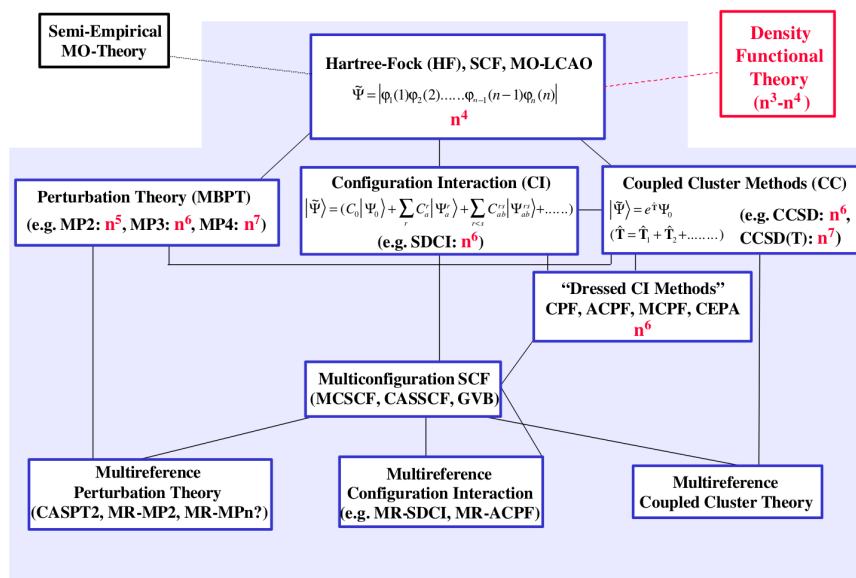
$$\Psi_{tot}(nuclei, elektrons) = \Psi(electrons) \cdot \Psi(nuclei) \quad (2.13)$$

## 2.2 Metody kvantové chemie

Metody výpočetní chemie lze ve stručnosti shrnout na *Ab initio* metody, semi-empirické metody a DFT metody. *Ab initio* metody řeší Schrödingerovu rovnici bez použití parametrů z experimentálních dat. Vzájemnou souvislost a podobnost metody vystihuje schéma na obrázku 2.1. Metody QM vychází z řešení stacionární Schrödingerovy rovnice 2.7. Semiempirické metody řeší Schrödingerovu rovnici pouze částečně, některé parametry jsou dodány z experimentů.

Základní aproximací je Born-Oppenheimerova aproximace a zapsání vlnové funkce jako Slaterův determinant pomocí atomových orbitalů. Z tohoto základu vznikla Hartree, která navíc uvažuje elektron v průměrném poli zbylých elektronů. Zde pomocí variačního přístupu hledá nejvhodnější energii. Antysymetrii vlnové funkce zajistí SD a Fockovy rovnice, proto Hartree-Fockova metoda. Samotný HF přístup v sobě neobsahuje korelaci pohybu elektronů. Tento faktor je tam možno vložit dodatečně pomocí tradičních *ab initio* metod Many-Body Perturbation theory (MBPT), konfigurační interakce (configuration interaction, CI) nebo spřažené klastry (coupled cluster methods, CC). Škálování těchto metod je uvedeno na obrázku 2.1. Tyto metody jsou přesné, ale výpočetně velice náročné proto nejsou vhodné pro příliš velké systémy. Řešením je použití teorie funkcionálu hustoty (The Density

Obrázek 2.1: Schéma post-Hartree-Fockových teorií,  $n^m$  je škálování vzhledem k velikosti systému [15].



Functional theory, DFT) nebo Rozšířenou Hückelovu metodu (The Extended Hückle theory, EHT).

### 2.3 Rozšířená Hückelova metoda

EHT se řadí mezi semiempirické metody, které pro výpočet energie používají klasický *ab initio* přístup, pouze jsou některé parametry vzaty z experimentu. Tím se snižuje výpočetní náročnost. Přes její jednoduchost dává dobré kvalitativní výsledky především v oblasti molekulových orbitalů. EHT navazuje na Hückelův přístup, který platil pro konjugované systémy. EHT může být použita i pro systémy se  $\sigma$  vazbami. Na rozvoji teorie se podílel Roald Hoffman. [9]

Základem metody je sekulární rovnice, která je známá již z metody MO-LCAO. (viz. sekulární rovnice v metody MO-LCAO). EHT poskytuje jednoduché řešení členu  $H_{ij}$  pomocí vzorce 2.15 a empirických

parametrů.  $S_{ij}$  je překryvový integrál,  $E$  je hledaná energie.

$$E = \begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1j} - ES_{1j} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2j} - ES_{2j} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{i1} - ES_{i1} & H_{i2} - ES_{i2} & \dots & H_{ij} - ES_{ij} \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

$$H_{ij} = KS_{ij} \left( \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \right) \quad (2.15)$$

kde  $K$  si parametr, jehož hodnota byla R. Hoffmannem stanovena na 1,75.

## 2.4 Metoda funkcionálu hustoty

DFT metody jsou založeny na vztahu mezi elektronovou hustotou a celkovou energií systému, teorie funkcionální <sup>2</sup> hustoty. Elektronová hustota  $\rho(\mathbf{r})$  je pravděpodobnost, že v nějakém bodě prostoru nalezneme nějaký elektron. Výhodou tohoto přístupu je, že elektronová hustota je funkcí pouze tří prostorových souřadnic. Tento výpočetní model byl objeven už v roce 1920, pro chemii začal mít význam až v 60. letech 20. století. Výpočetně podobně náročná jako HF, ale přesnější, obsahují korelační energii.

V roce 1964 uveřejnili Koch a Hohenberg dva teorémy, které ukázaly, že energie základního stavu a další vlastnosti jsou jednoznačně určeny elektronovou hustotou. Energie je funkcionál elektronové hustoty. [13]

### 2.4.1 Principy

První Hohenberg- Kohn teorém

Pro libovolný systém interagujících elektronů je externí potenciál  $V_{ext}$  jednoznačně určen elektronovou hustotou (až na konstantu). [14]

$$E_{el} = E_{el}(\rho) \quad (2.16)$$

---

2. Funkcionál je operátor, který zobrazuje z prostoru funkcí do množiny obecně komplexních čísel

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

---

Za znalosti elektronové hustoty lze vypočítat energii a všechny ostatní vlastnosti základního stavu.

### Druhý Hohenberg-Kohn teorém

Druhý teorém je postaven na variačním principu. Poskytuje informace, jak lze najít elektronovou hustotu, která poskytne nejnižší a zároveň nejpresnější energii. [16] Předpokládejme, že danému externímu potenciálu  $V'_{ext}$  přísluší elektronová hustota  $\rho_0$ . Pak pro jakoukoli jinou elektronovou hustotu  $\rho_0$  bude platit

$$E[\rho_0] < E[\rho'] \quad (2.17)$$

### Kohn-Shamovy rovnice

Při hledání vhodného funkcionálu je zásadní problém zahrnout kinetickou energii elektronů, klasickou coulombickou interakci mezi elektrony a dále korelační a výměnné efekty. Hlavní myšlenkou bylo rozdělení hledaného funkcionálu  $E(\rho(\vec{r}))$  do menší částí. [16]

$$E(\rho(\vec{r})) = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + \int V_{EX}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{EX}[\rho(\vec{r})] \quad (2.18)$$

Kinetickou energii  $T_s$  lze započítat jako Shamův potenciál. Lze sestavit pole neinteragujících elektronů, které bude mít stejnou elektronovou hustotu jako reálný systém interagujících elektronů.  $T_s$  lze počítat jako součet jednoelektronových funkcí 2.19. [16]

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.19)$$

Tímto způsobem vypočítaná  $E_{kin}$  není skutečná  $E_{kin}$  systému.

$J[\rho(\vec{r})]$  je přesná Coulombovská repulze.  $E_{EX}[\rho(\vec{r})]$  je výměnně–korelační energie,  $\int V_{EX}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$  je přesná energie atrakce elektronů jádru.

### 2.4.2 DFT v praxi

Výběr vhodného funkcionálu je nelehký úkol. Funkcionály mohou být obecně rozděleny na tři kategorie. Aproximace lokální hustoty (Local Density Approximation, LDA), metoda zobecněného gradientu (Generalized Gradient Approximation, GGA) a poté hybridní funkcionály. [14]



### Aproximace lokální hustoty

LDA funkcionály vychází z modelu homogenního elektronového plynu, kdy máme v celém systému konstantní elektronovou hustotu.[14] V základu se jedná o *ab initio* přístup, přesto má pro chemii využití pouze pro valenční elektrony. Často totiž v molekulách není pravidelná distribuce elektronové hustoty. Prostor lze rozdělit na jednotky objemu a elektronovou hustotu sčítat přes objem podle rovnice.

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.20)$$

Tvar  $\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$  je výměnně-korelační energie pro jeden elektron, která může být rozdělena na výměnnou a korelační část.

$$\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (2.21)$$

Výměnný člen lze zapsat analyticky, známy pod názvem Slaterův výměnný člen, značen S.

$$\epsilon_x(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (2.22)$$

Korelační energii lze zavést metodou VWN (auto rVosko, Wilky a Nuisar) pomocí numerických výpočtů. Vylepšením je spinově závislá aproximace lokální hustoty, která zavádí elektrony se spinem  $\alpha$  a  $\beta$ .

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.23)$$

[16]

### Metoda zobecněného gradientu

GGA funkcionál vychází z aproximace lokální hustoty, která je dále vylepšována. Jedna z možností je použít **gradient elektronové hustoty**  $\nabla \rho(\vec{r})$ . [16]

### Hybridní funkcionály

Přístup kombinuje HF vzorec pro výpočet energie ( [dát odkaz](#)) a výměnné funkcionály. Do této kategorie patří nejznámější funkcionál

**B3LYP.**

$$E_{ex}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LDA} + a_0E_x^{exact} + a_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_c^{LYP} \quad (2.24)$$

$a_0$ ,  $a_x$  a  $a_c$  jsou nastavitelné parametry. **B3LYP** má 20% podíl výměnné energie. [14]

Předchůdci Aproximace lokální hustoty LDA a GGA funkcionály. B3LYP<sup>3</sup> je hybridní funkcionál, který vznikl jako kombinace BLYP (GGA) a výpočtu z Kohn-Slamových orbitalů (vypočítáme část výměnné energie).

**2.5 Báze v *ab initio* výpočtech**

Množina funkcí, ze kterých jsou skládány orbitály, se nazývá bází atomových orbitalů. Pro výběr funkcí platí dvě základní pravidla. Příslušné báze funkce musí dostatečně dobře popsat vlnovou funkci, aby získané výsledky měly chemický význam. Zároveň integrály  $F_{ij}$  a  $S_{ij}$  musí být řešitelné v rozumně dlouhém čase. [9] Pro popis atomu lze použít minimální nebo rozšířené báze. Minimální báze obsahuje pouze funkce, které popisují orbitály obsazené v základním stavu daného atomu. Rozšířená báze obsahuje například polarizační funkce nebo difuzní funkce. Mezi základní typy bází pro atomové orbitály jsou orbitály vodíkového typu, orbitály Slaterova typu (STOs) a gaussovske funkce. [14] Orbitály vodíkového typu mají radiální a angulární část. Orbitály vodíkového mají nevýhodu ve své složitosti a často je nutné použít numerické řešení problému. STO orbitály nemají radiální uzly a pro některé integrály neexistuje analytické řešení. STO orbitály jsou ve tvaru polynomu souřadnic a exponenciály [17]

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.25)$$

$N$  je normalizační faktor,  $Y_{l,m}$  sféricky harmonická funkce, exponent závisí na vzdálenosti od jádra. Radiální část je tvořena jako lineární kombinace STO. Především přidáváním báze funkcí STO typu enormně narůstá výpočetní čas. Alternativou jsou Gaussovske orbitály (Gaussian type orbitals, GTO).

$$\chi(r) = N r^n e^{-a(r-r_A)^2} \quad (2.26)$$

3. vyvinut v roce 1993

Výhodou GTO je to, že jejich součin je stále GTO a hledání  $F_{ij}$  je výpočetně nenáročné. Na rozdíl od ostatních funkcí nemají správné chování na jádře. Z tohoto důvodu je báze STO orbitalů tvořena několika GTO, které jsou označovány jako primitivní Gaussovske funkce. Největší přínos GTO je rozdíl v druhé mocnině vzdálenosti v exponenciálním členu.[9]. V současné době existuje obrovské množství bazí, které lépe či hůře popisuje zvolený problém. Mezi základní báze jsou uváděny DZP, STO-3G a různé druhy 6-31G. DZP je double-zeta gassovská báze s polarizací, STO-3G jsou Slaterovy orbitály zjednodušeny jako lineární kombinace tří primitivních gaussiánů, odpovídá minimální bázi. 3-21G jsou označovány jako „split valence basics sets“. Vnitřní elektrony jsou popisovány třemi primitivními gaussiány, valenční orbitály do dvou primitivních gaussiánů a jednoho jednoduchého gaussiánu. Pro bázi 6-31G je vnitřní oblast tvořena šesti primitivními gaussiány, ostatní je obdobné jako pro 3-21G. Báze 6-21\*G je v základu obdobná, \* označuje polarizační funkci. Přidává p orbital pro vodíky a d orbitály pro těžší atomy. Symbol \*\* označuje přidání d orbitalů pro vodík. (zdroj je 3 pdf soubory z hodiny Metody kvantové chemie).

DFT metodou lze krom optimalizací počítat také parametry nukleární magnetické rezonance (NMR). Jedním z NMR charakteristik molekul je chemické stínění. Do *ab-initio* výpočtu nově vstupuje vnější magnetické pole  $B_0$ , které je reprezentováno vektorovým potenciálem tohoto pole. V ideálním případě by neměla mít volba počátku tohoto pole vliv na výsledek. Jedním z důsledků aproximace v kvantové chemii je fakt, že volba počátku výrazně ovlivňuje výsledné chemické stínění. Problém se nazývá „Gauge origin problem“. Metoda IGLO (Individual Gauge for Localization Orbitals) řeší problém způsobem, že zahrnují počátek vektorového potenciálu do atomových orbitalů nebo do lokalizovaných molekulových orbitalů.[18]

### 2.5.1 Kvalitativní koncepty v kvantové chemii

Důležitou součástí výzkumu v oblasti kvantové chemie jsou zjednodušené koncepty, které pomáhají s interpretací kvantově–chemických dat. Jedním z příkladů je vysvětlení vaznosti atomů a molekul.

Lewisovská teorie chemické vazby nahlíží na vazbu jako na lokalizovaný koncept, kde jsou elektrony na spojnici jader. Tento jednoduchý koncept předpokládá, že platí tzv. oktetové pravidlo a maximální

počet vazeb odpovídá číslu skupiny, ve které se atom nachází. Tato teorie si bohužel nedokáže poradit už s molekulou methanu. Podle Lewisovské teorie by měl uhlík tvořit dvojvazné molekuly. V případě čtyřvazných molekul by měly být dvě vazby rovnocenné a dvě o nižší energii kvůli zapojení rozdílných orbitalů. V methanu ale najdeme čtyři stejně dlouhé a naprosto rovnocenné vazby. Vysvětlení této skutečnosti nabízí teorie hybridizace. Ta předpokládá, že může dojít ke sjednocení orbitalů o blízké energii, za vzniku hybridního orbitalu. Tímto způsobem vytvořené vazby si jsou naprosto rovnocenné. Ani koncept hybridizace nevysvětluje všechny případy vaznosti molekul. Pro některé atomy jsou si orbitály natolik vzdálené, že hybridizace nepřichází v úvahu. Nejlepším popisem pro tyto systémy jsou molekulové orbitály. Ty zavádí do celého popisu princip delokalizace. Mezi molekuly, které se vymykají Lewisovskému přístupu, lze zařadit obecně sloučeniny vzácných plynů (fluoridy xenonu),  $\text{SF}_6$ ,  $\text{ClF}_3$  a  $\text{I}_3^-$ .

Ochotu tvořit hypervalentní molekuly lze odhadnout podle konceptu HSAB (Hard and Soft Acids and Bases). Kyseliny a báze mohou být rozděleny na měkké a tvrdé. HSAB teorie říká, že tvrdá kyselina a tvrdá báze spolu poskytnou stabilní komplex, naopak slabá kyselina a slabá báze spolu poskytnou méně stabilní komplex. Z toho vyplývá, že ze znalosti reakčních podmínek a příslušné tvrdosti lze predikovat stabilitu vzniklého komplexu. Jeden z možností kvantitativního určení tvrdosti/měkkosti je určení parametrů  $\chi$ <sup>4</sup> 2.27 a  $\eta$  2.28. [19].

$$\chi = - \left( \frac{\delta E}{\delta N} \right) = \frac{IP + EA}{2} = -\mu \quad (2.27)$$

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\delta \mu}{\delta N} \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{\delta^2 E}{\delta N^2} \right) = \frac{I - A}{2} \quad (2.28)$$

$\chi$  je elektronegativita,  $\chi$  je elektronegativity,  $E$  je energie a  $N$  je počet elektronů. [20] Podle Koopmansova teorému  $E_{HOMO} = -IP$ ,  $IP$  je ionizační potenciál a  $E_{LUMO} = EA$ ,  $EA$  je elektronová afinita.[21]  $\eta$  je atomová tvrdost<sup>5</sup>. [20] Tvrdá kyselina a báze je charakterizována velkým rozdílem  $IP$  a  $EA$ , což se projeví jako vysoké hodnoty  $\chi$  a  $\eta$ .

4. Elektronegativity byla Paulingem definována pomocí ionizačního potenciálu a elektronové afinity

5.  $\eta = \frac{1}{\sigma}$ ,  $\sigma$  je měkkost atomu

Při znalosti  $E_{HOMO}$  a  $E_{LUMO}$  lze predikovat ochotu reakčního centra interagovat s námi zvoleným reagentem a zároveň odhadnout stabilitu vzniklého komplexu. Systémy s velkým rozdílem  $E_{HOMO}$  a  $E_{LUMO}$  jsou tvrdší, stabilnější a méně reaktivní.



### 3 Výsledky a diskuze

Cílem výpočetní části bylo zkoumat struktury křemičitofosfátů metodou EHT a DFT. Pro metodu EHT byly vybrány menší struktury, metodou DFT byly zkoumány větší struktury. Ze získaných hodnot energie HOMO a LUMO orbitalů

#### 3.1 Výpočty metodou EHT a jejich grafický výstup ve formě obrázku C.A.C.A.O. s použitím předvolených parametrů pro všechny atomy

Pro účel vazebné analýzy byly všechny čtyři molekuly studovány prostřednictvím tzv. fragmentové analýzy. V jejich rámci byly provedeny kvantově chemické výpočty nejen pro kompletní molekuly, ale i pro podjednotky P=O a trojici bazálních ligandů. Výsledné MO pak byly vyjádřeny pomocí těchto fragmentových orbitalů (FMO). FMO byly vybírány z interakčních diagramů podle příspěvků do překryvové populace. Z těchto hodnot lze určit míru interakce. Všechny struktury molekul byly před výpočtem optimalizovány programem Gaussian [22]<sup>1</sup>.

##### 3.1.1 Molekula $\text{H}_4\text{SiO}_4$

Základní molekula pro reprezentaci čtyřkoordinovaného křemíku byla  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Z interakčního diagramu ?? byly vybrány FMO  $\langle 20 | \hat{H} | 24 \rangle$ ,  $\langle 16 | \hat{H} | 24 \rangle$ ,  $\langle 11 | \hat{H} | 21 \rangle$ ,  $\langle 19 | \hat{H} | 21 \rangle$ ,  $\langle 15 | \hat{H} | 22 \rangle$  a  $\langle 18 | \hat{H} | 22 \rangle$ , pro které byla udělána analýza složení molekulových orbitalů. Molekula má symetrii  $S_4$ .

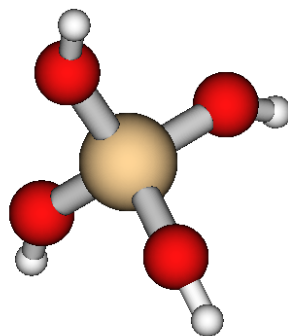
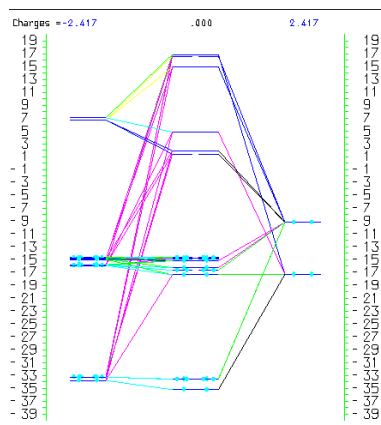
Fragmentové orbitaly 7, 22 a 26 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 1, 20 a 24, znázorněných na obrázku 3.1.2.

Fragmentové orbitaly 11, 19 a 21 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 4, 16 a 21, znázorněných na obrázku 3.2.

Fragmentové orbitaly 15, 18 a 22 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 2, 19 a 22, znázorněných na obrázku 3.3.

1. B3LYP 6-31G\*

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE



(a) Interakční diagram pro (b) Optimalizovaná struktura  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

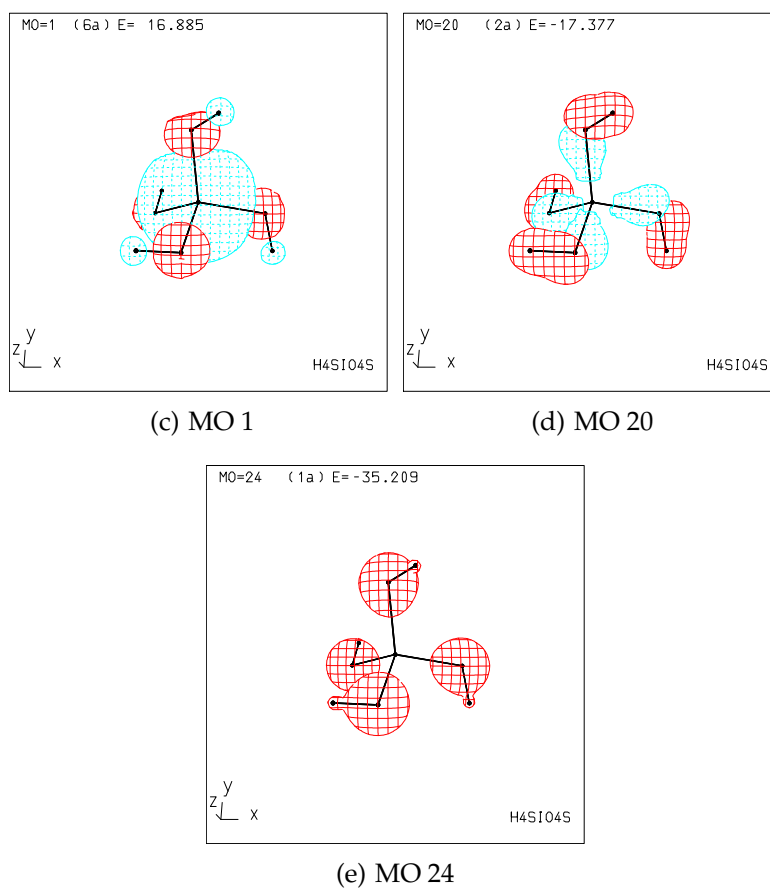
Tabulka 3.1: Výsledné mísení orbitalů pro  $\text{H}_4\text{SiO}_4$

$\langle 20   \hat{H}   24 \rangle, \langle 16   \hat{H}   24 \rangle$		$\langle 11   \hat{H}   21 \rangle, \langle 19   \hat{H}   21 \rangle$		$\langle 15   \hat{H}   22 \rangle, \langle 18   \hat{H}   22 \rangle$	
MO <sup>a</sup>	W <sup>b</sup>	MO	W	MO	W
1	84 %	4	67 %	2	65 %
20	91 %	16	79 %	19	97 %
24	99 %	21	100 %	22	100 %

<sup>a</sup>. Molekulový orbital

<sup>b</sup>. součet procentuálních příspěvků příslušných fragmentových orbitalů do příslušného molekulového orbitalu

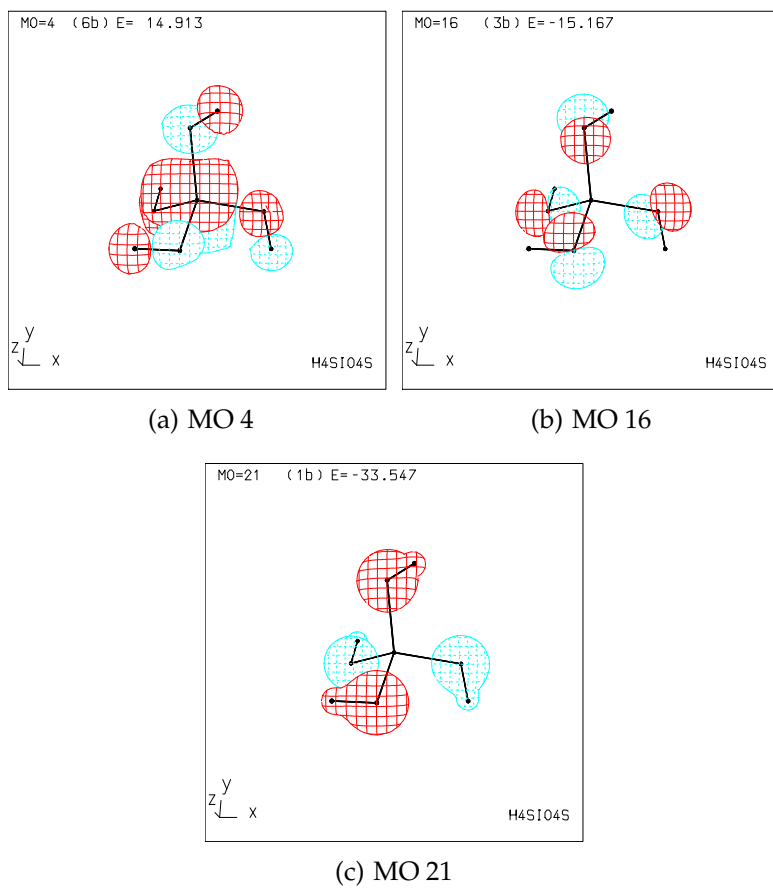




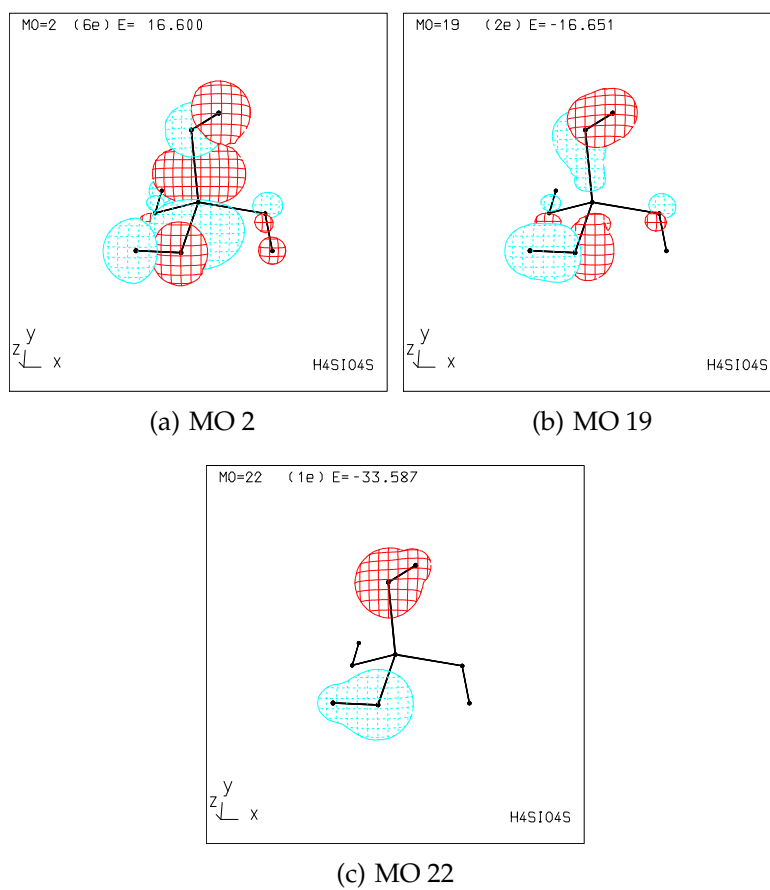
Obrázek 3.1: Interakce  $\langle 22 | \hat{H} | 26 \rangle$ ,  $\langle 7 | \hat{H} | 26 \rangle$  z tabulky 3.1.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

---

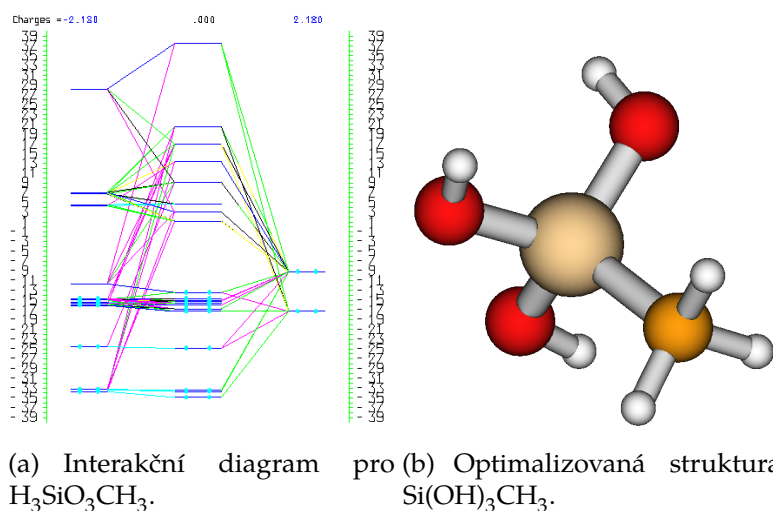


Obrázek 3.2: Interakce  $\langle 11 | \hat{H} | 21 \rangle$ ,  $\langle 19 | \hat{H} | 21 \rangle$  z tabulky 3.1.



Obrázek 3.3: Interakce  $\langle 15 | \hat{H} | 22 \rangle$ ,  $\langle 18 | \hat{H} | 22 \rangle$  z tabulky 3.1.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE



#### 3.1.2 Molekula $\text{Si(OH)}_3\text{CH}_3$

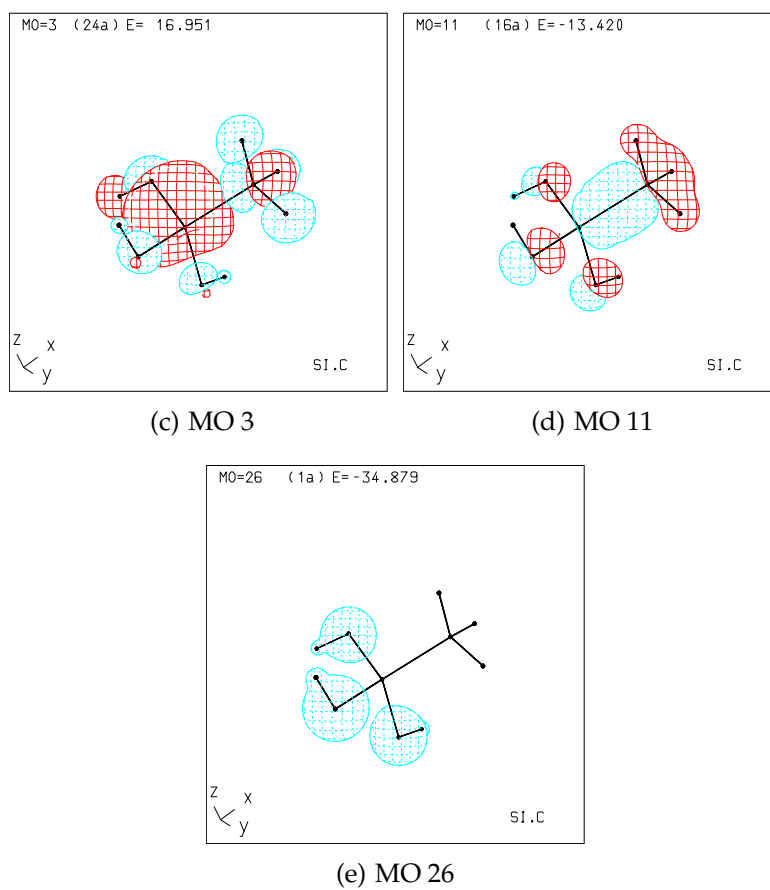
Molekula  $\text{H}_3\text{SiO}_3\text{CH}_3$  byla zvolena jako příklad přímé interakce křemík–uhlík ve sloučeninách, kde je křemík koordinován čtyřmi atomy. Tato molekula nevykazuje žádnou symetrii. Pro výběr FMO se opět vycházelo ze znalosti interakčního diagramu.

Tabulka 3.2: Výsledné mísení orbitalů pro  $\text{Si(OH)}_3\text{CH}_3$

$\langle 22   \hat{H}   26 \rangle, \langle 7   \hat{H}   26 \rangle$		$\langle 7   \hat{H}   25 \rangle$		$\langle 21   \hat{H}   23 \rangle$		$\langle 20   \hat{H}   24 \rangle$	
MO	W	MO	W	MO	W	MO	W
3	46 %	11	79 %	25	100 %	24	100 %
11	71 %	5	40 %	2	34 %	4	58 %
26	98 %	-	-	-	-	-	-

Fragmentové orbitály 7, 22 a 26 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 3, 11 a 26, znázorněných na obrázku 3.4.

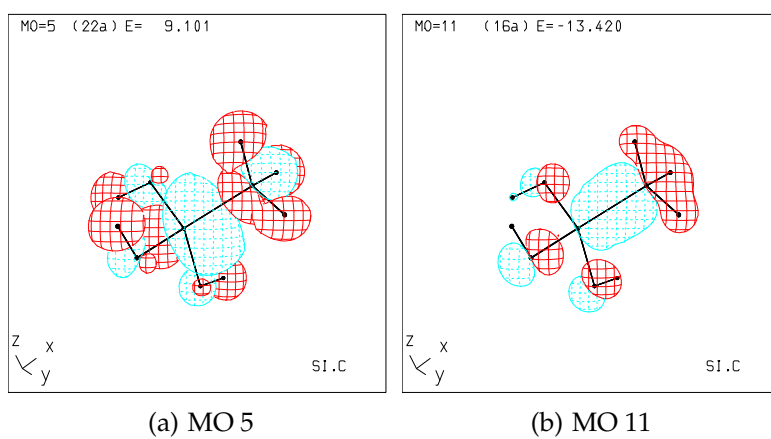
Fragmentové orbitály 7 a 25 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 5 a 11, znázorněných na obrázku 3.5.



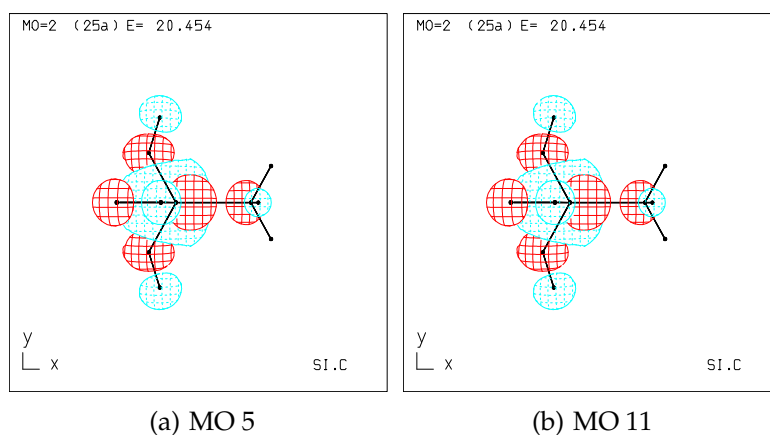
Obrázek 3.4: Interakce  $\langle 22 | \hat{H} | 26 \rangle$ ,  $\langle 7 | \hat{H} | 26 \rangle$  z tabulky 3.2.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

---



Obrázek 3.5: Interakce  $\langle 7 | \hat{H} | 25 \rangle$  z tabulky 3.2.

Obrázek 3.6: Interakce  $\langle 21 | \hat{H} | 23 \rangle$  z tabulky 3.2.

Fragmentové orbitály 21 a 23 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 2 a 25, znázorněných na obrázku 3.6.

Fragmentové orbitály 20 a 24 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 4 a 24, znázorněných na obrázku 3.7.

### 3.1.3 Molekula $(\text{H}_6\text{SiO}_6)^{2-}$

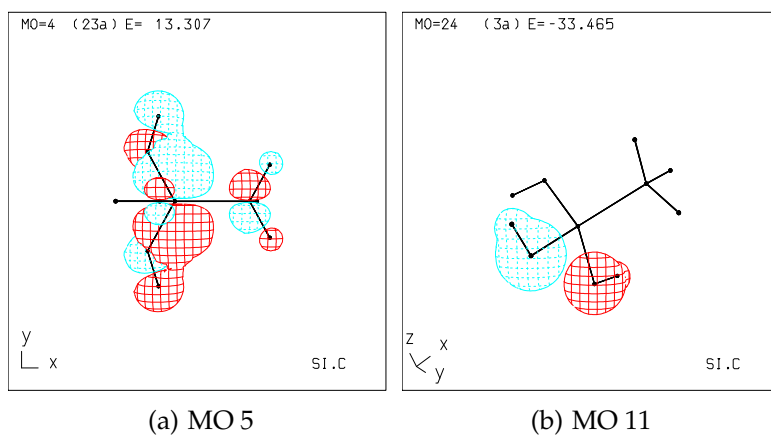
Molekula  $(\text{H}_6\text{SiO}_6)^{2-}$  představuje příklad křemíku koordinovaného šesti kyslíky. Molekula vykazovala vysokou symetrii  $S_6$ , pro výpočet byla z důvodu technických problémů s programem C.A.C.A.O. použita symetrie  $C_i$ . Tato molekula je hypervalentní a celkový náboj je  $2-$ .

Fragmentové orbitály 24, 30 a 34 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 1, 28 a 34 znázorněných na obrázku 3.8.

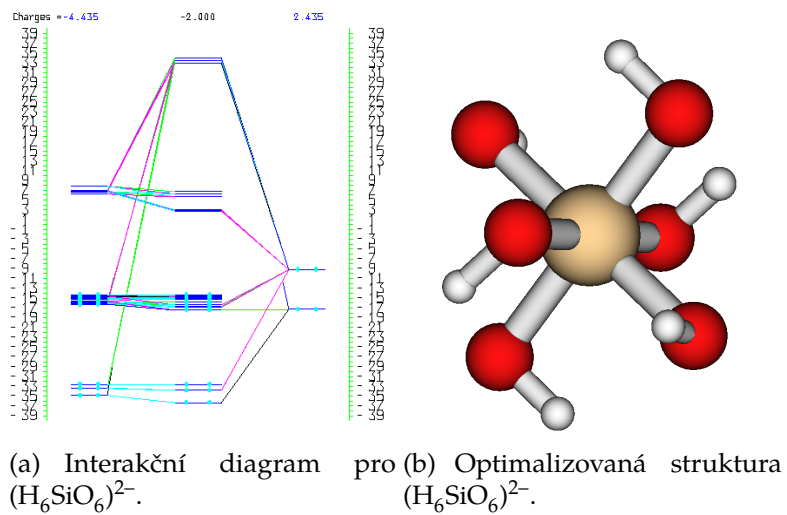
Fragmentové orbitály 21, 28 a 32 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 3, 26 a 32 znázorněných na obrázku 3.9.

Fragmentové orbitály 22 a 33 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 2 znázorněného na obrázku 3.10.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE



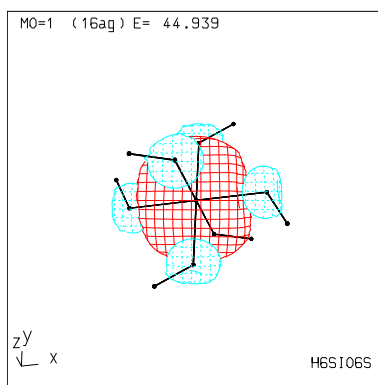
Obrázek 3.7: Interakce  $\langle 20 | \hat{H} | 24 \rangle$  z tabulky 3.2.



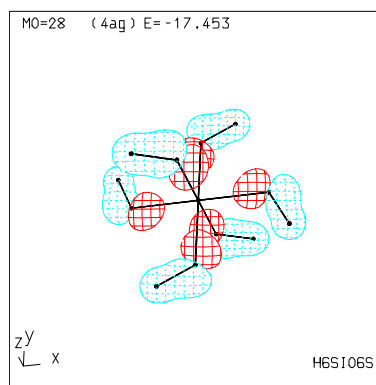


Tabulka 3.3: Výsledné mísení orbitalů pro  $(\text{H}_6\text{SiO}_6)^{-2}$ 

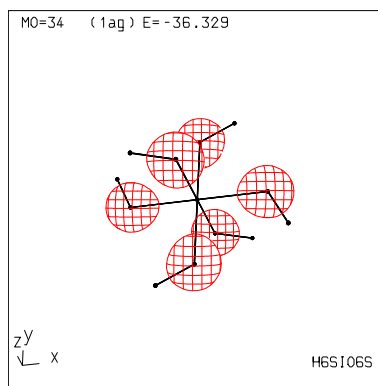
$\langle 30   \hat{H}   34 \rangle, \langle 24   \hat{H}   34 \rangle$		$\langle 21   \hat{H}   32 \rangle, \langle 28   \hat{H}   32 \rangle$		$\langle 22   \hat{H}   33 \rangle$	
MO	W	MO	W	MO	W
1	96 %	3	86 %	2	65 %
28	84 %	26	97 %	-	-
34	100 %	32	99 %	-	-



(c) MO 5



(d) MO 11

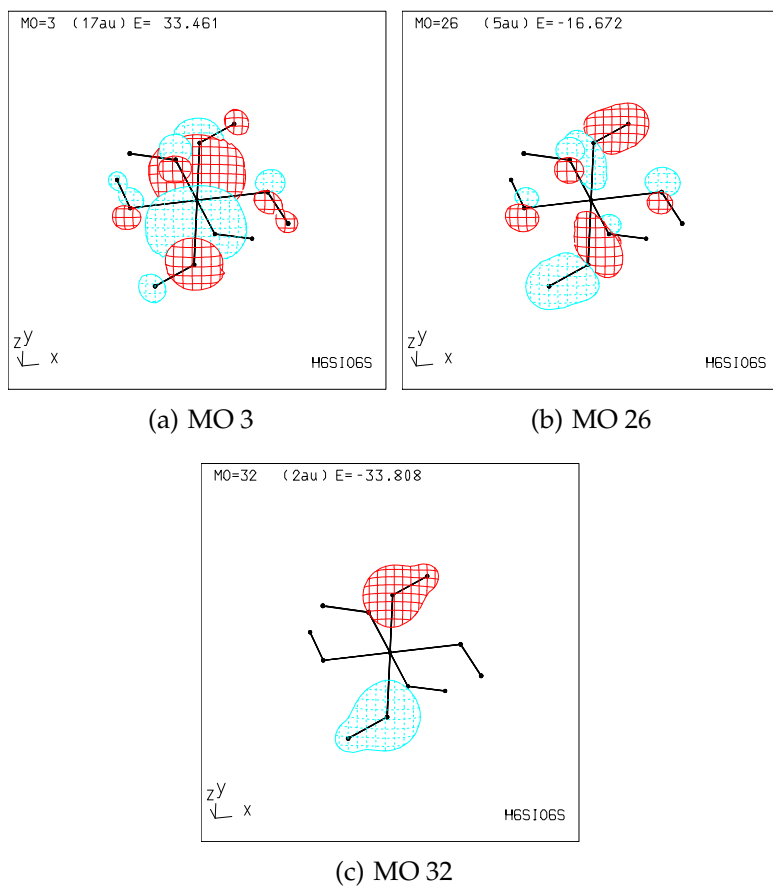


(e) MO 5

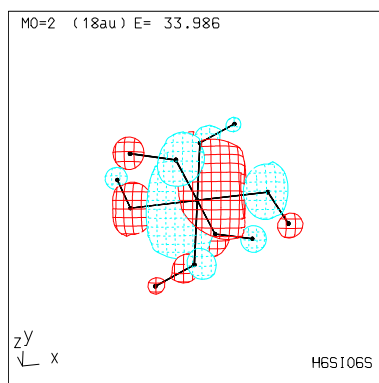
Obrázek 3.8: Interakce  $\langle 30 | \hat{H} | 34 \rangle, \langle 24 | \hat{H} | 34 \rangle$  z tabulky ??.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

---



Obrázek 3.9: Interakce  $\langle 21 | \hat{H} | 32 \rangle$ ,  $\langle 28 | \hat{H} | 32 \rangle$  z tabulky 3.3.



(a) MO 2

Obrázek 3.10: Interakce  $\langle 22 | \hat{H} | 33 \rangle$  z tabulky 3.3.

### 3.1.4 Molekula $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}(\text{H}_2\text{PO}_3)$

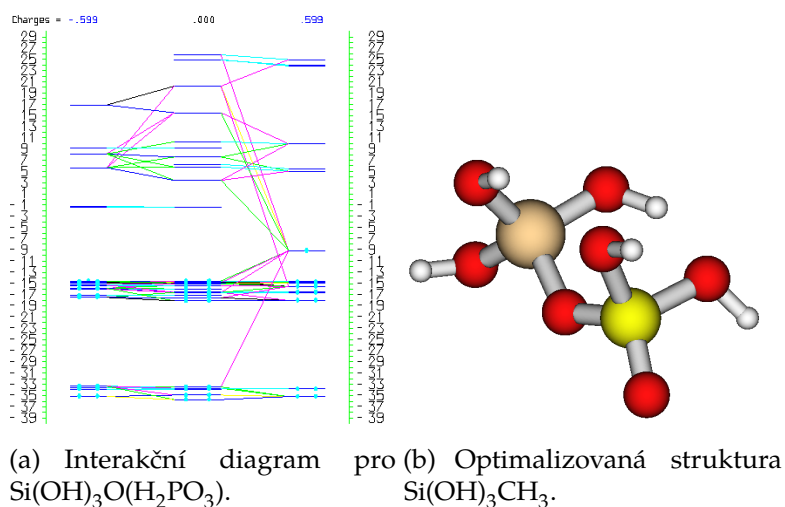
Pro molekulu  $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}(\text{H}_2\text{PO}_3)$  3.13(e) byla nutná oprava zvolených fragmentů. Molekula postrádá symetrii, která by usnadňovala výpočet. Jako fragment jedna byla zvolena část  $\text{Si}(\text{OH})_3$  a fragment dva byl  $\text{O}(\text{H}_2\text{PO}_3)$ . Tato úprava usnadnila výpočetní náročnost a bylo možné získat informace o FMO.

Tabulka 3.4: Výsledné mísení orbitalů pro  $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}(\text{H}_2\text{PO}_3)$ 

$\langle 19   \hat{H}   29 \rangle, \langle 15   \hat{H}   29 \rangle, \langle 7   \hat{H}   29 \rangle, \langle 22   \hat{H}   29 \rangle$	
MO	W
4	32
14	73
30	63
35	83
41	46

Fragmentové orbitály 7, 15, 19, 22 a 29 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 4, 14, 30, 35 a 41 znázorněných na obrázku 3.12.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE



### 3.2 DFT výpočet

Pro DFT výpočty byly zvoleny molekuly, kde byl křemík koordinován šesti kyslíky. Při konstrukci QM modelů molekul se zpočátku vyskytly potíže. Pro systém, kde byl křemík koordinován ve svém okolí šesti fosforečnany, docházelo k umělému vytvoření vodíkových vazeb a systém se nepodařilo optimalizovat. Z tohoto důvodu bylo nutné použít jako výchozí molekulu křemík koordinovaný šesti fosforečnany, které byly zároveň spojeny jednotkami  $\text{SiO}_4$ , viz. obrázek 3.14(c). Další komplikací při optimalizaci geometrické struktury byl celkový náboj molekuly, který byl nakonec určen jako  $2-$ , viz. výpočet níže. Pro výpočet absolutního chemického stínění byla na křemík a jeho bezprostřední okolí použita báze IGLO–III. Ostatní atomy byly počítány s bazí 6-31G\*.



Z tabulky 3.5 vyplývá, že struktury se čtyř koordinovaným křemíkem jsou stabilnější. Jedno z kritérií stability jsou hodnoty energie HOMO a LUMO orbitalů.

Tabulka 3.5: Srovnání energiových parametrů pro vybrané struktury

	$E_H^a$ [eV]	$E_L^b$ [eV]	$\chi$ [eV]	$\eta$ [eV]
$H_4SiO_4$	-7,730	1,677	9,407	6,053
$(H_6SiO_6)^{2-}$	3,610	11,697	8,087	-15,307
$H_3SiO_3CH_3$	-7,750	0,825	8,575	6,925
$(H_5SiO_5CH_3)^{2-}$	3,883	11,550	7,667	-15,433
$H_3SiO_4(H_2PO_3)$	-8,567	0,060	8,627	8,507
$SiO_4(H_2PO_3)$	-8,088	-0,829	7,259	8,917
$(SiO_6(H_2PO_3)_6)^{2-}$	- <sup>c</sup>	-	-	-
$Si(H_2PO_3)_3OH$	- <sup>d</sup>	-	-	-
$(Si(H_2PO_3)_5OH)^{2-}$	- <sup>e</sup>	-	-	-
$(Si(PO_4)_6(Si(OH)_2)_6)^{2-}$ <sup>f</sup>	-3,670	4,040	7,710	-0,369
$(Si(PO_4)_6(Si(OH)_2)_6)^{2-}$ <sup>g</sup>	-3,346	4,574	7,718	-2,501
$Si^{VI}(PO_4)_6(Si^{IV}O_4Et_2)_6$ <sup>h</sup>	-2,609	5,109	7,718	-2,501
$Si(PO_4)_4(C_2CH_3)_2(Si(OH)_2)_6$ <sup>i</sup>	5,366	10,467	5,101	-15,833
$(Si(PO_4)_4(C_2CH_3)_2(Si(OH)_2)_6)^{4-}$ <sup>j</sup>	5,081	10,138	5,057	-15,219

*a.* HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital

*b.* LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital

*c.* Strukturu se nepodařilo optimalizovat z důvodu nestability

*d.* Strukturu se nepodařilo optimalizovat z důvodu tvorby umělých vodíkových můstků

*e.* Strukturu se nepodařilo optimalizovat z důvodu nestability

*f.* Optimalizace s bazí IGLO-III

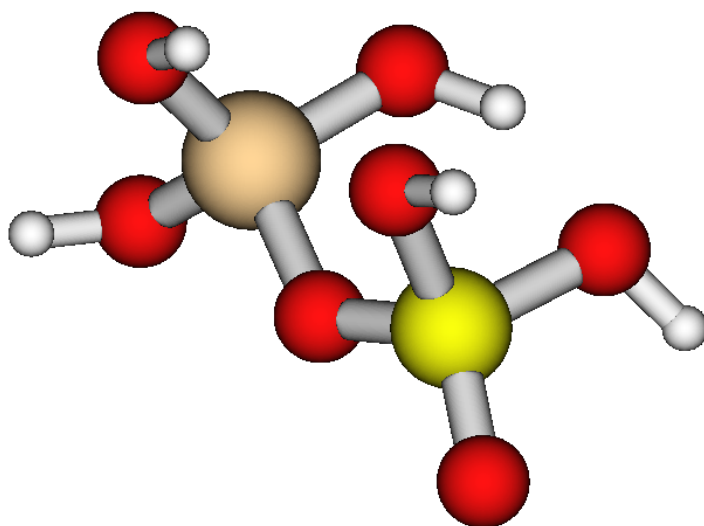
*g.* Optimalizace s bazí 6-31G\*

*h.* VI a IV jsou hodnoty koordinace křemíku, zdroj [23]

*i.* Fosfor je nahrazen uhlíkem v rámci jednoho kruhu

*j.* Fosfor je nahrazen uhlíkem na dvou různých kruzích

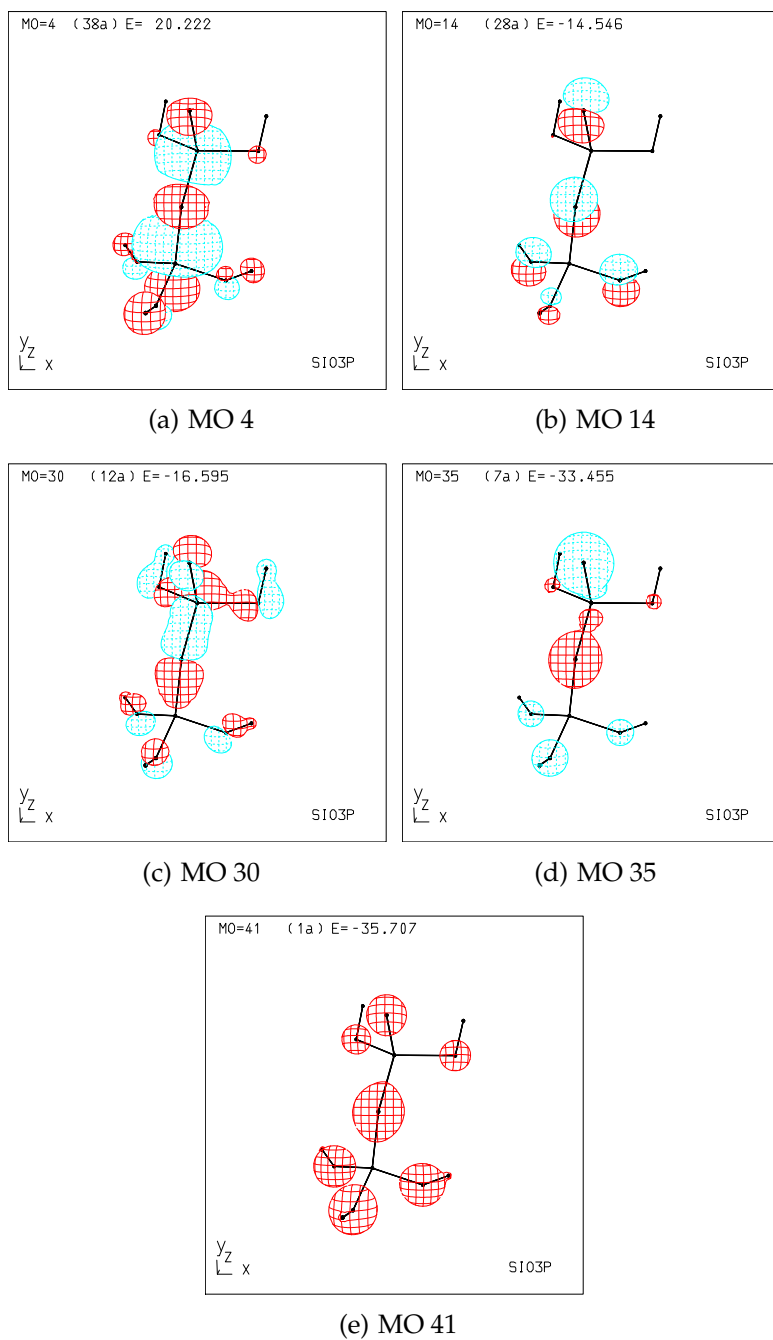
Obrázek 3.11: Optimalizovaná struktura  $\text{H}_3\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{PO}_3)$



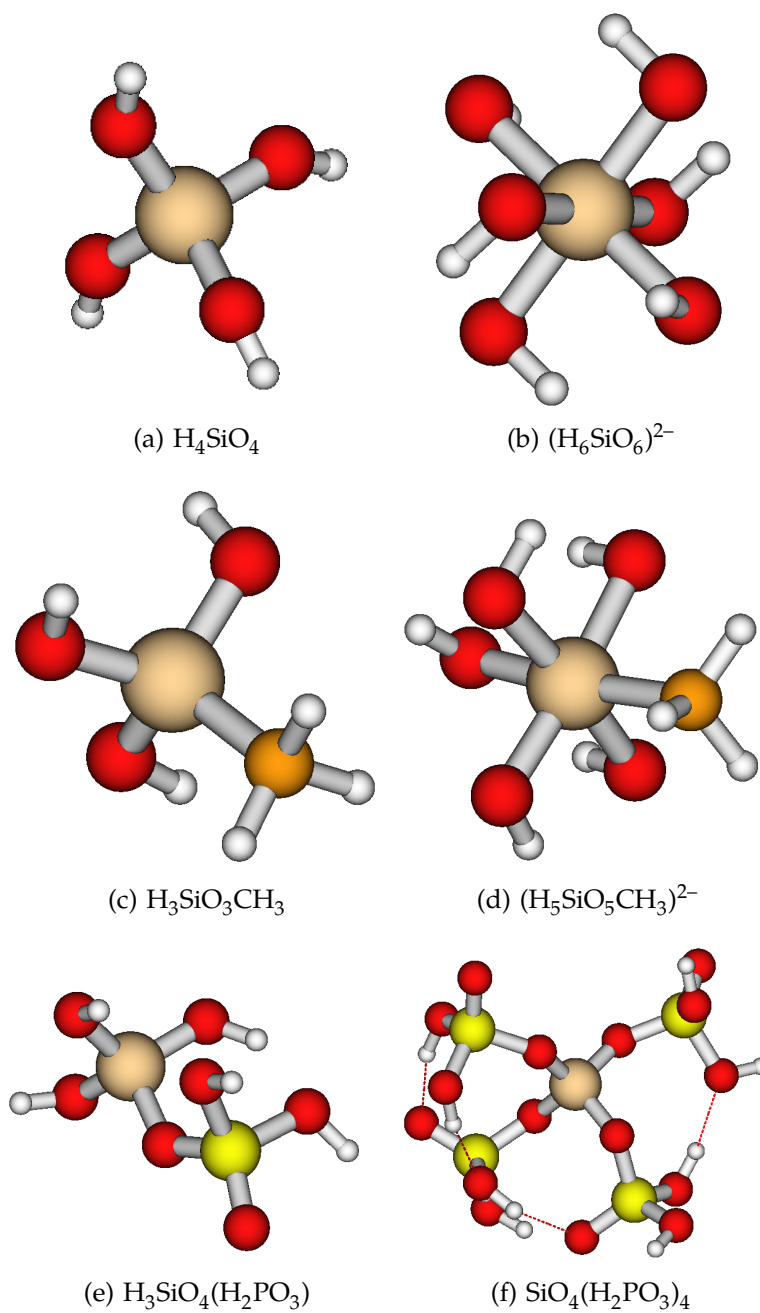
Číslo atomu	Abs. magn. stínění [ppm]	Chem. posuv <sup>a</sup> [ppm]
1	546,5	-101
43	433,0	-212
44	432,9	-212
45	432,1	-212
46	432,9	-212
47	432,9	-212
48	432,3	-212

---

*a.* Experimentální hodnoty [4]

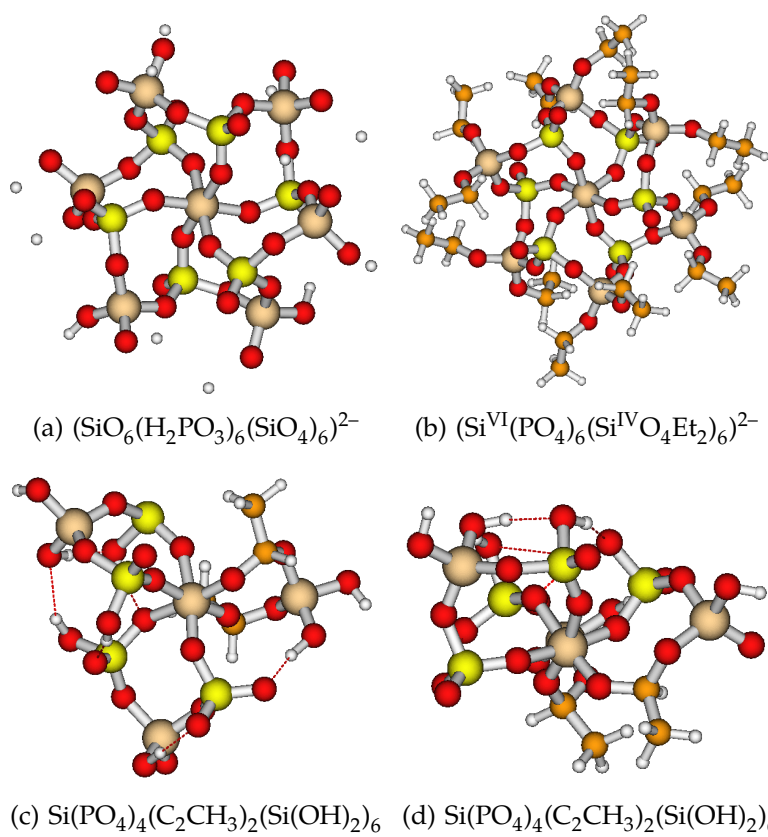


Obrázek 3.12: Interakce  $\langle 19 | \hat{H} | 29 \rangle$ ,  $\langle 15 | \hat{H} | 29 \rangle$ ,  $\langle 7 | \hat{H} | 29 \rangle$ ,  $\langle 22 | \hat{H} | 29 \rangle$  z tabulky 3.4.



Obrázek 3.13: Optimalizované struktury sloučenin křemíku





Obrázek 3.14: Optimalizované struktury křemičitofosfátů



## **4 Závěr**



## 5 Výpočetní detaily

Molekuly z kapitoly 3.1 byly optimalizovány programem Gaussian [22]. Všechny optimalizace probíhaly s hybridním funkcionálem B3LYP a bazí 6-31G\*. Struktury byly nejprve navrženy programem Avogadro, zobrazení výstupu z Gaussianu bylo prováděno programem MOLDEN. Programem MOLDEN byly i tvořeny obrázky struktur. Optimalizovaná struktura byla použita jako vstup pro program C.A.C.A.O.. Z interakčního diagramu a analýzou FMO byly vybrány MO, které byly zobrazovány grafickým prostředím C.A.C.A.O. Stejným program byl i použit pro tvorbu interakčních diagramů.

Molekuly z kapitoly 3.2 byly také optimalizovány programem Gaussian, zároveň byl použit stejný funkcionál i báze. Použití stejné báze umožnilo vzájemné porovnání molekul. Pro výpočet NMR parametrů byla struktura optimalizována s bazí IGLO-III, která byla implementována z webové stránky . Na centrální molekulu křemíku a nejbližší okolí byla použita báze IGLO-III, na vzdálené okolí báze 6-31G\*. Vstupní soubory pro optimalizaci programem Gaussian jsou uvedeny jako příloha.



## Literatura

- [1] G. KOROTCENKOV. *Handbook of Gas Sensor Materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 1: Conventional Approaches*. Integrated Analytical Systems. Springer New York, 2013. ISBN: 9781461471653. URL: <https://books.google.cz/books?id=iSzhAAAAQBAJ>.
- [2] C.M. FOUGRET a W.F. HÖLDERICH. „Ethylene hydration over metal phosphates impregnated with phosphoric acid“. In: *Applied Catalysis A: General* 207.1–2 (2001), s. 295–301. ISSN: 0926-860X.
- [3] Aleš STÝSKALÍK et al. „Control of micro/mesoporosity in non-hydrolytic hybrid silicophosphate xerogels“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015). ISSN: 2050-7488.
- [4] Aleš STÝSKALÍK et al. „Non-aqueous template-assisted synthesis of mesoporous nanocrystalline silicon orthophosphate“. In: *RSC Advances* 5 (2015). ISSN: 2046-2069.
- [5] Sebastian RENDLER a Martin OESTREICH. „Hypervalent silicon as a reactive site in selective bond-forming processes“. In: *Synthesis* 11 (2005), s. 1727–1747.
- [6] C. MEALLI. „MO theory made visible“. In: *Journal of Chemical Education* 5 (1990), s. 399.
- [7] Aleš STÝSKALÍK. „Synthesis of metallophosphate materials by nonhydrolytic methods [online]“. Disertační práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, 2015 [cit. 2016-05-01]. URL: [http://is.muni.cz/th/211138/prif\\_d/](http://is.muni.cz/th/211138/prif_d/).
- [8] Markéta BAUCHNEROVÁ. „Didaktika kvalitativní teorie MO a pojem hypervalence“. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, 1996 [cit. 2016-05-01].
- [9] J.P. LOWE a K. PETERSON. *Quantum Chemistry*. Elsevier Science, 2011. ISBN: 9780080470788. URL: <https://books.google.cz/books?id=00mGAwAAQBAJ>.
- [10] Jan CELÝ. *Základy kvantové mechaniky pro chemiky: I.Principy*. Brno, Rektorát UJEP, 1981.
- [11] Rudolf POLÁK a Rudolf ZAHRADNÍK. *Obecná chemie: Stručný úvod*. Academia-nakladatelství Akademie věd ČR, 2000.

## LITERATURA

---

- [12] Warren J. et. al. HEHRE. *AB INITIO Molecular Orbital Theory*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, 1986. URL: [https://books.google.cz/books?id=ZHx650%5C\\_idmgC](https://books.google.cz/books?id=ZHx650%5C_idmgC).
- [13] Andrew R. LEACH. *Molecular modelling : principles and applications*. Harlow : Prentice Hall, 2001, 2001. ISBN: 0-582-38210-6. URL: <http://ezproxy.muni.cz/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&AuthType=ip,cookie,uid&db=cat02515a&AN=muc.MUB01000367636&lang=cs&site=eds-live&scope=site>.
- [14] Daniel HOLLAS et al. „Kvantová chemie: První cvičení“. Praha, 2014. URL: <http://ufch.vscht.cz/files/uzel/0013999/yy5LzCvJL0vUTc5Izc1M1TUqSi3LLM7MzwMA.pdf>.
- [15] „Hierarchie of ab initio Post-HF metod. Přetisknuto s laskavým svolením Prof. Martina Kauppa, TU Berlín.“
- [16] Wolfram KOCH a Max C. HOLTHAUSEN. *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2000.
- [17] F. JENSEN. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2007. ISBN: 9780470058046. URL: <https://books.google.cz/books?id=RDIG48UcZfYC>.
- [18] Stanislav STANDARA. „Výpočet NMR parametrů modifikovaných purinů [online]“. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, 2006 [cit. 2016-05-28]. URL: [http://is.muni.cz/th/43015/prif\\_m/](http://is.muni.cz/th/43015/prif_m/).
- [19] Ralph G. PEARSON. „Hard and Soft Acids and Bases“. In: *Journal of the American Chemical Society* 85.22 (1963), s. 3533–3539. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja00905a001>.
- [20] H. BÖGEL, U. LAUBE a S HANSEN, ed. *The HSAB concept can be developed into an universal scheme based on quantum chemistry*. Angl. Jeruzalem, Izrael: WATOC, 1996. URL: <http://www.ch.ic.ac.uk/rzepa/watoc96/abstracts/27/>.
- [21] Milan KRATOCHVÍL. *Excerpta z teoretické chemie*. 1. Brno: Masarykova univerzita, 2012. ISBN: 978-80-210-6067-8. URL: <http://excerpta.chemi.muni.cz/>.
- [22] M. J. FRISCH et al. *Gaussian 09 Revision E.01*. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [23] Sandra JAHNIGEN et al. „Silicophosphates containing SiO<sub>6</sub> octahedra - anhydrous synthesis under ambient conditions“. In: *New J. Chem.* 38 (2 2014), s. 744–751.



## A An appendix

OPT H4SI04

```
O 1
SI 1 .000 .000 .000
O 2 .000 -1.349 .954
H 3 -.750 -1.453 1.557
O 4 1.349 .000 -.954
O 5 .000 1.349 .954
O 6 -1.349 .000 -.954
H 7 1.453 -.750 -1.557
H 8 .750 1.453 1.557
H 9 -1.453 .750 -1.557
```

OPT H6SI06

```
O 1
SI .000 .000 .000
O .000 .000 -1.652
O 1.652 .000 .000
O .000 -1.652 .000
H .866 .000 -2.085
H 2.085 -.866 .000
H -.866 -2.085 .000
O .000 .000 1.652
O -1.652 .000 .000
O .000 1.652 .000
H -.866 .000 2.085
H -2.085 .866 .000
H .866 2.085 .000
```

OPT si(OH)3\_ch3

O 1

Si	-0.93401	0.43592	-0.98471
O	-2.03997	-0.48875	-0.31004
H	-2.23645	-0.99494	0.35857
O	-0.55798	-0.13126	-2.42355
H	0.06732	-0.44366	-2.92683
O	-1.47925	1.92557	-1.11519
H	-1.36662	2.74938	-0.89044
C	0.59507	0.43830	0.08739
H	1.37120	1.08100	-0.37659
H	0.98140	-0.59723	0.18307
H	0.34130	0.83253	1.09283

Obrázek A.1: okf