

MASARYKOVA UNIVERZITA
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Diplomová práce

Brno 2018

Petra Hrozková



MASARYKOVA UNIVERZITA
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
DEPARTMENT OF CHEMISTRY



A DFT study of the Electronic Structure of Silicate Precursors for Phosphosilicates

Diplomová práce

Petra Hrozková

Vedoucí práce: doc. Markéta Munzarová Dr. rer. nat.

Brno 2018

Bibliografický záznam

Autor: Petra Hrozková
Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita
Department of Chemistry

Název práce: A DFT study of the Electronic Structure of Silicate Precursors for Phosphosilicates

Studijní program: Chemistry

Obor: Physical Chemistry

Vedoucí práce: doc. Markéta Munzarová Dr. rer. nat.

Akademický rok: 2017/2018

Počet stran: xiii + 19

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

Bibliographic record

Author: Petra Hrozková
Faculty of Science, Masaryk University
Ústav chemie

Title of Thesis: Studium elektronové struktury fosfosilikátů a jejich silikátových prekurzorů metodou DFT

Degree Programme: Fyzikální chemie

Field of study: Fyzikální chemie

Supervisor: doc. Markéta Munzarová Dr. rer. nat.

Academic Year: 2017/2018

Number of Pages: xiii + 19

Keywords: klíčové slovo 1, klíčové slovo 2, ...

Abstrakt

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

Abstract

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

Set the PDF document containing the official signed thesis assignment using the «assignment» key.

Poděkování

These are the acknowledgements for my thesis, which can span multiple paragraphs.

Prohlášení

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

Brno, 20. dubna 2018

Podpis autora

Contents

1	Úvod	1
1.1	<i>Experimentální motivace</i>	1
1.1.1	Silikofosfátové polymery	1
1.2	<i>Metody kvantové chemie</i>	7
1.3	<i>Teorie funkcionálu hustoty</i>	9
1.3.1	DFT metody v praxi	10
1.3.2	Bázové funkce	10
1.4	<i>Přirozené orbitály (NBO)</i>	12
1.5	<i>Tvrdost a měkkost kyselin a báze</i>	13
1.6	<i>Mullikenova populační analýza</i>	14
1.7	<i>Výpočetní detaily</i>	14
1.8	<i>Výpočetní část</i>	14
1.8.1	Struktury	14
1.8.2	Čtyřkoordinovaný křemík jako reaktant	15
1.8.3	Vazby	17
1.8.4	Spektroskopi	17
	Bibliography	19

List of Tables

List of Figures

1.1	Silikofosfátová síť, [1].	3
1.2	[3]	6
1.3	Přehled malých struktur.	16
1.4		17

1 Úvod

1.1 Experimentální motivace

Cílem této práce je podat vysvětlení některých experimentálních jevů, které byly pozorovány u silikofosfátových polymerů. Studium vysoce porézních silikofosfátů je jedním ze zaměření skupiny anorganické a materiálové chemie na našem ústavu. Studie prezentované v této práci se zaměřuje na přítomnost hypervalentního pěti nebo šestikoordinovaného křemíku v jednotlivých strukturách. Postupně jsme hlavní otázku, řešenou v této práci, zformulovali do následující podoby: Jaká je souvislost mezi kombinací ligandů na čtyřkoordinovaném Si a Lewisovskou kyselostí těchto čtyřkoordinovaných sloučenin, vedoucí ke sklonu křemíku zvýšit svoji koordinaci na pět nebo šest ligandů. Modely reprezentují vybrané části z těchto polymerů a dělí se na dvě části. Anomální struktura silikofosfátových xerogelů neumožňuje jejich přímou strukturní charakterizaci. Modely navržené v této práci byly motivovány rentgenovými strukturami analogických periodických struktur [C3NJ00721A] anebo příbuznými strukturami [Chipanina2011](zde myslíte struktur s fluorem?) Dále byla využita data z NMR spektroskopie, z nichž byly odvozeny informace o výši koordinace křemíku a složení ligandů (fosfátové vs. organické estery) [1].

1.1.1 Silikofosfátové polymery

Nejčastější formou výskytu křemíku v přírodě jsou křemičitany, sloučeniny obsahující křemík tetraedricky koordinovaný čtyřmi atomy kyslíku. Existují však i minerály s vyšší koordinací, např. thaumasit. [doplnit odkaz] Vzhledem k vysokému významu křemíku v přírodě jsou křemičitany rozsáhle připravovány a studovány i laboratorně. Oxid křemičitý SiO_2 je po vodě nejvíce studovanou sloučeninou. Díky tomu, že Si^{4+} je velikostně snadno zaměnitelný za Al^{3+} nebo P^{5+} , vznikají pak hlinítokřemičitany, obsahující Si-O-Al, (zeolity) nebo fosfokřemičitany, obsahující Si-O-P, tj. silikofosfáty. Obě skupiny molekul jsou rozsáhle studovány. Zmíněné skupiny jsou charakteristické svojí trojrozměrnou porézní strukturou. Naše pozornost je v této práci soustředěna na

1. Úvod

silikofosfáty. Předpokládaná struktura připravených silikofosfátů studovaných v předchozích experimentálních pracích je znázorněna na obrázku 1.1 [1]. Charakteristickou vlastností struktur silikofosfátů je uspořádání jednotek Si-O-P do cyklů. Ačkoliv nejnovější struktura zahrnuje dvanáctičlenové cykly vzniklé trojnásobným opakováním motivu Si-O-P-O (Pinkas et. aln Inorganic Chemistry), struktury s hypervalentním křemíkem obsahují osmičlenné cykly vzniklé dvojnásobným opakováním jednotky Si-O-P-O [Pinkas]. Obrázek 1.1 znázorňuje předpokládanou strukturu silikofosfátového xerogelu se třemi druhy křemíkových center (koordinace čtyřmi fosfáty, šesti fosfáty, anebo čtyřmi fosfáty a dvěma organickými estery současně) a osmičlennými cykly Si-O-P. Stupeň koordinace křemíku a současně velikost pórů se ukázala být silně závislá na typu prekursoru. Pokud byl ve výchozích sloučeninách jeden z fosfátů nahrazen methylovou skupinou přímo vázanou na křemík, ve výsledném xerogelu se nevyskytovaly oktaedricky koordinované křemíky a velikost pórů byla větší. Silikofosfátové cykly jsou pak dále organizovány do vyšší struktury skeletu mikroporézního (šířka pórů do 2 nm) až mezoporézního (šířka pórů 2-50 nm). Konkrétní metody příprav silikofosfátových sloučenin jsou uvedeny například v práci Aleše Stýskalíka [1].

Křemík jako hypervalentní sloučenina

Podle klasické teorie AO mohou p prvky tvořit čtyři vazby. Z experimentálních pozorování je ale známo, že prvky p tvoří i více než čtyři vazby, obvykle pět nebo šest. Příklady? Sloučeniny, kde se vyskytuje jeden nebo více atomů s více než osmi elektrony (oktet) se nazývají hypervalentní/hyperkoordinované. Sloučeniny zároveň musí být schopné vytvořit více vazeb než je číslo jejich atomových orbitalů. Konkrétně křemík může vytvářet 4-, 5- a 6- koordinované sloučeniny a stát se hypervalentní.

Existující, experimentálně připravené Hypervalentní sloučeniny s křemíkem lze rozdělit podle jednotlivých ligandů a jejich polohy v periodické tabulce. Křemík je schopen tvořit hypervalentní sloučeniny s fluorem, příkladem může být struktura $(\text{SiF}_6)^{2-}$ 1.2(a) [**memoriesphysiquelussac**]. Tato struktura byla připravena v 19. století a považuje se za první připravenou sloučeninu křemíku v koordinaci šest. Pokud budeme postupovat ve skupině halogenů dolů, dalším ligandem by měl být

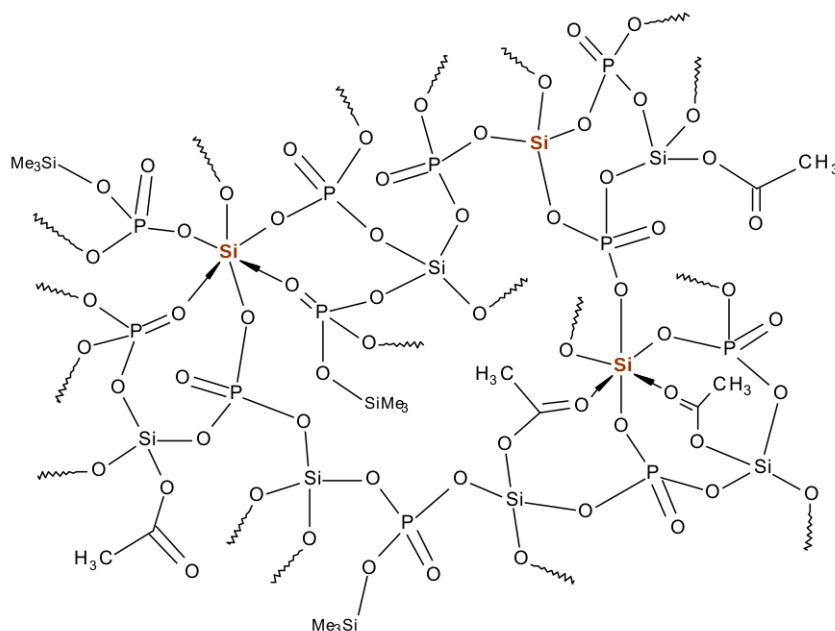


Figure 1.1: Silikofosfátová síť, [1].

logicky chlor. Sloučenina SiCl_6^{2-} není známá, naopak GeCl_6^{2-} ano. Schopnost atomu tvořit hypervalentní sloučeniny roste ve skupině dolů. Germanium má tedy vysokou schopnost tvořit hypervalentní sloučeniny, křemík ovšem potřebuje ligand s výrazně vyšší elektro negativitou. Hypervalentní sloučeniny s chlorem byly proto připraveny až později, například 1.2(b) [LAZAREV199716]. Díky relativně vysoké elektronegativitě může fluor nahradit kyslík 1.2(c), [C0DT01115K].

Sloučenina, kde je křemík obklopen fluorem a dusíkem 1.2(d), [C0DT01115K]. Fluor s kyslíkem a vodíkem 1.2(h) [BOYER19812165].

Křemík s fluorem a uhlíkem 1.2(e) [kremikfluorcarbon].

Křemík s fluorem a dusíkem [si_f_n].

Křemík pouze s kyslíkem v koordinačním okolí 1.2(f), citeflyn1969. Struktura SiO_6 se vyskytuje také v minerálu thaumasite [Edge:a08100].

1. Úvod

Křemík s kyslíkem, uhlíkem a dusíkem 1.2(g), [2].
Křemík s pouze s kyslíkem a dusíkem 1.2(i) [2] . Křemík pouze s uhlíkem 1.2(j), [A901953G]. [2].

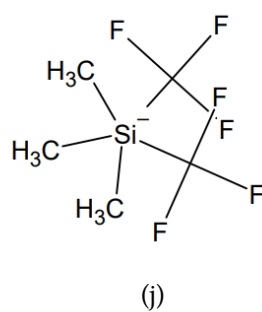
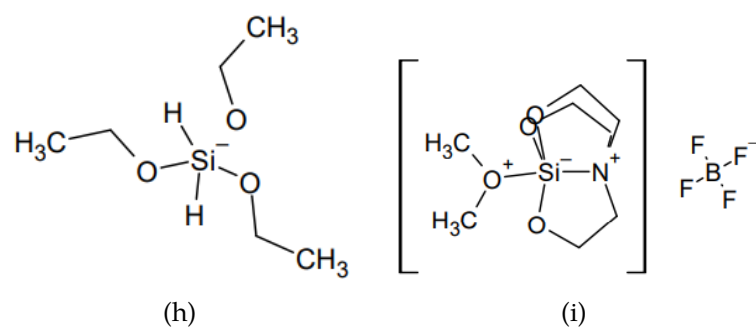
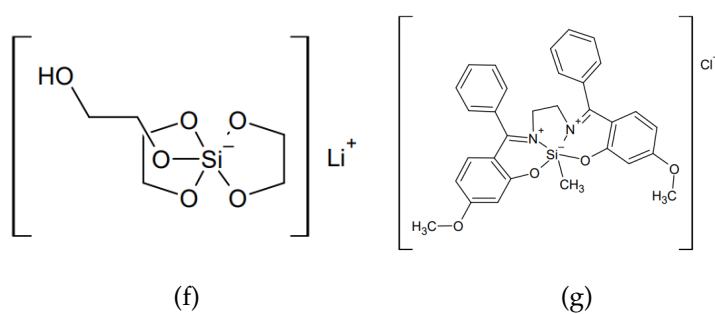
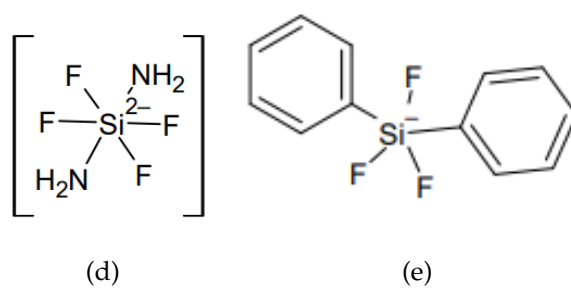
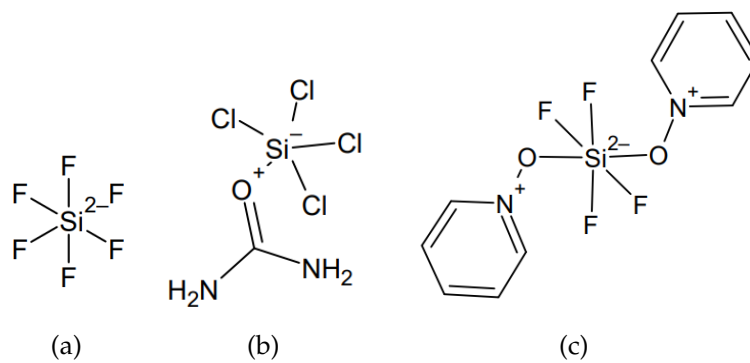
Fyzikální a chemické vlastnosti silikofosfátových sloučenin

Samotné silikofosfátové polymery mají zajímavé fyzikální a chemické vlastnosti. Příkladem je Brønstedovská kyselost nebo vysoká protonová vodivost. Jedno z možných uplatnění silikofosfátových polymerů mohou být konduktory, elektrolyty, optická vlákna a biokompatibilní materiály. Fyzikální a chemické vlastnosti lze dobře vysvětlit pomocí analýzy molekulových orbitalů. Obecně mají Lewisovské kyseliny prázdné molekulové orbitály, které leží dostatečně blízko obsazeným MO¹ konjugované báze. Vazba mezi křemíkem a jeho ligandem je silně ovlivněna elektronegativitou donorního ligandu. Atomy jako uhlík, dusík, kyslík, fluor nebo chlor podporují navyšování koordinace křemíku. V případě čtyřkoordinovaných sloučenin křemík poskytuje do vazeb všechny své valenční elektrony. Ve vyšším koordinačním stupeni už může křemík poskytnout pouze prázdné orbitály a proto chová se jako Lewisovská kyselina.

Vazbu mezi křemíkem a kyslíkem lze považovat za dobrou Lewisovskou kyselinu. Z experimentu je známo, že SiO₄ je dostatečnou Lewisovskou kyselinou, aby křemík mohl přímo reagovat s Lewisovskou bazí. Pokud je jeden z kyslíků ve struktuře nahrazen uhlíkem, schopnost navyšovat koordinaci je ztracena. Stejný jev pozoroval Aleš Sýskalík a spol. [1] a to vedlo k hypotéze o snížení Lewisovské kyselosti křemíku při tvorbě přímé vazby Si - C. Naopak pětikoordinovaný křemík je lepší Lewisovskou kyselinou než čtyřkoordinovaný a hypervalency podporuje.[2]

Pro vysvětlení hypervalence křemíku lze použít teorii hybridizace. Obecně se čtyřkoordinované sloučeniny vyskytují jako tetraedry, hybridizace sp^3 . Pětikoordinované sloučeniny tvoří trigonální bipyramidu, hybridizace sp^3d . A šestikoordinované sloučeniny tvoří oktaedr,

1. MO = Molekulový orbital



1. ÚVOD

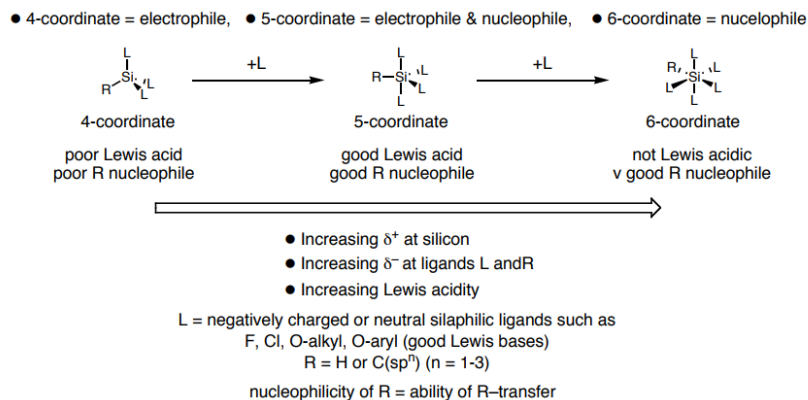


Figure 1.2: [3]

hybridizace sp^3d^2 . (obrázek?)

Čtyřkoordinovaný křemík slňuje tetraedrické uspořádání. Při zvýšení koordinace na pět by měla být pozorována trigonální bipyramida, sp^3d . Výskyt d orbitalu ve vazbě ale způsobuje nárůst energie vazby na více než 200 kcal/mol. Z tohoto důvodu se předpokládá, že d orbitály se podílejí pouze na polarizaci orbitalů. Pentavalentní koordinace je poté realizována jako $3sp^2$ hybridizace doplněna třicenterní, čtyřelektronovou vazbou $3c - 4e$ s p orbitalem. V případě pětikoordinované sloučeniny se ale spíše uvažuje hybridizace sp^2 a jedna vazba $3c - 4e$ s p orbitalem, právě kvůli energii d orbitalů. (obrázek?)

Hypervalentní sloučeniny jsou lepší Lewisovské kyseliny díky d + efektu na centrálním křemíku. Důvodem je přesun elektronové hustoty na ligandy skrz nevazebné MO a podpora $3c - 4e$ vazby. Rozložení elektronové hustoty molekulu stabilizuje a z tohoto důvodu se v hypervalentních sloučeninách vyskytují jako ligandy prvky s vysokou elektronegativitou. Tento jev dobře popisuje tzv. Benovo pravidlo: "Elektronegativní prvek dává přednost vazbě s větším p -charakterem." [3].

Pro křemík v koordinaci šest lze také předpokládat, že význam d orbitalů nebude významný vzhledem k jejich energii. I zde se do vazby zapojí $3c - 4e$ vazby [2].

Další možnost interpretace hypervalence je založena na vysoké iontovosti vazby na křemíku. Obecně iontovost s koordinačním číslem roste. Navíc chování vazby Si-ligand silně závisí na samotném ligandu a sterickém a elektronovém uspořádání. Hovoříme o Lewisovské kyselosti křemíkové vazby s elektronegativním atomem. Chování křemíku lze rozdělit na iontové, sigma vazebné a donor interakci.[2]

Z tohoto důvod jsme se rozhodli porovnávat Lewisovskou kyselost, abychom určili stabilitu jednotlivých částí silikofosfátů. Navíc jsme se snažili najít parametr, který by umožnil určit velikost póru v závislosti na okolí křemíku. Jako prostředek ke zkoumání silikofosfátů jsem zvolila molekulové orbitály, které poskytují široké spektrum informací o molekule, vazbách, struktuře, kyselosti,.. Analýza byla provedena s pomocí teorie funkcionální hustoty(DFT)², která se řadí mezi kvantově-chemické metody. Pro porovnání byla stejná analýza udělána s pomocí teorie Přirozených molekulových orbitalů(NBO)³. Výhoda přístupu NBO je snadnější převod čísel do chemického významu.

1.2 Metody kvantové chemie

Chemické vlastnosti molekul jsou určeny elektrony. Elektrony se řadí mezi elementární částice a proto pro jejich popis nelze použít běžnou newtonovskou mechaniku. Chování elektronů popisuje Schrödingerova rovnice, která se řadí mezi diferenciální rovnice druhého řádu. Její exaktní řešení existuje pouze pro velice malé systémy, konkrétně systémy s dvěma částicemi. Z tohoto důvodu je v chemických aplikacích nutno použít zjednodušení. Základem je Born-Oppenhemrova aproximace(B-O) 1.2, která předpokládá, že pohyb elektronů a jader lze oddělit a Vlnová funkce elektronů závisí pouze na poloze jader, ne jejich rychlosti. Vlnová funkce se rozpadá na dvě části, elektronovou a jadernou. Řešení se redukuje na 3N prostorových souřadnic. Zároveň je vlnová funkce parametricky závislá na poloze jader, pro každou geometrii jader je získána jiná vlnová funkce. Ve druhém kroku dostaneme plochu potenciální energie (PES)⁴ pro každou geometrii a Schrödingerova

2. DFT - Density Functional Theory, česky Teorie funkcionálu hustoty

3. NBO - Natural Bond Orbitals, česky Přirozené Molekulové orbitály

4. PES - Potential Energy Surface

1. Úvod

rovnice najednou závisí pouze na $3N$ prostorových souřadnicích elektronů [lehamolecularmodeling].

Dalším krokem je Hartree-Fockova metoda (HF), někdy nazývána self-konzistentní metoda. HF využívá principů z Hartreeho metody, kdy se elektron pohybuje v časově průměrném poli ostatních elektronů, vlnová funkce je součin jednoelektronových funkcí. Výsledná vlnová funkce je nalezena s pomocí variačního principu jako ta s nejnižší energií. Orbitály musí ortogonální a ortonormální.

$$S_{ii} = \int \psi_i * \psi_i dx dy dz = 1 \wedge S_{ij} = \int \psi_i * \psi_j dx dy dz = 0 \quad (1.1)$$

$$\Psi_{total} = \Psi_{electronic} \cdot \Psi_{nuclear} \quad (1.2)$$

Výsledkem je energie a uspořádání elektronů pro každou vzájemnou polohu jader. Původní Hartreeho metoda neobsahovala antisymetrii. Tu později doplnil Vladimír Aleksandrovič Fock a John Slater. Výsledkem je Hartree-Fockova metoda self-konzistentního pole (HF-SCF). Nejnižší energie se hledá pomocí variačního počtu. Vlnovou funkci lze zapsat jako Slaterův determinant, který zaručuje antisymetrii vlnové funkce vůči výměně polohových a spinových souřadnic 1.3.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \dots & \psi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \dots & \psi_{n/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n)\alpha(n) & \psi_1(n)\beta(n) & \dots & \psi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (1.3)$$

ψ_i je jednoelektronová vlnová funkce, s_j jsou elektrony, $\sqrt{N!}$ je normalizační faktor. Nevýhoda HF-SCF přístupu je fakt, že neuvažuje korelaci elektronového pohybu. Korelační energii lze vyjádřit jako rozdíl mezi přesnou nerelativistickou energií a HF limitou. Protože chemie uvažuje změny energie, tak je důležité korelační energii vzít v úvahu. Metody, které v sobě mají zahrnout korelační energii, nazýváme post HF metody. Poruchová teorie (MBPT)⁵, metoda konfigurační interakce (CI)⁶ nebo clustrové metody (CC)⁷. Časová složitost těchto metod

5. MBPT - Many-Body Perturbation theory

6. Configuration Interaction

7. Coupled Cluster methods

je uvedena na obrázku. Velkou výhodou těchto metod je jejich přesnost, bohužel vzhledem k časové náročnosti je lze použít pouze pro malé systémy.

1.3 Teorie funkcionálu hustoty

Elektronová struktura každého chemického systému je popsána jako mnohoelektornová funkce. V HF přístupu není do výsledné energie zahrnuta korelační energie. Na druhou stranu metody, které korelační energii zahrnují mají dvě nevýhody, výpočetní náročnost a složitost a lze je použít pouze pro malé systémy. Rozumným kompromisem může být přístup metodou funkcionálu hustoty.

Teorie funkcionálu hustoty⁸ poskytuje řešení pro velké systémy. Myšlenka DFT dává pohled na elektronovou strukturu z úplně jiného úhlu. Běžný postup hledání vlnové funkce je od znalosti externího potenciálu, přes Hamiltonián, vlnovou funkci až k energii. V DFT přístupu postupujeme přesně naopak. Ze znalosti elektronové hustoty k externímu potenciálu, odsud k energii a všem vlastnostem systému. Elektronová hustota je pravděpodobnost, že v nějakém náhodném bodě v prostoru nalezeneme nějaký elektron. Velkou výhodou je fakt, že elektronová hustota je funkcí pouze tří prostorových souřadnic. První DFT metody neuvažovaly žádné interakce, model elektronového plynu. Chyba v modelech dosahovala 15-50%. V tomto modelu nelze mluvit o existenci molekul.[5]

Moderní DFT metody, které bylo možné aplikovat v chemii, se začaly objevovat po roce 1964 jako výsledek dvou teorémů. Trvalo to bezmála 40 let od modelu elektronového plynu. Prvním je Hohenberg-Kohn teorém (H-K), který mluví o základním stavu. Vnější potenciál V_{ext} je jednoznačnou funkcí elektronové hustoty ρ .

$$E = E_{el}(\rho) \quad (1.4)$$

Všechny vlastnosti základního stavu mnohoelektronového systému jsou jednoznačně určeny elektronovou hustotou. Nevýhodou je, že

8. Z matematické analýzy je funkcionál operátor zobrazení z množiny funkcí do množiny obecně komplexních čísel.

1. Úvod

elektronovou hustotou je určen pouze základní stav a pro excitované stavy jej nelze použít.

Samotná elektronová hustota je výsledkem druhého teorému. Ten říká, že nalezená elektronová hustota je jediná správná. Využívá variačního principu pro určení elektronové hustoty bez vlnové funkce. Správná elektronová hustota musí mít nejnížší energii a nejpřesnější energii.

$$E[\rho_0] < E[\rho'] \quad (1.5)$$

Energie excitovaného stavu musí být nižší než energie elektroové hustoty ostatních elektronů. Pro výpočetní chemii mají větší význam Kohn-Shamovy orbitály, které byly výsledkem geniální myšlenky o rozdělení funkcionálu. Obecně je největší problém vyjádřit kinetickou energii elektronů. Ta se rozpadla na dvě části. Exaktní a korekční část.

$$E(\rho(\vec{r})) = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + \int V_{EX}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (1.6)$$

[5][6]

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (1.7)$$

Kinetická energie T_s ale není přesným vyjádřením kinetické energie. Chybějící část je zajištěna $E_{EX}[\rho(\vec{r})]$, výměnná-korelační energie. $J[\rho(\vec{r})]$ je přesná Coulombovská repulze. $\int V_{EX}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$ je přesná energie atrakce elektronů jádru. [7]

1.3.1 DFT metody v praxi

1.3.2 Bázové funkce

Data z experimentu mohou pomoci s výběrem vhodné výpočetní metody. Jedním z přístupů je model bázových funkcí, kdy jsou MO hledány jako kombinace sady bázových funkcí. Podle postulátu QM o úplných vlastních hodnotách úplných Hermitovských operátorů lze každý molekulový orbital sestavit jako lineární kombinaci atomových orbitalů, tzv. LCAO⁹. Konkrétně jsou AO sestaveny jako kombinace orbitalů Gaussovského (GTO) nebo Slaterova typu(STO). Kompletní sada bázovýchh funkcí obsahuje nekonečně mnoho funkcí, což dělá

9. LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals.

problém neřešitelný. Vhodný konečný počet funkcí byl určen s pomocí ladění chyb a poskytuje dostatečně přesné výsledky za přiměřenou cenu. Každá elektronové korelační metod škáluje rozdílně podle počtu elektronů (určeno počty obsazených MO) a podle sady bazových funkcí (počet neobsazených, virtuálních, MO).

Minimální sada bazových funkcí v sobě obsahuje elektrony v základním stavu. Naopak rozšířená sada bazových funkcí v sobě obsahuje polarizační funkce nebo difúzní funkce. Typ bazových funkcí mohou být vodíkového typu, GTO nebo STO. Nevýhoda funkcí vodíkového typu je délka výpočtu. STO oproti tomu nemají žádné radiální uzly a jejich sčítání není lineární. Vhodnou aproximací jsou orbitály gaussovského typu, které sice nemají vhodné chování na jádře, ale platí pro ně pravidlo, že součet GTO je opět GTO.[4] GTO jsou využívány díky dobrým matematickým vlastnostem, i když STO nebo AO mají větší fyzikální význam. V praxi se STO orbitály vytvoří kombinací primitivních gausiánů.

Sada bazových funkcí přirozených atomových orbitalů je příkladem zmenšením báze. Přirozené orbitály jsou takové, které diagonalizují matici hustoty a počet elektronů v orbitalu odpovídá obsazovacímu číslu.

Pseudopotenciál (ECP)

Systém s velkým počtem core, vnitřních, elektronů, jsou časově náročné. Často to jsou prvky za třetí periodou. Z pohledu chemické vazby je možno vliv core elektronů považovat za méně důležitý. Stejná situace nastává ve chvíli, kdy je v systému příliš mnoho elektronů. Jednoduše, systém je příliš velký. V obou případech lze použít funkci, která bude modelovat chování core elektronů. ECP má čtyři hlavní kroky. Prvním krokem je, že vlnová funkce pro všechny elektrony je vytvořena s pomocí HF metody. Valenční orbitály jsou nahrazeny skupinou pseudoorbitalů bez nodálních ploch.

1.4 Přirozené orbitály (NBO)

Přirozené molekulové orbitály¹⁰ jsou odlišným pohledem na chemickou vazbu. Existuje spousta přístupů k analýze vlnové funkce. Schrödingerova rovnice určuje energii pro každou vlnovou funkci. Vlnová funkce určuje pozici elektronů i jader. Jak je možné určit, zda jsou dva atomy spojené vazbou? Dobrým příkladem parametru, který lze použít pro určení vlastnosti molekul je atomový náboj. Obvyklé metody pro přiřazení náboje elektronu je analýza založená na báзовých funkcích, elektrostatické potenciálu nebo vlnové funkci, lokalizovaných orbitalech nebo přirozených orbitalech.

První přístup používá MO a matici hustoty (DS)¹¹ a Mullikenovu populační analýzu. Čistě matematickým přístupem je těžké určit správný výsledek. Sada populačních nábojů neodpovídá skutečným multipole moment.

Lepší přístup pro popis náboje je elektrostatický potenciál. Náboj je silně spojen s force field method. Nevazebné interakce jsou popsány jako část elektrostatické interakce. Čistě matematický přístup poskytuje metoda AIM¹². Elektronová hustota může být vyhodnocena jako normální analytická funkce, která má své minimum, maximum a sedlové body. Hranice mezi dvěma atomy v tři dimenzionálním prostoru prostorem s dvěma dimenzemi.

Dalším způsobem vyhodnocení jsou Lokalizované Orbitály (NO). První řád matice je diagonalizován a jeho vlastní vektory jsou označeny jako přirozené orbitály. Vlastní hodnoty jsou obsazovací čísla. NO dávají nejrychlejší konvergenci (Carlson-Keller teorem) a mohou popsat rozložení elektronů v atomech a odvození atomového náboje a vazby. [5]

NO jsou teoretickým zjednodušením, které určuje elektronovou hustotu v atomech a tento přístup odpovídá přístupu Lewisových struktur. NO byly objeveny v roce 1955 Per-Olov Löwdin, Löwdinův ortogonální algoritmus. NO mohou být vyvořeny z Slaterova determinantu. K-S nemají fyzikální význam a je zde problém s interpretací výsledků. Ale platí, že HF i K-S orbitály mohou být použity pro tvorbu sady přirozených vazebných orbitalů. Přirozené orbitály jsou vytvořeny

10. NBO - Natural Bond orbital

11. DS - Density Matrix

12. AIM = Atoms in Molecules

diagonalizací matice hustoty (NBO program) AOs → NAOs → NHOs
 → NBOs → NLMOs → MOs

Lepší sada orbitalů se nazývá "přirozené" a jsou schopné zahrnout korelaci $\rho(r)$. Přirozené orbitály mají maximální obsazenost a jsou určeny ze samotné vlnové funkce.

1.5 Tvrdost a měkkost kyselin a báze

Chemická tvrdost a měkkost má pro experimentální chemii velký význam. S pomocí analýzy tvrdosti/měkkosti může být predikován produkt reakce a jeho stabilita. Bylo pozorováno, že reakce dvou tvrdých molekul poskytuje stabilní produkt, stejně to platí i pro reakci dvou měkkých molekul.

Globální tvrdost a měkkost můžou být použity pro celou molekulu. Jednotlivé atomy mají tvrdost a měkkost lokální. Tuto vlastnost lze interpretovat jako lokální náboj. Globální vlastnosti pochází z energie HOMO a LUMO orbitalů. Určení lokálních vlastností je obtížné, protože jsou spojeny s Fukuiho rovnicí. Ty popisují, který atom v molekule přijme nebo ztratí elektron. Chemická interpretace je schopnost nukleofilního nebo elektrofilního útoku. Stejně dobře to popíše externí elektrické pole a polarizace. Toto je přímo spojené s elektronovou hustotou a DFT metodami.

Elektrofilita atomu A v molekule M s N elektrony.

$$f_A^+ = P_A(N+1) - P_A(N) \quad (1.8)$$

Nuklefilita atomu A v molekule M s N elektrony.

$$f_A^- = P - A(N) - P_A(N-1) \quad (1.9)$$

Radical attack susceptibility of atom A in molecule M with N electrons.

$$f_A^0 = \frac{1}{2}[P(N+1) - P_A(N-1)] \quad (1.10)$$

Nalezení obsazovacího čísla na každém atomu je citlivé na výběru báze. Příliš velká báze dává špatné výsledky.

1.6 Mullikenova populační analýza

1.7 Výpočetní detaily

1.8 Výpočetní část

Výpočetní část byla rozdělena do tří částí. První část se zabývá strukturami, druhá část dává podrobnější pohled na vazby ve zvolených strukturách a třetí, poslední, část se zaměřuje na spektroskopii. Cílem strukturální části bylo modelovat menší části struktur silikofosfátů metodami DFT. Modely silikofosfátových polemyrů byly rozděleny do tří skupin podle velikosti a koordinace křemíku. Vazby v modelech silikofosfátů byly analyzovány metodou NBO a Mullikenovou populační analýzou. Poslední část, která se věnuje spektroskopii, dává pohled na NMR parametry křemíku a porovnává je s experimentálně získanými hodnotami.

1.8.1 Struktury

Struktury pro teoretickou část jsou rozděleny podle velikosti, podle stupně koordinace křemíku a podle množství cyklů ve strukturách. Zvolené modely byly tvořeny podle experimentální motivace. Snahou bylo co nejlépe modelovat koordinační okolí křemíku. Malé struktury měly za cíl podrobnou analýzu vazby křemík-uhlík. Jednoduchý model umožňoval detailní pohled na chemickou vazbu.

Modely střední velikosti reprezentovaly širší okolí křemíku. (acetoxymethyl)trifluorosilan sloužil jako model křemíku, kde se vyskytovala přímá vazba na uhlík a zároveň byly kolem vysoce elektronegativní fluory. Jak bylo zmíněno v kapitole 1.1.1, křemík je ochotný navyšovat koordinaci s vysoce elektronegativními ligandy. Zároveň je (acetoxymethyl)trifluorosilan schopen tvořit intramolekulární vazbu s Si-O a tím navbýšit koordinaci křemíku na pět. Tyto struktury jsou experimentálně pozorovány a nazývají se dragonoidy [Chipanina2011]. Další dva střední modely už obsahovaly cykly, prozatím ale malé. Model middle1 $\text{SiCH}_3(\text{PO}_4)\text{CH}_3(\text{SiP}_2\text{O}_{10})(\text{CH}_3)_4$ obsahoval jeden cyklus, volně navázaný fosfát a přímou vazbu křemík-uhlík. Model middle2 $\text{Si}(\text{P}_2\text{SiO}_{10}(\text{CH}_3)_4)_2$ už obsahoval dva cykly, které byly pozorovány

v silikofosfátových polymerech. Jednalo se o nejmenší model, který už obsahoval dva cykly.

Největším problémem se ukázaly velké struktury, kde nalezení vhodného modelu trvalo nejdelší dobu. Nalezení vhodného modelu se stalo klíčovým problémem této práce. Výchozí strukturou byla struktura z rentgenové analýzy [C3NJ00721A], kde se křemík vyskytoval v koordinaci šest. Z tohoto modelu vycházely všechny ostatní struktury se šestikoordinovaným křemíkem. V experimentálních strukturách silikofosfátů se krom fosfátových skupiny vyskytovaly tak různé acetylové skupiny. Právě přítomnost acetylových skupin měla vliv na chování křemíku. Acetylové skupiny se v okolí křemíku vždy vyskytovaly po dvou a toto bylo dodrženo i v modelových strukturách. Zvolila jsem dvě možnosti umístění acetylových skupin, poloha cis a trans (obrázek). První návrh byl velice podobný původní krystalové struktuře, včetně přítomnosti osmi cyklů. To se ukázalo jako problematické a pro různé modely bylo nutno dělat rozdílná uvolnění cyklů. Zde je klíčové zmínit, že naše modely byly pouze výseky z rozsáhlých struktur a chyběla stabilizace okolní hmotou. Pro všechny modelové struktury bylo nutno povolit napětí mezi cykly. Původní krystalová struktura obsahovala šest cyklů. Mnou upravené struktury obsahovaly cykly dva (cis) nebo čtyři (trans). Další koordinací, která byla pozorována byl křemík v koordinaci pět. Tento typ nebyl příliš častý, ale řadí se mezi experimentálně pozorované. Proto jsem také pětikoordinovaný křemík zařadila do analýzy. V případě pětikoordinované struktury byla snaha kompenzovat náboj a dosáhnout náboje nula, stejně jako u předchozích struktur. To se nakonec ukázalo jako nevhodné a model s křemíkem v koordinaci pět měl náboj mínus jedna.

1.8.2 Čtyřikoordinovaný křemík jako reaktant

Na základě experimentální práce Aleše Stýskalíka jsem se zabývala křemíkem v koordinaci čtyři, který sloužil jako výchozí reaktant pro přípravu silikofosfátových polymerů.

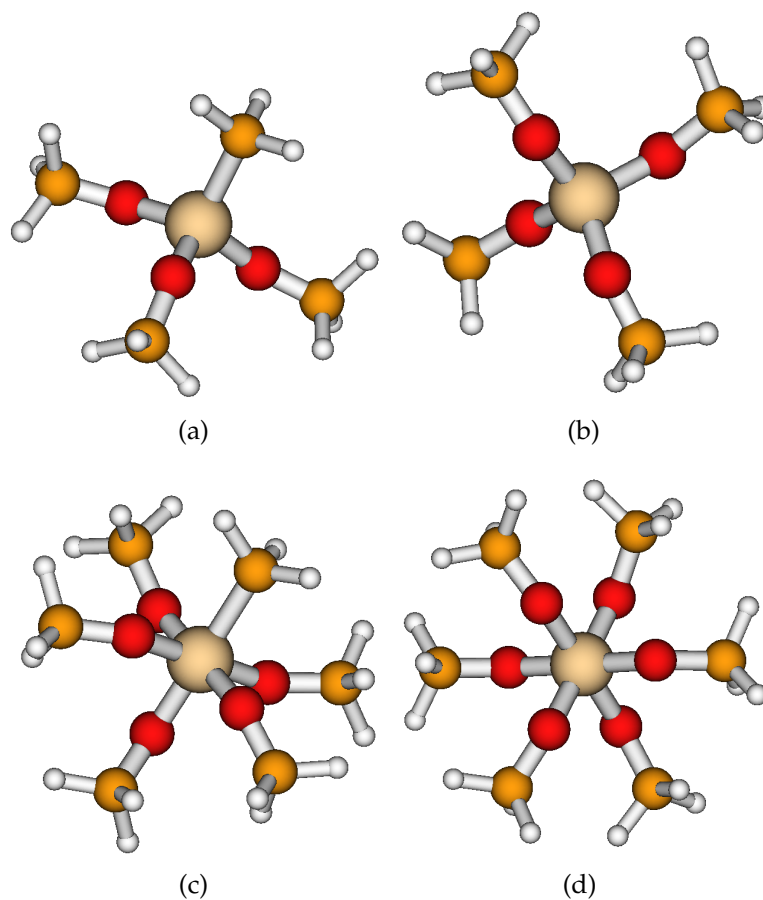


Figure 1.3: Přehled malých struktur.

Malé modely

Malé modely podávají podrobnější pohled na charakter vazby Si-C. Obrázky struktur jsou uvedeny na obrázku 1.3. nejmenších problémů. Pro struktura 1.3(c) bylo nutno použít Opt=CalcFC. Pro sturkturu 1.3(d) byl použit parametr SCF=Vshift. Pro vybrané modely byla provedena analýza pomocí NBO a MPA. Výsledky jsou uvedeny v tabulce.

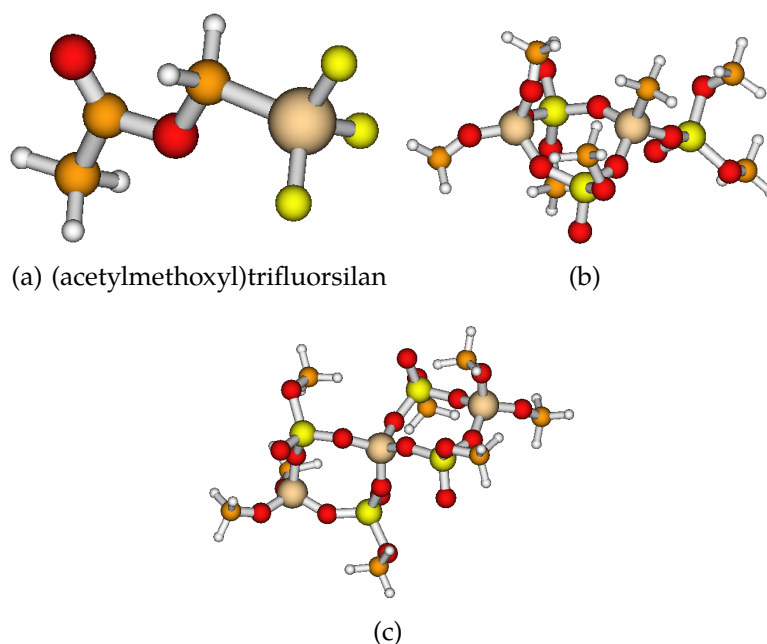


Figure 1.4:

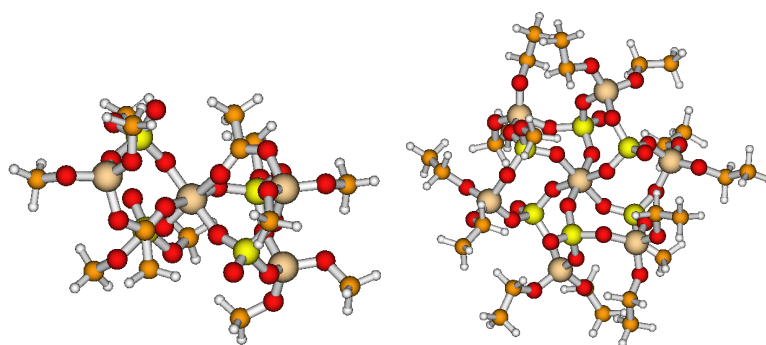
Středně velké modely

Tato část se věnuje nejmenším možným modelům, které již tvoří uvnitř svých struktur cyklus. Jako referenční molekula byl použita (acetylmethoxyl)trifluorsilan z článku ?? . Struktura (acetylmethoxyl)trifluorsilan slouží jako model křemíku v koordinaci čtyři, který má ve svém okolí vysoce elektronegativní atomy. To podporuje teoretické předpoklady o hypervalenci křemíku, pokud má ve svém okolí silně elektronegativní prvek. Pro zvolené sloučeniny byla provedena analýza kanonických orbitalů, výsledky jsou uvedeny v tabulce.

Velké modely

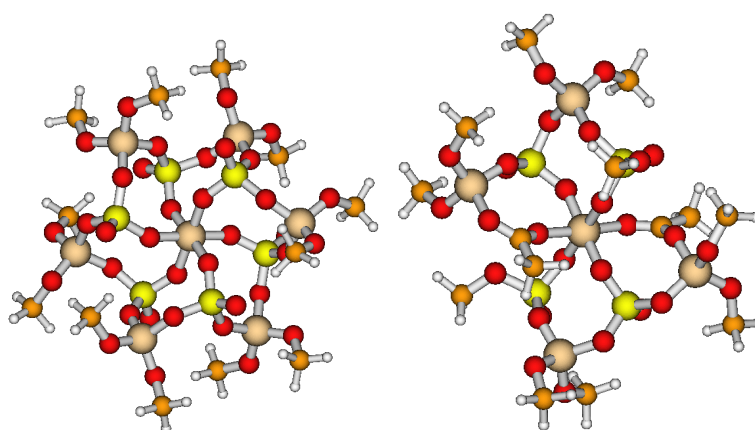
1.8.3 Vazby

1.8.4 Spektroskopi



(a) (acetylmethoxyl)trifluorsilan

(b)



(c)

(d)

Bibliography

1. STÝSKALÍK, Aleš. *Synthesis of metallophosphate materials by non-hydrolytic methods [online]*. 2015 [cit. 2016-05-01]. Available also from: http://is.muni.cz/th/211138/prif_d/. Disertační práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno. Supervised by Jiří PINKAS.
2. WAGLER, Jörg; BÖHME, Uwe; KROKE, Edwin. Higher-Coordinated Molecular Silicon Compounds. In: *Functional Molecular Silicon Compounds I: Regular Oxidation States*. Ed. by SCHESCHKEWITZ, David. Cham: Springer International Publishing, 2014, pp. 29–105. ISBN 978-3-319-03620-5. Available from DOI: 10.1007/430_2013_118.
3. STORER, Ian. *Hypervalent Silicon: Bonding, Properties and Synthetic Utility*. MacMillan Group Meeting, 20th July, 2005.
4. LOWE, J.P.; PETERSON, K. *Quantum Chemistry*. Elsevier Science, 2011. ISBN 9780080470788. Available also from: <https://books.google.cz/books?id=00mGAwAAQBAJ>.
5. JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2007. ISBN 9780470058046. Available also from: <https://books.google.cz/books?id=RDIG48UcZfYC>.
6. KOCH, Wolfram; HOLTHAUSEN, Max C. *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2000.
7. PARR, R.G.; WEITAO, Y. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1994. International Series of Monographs on Chemistry. ISBN 9780195357738. Available also from: <https://books.google.cz/books?id=mG0pScSIwU4C>.