

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 + 15
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 + 15

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, 3. dubna 2018

Podpis autora

Contents

1	Teoretický úvod	1
1.1	<i>Experimentální podklady</i>	1
1.1.1	Silikofosfátové polymery	1
1.2	<i>Methods of quantum chemistry</i>	5
1.2.1	Bázové funkce	6
1.3	<i>Density functional theory (DFT)</i>	7
1.4	<i>Přirozené orbitaly (NBO)</i>	9
1.5	<i>Tvrdost a měkkost kyselin a báze</i>	10
1.6	<i>Výpočetní část</i>	11
1.6.1	Struktury	11
1.6.2	Vazby	13
1.6.3	Spektroskopi	13
	Bibliography	15

List of Tables

List of Figures

1.1	Silikofosfátová síť, [1].	2
1.2	[3]	4
1.3		12

1 Teoretický úvod

1.1 Experimentální podklady

Cílem práce je podat vysvětlení některých experimentálních jevů, které byly pozorovány u silikofosfátových polymerů. Těmto sloučeninám se již dříve věnovala pozornost kolegů z materiálové chemie. Silikofosfátové polymery mají potenciál jako porézní materiály, které obsahují opakující se skupiny Si-O-P[1]. Naše pozornost se zameřila na přítomnost hypervalentního křemíku, fosfátových a karbonylových esterů v těchto polymerech. Modely, které měly reprezentovat vybrané části z těchto polymerů, se dělily na dvě části. První část tvořily skutečně pozorované struktury a druhou část tvořily teoretické struktury, kde byly vybrané fosfátové skupiny nahrazeny karbonylem. Důležitým srovnávacím parametrem mezi teoretickými modely a experimentem se stala spektroskopická data, konkrétně NMR parametry.

1.1.1 Silikofosfátové polymery

V přírodě se křemík ve svých sloučeninách vyskytuje běžně jako čtyřvazný s přímou vazbou na kyslík a to především ve formě křemičitanů. Zajímavostí je minerál thaumasit, kde se křemík vyskytuje jako SiO_6 . Zjednodušená struktura připravených silikofosfátů je na obrázku 1.1. Ve strukturách byly identifikovány tři druhy koordinačního okolí křemíku. Jeden tetraedricky koordinovaný křemík a dva oktaedricky koordinované křemíky. Silikofosfáty jsou homogenní a amorfní sloučeniny a proto je obtížné určit přesnou strukturu [1]. Důležitou vlastností silikofosfátů je schopnost tvořit vnitřní cykly pomocí skupiny Si-O-P různých velikostí a vytvářet porézní struktury. Ve strukturách byl pozorován jev, že když je kyslík nahrazen uhlíkem přímou vazbou na křemík, tak je ovlivněna nejen velikost cyklů, ale i schopnost jeho koordinace. Konkrétní metody příprav silikofosfátových sloučenin jsou uvedeny například v práci Mgr. Aleše Stýskalíka, PhD [1].

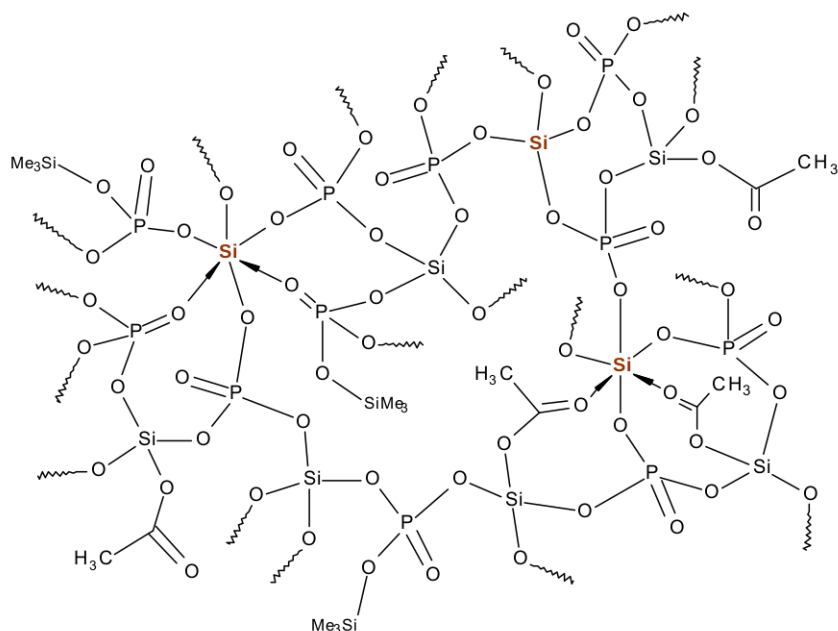


Figure 1.1: Silikofosfátová síť, [1].

Křemík jako hypervalentní sloučenina

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. V případě prvků p-skupiny to znamená, že jsou schopny tvořit více než čtyři vazby, obvykle počet vazeb je pět nebo šest. Konkrétně křemík může vytvářet 4-, 5- a 6- koordinované sloučeniny a stát se hypervalentní. Silikofosfáty vznikají substitucí křemíku za P-OH skupiny. Díky podobnosti křemíku a fosforu jsou tyto dva atomy ve svých sloučeninách snadno zaměnitelné.

První hypervalentní sloučeniny křemíku byly připraveny už v devatenáctém století. Jako ligand musely být použity vysoce elektronegativní prvky, tento jev však byl objasněn až mnohem později. V prvních sloučeninách byl elektronegativním ligandem fluor, $(\text{SiF}_6)^{2-}$ a $(\text{Si}(\text{NH}_2)_2\text{F}_3)^{2-}$. Nejvýznamější objevy v oblasti hypervalentních struktur byly ale uskutečněny až v nedávné době a to především

díky pokročilejším zobrazovacím analytickým metodám. Podrobnější pohled na hypervalentní struktury křemíku, vazebné poměry a možnosti přípravy jsou shrnuty například v literatuře [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 bází. 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. TEORETICKÝ ÚVOD

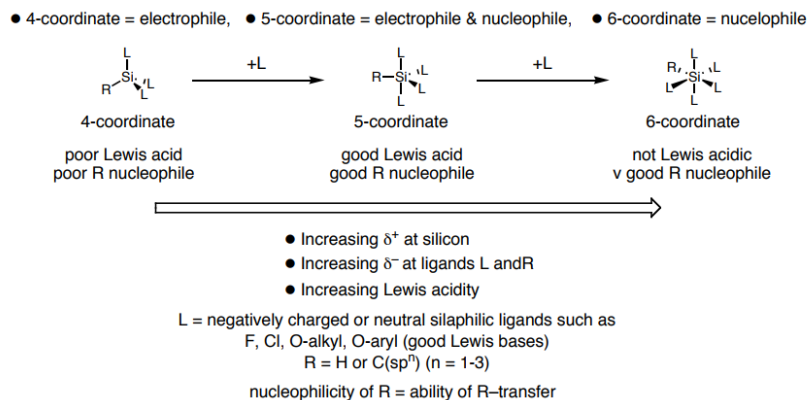


Figure 1.2: [3]

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 důvodu 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) 1.1, 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)* / footnote PES - Potential Energy Sur-

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

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

1. TEORETICKÝ ÚVOD

face pro každou geometrii a Schodingerova rovnice najednou závisí pouze na $3N$ prostorových souřadnicích elektornů [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 jedoelektronových 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.

$$\Psi_{total} = \Psi_{electronic} \cdot \Psi_{nuclear} \quad (1.3)$$

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 1.4.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \dots & \psi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \dots & \psi_{n/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n)\alpha(n) & \psi_1(n)\beta(n) & \dots & \psi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (1.4)$$

ψ_i je jedoelektronová vlnová funkce, s_j jsou elektrony, $\sqrt{N!}$ je normalizační faktor. Nevýhoda HF-SCF přístupu je fakt, že neuvažuje korelaci elektronového pohybu. Tento jev v sobě zahrnuje metody, které jsou rozšířením HF, jako například poruchová teorie (MBPT)* / footnote MBPT - Many-Body Perturbation theory, metoda konfigurační interakce (CI)* / footnote Configuration Interaction nebo clustrové metody (CC)* / footnote Coupled Cluster methods. Časová složitost těchto metod je uvedena na obrázku. Velkou výhodou těchto metod je jejich přesnost, bohužel vzhledem k časové náročnosti je lze použít pouze pro malé systémy.

1.2.1 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. LCAO* / footnote LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals.. Konkrétně jsou AO sestaveny jako kombinace orbitalů Gaussovského (GTO) nebo Slaterova typu (STO). Kompletní sada bázových funkcí obsahuje nekonečně mnoho funkcí, což dělá problém neřešitelný. Vhodný konečný počet funkcí byl určen s pomocí ladění chyb a poskytuje dostatečně přesné výsledky za průměrnou cenu. Každá elektronová korelační metoda škáluje rozdílně podle počtu elektronů (určeno počty obsazených MO) a podle sady bázových funkcí (počet neobsazených, virtuálních, MO).

Minimální sada bázových funkcí v sobě obsahuje elektrony v základním stavu. Naopak rozšířená sada bázových funkcí v sobě obsahuje polarizační funkce nebo difúzní funkce. Typ bázových 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]

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

Effective Core Potential Basis Sets (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 psu-doorbitalů bez nodálních ploch.

1.3 Density functional theory (DFT)

Elektronová struktura každého chemického systému je popsána jako mnohoelektornová funkce. Tři možnosti korelace pohybu elektronů jsou popsány v kapitole Tady bych ráda zmínila, že tradiční ab initio metody zahrnující elektronové korelace mají dvě nevýhody, výpočetní náročnost a složitost.

Teorie funkcionálu hustoty⁴ poskytuje řešení pro velké systémy. Myšlenka DFT dává pohled na elektronovou strukturu z úplně jiného úhlu. DFT je kvantově mechanické modelování používané v chemii, fyzice a materiálových vědách. Existuje spojitost mezi elektronovou hustotou systému a jeho energií. Výhodou DFT přístupu je fakt, že funkcí pouze tři souřadnic, nezávislé na počtu elektronů a počet proměnných je nezávislý na velikosti systému. Jeden z výsledků DFT je korelace energie. Energie je určena jako funkce elektronové hustoty. Přesný funkcionál mezi energií a elektronovou hustotou není doposud znám. Funkcionály lze rozdělit do tří částí, stejně jako vlnovou funkci. Kinetická energie, přitahování elektronů a jader a repulze mezi elektrony (E-E). Elektronová repulze se skládá z Columbovské části a Výměnné části. Tento model je aproximací pro elektronový plyn, z tohoto důvodu je pro chemii nepoužitelný. Na druhou stranu je to dobrý model, kde lze začít.

Nevýhoda modelu bez interakcí je celková chyba, která dosahuje 15-50%. V tomto modelu nelze mluvit o existenci molekul.[5]

Moderní DFT metody 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 . Všechny vlastnosti základního stavu mnohoelektornového systému jsou určeny elektronovou hustotou. Nevýhodou je, že elektronovou hustotou je určen pouze základní stav a pro excitované stavy jej nelze použít.

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

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 nejnižší energii a nejpřesnější energii. Energie excitovaného stavu musí být nižší než energie elektronové hustoty ostatních elektronů. Pro výpočetní chemii mají větší význam Kohn-Shamovy orbitály. Kinetická energie se rozpadá na dvě části. Exaktní a korekční část. [5][6] Slaterův determinant odpovídá interakci elektronů. Přesná kinetická energie je spojená s přirozenými orbitály. Funkcionál pro nejmenší energii představuje základní stav mnohaelektronového systému.

$$E[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F[\rho] \quad F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.5)$$

Tomas-Fermi model ztrácí přesnost, protože uvažuje elektronovou hustotu samostatně. K-S ke kinetické energii $T[\rho]$ přistupuje nepřímo a umožňuje použít DFT pro praktické použití při výpočtech. [7]

1.4 Přirozené orbitály (NBO)

Přirozené molekulové orbitály⁵ 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)⁶ 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

5. NBO - Natural Bond orbital

6. DS - Density Matrix

jako část elektrostatické interakce. Čísitě matematický přístup poskytuje metoda AIM⁷. Elektronová hustota může být vyhodnocena jako normální funkce, která má své minimum, maximum nebo sedlové body. Hranice mezi dvěma atomy v tři dimenzionálním prostoru prostorem s dvěma dimenzemi.

Dalším způsobem vyhodnocení jsou Lokalizované Orbitaly (NO). První řád matice je diagonalizován a jeho vlastní vektory jsou označeny jako přirozené orbitaly. Vlastní hodnoty jsou obsazovací čísla. NO dávají nejrychlejší konvergenci 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 Lewisovských struktur. NO byly objeveny v roce 1955 Per-Olov Lödwin. NO mohou být vyvozeny z Slaterova determinantu. K-S nemají fyzikální význam a je zde problém s interpretací výsledků. Ale platí, že HF i K-S orbitaly mohou být použity pro tvorbu sady přirozených vazebných orbitalů. Přirozené orbitaly jsou vytvořeny diagonalizací matice hustoty (NBO program)

Lepší sada orbitalů se nazývá "přirozené" a jsou schopné zahrnout korelaci $q(r)$. Přirozené orbitaly mají maximální obsazenost a jsou určené 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

7. AIM = Atoms in Molecules

elektrické pole a polarizace. Toto je přímo spojené s elektronovou hustotou a DFT metodami.

Elektrofilita atomu A v molekule M s N elektrony.

$$f_A^+ = P_A(N + 1) - P_A(N) \quad (1.6)$$

Nuklefilita atomu A v molekule M s N elektrony.

$$f_A^- = P - A(N) - P_A(N - 1) \quad (1.7)$$

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

$$f_A^0 = \frac{1}{2}[P(N + 1) - P_A(N - 1)] \quad (1.8)$$

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

1.6 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 strukturní bylo modelovat části struktur silikofosfátů metodami DFT. Struktura silikofosfátu byla rozdělena do tří skupin, aby co nejlépe popsala jevy, které se tam objevují. Vazby byly analyzovány metodou NBO a analýzou složení kanonických orbitalů. Poslední část, která se věnuje spektroskopii, dává pohled na NMR parametry.

1.6.1 Struktury

Struktury pro teoretickou část jsou rozděleny podle velikosti a zároveň podle stupně koordinace křemíku.

Malé modely

Středně velké modely

Tato část se věnuje nejmenším možným modelům, které již tvoří uvnitř svých struktur cyklus. Jako referenční molekula byl použita

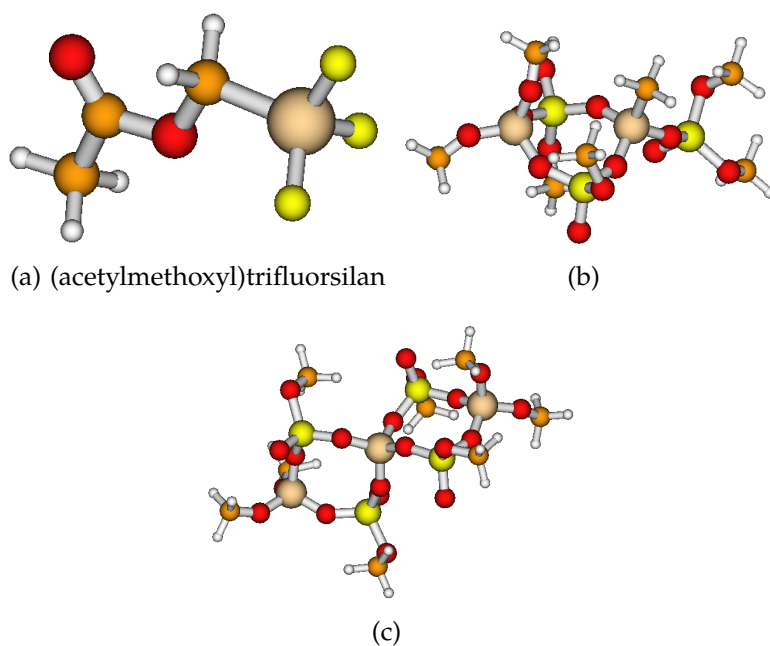


Figure 1.3:

(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

1.6.2 Vazby

1.6.3 Spektroskopi

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>.