

MASARYKOVA UNIVERZITA
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Diplomová práce

Brno 2018

Petra Hrozková



MASARYKOVA UNIVERZITA
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
DEPARTMENT OF CHEMISTRY



Studium elektronové struktury fosfosilikátů a jejich silikáto- vých prekurzorů metodou DFT

Diplomová práce

Petra Hrozková

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

Brno 2018

Bibliografický záznam

Autor: Petra Hrozková
Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita
Ústav chemie

Název práce: Studium elektronové struktury fosfosilikátů a jejich silikátových prekurzorů metodou DFT

Studijní program: Fyzikální chemie

Obor: Fyzikální chemie

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

Akademický rok: 2017/2018

Počet stran: xi + 76

Klíčová slova: silikofosfáty, hypervalence, DFT, HSAB, NBO, MPA, nmr posun ...

Bibliographic record

Author: Petra Hrozková
Faculty of Science, Masaryk University
Department of Chemistry

Title of Thesis: A DFT study of the Electronic Structure of
Silicate Precursors for Phosphosilicates

Degree Programme: Physical Chemistry

Field of study: Physical Chemistry

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

Academic Year: 2017/2018

Number of Pages: xi + 76

Keywords: silicophosphaates, hypervalency, DFT, HSAB,
NBO, MPA, nmr shifts, ...

Abstrakt

Práce je zaměřená na studium silikofosfátů a reaktantů používaných v jejich přípravě. Studované struktury jsou rozděleny podle velikosti na tři části. Malé modely reprezentují blízké okolí křemíku v silikofosfátech a zároveň jsou sem zahrnuty i reaktanty, které byly používány v experimentálních pracích. Střední modely již obsahují cykly a velké modely reprezentují výsek ze skutečných silikofosfátových polymerů. Struktury jsou studovány na úrovni teorie funkcionálu hustoty. První cíl je porovnat sklon k hypervalenci na základě teorie HSAB a to podle hodnot globální tvrdosti η a absolutní elektronegativity χ . Je zde pozorována korelace mezi χ a ochotou sloučenin navyšovat koordinaci.

Další část práce je určích ochotu tvořit hypervalentní sloučeniny na základě složení vazebných a protivazebných orbitalů. Pomocí Mullikenovy populační analýzy jsou analyzovány vazebné orbitály a podle teorie přirozených orbitalů je určeno složení protivazebných orbitalů. Pro sloučeniny s nižší hodnotou χ je pozorováno menší zapojení křemíku do protivazebných orbitalů, které jsou klíčové pro Lewisovskou kyselost.

Poslední část práce se věnuje modelům, které popisují již rozsáhlejší silikofosfátovou síť. Modely zde vychází z dat z rentgenové krystalografie a experimentálních chemických posunů. Zároveň je zde snaha modelovat zapojení acetátových skupin do struktur silikofosfátů a modelované pětikoordinovaných struktur křemíku. Správnost modelů je ověřena na základě shody rozdílů v chemických posunech pro jednotlivé koordinace. Větší síťování struktur odpovídá zápornějším hodnotám chemických posunů.

Abstract

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

Nastavte pomocí klíče «assignment» název PDF souboru s oficiálním podepsaným zadáním práce.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory projektů CERIT Scientific Cloud (LM2015085) a CESNET (LM2015042) financovaných z programu MŠMT Projekty velkých infrastruktur pro VaVaI.

Prohlášení

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

Brno, 22. května 2018

Podpis autora

Obsah

1	Experimentální motivace	2
1.1	<i>Silikofosfátové polymery</i>	2
1.2	<i>Hypervalence p-prvků</i>	4
1.3	<i>Hypervalence sloučenin křemíku</i>	7
1.4	<i>Formulace teoretického problému</i>	10
2	Metody kvantové chemie	12
2.1	<i>Kvantově-mechanický popis elektronové struktury</i>	12
2.2	<i>Teorie funkcionálu hustoty</i>	15
2.2.1	DFT metody v praxi	17
2.2.2	Spektroskopické vlastnosti atomů a molekul	18
2.3	<i>Báze v kvantově chemických výpočtech</i>	19
2.4	<i>Interpretace kvantově-chemických výpočtů</i>	21
2.4.1	Tvrdost a měkkost kyselin a bází	22
2.4.2	Mullikenova populační analýza (MPA)	23
2.4.3	Přirozené orbitály (tzv. Natural Bond Orbitals)	24
3	Výsledky a diskuze	25
3.1	<i>Výpočetní detaily</i>	25
3.1.1	Populační analýza	26
3.2	<i>Vypočtené struktury</i>	27
3.3	<i>Malé modely</i>	27
3.4	<i>Středně velké modely</i>	41
3.5	<i>Velké modely</i>	45
4	Závěr	57
5	Přílohy	59
	Literatura	70

Seznam tabulek

- 3.1 HSAB analýza molekul z obrázku 3.1, výsledky jsou uvedeny v [eV]. 31
- 3.2 HSAB analýza malých molekul z obrázku 3.2, výsledky jsou uvedeny v [eV]. 32
- 3.3 Složení a obsazovací číslo z NBO analýzy pro modely z obrázku 3.1, výsledky jsou uvedeny v [%]. 33
- 3.4 Složení a obsazovací číslo z NBO analýzy pro modely z obrázku 3.2, výsledky jsou uvedeny v [%]. 34
- 3.5 Mullikenova populační analýza vybraných MO orbitalů pro model $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$, **A**, výsledky jsou uvedeny v [%]. 38
- 3.6 Mullikenova populační analýza vybraných MO orbitalů pro model $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, **B**, výsledky jsou uvedeny v [%]. 39
- 3.7 Mullikenova populační analýza vybraných MO orbitalů pro model SiCl_4 , **E**, výsledky jsou uvedeny v [%]. 40
- 3.8 Mullikenova populační analýza vybraných MO orbitalů pro model acetylmethyltrifluorsilanu, **F**, výsledky jsou uvedeny v [%]. 41
- 3.9 HSAB analýza středních molekul, výsledky jsou uvedeny v [eV]. 42
- 3.10 Složení a obsazovací číslo z NBO analýzy pro modely z obrázku 3.6, výsledky jsou uvedeny v [%]. 43
- 3.11 Mullikenova populační analýza vybraných MO orbitalů pro model $\text{SiCH}_3(\text{PO}_4(\text{CH}_3)_2)(\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9(\text{CH}_3)_4)$, **M**, výsledky jsou uvedeny v [%]. 44
- 3.12 Mullikenova populační analýza vybraných MO orbitalů pro model $\text{Si}(\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9(\text{CH}_3)_4)_2$, **N**, výsledky jsou uvedeny v [%]. 45
- 3.13 HSAB analýza velkých molekul z obrázku 3.11, výsledky jsou uvedeny [eV]. 53
- 3.14 Složení a obsazovací číslo z NBO analýzy pro modely z obrázku 3.11, výsledky jsou uvedeny v [%]. 54
- 3.15 Složení a obsazovací číslo z NBO analýzy pro modely z obrázku 3.12, výsledky jsou uvedeny v [%]. 55

- 3.16 Teoretické hodnoty NMR absolutního chemického stínění centrálního křemíku pro velké modely z obrázku 3.11 a 3.12, $\sigma_{TMS} = 332,1$ ppm, výsledky jsou uvedeny v ppm. Experimentální hodnoty jsou převzaty z práce [4]. 56
- 5.1 Složení a obsazovací číslo z NBO analýzy pro model $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_5^{2-}$, **C** z obrázku 3.1, výsledky jsou uvedeny v [%]. 59
- 5.2 Mullikenova populační analýza vybraných MO orbitalů pro model $\text{Si}(\text{OCH}_3)_6^{2-}$, **D**, výsledky jsou uvedeny v [%]. 60
- 5.3 Složení a obsazovací číslo z NBO analýzy pro modely z obrázku 3.1, výsledky jsou uvedeny v [%]. 61

Seznam obrázků

- 1.1 Struktura s 12-členným kruhem nakreslená autorkou DP v programu Avogadro na základě dat uvedených v práci [7]. Struktura byla upravena tak, aby byla viditelná existence 12-členného cyklu, neboť v původní práci chybí konektivita jednoho z atomů fosforu do cyklu.; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● P, ○ H. 3
- 1.2 Struktura $[(\text{Ph}_2\text{SiO}_2\text{P}(\text{O})\text{OSiMe}_3)_2]$ získaná pomocí rentgenové krystalografie v práci [4]; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● P, ○ H, ○ N. 4
- 1.3 Silikofosfátová síť v práci [5]. 5
- 1.4 Struktura $(\text{Si}^{\text{VI}}(\text{PO}_4)_6(\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_4\text{Et}_2)_6)^{2-}$ získaná rentgenovou krystalografií v práci [3]; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● P, ○ H. 5
- 1.5 Přehled navyšování koordinací křemíku. 6
- 1.6 Přehled připravených struktur I s hypervalentním křemíkem. 8
- 1.7 Přehled připravených struktur II s hypervalentním křemíkem. 9
- 3.1 Přehled malých modelů; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● Cl, ● F, ○ H. 29
- 3.2 Přehled struktur, které byly použity při přípravu silikofosfátů; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● F, ● Cl, ○ H. 30
- 3.3 Přehled NBO pro $\text{Si}(\text{OAC})_4$, J; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● P, ○ H. 35
- 3.4 Přehled NBO pro $\text{SiH}(\text{OCOCH}_3)_3$, K; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● P, ○ H. 36
- 3.5 Přehled NBO pro $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OAC})_3$; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● P, ○ H. 37
- 3.6 Přehled středně velkých modelů; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● P, ○ H. 42
- 3.7 Schematické znázornění modelu P 46
- 3.8 Struktura $[(\text{Ph}_2\text{SiO}_2\text{P}(\text{O})\text{OSiMe}_3)_2]$ získaná pomocí rentgenové krystalografie v práci [4]; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ○ H. 47
- 3.9 Schématické znázornění modelu R 48

- 3.10 Schématické znázornění modelu **Q** 48
- 3.11 Model motivovaný strukturou získanou z rentgenové krystalografie v práci [3]; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● P, ○ H. 49
- 3.12 Přehled velkých modelů; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● P, ○ H. 50
- 3.13 Struktura λ -Si-hydroxysilikát získaná pomocí rentgenové krystalografie v práci [51]; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ○ H. 51
- 3.14 Schématické znázornění modelu **S** 52

Seznam zkratek

BD	Bond Orbitals
CC	Coupled Cluster
CI	Configuration Interaction
DFT	Density Funkcional Theory
ECP	Effective Core Potentials
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	gaussian Type Orbitals
HF-SCF	Hartree-Fock Self-Consistent Field
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
IGLO	Individual Gauge for Localized Orbitals
LDA	Local-density approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MPA	Mulliken Population Analysis
MBPT	Many-Body Perturbation Theory
MO-LCAO	Molecular Orbital – Linear Combination of Atomic Orbitals
NBO	Natural Bond Orbitals
QM	Quantum Mechanics
SD	Slaterův Determinant
STO	Slater-type orbital

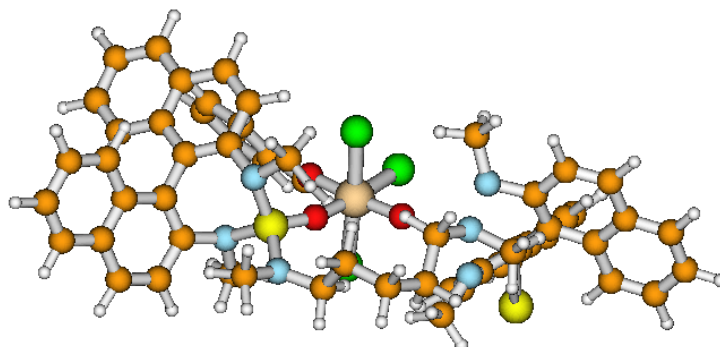
1 Experimentální motivace

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 zaměřují na přítomnost hypervalentního, tj. pěti nebo šestikoordinovaného křemíku, v jednotlivých strukturách. Obecný pohled na hypervalency poskytuje Rundleovo a Piementelovo schéma, kde se objevují elektronově-bohaté tří-centerní vazby [1] [2].

Amorfní struktura silikofosfátových xerogelů však neumožňuje jejich přímou strukturní charakterizaci. Důležitou součástí práce bylo navržení vhodných strukturních modelů. Modely navržené v této práci byly motivovány rentgenovými strukturami analogických periodických struktur z prací [3], [4] anebo příbuznými strukturami, které budou dále popsány. Dále byla využita data z NMR spektroskopie, z nichž byly odvozeny informace o výši koordinace křemíku a složení ligandů (fosfátové vs. organické estery)[5]. Druhou součástí práce byl podrobnější pohled na chemickou vazbu ve zvolených modelech silikofosfátových polymerů. Pro analýzu chemické vazby byla použita teorie přirozených orbitalů a Mullikenova populační analýza.

1.1 Silikofosfátové polymery

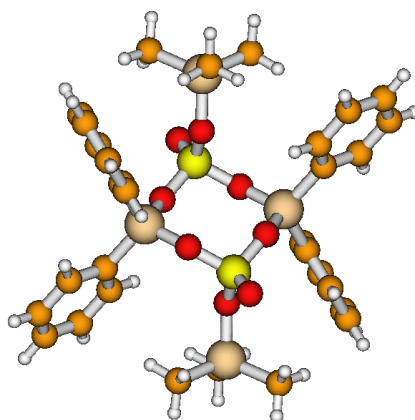
Nejčastější formou výskytu křemíku v přírodě jsou křemičitany, sloučeniny obsahující křemík tetraedricky koordinovaný čtyřmi atomy kyslíku. Existují však i minerály s vyšší koordinací, např. thaumasit [6]. Vzhledem k vysokému významu křemíku v přírodě jsou křemičitany rozsáhle připravovány a studovány 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 hlinito-křemičitany, obsahující Si-O-Al (zeolity), nebo fosfokřemičitany, obsahující Si-O-P, tj. silikofosfáty. Konkrétně silikofosfátové polymery mají zajímavé fyzikální a chemické vlastnosti, které mohou nalézt uplatnění v průmyslu. Příkladem je Brønstedovská kyselost nebo vysoká protonová vodivost. Několik z možných uplatnění silikofosfátových polymerů mohou být konduktory, elektrolyty a optická vlákna.



Obrázek 1.1: Struktura s 12-členným kruhem nakreslená autorkou DP v programu Avogadro na základě dat uvedených v práci [7]. Struktura byla upravena tak, aby byla viditelná existence 12-členného cyklu, neboť v původní práci chybí konektivita jednoho z atomů fosforu do cyklu.; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● P, ○ H.

Silikofosfáty i hlinitokřemičitany jsou charakteristické svojí trojrozměrnou porézní strukturou. Naše pozornost je v této práci soustředěna na silikofosfáty. Předpokládaná struktura připravených silikofosfátů studovaných v předchozích experimentálních pracích Aleše Stýskálka je znázorněna na obrázku 1.3 [5]. Charakteristickou vlastností struktur silikofosfátů je uspořádání jednotek Si-O-P do cyklů, struktury s hypervalentním křemíkem obsahující osmičlenné cykly vzniklé dvojnásobným opakováním jednotky Si-O-P-O. Již byla ale i experimentálně připravena struktura s dvanáctičlennými cykly [7]. Struktura je uvedena na obrázku 1.1.

Obrázek 1.3 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. Konkrétní podoba osmičlenného cyklu byla ověřena metodou RTG viz. obrázek 1.2, [4]. 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. Konkrétní podobu okolí křemíku

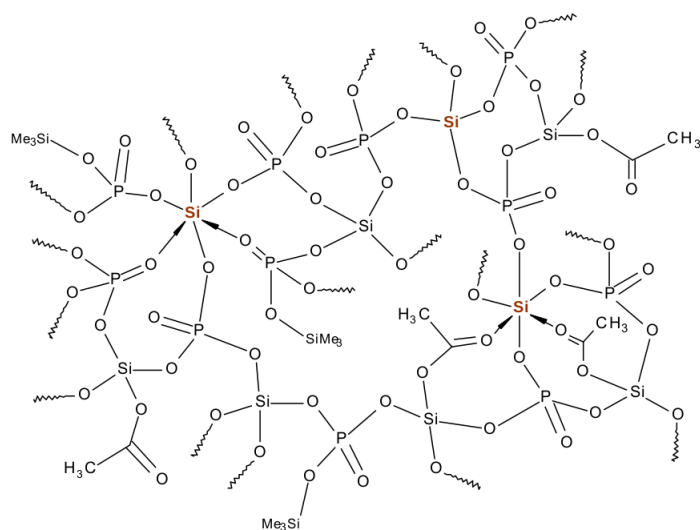


Obrázek 1.2: Struktura $[(\text{Ph}_2\text{SiO}_2\text{P}(\text{O})\text{OSiMe}_3)_2]$ získaná pomocí rentgenové krystalografie v práci [4]; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● P, ○ H, ○ N.

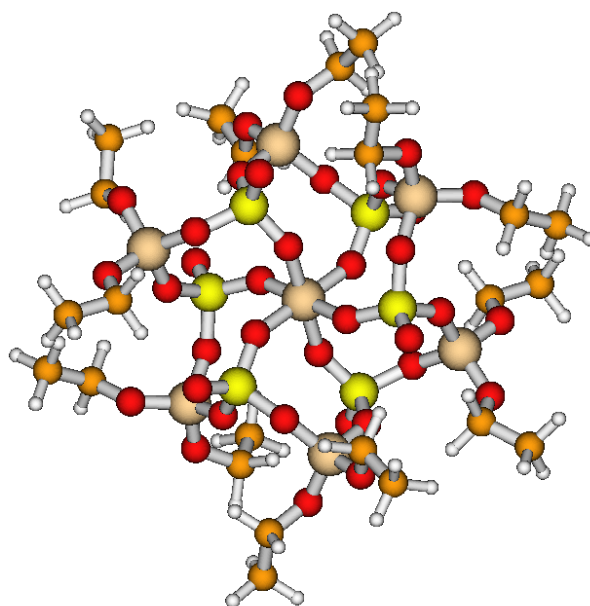
je ukázáno ve schématu na obrázku 1.3. Podoba koordinačního okolí byla získána pomocí NMR dat z prací [4] a [5]. Silikofosfátové cykly jsou pak dále organizovány do vyšších struktur mikroporézního (šířka pórů do 2 nm) až mezoporézního (šířka póru 2-50 nm) skeletu. Potvrzená struktura šestikoordinovaného křemíku je uvedena na obrázku 1.4 [3]. Struktura byla získána metodou rentgenové difrakce. Konkrétní metody příprav silikofosfátových sloučenin jsou uvedeny například v práci Aleše Stýskalíka [5].

1.2 Hypervalence *p*-prvků

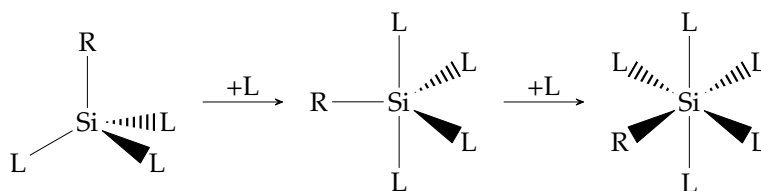
První kvantitativní popis chemické vazby zavedl Lewis v roce 1916, kdy vazbu považoval za sdílení elektronového páru mezi dvěma atomy. Cílem párování bylo zaplnění valenční vrstvy a dosažení konfigurace vzácného plynu, tzv. oktetové pravidlo. Pravidlo elektronového oktetu říká, že prvky *p* skupiny chtějí mít ve své valenční vrstvě právě osm elektronů. Toho lze docílit vytvořením chemické vazby, excitací nebo ionizací. Spárované elektrony, které se neúčastní vazby, se nazývají volné elektronové páry. Přísná lokalizace elektronů s pomocí vazebných orbitalů v Lewisovské teorii ovšem nesouhlasila s pozorováním pro organické sloučeniny s uhlíkem. Vysvětlení podal L. Pauling po-



Obrázek 1.3: Silikofosfátová síť v práci [5].



Obrázek 1.4: Struktura $(\text{Si}^{\text{VI}}(\text{PO}_4)_6(\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_4\text{Et}_2)_6)^{2-}$ získaná rentgenovou krystalografií v práci [3]; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● P, ○ H.



Obrázek 1.5: Přehled navyšování koordinací křemíku.

mocí teorie valenčních vazeb a teorie hybridizace [8].

Podle klasické teorie valenční vazby mohou p prvky tvořit čtyři vazby. Z experimentálního pozorování je ale známo, že prvky p bloku tvoří i více vazeb než je číslo jejich atomových orbitalů, obvykle pět nebo šest. Příkladem můhou být sloučeniny xenonu, například XeF_6 . Sloučeniny, kde se vyskytuje jeden nebo více atomů s více než osmi elektrony (oktet) se nazývají hypervalentní/hyperkoordinované. Konkrétně křemík může vytvářet čtyři, pět a šestikoordinované sloučeniny a stát se hypervalentní. Pro vysvětlení hypervalence p prvků 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, hybridizace sp^3d^2 . Přehled navyšování koordinace křemíku je uveden na obrázku 1.5.

Čtyřkoordinovaný křemík splňuje tetraedrické uspořádání. Při zvýšení koordinace na pět by měla být pozorována trigonální bipyramida, sp^3d . Výskyt d orbitalů 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 p orbitalů. Pentavalentní koordinace by měla být realizována jako $3sp^2$ hybridizace doplněna třicenterní, čtyřelektronovou vazbou $3c - 4e$ s p orbitalem. V pětikoordinovaných sloučeninách se ale spíše uvažuje hybridizace sp^2 a jedna vazba $3c - 4e$ s p orbitalem, právě kvůli energii d orbitalů.

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. Bentovo pravidlo: "Elektronegativní prvek dává přednost vazbě s větším p -charakterem" [9]. 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 [10].

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 s interakcí [10].

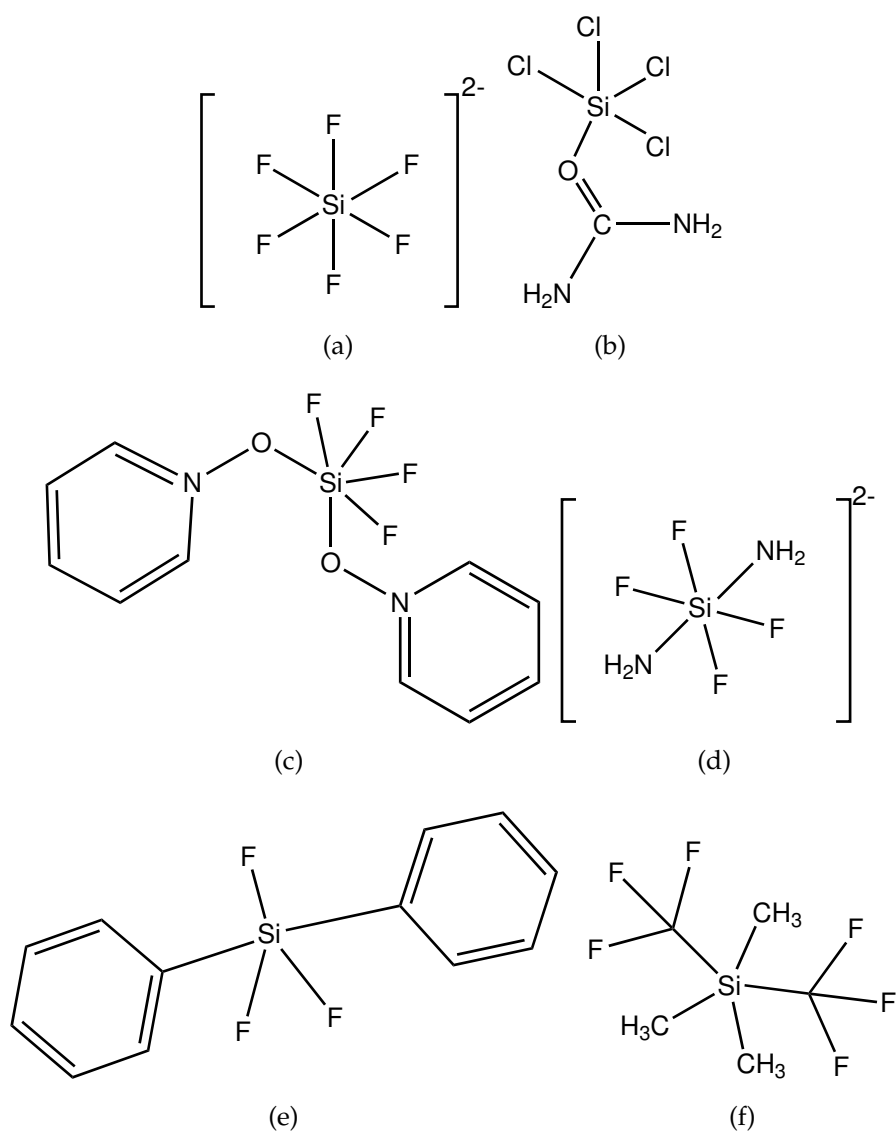
1.3 Hypervalence sloučenin křemíku

V případě čtyřkoordinovaných sloučenin poskytuje křemík do vazeb všechny své valenční elektorný. Ve vyšším koordinačním stupni už může křemík poskytnout pouze prázdné orbitály a proto se chová jako Lewisovská kyselina. Obecně mají Lewisovské kyseliny prázdné molekulové orbitály, které leží dostatečně blízko obsazeným molekulovým orbitalům (MO)¹ konjugované báze.

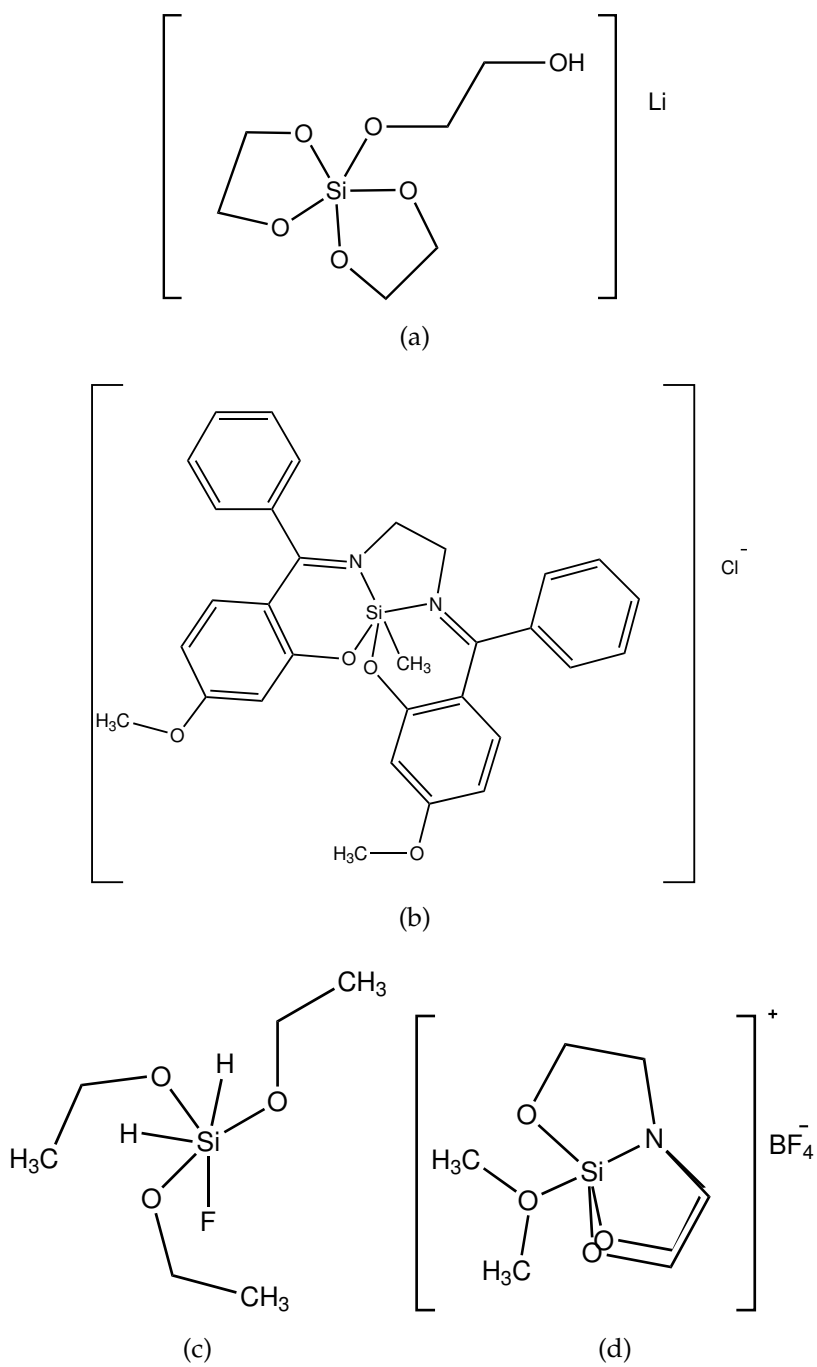
Z experimentu je známo, že SiO_4 je dostatečnou Lewisovskou kyselinou, aby křemík mohl přímo reagovat s Lewisovskou bazí. Pokud je jeden z kyslíků ve struktuře nahrazen uhlíkem, schopnost navyšovat koordinaci je ztracena. Stejný jev pozoroval Aleš Sýskalík a spol. [5] a to vedlo k hypotézi o snížení Lewisovské kyselosti křemíku při tvorbě přímé vazby Si-C. Naopak pětikoordinovaný křemík je lepší Lewisovskou kyselinou než čtyřkoordinovaný křemík a hypervalency podporuje. Atomy jako uhlík, dusík, kyslík, fluor nebo chlor podporují navyšování koordinace křemíku [10].

Existující, experimentálně připravené hypervalentní sloučeniny s křemíkem lze rozdělit podle jednotlivých ligandů a jejich poloze v periodické tabulce. Křemík je schopen tvořit hypervalentní sloučeniny s fluorem, příkladem může být struktura $(\text{SiF}_6)^{2-}$ viz. obrázek 1.6(a) [11]. Tato struktura byla připravena v 19. století a považuje se

¹MO - Molecular orbital.



Obrázek 1.6: Přehled připravených struktur I s hypervalentním křemíkem.



Obrázek 1.7: Přehled připravených struktur II s hypervalentním křemíkem.

za první připravenou sloučeninu křemíku v koordinaci šest. Pokud budeme postupovat ve skupině halogenů dolů, dalším ligandem by měl být logicky chlor. Sloučenina SiCl_6^{2-} ale není známá, naopak GeCl_6^{2-} ano. Schopnost atomu tvořit hypervalentní sloučeniny roste ve skupině dolů. Germanium má tedy vysokou schopnost tvořit hypervalentní sloučeniny. Oproti tomu křemík potřebuje ligand s výrazně vyšší elektronegativitou. Hypervalentní sloučeniny s chlorem byly proto připraveny až později, viz. obrázek 1.6(b) [12].

Ve sloučeninách s křemíkem může být fluor nahrazen dalšími *p* prvky, například kyslíkem viz. obrázek 1.6(c) [13] nebo kyslíkem a vodíkem viz. obrázek 1.7(c) [14]. Jako ligand společně s fluorem může být použit i dusík viz. obrázek 1.6(d) [13] nebo uhlík viz. obrázek 1.6(e) [15]. Schopnost křemíku navyšovat koordinaci existuje i ve sloučeninách s kyslíkem viz. obrázek 1.7(a) [16]. Struktura SiO_6 se vyskytuje také v přírodě v minerálu thaumasitu [6]. Kyslík může být nahrazen dusíkem viz. obrázek 1.7(d) [10] nebo uhlíkem a dusíkem viz. obrázek 1.7(b) [10]. Je zajímavostí, že existují i sloučeniny pouze s vazbou křemík-uhlík viz. obrázek 1.6(f) [17] [10].

1.4 Formulace teoretického problému

Postupně jsme hlavní otázku, řešenou v této práci, zformulovali do následující podoby: Jaká je souvislost mezi kombinací ligandů na čtyřkoordinovaném křemíku a Lewisovskou kyselostí těchto čtyřkoordinovaných sloučenin, vedoucí ke sklonu křemíku zvýšit svoji koordinaci na pět nebo šest ligandů. 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. Pro tuto práci jsem zvolila tři úrovně zkoumání silikofosfátů, rozdělené podle velikosti modelů. Velké modely sloužily jako odhad skutečné struktury silikofosfátů, včetně jednotlivých pórů. Středně velké modely byly stále dost komplexní, ale již umožňovaly podrobnější pohled na chemickou vazbu Si-C. Malé modely byly snadné pro porozumění.

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 číselných výsledků do tradičního chemického významu. Pro určení Lewisovské kyselosti bylo stěžejní určení procenta *s* a *p* orbitalů křemíku v protivazebných orbitalech. V NBO analýze jsme určovali procento vazebných orbitalů (BD)⁴ a protivazebných (BD*) orbitalů křemíku a ligandu. V MPA⁵ analýze jsme určovali procento *s* a *p* orbitalů křemíku a okolních ligandech.

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

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

⁴BD - *Bond Orbital*.

⁵MPA - *Mulliken's Population Analysis*., česky Mullikenova populační analýza

2 Metody kvantové chemie

Chování elektronů v molekulách však nelze popsat rovnicemi ani jazykem klasické mechaniky. Elektrony totiž vykazují typické kvantově-mechanické chování, projevující se diskrétním spektrem energií, vlnovým chováním ve smyslu difrakce nebo např. fotoelektrickým jevem. Nelze je proto charakterizovat jejich jednotlivými polohami a hybnostmi, jediný přijatelný popis lze udělat pomocí tzv. vlnové funkce.

2.1 Kvantově-mechanický popis elektronové struktury

Současné chápání struktury, reaktivity a spektroskopického chování látek je založeno na detailní znalosti rozložení elektronů a jejich energiích v atomech a molekulách. Vlnová funkce se zpravidla označuje řeckým písmene Ψ a je řešením Schrödingerovy vlnové rovnice 2.1. Levá strana Schrödingerovy rovnice vyjadřuje působení tzv. Hamiltoniánu (\hat{H}) neboli operátoru energie na vlnovou funkci Ψ . Pravá strana Schrödingerovy rovnice vyjadřuje fakt, že lze nalézt takové vlnové funkce Ψ , které se působením operátoru \hat{H} pouze vynásobí konstantou E , která má význam energie. Řešením Schrödingerovy rovnice jsou tedy jednak možné hodnoty energie elektronů systému a jednak samotná vlnová funkce Ψ , která v sobě dle tzv. Bornovy interpretace obsahuje informaci o rozložení pravděpodobnosti výskytu elektronů v prostoru.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

Analytická řešení Schrödingerovy rovnice jsou dostupná pouze pro velmi malý okruh jednoduchých modelových Hamiltoniánů, jejíž nejdůležitějšími reprezentaty jsou kvantově-chemický oscilátor, částice v jámě, atom vodíku a kation H_2^+ . Dokonce ani pro atomu helia, který obsahuje pouze o jeden elektron více než atom vodíku, není dostupné plně analytické řešení Schrödingerovy rovnice.

Z tohoto důvodu je ve fyzikálních i chemických aplikacích nutno použít zjednodušení. Základní aproximací, kterou je třeba aplikovat pro všechny molekuly (včetně zmiňovaného iontu H_2^+ , pro nějž lze vlnovou funkci elektronu vyjádřit analyticky) je tzv. Born-Oppenheimer-

rova aproximace (B-O) 2.2. Její podstatou je oddělení pohybu elektronů od pohybu jader a lze ji dobře vysvětlit na základě termodynamické analogie vratného děje. Je-li například expanze plynu proti vnějšímu tlaku prováděna vratně, pohybuje se píst ve válci tak pomalu, že plyn je stále v rovnováze s okolím. Jeho tlak pak závisí pouze na pozici pístu. Podobně se jádra pohybují vzhledem k elektronům tak pomalu, že elektrony zaujmou pro každé rozmístění jader okamžitě nejvýhodnější rozložení. Proto můžeme energii elektronů považovat za závislou pouze na polohách jader. V rámci B-O aproximace lze tedy vlnovou funkci zapsat ve tvaru rovnice 2.2.

$$\Psi_{r_i, R_\alpha} = \Psi_{\text{electronic}}(r_i, R_\alpha) \cdot \Psi_{\text{nuclear}}(R_\alpha), \quad (2.2)$$

R_α jsou souřadnice jader, $\Psi_{\text{electronic}}(r_i, R_\alpha)$ je elektornová vlnová funkce, závisící explicitně na polohách elektronů a parametricky na polohách jader. $\Psi_N(R_\alpha)$ je jaderná vlnová funkce závislá pouze na polohách jader. $\Psi_{\text{nuclear}}(r_i, R_\alpha)$ je celková vlnová funkce [18]. Vlnová funkce elektronů je řešením Schrödingerovy rovnice, jež v operátoru energie zahrnuje pro každý elektron jeho kinetickou energii, přitahování elektronu jádru a jeho odpuzování se všemi ostatními elektrony. Poslední jmenovaný člen řídí pohyb každého elektronu a je závislý na pohybu všech ostatních elektronů. V důsledku toho není elektronová Schrödingerova rovnice analyticky řešitelná.

Druhou základní aproximací kvantové chemie je přístup, v němž se okamžitá repulze jednoho elektronu s druhým nahrazuje repulzí prvního elektornu v časově rozmazanou distribuci druhého elektronu. Cílem je pak nalézt takové vlnové funkce obou (a všech dalších) jednotlivých elektronů, aby pro jeden elektron byla vlnová funkce tzv. orbital-optimální z hlediska minimalizace celkové energie. Tady například vlnová funkce pro elektron jedna musí být optimální mj. vzhledem k repulzím s elektronem dvě a obráceně, vlnová funkce pro elektron dva musí být optimální mj. vzhledem k repulzím s elektronem jedna. Celková vlnová funkce daného počtu elektronů, která se vyjadřuje jako tzv. Slaterův determinat (SD) z obsazených orbitalů, musí být z tohoto hlediska konzistentní sama se sebou, a proto se výše pospaná metoda nazývá Hartee-Fockova metoda selkonzistentního pole (HF-SCF)

¹. Vlnovou funkci lze zapsat jako Slaterův determinant, který zaručuje antisymetrii vlnové funkce vůči výměně polohových a spinových souřadnic 2.3.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \dots & \psi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \dots & \psi_{n/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n)\alpha(n) & \psi_1(n)\beta(n) & \dots & \psi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

ψ_i jsou prostorové části jednotlivých orbitalů, $1, 2, \dots, n$ jsou jednotlivé elektrony i , $\alpha(i)$ resp. $\beta(i)$ jsou spinové funkce těchto elektronů a $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ je normovací konstanta.

Výsledná vlnová funkce se hledá následujícím způsobem: Na počátku výpočtu je zvolena určitá sada orbitalů, které jsou postupně jednotlivě optimalizovány v poli elektronové hustoty zbylých orbitalů. Tím získáme novou sadu orbitalů, která se liší od původní sady orbitalů. Celý postup je opakován až do okmažiku, kdy mezi předchozí a následující sadou orbitalů rozdíl v energiích a elektronové hustotě klesnou pod předem zvolenou, dostatečně nízkou mez. Protože jsou výsledné energie vlastními funkcemi tzv. Fockova operátoru, který patří mezi tzv. Hermitovské operátory, jsou vypočítané orbitály Ψ_i a Ψ_j příslušející různým vlastním hodnotám energie ε_i a ε_j orthogonální, tj. platí rovnice 2.4. Navíc lze zajistit, aby byly orthogonální každé dvě vlnové funkce příslušející stejné vlastní hodnotě energie ε_i , a také, aby každá vlnová funkce φ_i tj. 2.5 byla normovaná.

$$S_{ij} = \int \psi_i * \psi_j dx dy dz = 0, \quad (2.4)$$

$$S_{ii} = \int \psi_i * \psi_i dx dy dz = 1, \quad (2.5)$$

Nejnižší energie se hledá pomocí selfkonzistentní metody (viz. výše). Nevýhoda HF-SCF přístupu je fakt, že neuvažuje korelaci elektronového pohybu, tj. fakt, že vybraný elektron nevnímá ostatní elektrony v jejich časově zprůměrovaném rozložení, nýbrž že vnímá okamžité polohy ostatních elektronů a přizpůsobuje jim svoji polohu.

¹HF-SCF - *Hartree-Fock Method Self-Consistent Field*.

Korelační energii lze vyjádřit jako rozdíl mezi přesnou nerelativistickou energií a HF limitou tzv. Hartree-Fockovou limitou, což je energie Slaterova determinant, vyjádřeného v limitě nekonečné báze. Ačkoliv korelační energie představuje méně než 1% celkové tzv. energie elektronů, nemůže být zanedbána, pokud požadujeme chemickou přesnost tj. 1 – 2 kcal/mol.

Korelační energii lze do výpočtu zahrnout tak, že výsledná vlnová funkce obsahuje mimo Slaterův determinant pro základní stav také příspěvky Slaterových determinantů pro excitované stavy. Hovoříme pak o Post-Hartree-Fockových metodách. Mísením excitovaných determinantů lze započítat třemi základními způsoby. Předně jde o tzv. metodu konfigurační interakce (CI)², v níž jsou příspěvky excitací optimalizovány pomocí variační metody. Jiným možným způsobem započtení excitovaných determinantů je poruchová teorie zavedená Møllerem a Plessetem. Poslední (a v reálné praxi nejpřesnější) metodou zahrnutí korelace pohybu elektronů prostřednictvím jejich excitaci do protivazebných MO je tzv. metoda spřažených klastrů. Její výhoda oproti CI je její správné škálování s velikostí systému díky tomu, že jednotlivými excitacemi zahrnuje i jejich superpozice. V současné době se metody spřažených klastrů považují za standard kvantové chemie.

2.2 Teorie funkcionálu hustoty

Systémy studované v této práci mají za cíl modelovat trojrozměrnou silikofosfátovou síť. Skládají se tedy ze silikátových a fosfátových jednotek, z nichž na každou jednotku připadá cca. 50 elektronů. Je proto velice důležité zvolit metodu, která bude spojovat vysokou přesnost s vysokou výpočetní efektivností. Současně je našim cílem porozumění sklonu křemíku k hypervalenci, což indikuje pokud možno fyzikálně průzračný jednoelektronový model. Všechny tyto požadavky splňuje Kohn-Shamova formulace metody funkcionálu hustoty³[19].

Základní myšlenka teorie funkcionálu hustoty pohlíží na systém elektronů a jader ze zcela jiného úhlu než tradiční *ab initio* metody kvantové chemie, zahrnující metodu HF-SCF a její nadstavby. Posledně

²CI - *Configuration Interaction*

³Z matematické analýzy je funkcionál operátor zobrazení z množiny funkcí do množiny obecně komplexních čísel.

zmíněné metody zahajují popis molekuly od znalosti tzv. externího potenciálu (nejčastěji daného polohami a náboji jader) a pokračují přes konstrukci Hamiltoniánu, nalezení energií a vlnových funkcí až k výpočtu výsledné elektronové hustoty.

Základní teorémy metody funkcionálu hustoty (1. a 2. Hohenberg-Kohnův teorém) ukazují, že lze postupovat i opačně. Výsledná elektronová hustota zpětně jednoznačně určuje externí potenciál, a tedy i vlnovou funkci a všechny z ní odvozené měřitelné vlastnosti. Protože je elektronová hustota funkcí pouze tří souřadnic v prostoru (a nevztahuje se narozdíl od vlnové funkce k jednotlivým elektronům), lze metody funkcionálu hustoty využít k výpočtům, které jsou do výpočetní náročnosti srovnatelné s metodou HF-SCF, ale co do přesnosti popisu metodu HF-SCF dalece převyšují [20].

Moderní DFT⁴ metody se začaly objevovat po roce 1964 jako výsledek Hohenberg-Kohnova teorému. Aplikace v kvantově-chemických výpočtech se datují od 90. let. První Hohenberg-Kohnův teorém (H-K) mluví o základním stavu: „Vnější potenciál V_{ext} je až na konstantu jednoznačným funkcionálem $\rho(\vec{r})$, protože V_{ext} určuje \hat{H} , je úplný popis mnohačasticového základního stavu jednoznačným funkcionálem $\rho(\vec{r})$ “ [21]. První H-K teorém můžeme schématicky vyjádřit takto:

$$\rho_0 \Rightarrow \{N, Z_A, R_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0, \quad (2.6)$$

Všechny vlastnosti základního stavu mnohaelektronového systému jsou tedy jednoznačně určeny elektronovou hustotou. Návodem pro získání elektronové hustoty je druhý teorém. Obsahem druhého H-K teorému je variační princip, který lze v našem kontextu vyjádřit následovně.

$$E_0 < E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}], \quad (2.7)$$

Kde $\tilde{\rho}(\vec{r})$ je zkušební hustota, splňující vazebné podmínky. Pro výpočetní chemii mají větší význam Kohn-Shamovy (K-S) orbitály, které byly výsledkem geniální myšlenky o rozdělení funkcionálu. Základní úlohou v Kohn-Shamově reprezentaci DFT je, jak nalézt orbitály popisující stavy elektronů v neinteragujícím referenčním systému. Jinými slovy, jak definujeme tzv. Shamův potenciál V_s tak, že optimální

⁴DFT - *Density Functional Theory*.

Slaterův determinat pro neinteragující elektrony v tomto potenciálu poskytuje stejnou elektronovou hustotu jako reálný systém?

Pro řešení tohoto problému je užitečné vyjádřit energii jako funkci hustoty následovně: [20][22].

$$E(\rho(\vec{r})) = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{Ne}[\rho(\vec{r})] + E_{XE}[\rho(\vec{r})], \quad (2.8)$$

$T_s[\rho(\vec{r})]$ je kinetická energie navzájem neinteragujících elektronů, snadno získatelná jako součet přes jednotlivé elektrony, $J[\rho(\vec{r})]$ je klasická Coulombovská repulze oblaku s ρ . $E_{Ne}[\rho(\vec{r})]$ je energie atrakce elektronů jádry. Jediný poslední člen rovnice 2.8 $E_{XE}[\rho(\vec{r})]$ - tzv. výměně-korelační funkcionál není v současnosti znám a analytický tvar musí být aproximován [23].

2.2.1 DFT metody v praxi

Největším problémem při aplikaci DFT je nalezení vhodného výměně-korelačního potenciálu. V principu přesný K-S přístup neříká nic o tom, jak výměně-korelační potenciál nalézt. Existují dva způsoby hledání tohoto parametru. První hledá vhodný E_{EX} z teorie, jedná se o čistý *ab initio* přístup. Druhý přístup hledá parametry pro E_{EX} , které lze určit z experimentálních dat.

První přístup se označuje jako aproximace lokální hustoty (LDA)⁵ a vychází z modelu homogenního elektronového plynu. Jedná se o hypotetický stav, kde se elektrony pohybují na kladném pozadí a celkový náboj je neutrální. Celý prostor se rozdělí na jednotky objemu a elektronová hustota se počítá vždy ve středu tohoto objektu. Celkovou energii najdeme jako součet přes všechny objemy. Tento model je vhodný pro jednoduché kovy, například sodík. S jeho pomocí lze popsat valenční elektrony v kovech. Význam LDA modelu je, že je to jediný systém, pro který známe přesně E_{EX} část. Vylepšením LDA modelu je oddělení práce s elektronovou hustotou elektronů se spinem α a β , označováno jako LSDA⁶. Nevýhodou je, že obě metody nelze dobře použít pro nehomogenní elektrostatické pole molekul a pro chemické reakce.

Druhým přístupem je metoda gradientu hustoty (GGA)⁷. S pomocí Taylorova rozvoje lze z lokálních hodnoty elektronové hustoty

⁵LDA - *The Local Density Approximations*

⁶LSDA - *Local Spin Density Approximation*

⁷GGA - *Generalized Gradient Approximations*

v daném objemu získat gradient hustoty $\nabla \varrho(\vec{r})$, výměnný-korelační funkcionál má obecný tvar dle rovnice 2.9.

$$E_{XC}^{GGA} = \int \varrho(\vec{r}) f(\varrho, \nabla \varrho) d\vec{r} \quad (2.9)$$

Nejvýznamějším funkcionál je Beckeho výměnný funkcionál (B88)[24] s jedním parametrem. Dalším známým GGA funkcionálem je LYP [25] nebo BLYP [26]. Práce v oblasti GGA funkcionálů vedly k rozšíření DFT i v kvantové chemii.

Třetí významnou a v kvantové chemii nejpoužívanější skupinou funkcionálů jsou hybridní funkcionály. Hybridní funkcionály jsou kombinací čistého DFT přístupu a přesné HF výměny. Část výměň-korelační energie vypočítáme s K-S orbitalů a druhou část s předchozích funkcionálů.

$$E_{XC} = E_X^{exact} + E_C^{K-S} \quad (2.10)$$

Nejznámějším funkcionálem je B3LYP [27], navržen v roce 1994.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSD} + a \cdot E_X^{\lambda=0} + b \cdot E_X^{B88} + c \cdot E_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSD}. \quad (2.11)$$

λ je zahrnutí elektronové korelace. Pro $\lambda = 0$ je systém bez poruchy a pro $\lambda = 1$ je elektronová korelace zcela zahrnuta. Funkcionál B3LYP je dodnes považován za univerzální a nejpoužívanější funkcionál. Nachází využití v mnoha chemických aplikacích [22].

2.2.2 Spektroskopické vlastnosti atomů a molekul

Chemický posun v NMR je jednou z nejdůležitějších magnetických vlastností chemických látek. Kvantově-mechanické metody popsané výše lze využít k výpočtu dovolených hladin energie a jim odpovídajících vlnových funkcí. Z vlnových funkcí ale dle postulátů kvantové mechaniky vyplývají všechny pozorovatelné vlastnosti systému, tedy například odpověď na vnější magnetické pole. Externí magnetické pole \vec{B}_0 totiž interaguje s orbitalními momenty hybnosti jednotlivých elektronů. Tím se vytváří dostatečné magnetické pole $\delta\vec{B}$ působící na jádro. Přídavné pole $\delta\vec{B}$ odpovídá vnějšímu poli \vec{B} vztahem:

$$\delta\vec{B} = -\sigma\vec{B}_0, \quad (2.12)$$

kde σ je tzv. stínící konstanta (většinou kladá, někdy však záporná). Jádra v různých chemických skupinách mají odlišné stínící konstanty a to díky rozdílnému rozložení elektronů. Výpočet stínící konstanty vyžaduje podrobné informace o elektronové hustotě a lze ji rozdělit na tři příspěvky: lokální, okolních skupin a rozpouštědla.

Pro lokální pole platí, že:

$$\vec{B}_{loc} = \vec{B}_0 + \delta \vec{B}_0 \quad (2.13)$$

\vec{B}_{loc} je lokální magnetické pole. δ je tzv. chemický posun. Ten může být jiný pro stejné prvky s jiným koordinančním okolím a je empirickou veličinou. Chemický posun je definován jako rozdíl mezi rezonanční frekvencí jádra a rezonanční frekvencí standardu [28].

Do *ab initio* výpočtu vstupuje 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 GIAO [29] (Gauge Including Atomic Orbitals) řeší problém způsobem, že zahrnuje počátek vektorového potenciálu do atomových orbitalů nebo do lokalizovaných molekulových orbitalů (IGLO)⁸. Vhodnou bazí pro tyto výpočty je IGLO–III [30] (Individual Gauge for Localized Orbitals) [31].

2.3 Báze v kvantově chemických výpočtech

Základním přístupem pro hledání molekulových orbitalů je metoda MO-LCAO⁹, která je založena na postulátu o úplnosti systému vlastních funkcí. Podle postulátu QM o úplných vlastních hodnotách úplných Hermitovských operátorů lze každý molekulový orbital sestavit jako lineární kombinaci atomových orbitalů, tzv. LCAO¹⁰. Jednotlivé molekulové orbitály jsou hledány jako lineární kombinace atomových orbitalů.

$$\Psi_i = \sum_{v=1}^K c_{vi} \cdot \phi_v \quad (2.14)$$

⁸IGLO - *giao*.

⁹MO-LCAO - *Molecular Orbital – Linear Combination of Atomic Orbitals*.

¹⁰LCAO - *Linear Combination of Atomic Orbitals*.

Ψ_i je i -tý molekulový spinoorbital, ϕ_v je bázevá funkce a c je rozvojový koeficient, který se získá se SCF výpočtem procedury. Protože jsou však atomové orbitály pro praktické výpočty příliš složitými matematickými funkcemi (například kvůli složité struktuře radiálních uzlů), nevstupují do výpočtu přímo, ale jsou v něm rozloženy do sady buď tzv. Slaterových orbitalů (STO), nebo Gaussovských orbitalů (GTO). Samotné STO nemají radiální uzly a jejich násobení není lineární [20].

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r}, \quad (2.15)$$

$$\chi(r) = N r^n e^{-a(r-r_A)^2}, \quad (2.16)$$

Naopak součin GTO je stále GTO. Výhodou STO je vhodné chování v blízkosti jádra. GTO mají v jádře nulovou derivaci, tento problém lze řešit pomocí zahrnutí většího počtu primitivních gaussiánů. Obvyklý tvar funkce

$$\phi_\mu = \sum_{i=1}^N d_{i\mu} e^{-\alpha_{i\mu} f_\mu^2 r^2}, \quad (2.17)$$

N je počet primitivních funkcí, d je kontrakční koeficient, α je exponent, f je škálovací faktor. Úplné vyjádření MO pomocí AO vyžaduje úplný, tj. nekonečně velký systém AO. Rozvinutí AO do STO nebo GTO vyžaduje v principu nekonečně velkou sadu těchto tzv. bázeových funkcí. Nejmenší smysluplnou sadou bázeových funkcí je ta, která obsahuje jeden STO na každý orbital příslušného atomu, který může být v základním stavu obsazen.

Například pro uhlík je touto nejmenší sadou, tzv. minimální bazí, množina STO reprezentující orbitály $\{1s, 2s, 2x, 2p_y, 2p_z\}$. Pro přesnější popis chování atomů a molekul je výhodné použít rozšířené bázeové funkce. Vzhledem k lepšímu matematickému chování GTO jsou STO vyjádřeny jako kombinace n primitivních gaussiánů [32].

Double Zeta (DZ) používá dvoujnásobný počet bázeových funkcí než minimální báze. Triple Zeta trojnásobný počet bazí než minimální báze. Další kategorií jsou Split Valence báze, příkladem je Poplova báze 6-31G. Každý nevalenční orbital je šesti primitivními gaussiány a každý valenční orbital je popsán primitivními gaussiány dvou skupin - jedním a třemi primitivními gaussiány. Nadstavbou ještě bývají polarizační báze, které obsahují funkce pro d orbitály (pro p prvky) nebo p orbitály (pro vodík). Popisují polarizaci elektornového obalu

v důsledku působení ostatních jader atomů.

Poslední zmíněnou možností pro popis elektrů v systému je model efektivního jaderného pseudopotenciálu (ECP)¹¹. Jedná se o nahrazení core elektronů celkovým tzv. pseudopotenciálem. Výpočet pro systém s velkým počtem core, vnitřních, elektronů, je časově náročný a zároveň s rostoucí velikostí jádra stoupá i vliv relativistických efektů. Pro atomy od 5. periody (In, Sn, Sb, I, Xe) už je zahrnutí relativistických efektů nezbytností pro správný popis chování. Pro přesný popis molekul je efektivní jaderný potenciál nezbytný zařadit od 4. periody.

Dalším uplatněním ECP je pro velké systémy s příliš mnoho elektrony, v našem případě silikofosfáty. Modelované silikofosfáty obsahují velké množství prvků 3. periody a tedy i velké množství elektronů. Právě velký počet elektronů navyšuje výpočetní náročnost systému. Z pohledu studia chemické vazby u silikofosfátů je možno vliv core elektronů na vlastnosti vazeb považovat za méně důležitý a proto lze použít model ECP. Výhodou přístup ECP je fakt, že v sobě zahrnuje i relativistické efekty na struktury, které ovlivňují délku zkoumaných vazeb a popis je díky němu přesnější.

2.4 Interpretace kvantově-chemických výpočtů

Řešením Schrödingerovy rovnice získáváme hladiny energie a příslušné vlnové funkce. Mnohaelektronová vlnová funkce je však příliš složitým objektem pro obvyklou chemickou interpretaci. Ta vychází z míry kovalence resp. iontovosti jednotlivých vazeb, jejich síly resp. násobnosti nebo asymetrie rozložení náboje, popř. elektrostatickým potenciálem. Pro analýzu charakteru vazeb i rozložení náboje v molekule je v současnosti využívají dvě možná schémata populační analýzy. První z nich je založeno na tzv. kanonických Hartre–Fockových popř. Kohn-Shamových orbitalů (u metody DFT). Jejich typickým rysem je fakt, že jsou zpravidla delokalizovány přes několik atomových center, tj. odpovídají nikoli dvojici, ale větší skupině atomů spojených vazbou. Jejich charakter se pak analyzuje pomocí Mullikenovy populační analýzy, která je popsána níže. Druhé schéma analýzy vazeb vychází z tzv. přirozených vazebných orbitalů, které jsou rozebrány níže.

¹¹ECP - *Effective Core Potentials*

Populační analýzu, MPA i NBO, lze použít pro analýzu chemických vazeb a následné reaktivity sloučenin. Pokud jsou orbitály již zapojené do vazby, tak již prostor pro zapojení do další vazby v chemické reakci je minimální. Proto lze z populační analýzy sloučenin určit chemickou reaktivitu. Druhým přístupem pro posouzení chemické reaktivity je teorie tvrdých a měkkých kyselin a zásad, která vychází z experimentálních pozorování.

2.4.1 Tvrdost a měkkost kyselin a bází

Z experimentálního pozorování je známý fakt, že určité kyseliny reagují přednostně s určitým typem bází. Na základě toho byly kyseliny a báze rozděleny na tzv. tvrdé a měkké. S pomocí analýzy globální tvrdosti/měkkosti kyselin a bází může být predikován produkt reakce a jeho stabilita. Myšlenka HSAB¹² lze použít i pro odhadnutí ochoty tvořit hypervalentní sloučeniny. HSAB teorie říká, že tvrdá kyselina a tvrdá báze spolu poskytují stabilní komplex, naopak slabá kyselina a slabá báze spolu poskytují méně stabilní komplex. Z toho vyplývá, že ze znalosti reakčních podmínek a příslušné tvrdosti lze predikovat stabilitu vzniklého komplexu. Jedna z možností kvantitativního určení tvrdosti/měkkosti sloučenin je určení parametrů χ 2.18 a η 2.19 [33]. Způsob, jak výpočítat parametry χ a η je určen tzv. Koopmansovým teorém. Tato aproximace nejprve předpokládá, že Hartree-Fockův přístup nebo Kohn-Shamův přístup popisuje systém dostatečně. V druhém kroku dochází k zanedbání relaxace elektronů při odevzdání jednoho elektronu z LUMO orbitalu. Díky této aproximaci lze parametry χ a η vypočítat jako rozdíl energií HOMO a LUMO orbitalů pro jednotlivé sloučeniny.

$$\chi = - \left(\frac{\delta E}{\delta N} \right) = \frac{IP + EA}{2} = -\mu, \quad (2.18)$$

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta \mu}{\delta N} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta^2 E}{\delta N^2} \right) = \frac{IP - EA}{2}, \quad (2.19)$$

χ je absolutní elektronegativita¹³, μ je chemický potenciál, E je energie a N je počet elektronů [34]. Podle Koopmansova teorému platí

¹²HSAB - *Hard and Soft Acids and Bases*

¹³Elektronegativita byla Paulingem definována pomocí ionizačního potenciálu a elektronové afinity

$E_{HOMO} = -IP$, IP je ionizační potenciál a $E_{LUMO} = -EA$, EA je elektronová afinita [35]. η je globální tvrdost¹⁴ [36]. Tvrdá kyselina a báze je charakterizována velkým rozdílem IP a EA , což se projevuje jako vysoké hodnoty χ a η . 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 [34]. Hodnoty η a χ byly použity v této práci pro určení tvrdosti a měkkosti silikofosfátových produktů.

Globální tvrdost a měkkost uvedená výše může být použita pro celou molekulu. Při podrobnějším pohledu na jednotlivé atomy lze získat tvrdost a měkkost lokální. Tuto vlastnost lze interpretovat jako lokální náboj na jednotlivých atomech. 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.

$$f_A^+ = P_A(N+1) - P_A(N), \quad (2.20)$$

Nuklefilita atomu A v molekule M s N elektrony.

$$f_A^- = P - A(N) - P_A(N-1), \quad (2.21)$$

$$f_A^0 = \frac{1}{2}[P_A(N+1) - P_A(N-1)], \quad (2.22)$$

Přístup lokální tvrdosti a měkkosti je další úroveň pohledu na chemickou reaktivitu molekul. Z časových důvodů ale nebyla tato analýza v této práci provedena a bude předmět dalšího výzkumu v oblasti silikofosfátů.

2.4.2 Mullikenova populační analýza (MPA)

MPA analýza slouží k analýze vlnové funkce ψ . Pomocí MPA lze popsat charakter a vlastnosti chemických vazeb, například zapojení příslušných atomových orbitalů do celkového molekulového orbitalu. Náboj

¹⁴ $\eta = \frac{1}{\sigma}$, σ je měkkost atomu.

elektronu je rovnocenně rozdělen mezi atomy, kde se nachází. Pokud je MO rozdělen do více AO, tak je výsledný molekulový orbital tvořen jako lineární kombinace AO s příslušným koeficientem. Výsledný náboj na jednotlivých atomech je potom určen z rozdílu jádra a elektronové hustoty [32].

Jedna z nevýhody MPA analýzy je silná závislost na velikosti báze. Pokud je zvolená báze příliš velká, tak jsou i orbitály příliš velké, dochází k silnému míchání a zkreslujícím hodnotám.

2.4.3 Přírozené orbitály (tzv. Natural Bond Orbitals)

Jedná se o přírozené orbitály v tom smyslu, že jsou nejvhodnějšími vychozími orbitály pro započtení elektronové korelace tím, že diagonalizují tzv. jednočásticovou matici hustoty. Lze pracovat s jejich delokalizovanými nebo lokalizovanými variantami. Druhý přístup je mnohem častěji využíván a je aplikován i v této práci [37].

Přírozené molekulové orbitály NBO¹⁵ jsou užitečným nástrojem analýzy a interpretace vazebných i spektroskopických vlastností molekul. Koncept přírozených orbitalů navrhl v roce 1955 Per-Olov Löwdin jako výsledek tzv. Löwdinova-orthogonalizačního algoritmu pro jednočásticovou matici hustoty. Výsledkem tohoto procesu jsou jednak vlastní funkce - tzv. přírozené orbitály - a jednak příslušné vlastní hodnoty - tzv. obsazovací čísla. Přírozené orbitály jsou i v praxi hledány pomocí postupné transformace:

$$AO \longrightarrow NAO \longrightarrow NHO \longrightarrow NBO \longrightarrow NLMO$$

tj. z atomových orbitalů se vytvářejí přírozené atomové orbitály, z nich prostorově lokalizované přírozené hybridní orbitály, z nich dále přírozené orbitály a konečně přírozené lokalizované orbitály. Tuto proceduru lze použít jak pro metodu Hartree-Focka a nadstavby na ní založené, tak pro přístup DFT. Kohn-Shamovy orbitály jsou ideálním východiskem pro transformaci do NBO, mj. proto, že (i přes četná nesprávná tvrzení v literatuře) je fyzikální význam Kohn-Shamových orbitalů hlubší než význam Hartree-Fockových orbitalů [19].

¹⁵NBO - Natural Bond orbitals

3 Výsledky a diskuze

Následující část byla rozdělena do tří oddílů, rozdělených podle velikosti modelů. Pro malé modely byla provedena HSAB analýza, MPA a NBO. Pro modely střední velikosti byla provedena HSAB, MPA a NBO analýza. Pro velké modely byla provedena NBO analýza a výpočet chemických posunů pro jednotlivé struktury.

3.1 Výpočetní detaily

Modely, pro jejichž prozkoumání jsme se rozhodli, byly na základě konektivity jednotlivých atomů zaneseny do vstupu pro program Avogadro [38]. V případě použití struktur z rentgenové strukturní analýzy byly struktury nejprve zobrazeny v programu Mercury 3.3 [39] a až poté byl použit program Avogadro.

V programu Avogadro byly struktury předoptimalizovány molekulovou mechanikou s použitím silového pole UFF [40]. Získané struktury byly plně optimalizovány metodou B3LYP [27] v bázi 6-31G*¹ v programu gaussian09, Rev D.01. [31]. Pro malé modely byly ve dvou případech přidány speciální volby Opt=CalcFC a SCF=Vshift. Klíčové slovo CalcFC zajišťuje výpočet silových konstant v počátečním bodě stejnou metodou a bází, v nichž probíhá samotná optimalizace. Předvolba totiž stanovuje, že původní odhad silových konstant je prováděn pomocí jednoduchého silového pole (tj. klasickou mechanikou). Druhé klíčové slovo SCF=VShift[N] pomáhá s nalezením vlnové funkce v případě systémů s malým energiovým rozdílem mezi energií HOMO a LUMO orbitalů. Na začátku procesu SCF jsou všechny virtuální orbitály posunuty v energii o $N \cdot 0,0001$ miliHartree nahoru a v závěru výpočtu jsou jejich energie vráceny zpět. My jsme použili výchozí nastavení $N=-1$. Pro analýzu NMR parametrů byla použita speciální báze IGLO [43] a klíčové slovo nmr [31].

Pro střední modely bylo postačující základní nastavení. Optimalizace velkých modelů byla již časově poměrně náročná. Například krystalová struktura bez náboje obsahovala 349 elektronů a bylo potřeba

¹Tato báze se skládá z tzv. split valence báze [41] ke které je přidána jedna sada polarizačních funkcí typu *d* [42].

1309 bázových funkcí pro optimalizace s funkcí B3LYP a bází 6-31G*. Z tohoto důvodu byly velké modely nejprve předoptimalizované stejnou metodou jako menší modely (B3LYP), ale s využitím kvazirelativistického efektivního jaderného pseudopotenciálu pro implicitní zahrnutí vnitřních elektronů, klíčové slovo Pseudo=Read. Ve druhém kroku optimalizace již byl proveden výpočet se zahrnutím všech elektronů v bázi 6-31G*.

3.1.1 Populační analýza

Populační analýzy založené na bázových funkcích jsou nejužitečnější pro porovnávání trendů u elektronových distribucí v případě použití malých nebo středně velkých bází, které obsahují pouze relativně kontrahované funkce [20]. Pro získání orbitalů pro Mullikenovu populační analýzu byla použita menší báze 3-21G [44] v kombinaci s funkcí B3LYP. Populační analýzy založené na rozkladu do bázových funkcí jsou totiž nejužitečnější pro porovnání trendů u distribucí elektronové hustoty s použitím malých nebo středně velkých bází, které obsahují relativně kontrahované funkce [20]. Pro některé molekuly bylo nutno použít více MO než je počet jejich vazeb na křemíku kvůli dalokalizaci MO. Zapojení orbitalů typu p je dáno přibližně 4-četnou osou symetrie. Proto pro MPA byly vybrány takové vazebné orbitály, ve kterých podíl křemíku a alespoň jednoho z přímo vázaných ligandů je více než 0,1. Vzhledem k charakteru MPA nebylo možné použít orbitály LUMO.

Pro NBO analýzu byla použita implementace NBO3 v programu gaussian, gaussian NBO Version 3.1; verze gaussianu G09, RevD.01. Volbou

```
$NBO ARCHIVE FILE=NAME $END
```

byl získán soubor NAME.47, který sloužil jako vstup do programu NBO6.0. Přidáním klíčového slova *PLOT* do souboru NAME.47 a použitím programu NBO6.0 byly získány soubory NAME.31 až NAME.46. Pro vykreslení přirozených orbitalů programem NBO6View byl použit soubor NAME.37 [45]. Při pojmenování orbitalů z programu NBO6 bylo používáno číslování tohoto programu.

V NBO analýze jsou vazebné a protivazebné orbitály svými zrcadlovými obrazy. V této práci byly v tabulkách rozoberány hodnoty protivazebných orbitalů BD^* , ale tímto byla zároveň získána informace i o vazebných orbitalech BD . Pokud BD^* obsahuje 80% a 20%, potom ve BD se vyskytuje 20% křemíku a 80% kyslíku. Orbitály BD^* byly použity především díky tomu, že silikofosfáty se řadí mezi Lewisovské kyseliny.

3.2 Vypočtené struktury

Struktury pro výpočetní část jsou rozděleny podle velikosti, podle stupně koordinace křemíku a podle množství cyklů ve strukturách. Naší snahou při tvorbě modelů bylo co nejlépe modelovat možná koordinační okolí křemíku v amorfních strukturách, pro něž nejsou dostupná přímá strukturní data. Vycházeli jsme z nepřímých strukturních dat: chemických posunů křemíku (stupeň koordinace křemíku) a vibračních spekter (informace o atomech vázaných na křemík). Dále jsme využili přímá strukturní data pro strukturně podobné, avšak krystalické systémy ze článků [3] a [4].

3.3 Malé modely

Malé modely umožňují jednoduchý pohled na charakter vazeb mezi křemíkem a kyslíkem, popř. jinými elektronegativními atomy. Tato část je rozdělena na modely těsného okolí křemíku v silikofosfátových polymerech a modely reaktantů, které byly použity v experimentální práci týkající se silikofosfátů.

Struktury zkoumané v první části jsou uvedeny na obrázku 3.1. V silikofosfátových polymerech se vyskytuje křemík v koordinaci čtyři a šest s vazbami na kyslíky. Model $SiCH_3(OCH_3)_3$ na obrázku 3.1, **A** představuje strukturu s přímou vazbou Si-C a byl zařazen na základě experimentální práce Aleše Sýskalíka [5]. Vznikl jako analogie k modelu **L**, kde není pozorován nárůst koordinace křemíku. Model $Si(OCH_3)_4$ na obrázku 3.1, **B** představuje uspořádání křemíku v koordinaci čtyři ve kterém je křemík ochoten koordinaci navyšovat a je jednodušší analogií struktury **J**. Naopak modely $SiCH_3(OCH_3)_5^{2-}$, **C** a $Si(OCH_3)_6^{2-}$, **D** na obrázku 3.1 představují těsné okolí křemíku v si-

likofosfátech. Při optimalizaci geometrie struktury $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_5^{2-}$ na obrázku 3.1, **C** bylo nutno použít klíčové slovo Opt=CalcFC a při optimalizaci struktury $\text{Si}(\text{OCH}_3)_6^{2-}$ na obrázku 3.1, **D** bylo použito klíčové slovo SCF=Vshift. Poslední dvě struktury SiCl_4 , **E** a (acetylmetoxyl)trifluorsilan, **F** na obrázku 3.1 obsahují křemík, který má jako své ligandy elektronegativní atomy. Model SiCl_4 slouží jako případ sloučeniny, kde křemík není schopen navyšovat koordinaci na SiCl_6^{2-} , ale například byla připravena struktura 1.6(b). Důvodem mohou být vysoké repulze difúzních volných elektronových párů chloru. Naopak (acetoxymethyl)trifluorosilan je schopen tvořit intramolekulární vazbu s Si-O a tím navýšit koordinaci křemíku na pět. Tyto struktury jsou experimentálně pozorovány a nazývají se dragonoidy [46].

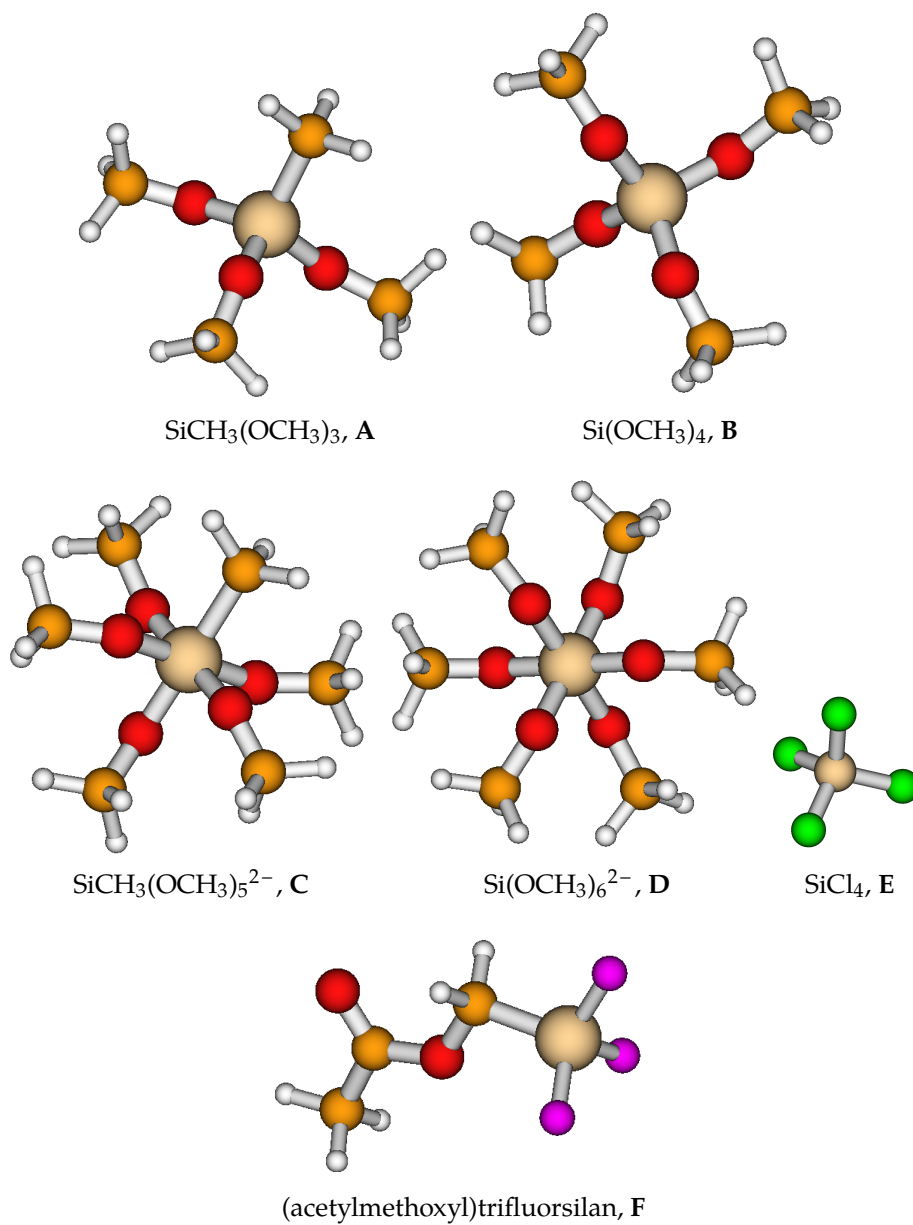
Druhou část malých modelů tvořily reaktanty získané například z práce Aleše Stýskalíka [5]. Struktury reaktantů jsou uvedeny také na obrázku 3.2. Tyto struktury obsahovaly křemík v koordinaci čtyři, který sloužil jako výchozí reaktant pro přípravu silikofosfátových polymerů.

Struktura $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, **G** a $\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4$, **J** byly jedny z výchozích reaktantů pro silikofosfáty v práci Aleše Stýskalíka [5]. Jedná se o uspořádání, kdy křemík je ochotný navyšovat koordinaci na šest. Model $\text{SiF}_3(\text{C}_6\text{H}_5)$, **H** v práci [47] byl použit jako prekurzor, který také vedl k navyšování koordinace křemíku. Struktura $\text{Si}(\text{OCl})(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, **I** zmíněny v práci [5] také navyšoval koordinaci.

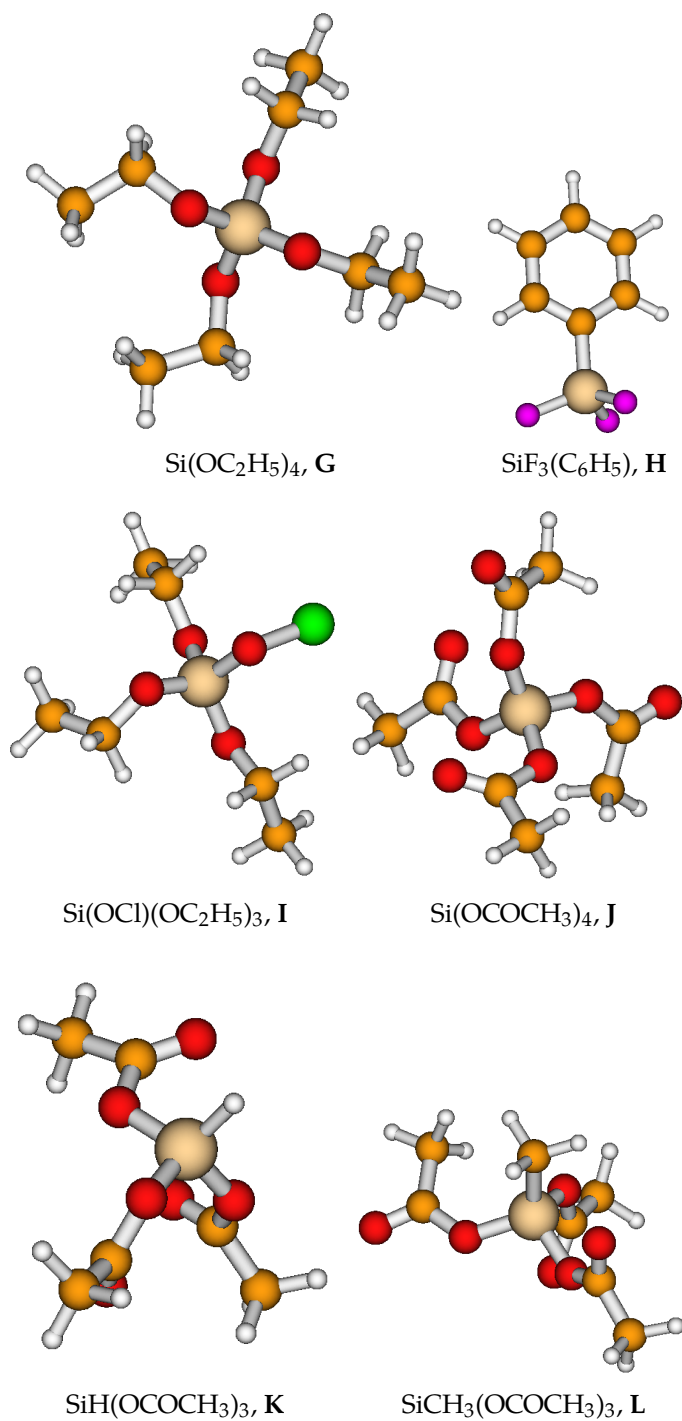
Jednou z otázek v této práci bylo porovnání struktur $\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4$, **J** a jeho dvou modifikací $\text{SiH}(\text{OCOCH}_3)_3$, **K** a $\text{SiCH}_3(\text{OCOCH}_3)_3$, **L**. Aleš Stýskalík pozoroval, že model $\text{SiH}(\text{OCOCH}_3)_3$, **K** je ochotný navyšovat koordinaci jako prekurzor a naopak model $\text{SiCH}_3(\text{OCOCH}_3)_3$, **L**. Proto byly oba modely zařazeny do této práce.

Pro obě části byla provedena HSAB analýzy. První část výsledků pro modely na obrázku 3.1 je uvedena v tabulce 3.1 a druhá část výsledků pro modely na obrázku 3.2 je v tabulce 3.2.

Výjimku tvoří dvojice struktur $\text{Si}(\text{OCH}_3)_6^{2-}$ a $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_5^{2-}$, které mohou sloužit jako model pro těsné okolí křemíku v silikofosfátech. Nevýhoda toho malého modelu je ovšem tam, že ligandy nejsou schopny převzít záporný náboj a hodnoty energie HOMO a LUMO orbitalu pro tyto systémy jsou nesmyslné. Energie HOMO orbitalu byla



Obrázek 3.1: Přehled malých modelů; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● Cl, ● F, ○ H.



Obrázek 3.2: Přehled struktur, které byly použity při přípravu siliko-fosfátů; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● F, ● Cl, ○ H.

přibližně 3 eV a energie LUMO orbitalu přibližně 9,5 eV. V tomto případě nemá smysl uvažovat hodnoty tvrdosti ani absolutní elektronegativity. Řešením by byla kompenzace záporného náboje na strukturách, která může být předmětem dalšího výzkumu.

Nejvyšší hodnotu elektronegativity 5,36 eV má model SiCl_4 , **E** a je známo, že struktura SiCl_6^{2-} nevzniká. Druhou nejvyšší hodnotu elektronegativity 4,81 eV má struktura $\text{Si}(\text{OCl})(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, **I** v práci [48]. Tato struktura již vedla k vzniku silikofosfátu. Třetí nejvyšší hodnotu 4,16 měly struktury $\text{SiF}_3(\text{C}_6\text{H}_5)$, **H** v práci [47] a $\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4$, **J** v práci [5]. Obě struktury struktury taktéž vedou ke vzniku silikofosfátu. Struktury (acetylmethoxyl)trifluorsilan, **F** a $\text{SiH}(\text{OCOCH}_3)_3$, **K** měly hodnotu elektronegativity 3,96 eV a oba taktéž vedou ke vzniku silikofosfátu. Nejnižší hodnoty elektronegativity vykazovaly struktury $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$, **A**, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, **B** a $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, **G** a to kolem 2,8 eV.

Struktura **I**, která na sobě nenese výrazně elektronnegativní ligand má vyšší elektronegativity než její modifikovaná analogie **G**. A podobná struktura **A** je hodnotou ještě níže. Struktura **A** nevede k navýšování koordinace. Lze tedy říci, že vyšší hodnota elektronegativity vede spíše k navýšení koordinace.

Tabulka 3.1: HSAB analýza molekul z obrázku 3.1, výsledky jsou uvedeny v [eV].

	E_H^a	E_L^b	χ	η
$\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$, A	-7,362	1,699	2,831	4,531
$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, B	-7,389	1,442	2,974	4,416
SiCl_4 , E	-9,338	-1,385	5,361	3,976
(acetylmethoxyl)trifluorsilan, F	-7,825	-0,066	3,946	3,880

^aHOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*.

^bLUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

Tabulka 3.2: HSAB analýza malých molekul z obrázku 3.2, výsledky jsou uvedeny v [eV].

	E_H^a	E_L^b	χ	η
G	-7,181	1,662	2,760	4,422
H	-7,299	-1,023	4,161	3,138
I	-7,536	-2,085	4,811	2,725
J	-7,669	-0,642	4,155	3,513
K	-7,605	-0,313	3,959	3,646
L	-7,463	-0,158	3,811	3,652

^aHOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*.

^bLUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

Pro malé modely a pro reaktanty byla provedena NBO analýza. Ta si kladla za cíl lépe popsat vazebné možnosti křemíku v různých koordinacích a s různými substituenty. V NBO analýze byly analyzovány protivazebné orbitály (BD*). Právě dostupnost BD* určuje, zda bude sloučenina křemíku ochotna navyšovat koordinaci. Model **A** má dva symetricky ekvivalentní uhlíky (2)O a (4)O. Jejich obsazovací číslo a složení se ve výpočtu liší v řádu 10^{-3} (O.Č) a 10^{-1} . V tabulce 5.3 uvažujeme aritmetický průměr těchto mírně odlišných čísel. Na základě vysokého podílu křemíku v BD* u molekuly **A** v tabulce 5.3 lze učit, že v případě vazebných orbitalů (BD) je velká část vazby lokalizována na kyslíku. Pro model **A** by se jako vhodné místo napojení další vazby pro nárůst koordinace jevílo místo naproti methylu, tedy u (3)O. Ten se ale řadí mezi objemnější substituenty a proto zde není možné navýšit koordinaci.

U molekuly **B** lze na hodnotách NBO analýzy vidět, že je symetrická a hodnoty pro všechny čtyři vazby mají stejné hodnoty. Navíc se ve BD* vyskytuje menší podíl křemíku a je zde větší prostor pro nárůst koordinace.

Pro šestikoordinované sloučeniny **C** a **D** je podíl křemíku ve vazebných orbitalech velice nízký. Není zde tedy téměř žádný prostor pro další navyšování koordinace. Tyto sloučeniny nebyly ani experimentálně pozorovány. Pro struktury, kde jsou jako ligandy halogenidy

E a F lze vidět rozdíl v hodnotách BD*. Jako vyplývá z experimentu, sloučenina F je schopná navýšit koordinaci na pět a E nikoliv.

Tabulka 3.3: Složení a obsazovací číslo z NBO analýzy pro modely z obrázku 3.1, výsledky jsou uvedeny v [%].

	Vazba	O.Č ^a	Si ^b	X ^c	Si(s) ^d	Si(p) ^d	Si(d) ^d
A	(1)Si - O ^e	0,066	88,4	11,6	23,8	51,1	25,2
	(1)Si - (3)O ^f	0,111	86,5	13,5	23,2	73,3	3,5
	(1)Si - (3)O ^f	0,092	97,1	2,9	0,2	56,7	43,3
	(1)Si - (17)C	0,073	75,5	24,5	29,3	68,9	1,8
B	(1)Si - O ^g	0,104	86,1	13,9	25,0	71,4	3,6
E	(1)Si - (2)Cl	0,141	74,0	26,0	25,0	72,4	2,6
	(1)Si - (3)Cl	0,141	74,0	26,0	25,0	72,4	2,6
	(1)Si - (4)Cl	0,141	74,0	26,0	25,0	72,4	2,6
	(1)Si - (5)Cl	0,141	74,0	26,0	25,0	72,4	2,6
F	(1)Si - (2)O	0,107	87,1	12,9	22,5	75,6	2,0
	(1)Si - F ^h	0,107	87,1	13,0	22,7	75,4	1,9
	(1)Si - (5)C	0,079	74,3	25,7	32,2	65,8	2,0

^aObsazovací číslo křemíku.

^bProcentuální příspěvek křemíku do NBO.

^cProcentuální příspěvek atomu vázaného na křemíku do NBO.

^dRozdělení příspěvku křemíku do orbitálních komponent, součet Si(s) + Si(p) + Si(d) = 100%.

^eObsazovací čísla jsou stejná pro vazby (1)Si - (2)O (1)Si - (4)O.

^fLokalizační procedura NBO přiřazuje jednomu atomu (3)O dva vazebné orbitály.

^gObsazovací čísla jsou stejná pro vazby (1)Si - (2)O, (1)Si - (3)O, (1)Si - (4)O a (1)Si - (5)O.

^hObsazovací čísla jsou stejná pro vazby (1)Si - (3)F, (1)Si - (4)F.

Tabulka 3.4: Složení a obsazovací číslo z NBO analýzy pro modely z obrázku 3.2, výsledky jsou uvedeny v [%].

	Vazba	O.Č ^a	Si ^b	X ^c	Si(s) ^d	Si(p) ^d	Si(d) ^d
J	(1)Si-(2)O	0,096	86,3	13,7	26,0	70,9	3,1
	(1)Si-(3)O	0,128	86,5	13,5	24,5	71,9	3,6
	(1)Si-(4)O	0,101	86,3	13,7	25,4	71,4	3,1
	(1)Si-(5)O	0,103	86,7	13,3	24,1	72,6	3,2
K	(1)Si-(2)H	0,046	61,53	38,47	29,8	68,8	1,4
	(1)Si-(3)O	0,101	85,5	14,5	24,2	72,9	3,0
	(1)Si-(4)O	0,087	86,2	13,8	22,2	74,8	3,0
	(1)Si-(5)O	0,097	86,0	14,0	23,8	73,0	3,2
L	(1)C - (2)Si	0,055	73,9	26,1	32,1	66,5	1,4
	(2)Si-(6)O	0,109	86,4	13,6	23,5	73,3	3,2
	(2)Si-(7)O	0,092	86,9	13,1	21,5	75,3	3,2
	(2)Si-(8)O	0,105	86,9	13,1	22,9	73,6	3,5

^aObsazovací číslo křemíku.

^bProcentuální příspěvek křemíku do NBO.

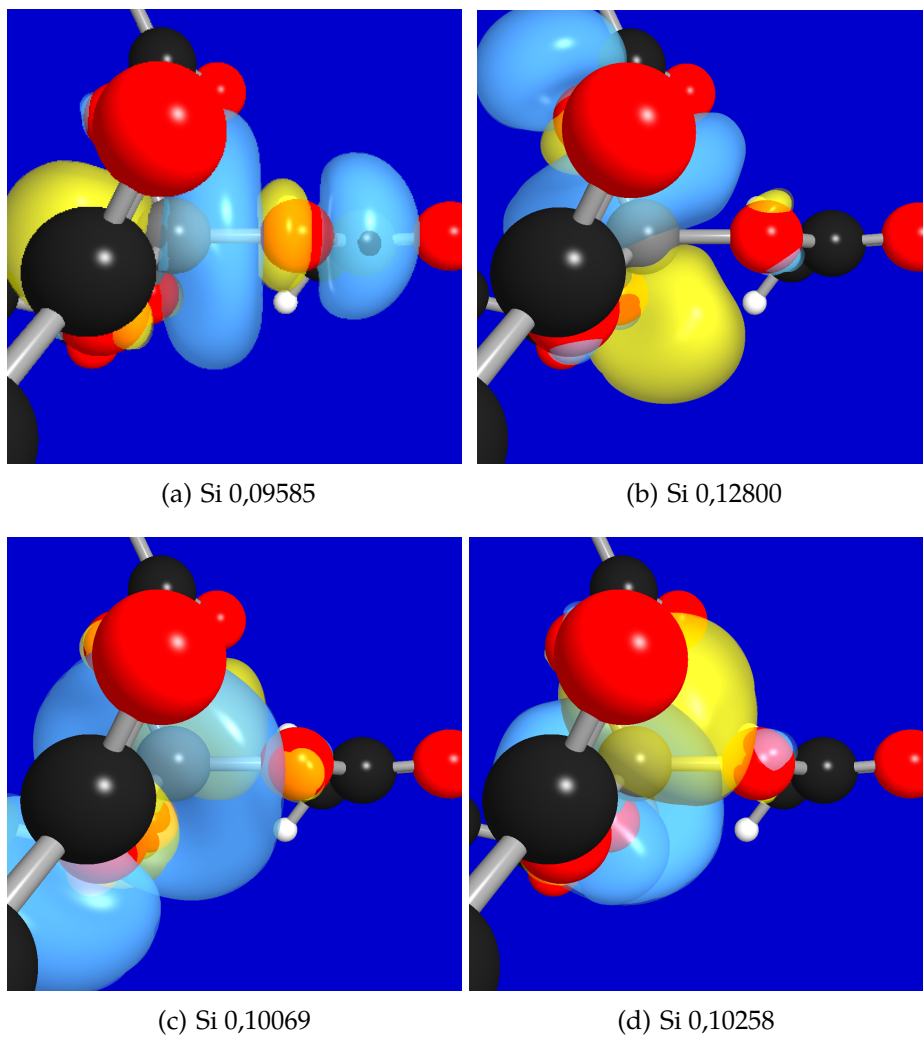
^cProcentuální příspěvek atomu vázaného na křemíku do NBO.

^dRozdělení příspěvku křemíku do orbitálních komponent, součet Si(s) + Si(p) + Si(d) = 100%.

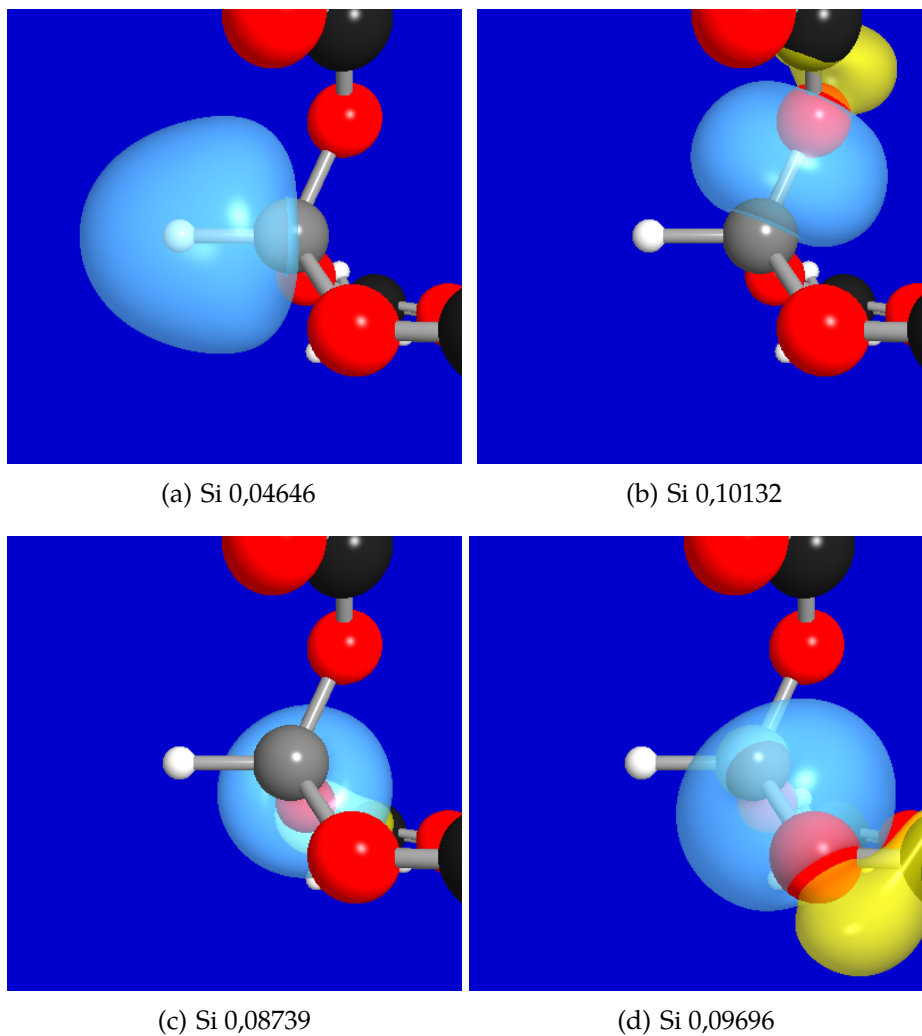
Vizualizace dat z tabulky 3.4 formou obrázků je uvedena na obrázku 3.3, 3.4 a 3.5. Číslování orbitalů se vztahuje k programu NBO6.

Pro strukturu Si(OAC)₄, **J** jsou na obrázku 3.3 uvedeny obrázky orbitalů BD* č. 70, 71, 72 a 73 s jejich obsazovacími čísly. Pro strukturu Si(CH₃)(OAC)₃, **L** jsou na obrázku 3.5 uvedeny orbitály č. 59, 63, 64, 65 s jejich obsazovacími čísly. Pro strukturu SiH(OCOCH₃)₃, **K** jsou na obrázku 3.4 uvedeny obrázky orbitalů č. 30, 31, 32 a 33 s jejich obsazovacími čísly.

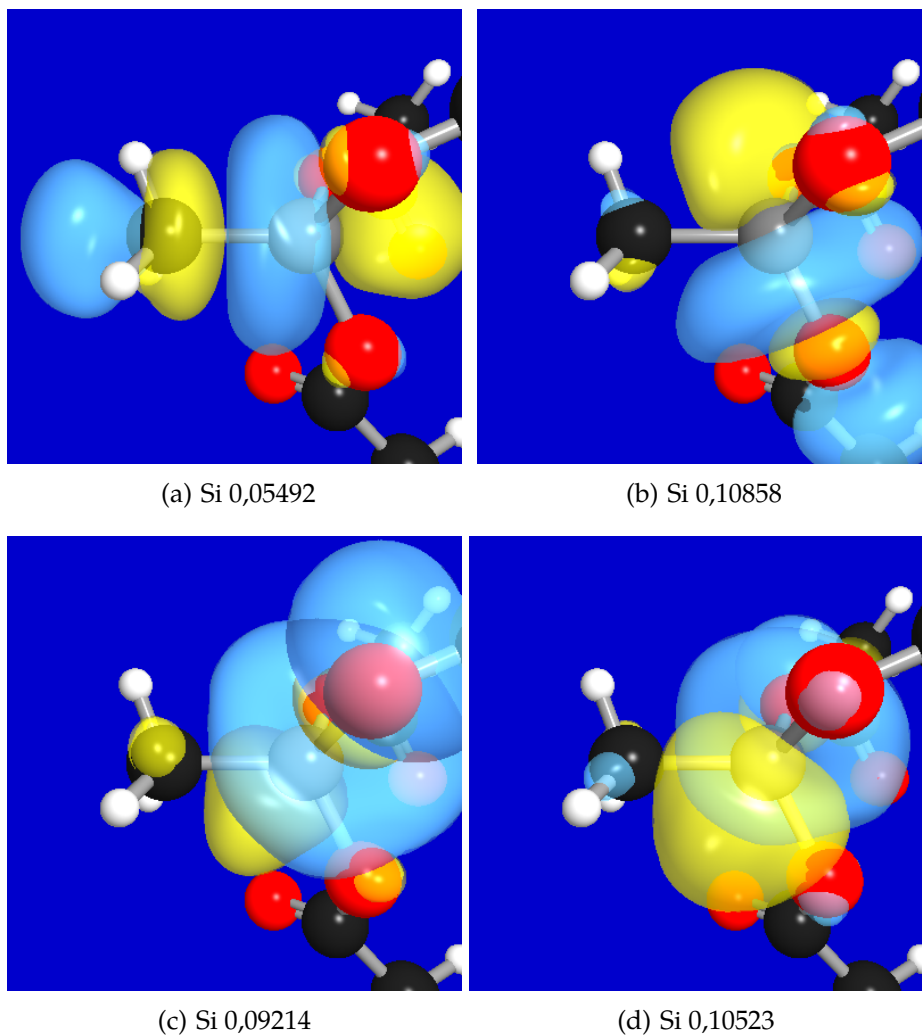
Výsledky MPA pro molekulu **A** jsou uvedeny v tabulce 3.5, pro molekulu **B** jsou uvedeny v tabulce 3.6, **C** jsou uvedeny v tabulce 5.1, **D** jsou v tabulce 5.2, **E** jsou v tabulce 3.1 a **F** jsou v tabulce 3.8. Pro některé molekuly bylo nutno použít více MO než je počet jejich



Obrázek 3.3: Přehled NBO pro $\text{Si}(\text{OAC})_4$, J; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● P, ○ H.



Obrázek 3.4: Přehled NBO pro $\text{SiH}(\text{OCOCH}_3)_3$, **K**; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● P, ○ H.



Obrázek 3.5: Přehled NBO pro $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OAC})_3$; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● P, ○ H.

vazeb kvůli delokalizaci MO přes celou molekulu. Tento případ nastal pro molekuly **B**, **C** a **D**. Všechny struktury mají nízký podíl křemíku ve vazebných orbitalech, výjimkou je struktura **E**, kde je procento křemíku asi 43%. Atomové orbitály 3s chloru totiž leží pouze 10 eV pod orbitály 3s křemíku a tvoří proto relativně kovalentní vazby, na rozdíl od dvojice Si-O, kde rozdíl v polohách orbitalů s činí 17 eV.

Tabulka 3.5: Mullikenova populační analýza vybraných MO orbitalů pro model $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$, **A**, výsledky jsou uvedeny v [%].

Atomy ^a		20	33	34	35
(1)Si	s	11,8	11,8	0,2	3,2
	p	0,2	9,7	3,0	5,4
(2)O	s	2,3	2,3	0,4	26,5
	p	9,1	17,4	26,0	34,0
(3)O	s	2,5	2,5	0,8	17,5
	p	8,0	19,7	16,7	20,7
(4)O	s	2,2	2,2	0,4	24,7
	p	9,0	16,5	24,3	17,1
(17)C	s	1,7	1,7	0,1	1,6
	p	4,9	2,5	1,5	1,5

^aČíslo atomu ve výstupu programu gaussian.

Tabulka 3.6: Mullikenova populační analýza vybraných MO orbitalů pro model $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, **B**, výsledky jsou uvedeny v [%].

Atomy ^a		22	23	34	35	36	37
(1)Si	s	11,1	0,0	4,6	0,0	0,0	0,0
	p	0,0	5,1	0,0	12,3	12,3	2,7
(2)O	s	2,5	0,0	3,1	1,7	3,8	0,2
	p	5,4	6,5	9,0	9,4	9,3	15,4
(3)O	s	2,5	0,0	3,1	3,8	1,7	0,2
	p	5,4	3,3	4,5	9,3	9,4	15,4
(4)O	s	2,5	0,0	3,1	1,7	3,8	0,2
	p	5,4	3,3	4,5	9,4	9,3	15,4
(5)O	s	2,5	0,0	3,1	3,8	1,7	0,2
	p	5,4	3,3	4,5	9,3	9,4	15,4

^aČíslo atomu ve výstupu programu gaussian.

Tabulka 3.7: Mullikenova populační analýza vybraných MO orbitalů pro model SiCl_4 , E, výsledky jsou uvedeny v [%].

Atomy ^a		30	31	32	33
(1)Si	s	42,5	0,0	0,0	0,0
	p	0,0	18,5	18,5	18,5
(2)Cl	s	12,0	0,3	3,5	7,2
	p	5,5	5,7	12,8	20,7
(3)Cl	s	12,0	8,9	2,0	0,1
	p	5,5	24,5	9,5	5,2
(4)Cl	s	12,0	0,0	3,6	7,4
	p	5,5	5,1	12,8	21,2
(5)Cl	s	12,0	5,5	5,5	0,0
	p	5,5	16,9	17,0	5,1

^aČíslo atomu ve výstupu programu gaussian.

Tabulka 3.8: Mullikenova populační analýza vybraných MO orbitalů pro model acetylmethyltrifluorsilanu, F, výsledky jsou uvedeny v [%].

Atomy ^a		22	25	26	27
(1)Si	s	17,9	0,3	6,9	0,9
	p	0,2	8,9	0,9	7,5
(2)O	s	4,3	3,4	6,7	1,9
	p	9,0	22,2	1,9	13,6
(3)O	s	5,4	1,5	19,6	0,1
	p	9,9	12,6	0,1	6,8
(4)O	s	5,4	1,5	19,6	0,1
	p	9,9	12,6	0,1	6,8
(5)C	s	2,6	0,9	0,5	0,7
	p	4,9	0,9	0,7	1,8

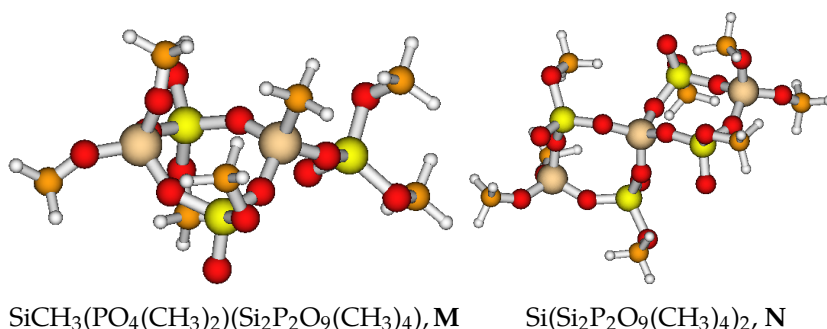
^aČíslo atomu ve výstupu programu gaussian.

3.4 Středně velké modely

Modely střední velikosti reprezentovaly širší okolí křemíku 3.6 a už obsahovaly cykly, prozatím bez síťování, které je pro silikofosfáty typické.

Model $\text{SiCH}_3(\text{PO}_4)\text{CH}_3(\text{SiP}_2\text{O}_{10})(\text{CH}_3)_4$ obsahoval jeden cyklus, volně navázaný fosfát a přímou vazbu křemík-uhlík. Model $\text{Si}(\text{P}_2\text{SiO}_{10}(\text{CH}_3)_4)_2$ už obsahoval dva cykly, které byly pozorovány v silikofosfátových polymerech. Jednalo se o nejmenší model, který už obsahoval dva cykly.

Tato část se věnuje nejmenším možným modelům, které již tvoří uvnitř svých struktur cyklus. Přehled struktur je ukázán na obrázku 3.6. Středně velké modely obsahují křemík v koordinaci čtyři a snaží se zachytit tvorbu cyklů, které jsou pozorovány v silikofosfátech. V tabulce 3.9 lze vidět výsledky pro HSAB analýzu. Z výsledku je vidět podobná hodnota η , tedy podobná globální tvrdost.



Obrázek 3.6: Přehled středně velkých modelů; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● P, ○ H.

Tabulka 3.9: HSAB analýza středních molekul, výsledky jsou uvedeny v [eV].

	E_{H}^a	E_{L}^b	χ	η
M	-7,802	0,494	3,654	4,148
N	-8,101	-0,059	4,080	4,021

^aHOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*.

^bLUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

U středně velkých modelů bylo cílem ověřit, zda trendy χ a kovalenci/ionicity jednotlivých vazeb nalezené u modelů malých platí i při rozšíření modelu a přidání cyklů do struktury. V tomto případě lze porovnávat dvojice struktur **M**, **N** a **J** a **L**. Hodnoty elektronegativity pro střední modely z obrázku 3.6 jsou v tabulce 3.9. Lze zde pozorovat trend, že rozdíl elektronegativity mezi modelem **J** a **N** je velice podobný jako rozdíl elektronegativit pro **L** a **M**. Lze tedy říci, že použití malých modelů bez cyklů také vede ke správným trendům.

Výsledky analýzy NBO jsou uvedeny v tabulce 3.10. Pro strukturu **M** lze vidět menší zapojení uhlíku do orbitalů BD^* , tedy větší zapojení do vazebných orbitalů. Oproti tomu model **N** má podobná procenta křemíku v protivazebných orbitalech.

Tabulka 3.10: Složení a obsazovací číslo z NBO analýzy pro modely z obrázku 3.6, výsledky jsou uvedeny v [%].

	Vazba	O.Č ^a	Si ^b	χ ^c	Si(s) ^d	Si(p) ^d	Si(d) ^d
M	(1)Si - (2)O	0,087	87,5	12,5	23,8	73,1	3,1
	(1)Si - (3)O	0,093	87,3	12,7	23,0	73,5	3,6
	(1)Si - (4)O	0,094	87,5	12,5	22,6	73,9	3,4
	(1)Si - (5)C	0,065	74,1	25,9	30,7	67,7	1,6
N	(1)Si - (2)O	0,086	87,1	12,9	25,7	71,1	3,3
	(1)Si - (3)O	0,104	87,4	12,6	23,9	72,5	3,6
	(1)Si - (4)O	0,098	87,2	12,8	24,6	71,9	3,5
	(1)Si - (5)O	0,092	86,8	13,2	25,8	70,8	3,4

^aObsazovací číslo křemíku.

^bProcentuální příspěvek křemíku do NBO.

^cProcentuální příspěvek atomu vázaného na křemíku do NBO.

^dRozdělení příspěvku křemíku do orbitálních komponent, součet Si(s) + Si(p) + Si(d) = 100%.

Pro středně velké modely byla provedena MPA. Vzhledem k existenci cyklů bylo nutno pro popis vazeb vybrat více MO než je počet vazeb ve strukturách. Pro strukturu **M** jsou výsledky uvedeny v tabulce 3.11. Z hodnot pro MO 61 lze vidět zapojení uhlíku do vazby. Ve struktuře **N**, která již obsahuje cyklus, vzrostla hodnota χ.

Tabulka 3.11: Mullikenova populační analýza vybraných MO orbitalů pro model $\text{SiCH}_3(\text{PO}_4(\text{CH}_3)_2)(\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9(\text{CH}_3)_4)$, **M**, výsledky jsou uvedeny v [%].

Atomy ^a		61	68	69	70	71	72	96	97	106
(1)Si	s	3,8	4,4	0,1	3,9	0,3	0,0	0,6	1,7	1,0
	p	0,1	0,4	1,6	0,5	2,4	2,0	3,2	1,3	1,2
(2)O	s	0,0	0,2	0,1	0,1	2,3	0,3	0,3	4,3	0,6
	p	2,2	2,4	0,2	12,4	13,0	0,4	10,6	17,8	4,5
(3)O	s	0,1	0,1	2,5	0,2	0,0	0,3	0,2	1,5	0,0
	p	1,7	6,5	7,2	3,4	7,1	13,8	1,4	1,3	13,4
(4)O	s	0,0	0,2	1,5	0,8	0,3	0,3	0,5	0,1	0,0
	p	2,5	7,8	10,5	0,8	7,6	10,0	0,2	1,6	13,7
(40)C	s	19,7	6,7	0,1	1,8	0,1	0,0	0,0	0,1	3,0
	p	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	5,0	7,3	4,4

^aČíslo atomu ve výstupu programu gaussian.

Výsledky MPA pro strukturu **N** jsou uvedeny v tabulce 3.12. Vzhledem k přítomnosti cyklů bylo nutno pro popis použít více MO, než je skutečný počet vazeb ve struktuře. Z výsledky v tabulce 3.12 lze vidět, že všechny MO mají podobné rozložení. Což odpovídá relativně symetrické podobě modelu **N**.

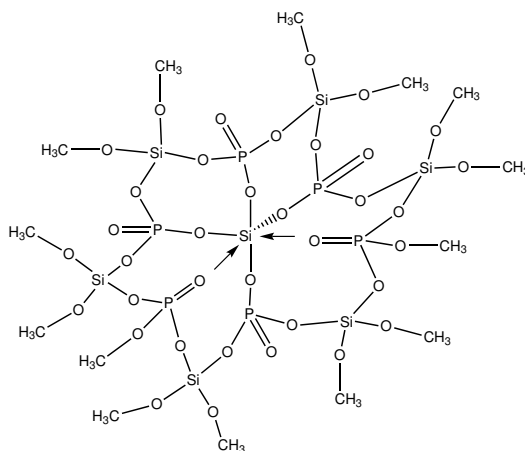
Tabulka 3.12: Mullikenova populační analýza vybraných MO orbitalů pro model $\text{Si}(\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9(\text{CH}_3)_4)_2$, N, výsledky jsou uvedeny v [%].

Atomy ^a		99	97	95	94	90	68
(1)Si	S	0,2	0,1	0,0	0,6	48,1	2,2
	P	1,6	2,7	1,8	0,3	6,7	0,0
(2)O	S	0,0	0,8	0,1	0,6	0,4	0,6
	P	0,4	5,2	3,6	5,2	4,1	0,5
(3)O	S	0,1	3,3	0,8	2,3	1,4	1,1
	P	0,3	1,4	2,7	2,3	2,3	9,5
(4)O	S	0,1	2,4	0,7	1,5	1,8	0,8
	P	5,1	2,5	5,5	3,8	2,6	7,7
(5)O	S	4,3	1,2	2,3	2,4	1,0	0,3
	P	7,4	7,2	4,2	3,4	4,5	6,6

^aČíslo atomu ve výstupu programu gaussian.

3.5 Velké modely

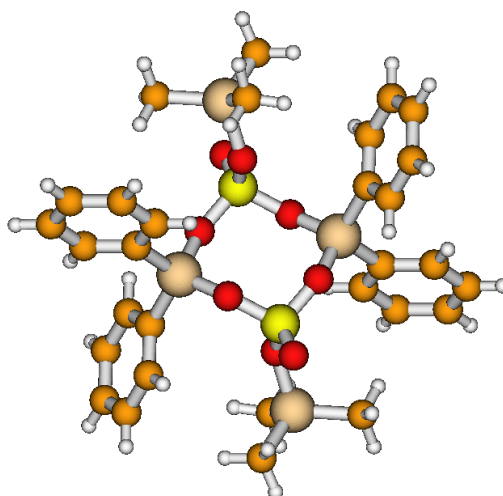
Poslední část, velké modely, se soustřeďují na sloučeniny pěti a šesti-koordinovaného křemíku, obsahující dva a více cyklů. Naším cílem bylo vytvořit strukturní modely silikofosfátů optimalizací geometrie zkušebních modelek a validovat je na základě porovnání teoreticky vypočtených chemických posunů křemíku s experiment. Velké modely měly za cíl modelovat vybrané části ze silikofosfátů. Ve svých strukturách už obsahují dva a více cyklů a všechny obsahují křemík v koordinaci pět nebo šest. Zde je klíčové zmínit, že naše modely byly pouze výseky z rozsáhlých struktur polymerů a chyběla stabilizace okolními atomy. Při tvorbě našich tzv. klastrových modelů se ukázala být klíčovou otázkou nasycení koncových vazeb a souvisejícího náboje klastrů. Na rozdíl od hlinitokřemičitanů (tzv. zeolitů), jejichž skelety jsou typicky aniontové a které ve svých pórech obsahují kompenzující kationty, jsou struktury silikofosfátů neutrální. Proto jsme velké modely tvořili jako elektricky neutrální se dvěma výjimkami. První

Obrázek 3.7: Schematické znázornění modelu **P**

výjimkou byl model původní rentgenové struktury z práce [3](obrázek 1.4), která byla připravena jako aniont. Pro menší výpočetní náročnost byly u tohoto modelu nahrazeny okolní ethyly za methyly. Struktura byla označena jako **O**. Již upravená struktura s methyly je uvedena na obrázku 3.11. Druhou výjimkou tvoří model silikofosfátu s pětkoordinovaným křemíkem **S** na obrázku 3.12. V ostatních struktury byly zachovány jako neutrální.

Struktura **P** představuje model původní struktury získané z rentgenové krystalografie, ale již s neutrálním nábojem. Schéma struktury **P** je na obrázku 3.7. Původní rentgenová struktura silikofosfátu 1.4, modifikována na struktur **P** byla zároveň výchozí strukturou pro všechny velké modely silikofosfátů v koordinaci šest na obrázku 3.11. V modelu **P** je křemík obklopen šesti fosfáty, které jsou vzájemně zesíťované přes další čtyřkoordinované křemíky. Přítomnost osmičlenného cyklu v silikofosfátech byla potvrzena rentgenovou strukturou 3.8 ve článku [4], která sloužila jako motiv pro vytváření cyklů v silikofosfátových polymerech.

V experimentálních strukturách silikofosfátů byly pozorovány krom fosfátových skupiny také acetátové skupiny. Právě přítomnost acetátových skupin měla vliv na chování křemíku a jeho sklon k hypervalenci. Acetátové skupiny se v okolí křemíku vždy vyskytovaly po

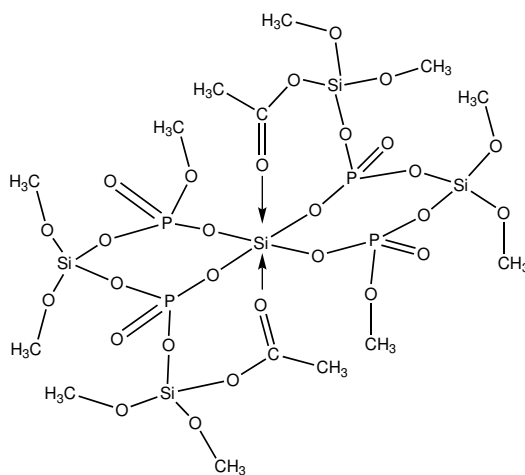


Obrázek 3.8: Struktura $[(\text{Ph}_2\text{SiO}_2\text{P}(\text{O})\text{OSiMe}_3)_2]$ získaná pomocí rentgenové krystalografie v práci [4]; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ○ H.

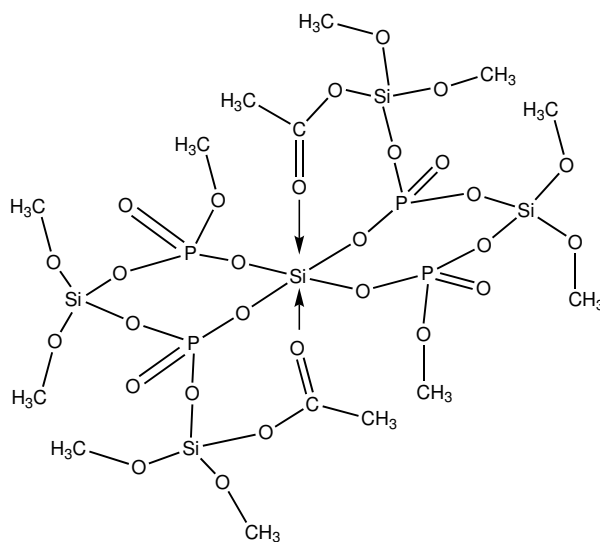
dvou a tento jev byl dodržen i v modelových strukturách. Zvolila jsem dvě možnosti umístění acetátů. Při modelování silikofosfátů s acetátovými skupinami v polohách cis a trans jsme vycházeli z uspořádání v původní rentgenové struktuře. V prvním případě se acetylové skupiny vůči sobě vyskytovaly v poloze trans, viz. struktura **R** na obrázku 3.12. Schéma struktury **R** je uvedeno na obrázku 3.9. Ve druhém případě se acetáty vyskytovaly v poloze cis, viz. struktura **Q** na obrázku 3.12. Schéma struktury **Q** je uvedeno na obrázku 3.10.

Při modelování struktur **Q** a **R** bylo snahou zachovat původních šest cyklů. Proto v prvním kole optimalizace struktury s acetáty v poloze trans bylo ponecháno šest cyklů a dvě fosfátové skupiny nahrazeny acetátovými.

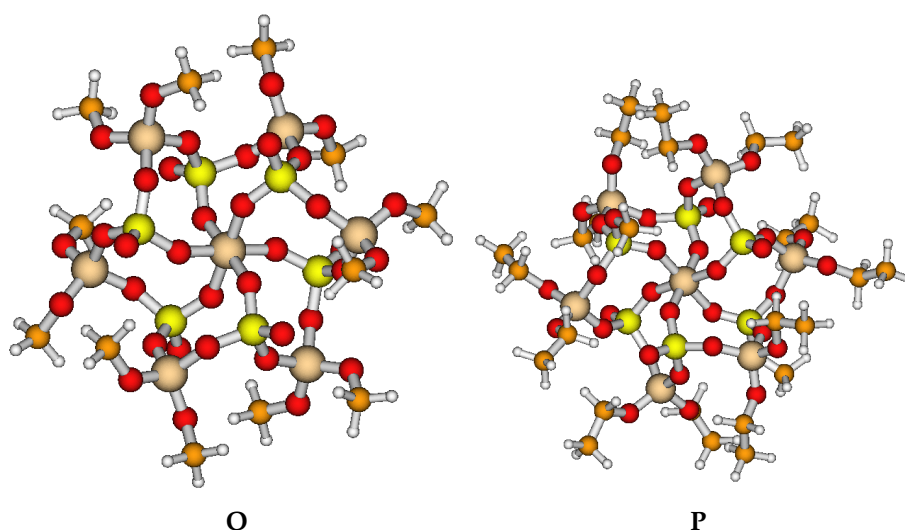
Optimalizace tohoto modelu byla algoritmem ukončena, aniž by dosáhla stacionárního bodu, díky příliš velké hodnotě vazebného úhlu na jednom z atomů kyslík. Úhel 50-11-52 dosahoval hodnoty 180° . V literatuře tento úhle dosahuje hodnot 134° až 150° , maximální hodnota je 160° [49]. Příliš vysokou hodnotu měly i torzní úhly na atomech kyslíku. Jako řešení situace jsme zvolili odstranění dvou cyklů ze struktury. Rozpojení cyklů bylo realizováno odstraněním protilehlých čtyřkoordinovaných křemíků, které vytvářely cyklus. Díky tomu



Obrázek 3.9: Schématické znázornění modelu **R**



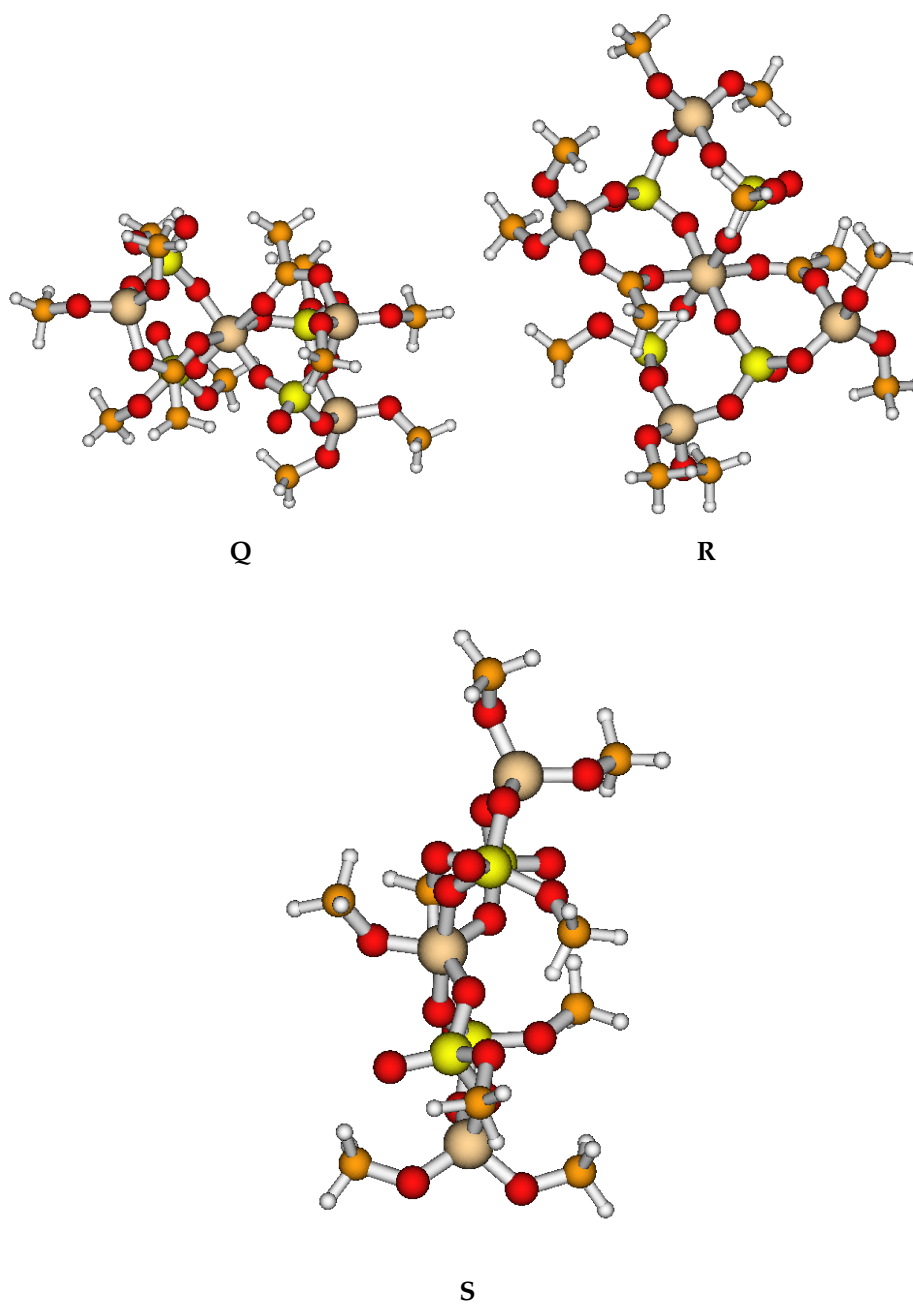
Obrázek 3.10: Schématické znázornění modelu **Q**



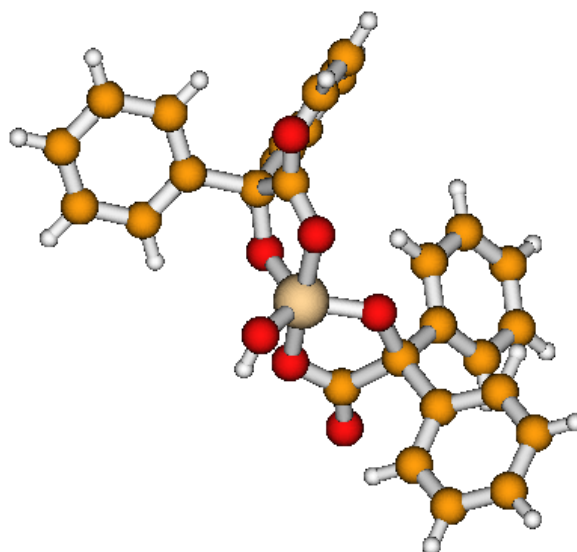
Obrázek 3.11: Model motivovaný strukturou získanou z rentgenové krystalografie v práci [3]; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● P, ○ H.

došlo k uvolnění napětí na jednotlivých cyklech. Počet cyklů dva byl zvolen z důvodu zachování symetrie. Uvolněná struktura silikofosfátu s acetáty v poloze trans byla opět optimalizována, tentokrát s pseudopotenciálem z důvodu velikosti struktury. Ve druhém kroku byla provedena optimalizace již s B3LYP/6-31G*. Struktura je schematicky zobrazena na obrázku 3.9.

Pro model silikofosfátu s acetáty v poloze cis byla situace obdobná. Toto uspořádání opět vedlo k přílišnému napětí na cyklech a z tohoto důvodu byla provedena stejná operace, jako pro model s acetátem v poloze trans. Odstranění protilehlých čtyřkoordinovaných křemíků, které vytvářely cyklus. V modelu silikofosfátu s acetátem v poloze cis byly odstraněny nejprve dva cykly a následně ještě jeden, protože struktura stále vykazovala špatné torzní úhly. Pro strukturu s acetátem v poloze cis bylo nutno odstranit celkově čtyři cykly a výsledný počet cyklů v molekule byl dva. Acetáty byly umístěné v ekvatoriální rovině stejně jako volný fosfát. Struktura je schematicky znázorněna na obrázku 3.10.



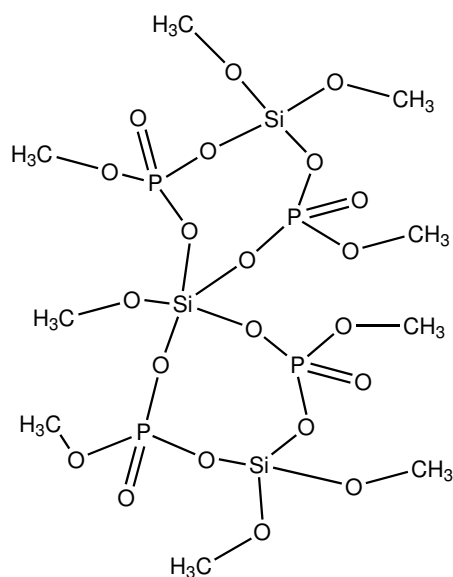
Obrázek 3.12: Přehled velkých modelů; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ● P, ○ H.



Obrázek 3.13: Struktura λ -Si-hydroxysilikát získaná pomocí rentgenové krystalografie v práci [51]; Legenda: ● Si, ● O, ● C, ○ H.

Další koordinace křemíku, která byla experimentálně pozorována v silikofosfátech byla s křemík v koordinaci pět **S** na obrázku 3.12. Z tohoto důvodu jsem také pětikoordinovaný křemík zařadila do analýzy. První návrh struktury silikofosfátu v koordinaci pět byla získán z [50]. Tento model obsahoval křemík v koordinaci pět a celkový počet cyklů byl pět. Toto uspořádání vedlo k špatnému úhlu na atomech 1-5-9 a větší části špatných torzních úhlů, příkladem může být špatný torní úhel na atomech 3-1-5-9. Vzhledem k lichému počtu cyklů ve struktuře pětikoordinovaného křemíku byla otázka odstranění cyklů složitější a to především díky snaze zachovat symetrii v systému. Byly zvoleny dva přístupy. První model obsahoval tři cykly a volný fosfát, zde byl špatný vazebný úhel na atomech 1 - 3 - 8. Druhý model obsahoval pouze dva cykly a jeden fosfát, zde došlo k chybě ve vazebném úhlu na atomech 1 - 2 - 7. Nalezení správné struktury s křemíkem v koordinaci pět pomohla rentgenová struktura λ -Si-hydroxysilikát²3.13 v článku [51].

²Původní označení struktury ve článku, odkud byla získána.



Obrázek 3.14: Schématické znázornění modelu S

Další model pětikoordinovaného křemíku byl inspirován touto rentgenovou strukturou a fosfát byl nahrazen vodíkem. Z detailnější analýzy struktury vyplynulo, že nerovnoměrné rozložení náboje -1 vedlo k nestabilizaci struktury. Pro tento model tedy byla udělána výjimka a celkový náboj byl snížen z 0 na -1, což se nakonec ukázalo jako vhodné řešení. Původní snaha zachování neutrálního náboje modelových struktur silikofosfátů vycházela z předpokladu, že samotné poylerní struktury jsou neutrální. V případě pětikoordinovaného křemíku ale náboj způsobil nerovnoměrnosti v systému. Snížení náboje o jedna vedlo k získání správné struktury, kdy byl fosfát nahrazen vodíkem. Ve druhém kroku byla obnovena původní navrhovaná struktura s dvěma cykly a jedním volným fosfátem, kde byl náboj snížen na -1. Schéma struktury je uvedeno na obrázku 3.14. Pro velké struktury byla provedena HSAB analýza, jejíž výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.13.

Tabulka 3.13: HSAB analýza velkých molekul z obrázku 3.11, výsledky jsou uvedeny [eV].

	E_H^a	E_L^b	χ	η
O	-7,318	0,176	3,571	3,747
P	-7,351	-1,392	4,372	2,980
R	-7,240	-1,538	4,389	2,851
Q	-2,521	5,120 ^c	-1,299	3,820
S	-4,573	3,433	0,570	4,003

^aHOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*.

^bLUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

^cVysoce kladná hodnota energie LUMO orbitalu a záporná hodnota χ je důsledkem nekompenzovaného záporného náboje (2-) modelové struktury

Tabulka 3.14: Složení a obsazovací číslo z NBO analýzy pro modely z obrázku 3.11, výsledky jsou uvedeny v [%].

	Vazba	O.Č ^a	Si ^b	X ^c	Si(s) ^d	Si(p) ^d	Si(d) ^d
	(1)Si - (3)O	0,094	91,82	8,18	16,49	50,05	33,46
	(1)Si - (4)O	0,092	91,67	8,33	16,73	49,90	33,37
	(1)Si - (5)O	0,093	91,74	8,26	16,54	49,96	33,50
	(1)Si - (6)O	0,093	91,73	8,27	16,72	49,96	33,32
	(1)Si - (7)O	0,093	91,75	8,25	16,59	50,11	33,30
P	(1)Si - (2)O	0,089	91,33	8,67	17,15	49,89	32,96
	(1)Si - (3)O	0,105	92,66	7,34	16,06	50,23	33,72
	(1)Si - (4)O	0,088	91,24	8,76	17,21	50,07	32,72
	(1)Si - (5)O	0,089	91,48	8,52	16,70	50,16	33,13
	(1)Si - (6)O	0,104	92,53	7,47	16,29	49,80	33,91
	(1)Si - (7)O	0,088	91,29	8,71	16,98	49,95	33,08

^aObsazovací číslo křemíku.

^bProcentuální příspěvek křemíku do NBO.

^cProcentuální příspěvek atomu vázaného na křemíku do NBO.

^dRozdělení příspěvku křemíku do orbitálních komponent, součet Si(s) + Si(p) + Si(d) = 100%.

Tabulka 3.15: Složení a obsazovací číslo z NBO analýzy pro modely z obrázku 3.12, výsledky jsou uvedeny v [%].

	Vazba	O.Č ^a	Si	X ^b	Si(s)	Si(p)	Si(d)
Q	(1)Si - (3)O	0,175	89,18	10,82	31,84	64,07	4,08
	(1)Si - (4)O	0,171	88,78	11,22	33,01	63,00	4,00
	(1)Si - (5)O	0,132	88,88	11,12	16,88	79,32	3,80
	(1)Si - (7)O	0,127	88,94	11,06	16,73	79,55	3,72
R	(1)Si - (2)O	0,106	90,65	9,35	22,30	52,16	25,54
	(1)Si - (4)O	0,113	90,69	9,31	22,02	51,83	26,15
	(1)Si - (5)O	0,161	90,48	9,52	9,91	86,47	3,62
	(1)Si - (6)O	0,111	90,57	9,43	21,86	52,57	25,57
	(1)Si - (7)O	0,104	90,19	9,43	23,30	51,81	24,89
S	(1)Si - (2)O	0,091	91,63	8,37	17,13	50,11	32,76
	(1)Si - (3)O	0,115	89,41	10,59	20,87	63,97	15,16
	(1)Si - (4)O	0,085	91,53	8,47	17,31	50,82	31,88
	(1)Si - (5)O	0,113	90,01	9,99	20,02	62,64	17,34
	(1)Si - (6)O	0,093	86,99	13,01	24,67	65,85	9,48

^aObsazovací číslo křemíku.

^bProcenta druhého atomu ve vazbě.

Poslední část, která se věnuje spektroskopii, dává pohled na NMR parametry křemíku a porovnává je s experimentálně získanými hodnotami. Experimentální hodnoty chemických posunů jsou uvedeny v [4]. Hodnoty v tabulce 3.16 jsou přepočítány na standard, kterým byl tetramethylsilan s hodnotou $\sigma_{TMS} = 332,1$ ppm. V tabulce 3.16 lze pozorovat, že přidáním acetátu do struktury klesne chemický posun. Tento trend odpovídá experimentálním hodnotám. Větší rozdíly v hodnotách pro struktury s acetáty **Q** a **R** mohou být způsobeny modifikací struktur, kterou jsme udělali. Zde bude předmětem dalšího výzkumu modelování struktur silikofosfátů s acetáty tak, aby lépe odpovídaly experimentálnímu pozorování. Naopak struktura **S**, kde se vyskytuje křemík v koordinaci pět má dobrou shodu s experimen-

tem, i když byl použit kompenzační náboj -1. Ze struktur **P** a **O** má lepší shodu s experimentem struktura **P**, kde byl náboj ve struktuře kompenzován na 0.

Tabulka 3.16: Teoretické hodnoty NMR absolutního chemického stínění centrálního křemíku pro velké modely z obrázku 3.11 a 3.12, $\sigma_{TMS} = 332,1$ ppm, výsledky jsou uvedeny v ppm. Experimentální hodnoty jsou převzaty z práce [4].

	Q	R	S	P	O
teorie	-210,5	-211,7	-160,5	-217,1	-220,5
experiment	-214,0	-214,0	-162,0	-214,0	-214,0
(2)Si ^a	-161,3	-157,2	-158,3	-164,8	-161,2
(3) Si ^a	-156,6	-158,5	-155,7	-166,2	-161,3
(4) Si ^a	-159,5	-157,3		-164,3	-163,0
(5) Si ^a	-	-160,5		-166,1	-161,8
(6) Si ^a	-	-		-168,7	-161,5
(7) Si ^a	-	-		-164,4	-161,7

^aHodnoty pro křemík v koordinaci 4 byly vypočítány s bází 6-31G*.

4 Závěr

Cílem práce bylo podat podrobnější pohled na vazebné poměry v silikofosfátových polymerech. Prostředkem pro pochopení jevů v silikofosfátech byly tři úrovně - malé, střední a velké modely.

Prvním cílem práce bylo porovnání ochoty křemíku tvořit hypervalentní sloučeniny a najít parametr, který by pomohl s porovnáním rozdílných molekul. Jako určující parametr byla zvolena globální tvrdost η a absolutní elektronegativity χ . Korelace mezi globální tvrdostí a ochotou tvořit hypervalentní sloučeniny u křemíku nebyla pozorována. V reakcích, které vedou ke vzniku silikofosfátů, se vyskytuje jako druhý reaktant obvykle PO_4^{3-} , který se řadí mezi tvrdé báze. Globální tvrdost $\text{Si}(\text{OAC})_3\text{CH}_3$ je vyšší než $\text{Si}(\text{OAC})_4$, takže by měla ochotněji tvořit hypervalentní sloučeniny. Experiment ale ukazuje, že $\text{Si}(\text{OAC})_3\text{CH}_3$ naopak nevede ke vzniku hypervalentních sloučenin křemíku. Z tohoto důvodu usuzujeme, že parametr η není vhodný pro posouzení sklonu k hypervalenci.

Parametr χ se ukázal jako vhodnější a byla zde pozorována korelace mezi hodnotou χ a sklonem k hypervalenci. Sloučeniny s vyšší absolutní elektronegativitou by měly být ochotnější k přijetí dalšího elektronového páru. Z našich výpočtů vyplynulo následující seřazení sloučeniny podle hodnot absolutní elektronegativity: $\text{Si}(\text{OAC}_3)\text{CH}_3 < \text{Si}(\text{OAC})_3\text{H} < \text{Si}(\text{OAC})_4$. Toto seřazení odpovídá experimentálnímu pozorování, kdy sloučenina $\text{Si}(\text{OAC})_4$ ochotně navyšuje koordinaci a sloučenina $\text{Si}(\text{OAC}_3)\text{CH}_3$ nikoliv. Nejvyšší hodnota elektronegativity byla vypočítána pro SiCl_4 . Právě SiCl_4 byla použita v prvním nehydrolytické kondezační syntéze silikofosfátů s pozorovaným šestikoordinovaným křemíkem.

Druhým cílem práce bylo porovnání ochoty tvořit hypervalentní sloučeniny na základě analýzy vazebných a protivazebných orbitalů. Lze říci, že sloučeniny s nižší hodnotou absolutní elektronegativity χ obsahují vazby s vyšší průměrnou kovalencí. V těchto sloučeninách je podíl orbitalů křemíku ve vazebných orbitalech vyšší a tedy se méně zapojují do složení orbitalů LUMO, který je klíčový pro Lewisovskou kyselost. Tento trend je možno pozorovat jak ve vazebných orbitalech

v Mullikenově populační analýze, tak v lokalizovaných protivazebných orbitalech BD^* v NBO.

Třetím cílem této práce bylo navrhnout modely větší silikofsfátové sítě. Validita navržených struktur byla ověřena pomocí výpočtu chemických posunů pro jednotlivé velké modely. Rozdíl ve vypočteném chemickém posunu mezi pěti a šetikoordinovaným křemíkem je velmi blízký experimentálním hodnotám. Šetikoordinovaná struktura byla založena na experimentální struktuře získané rentgenovou krystalografií. Taktéž byly známy experimentální hodnoty chemického posunu pro pětikoordinovaný křemík. Proto předpokládáme, že správný rozdíl mezi vypočtenými chemickými posuny pěti a šetikoordinovaného křemíku ukazuje, že náš model pětikoordinovaného křemíku byl přiměřeně správný.

Pro modely, kde jsou fosfáty nahrazeny dvojicí acetátů v různých polohách vychází z našich teoretických hodnot chemických posunů o 15 ppm zápornější, než je pozorován experimentem. Lokální magnetické pole křemíku je tedy v teorii zeslabeno více než v experimentu. Toto zeslabení může souviset s tím, že experimentální struktury s acetáty jsou méně zesíťované, než navrhované modely. V tomto směru chceme ve výzkumu pokračovat a navrhnout vhodnější modely silikofsfátů s acetátovými strukturami.

5 Přílohy

V příloze jsou uvedeny dodatečné tabulky, které mohou poskytnout čtenáři doplňující informace. Zároveň jsou zde uvedeny struktury, které jsou diskutovány v části 3.2, ostatní používané struktury a jejich vstupy pro program gaussian i NBO6 jsou uvedeny jako elektronická příloha.

Tabulka 5.1: Složení a obsazovací číslo z NBO analýzy pro model $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_5^{2-}$, C z obrázku 3.1, výsledky jsou uvedeny v [%].

Atomy ^a		28	45	46	47	48	51	52	55
(1)Si	s	13,2	2,1	1,1	0,0	0,2	0,0	0,0	0,3
	p	0,4	2,2	4,9	2,9	2,7	1,8	1,1	2,3
(2)O	s	0,3	2,9	0,6	2,0	0,5	0,1	0,0	0,0
	p	5,8	15,0	7,8	4,7	17,4	13,3	9,5	8,2
(3)O	s	0,5	0,1	7,0	0,1	0,7	0,0	0,0	0,2
	p	7,0	0,2	26,8	13,8	1,1	43,8	0,6	0,6
(4)O	s	0,4	2,1	0,2	1,6	2,1	0,0	0,2	0,0
	p	4,3	6,6	2,2	21,2	12,8	9,0	1,9	8,8
(5)O	s	0,4	1,9	0,1	1,6	2,1	0,1	0,0	0,2
	p	4,2	4,1	4,5	4,8	32,5	0,6	27,9	26,6
(6)O	s	0,4	3,7	1,3	1,3	0,7	0,0	0,1	0,2
	p	4,8	8,9	12,2	19,9	3,5	17,7	42,2	22,3
(7)C	s	0,2	1,1	0,3	0,0	0,0	0,3	0,3	0,1
	p	3,1	2,0	0,8	1,2	0,5	0,1	0,5	0,4

^aČíslo atomu ve výstupu programu gaussian.

Tabulka 5.2: Mullikenova populační analýza vybraných MO orbitalů pro model $\text{Si}(\text{OCH}_3)_6^{2-}$, **D**, výsledky jsou uvedeny v [%].

Atomy ^a		30	48	49	50	53	54	55
(1)Si	s	13,4	4,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	p	0,0	0,0	4,4	4,4	8,9	4,0	4,0
(2)O	s	0,6	2,0	0,6	4,5	0,1	0,6	0,0
	p	4,7	9,0	3,8	15,4	13,1	4,9	22,2
(3)O	s	0,6	2,0	2,0	3,0	0,1	0,2	0,4
	p	4,7	9,0	8,3	11,0	13,0	16,3	10,7
(4)O	s	0,6	2,0	0,6	4,5	0,1	0,6	0,0
	p	4,5	6,1	2,5	10,4	8,9	3,5	14,9
(5)O	s	0,6	2,0	5,0	0,1	0,1	0,1	0,5
	p	3,5	1,7	4,2	1,4	0,4	12,5	3,5
(6)O	s	0,6	2,0	2,0	3,0	0,1	0,2	0,4
	p	4,6	9,0	8,3	11,0	13,0	16,3	10,7
(7)O	s	0,6	2,0	5,0	0,1	0,1	0,1	0,5
	p	4,7	9,0	16,8	2,5	13,0	19,4	7,6

^aČíslo atomu ve výstupu programu gaussian.

Tabulka 5.3: Složení a obsazovací číslo z NBO analýzy pro modely z obrázku 3.1, výsledky jsou uvedeny v [%].

Vazba	O.Č ^a	Si ^b	X ^c	Si(s) ^d	Si(p) ^d	Si(d) ^d	
C	(1)Si - (2)O	0,100	92,1	7,9	16,0	50,0	33,9
	(1)Si - (3)O	0,104	91,9	8,1	15,0	50,6	34,4
	(1)Si - (4)O	0,096	91,9	8,1	16,5	50,4	33,1
	(1)Si - (5)O	0,095	91,9	8,1	16,4	50,6	33,0
	(1)Si - (6)O	0,103	92,1	7,9	16,1	50,1	33,8
	(1)Si - (27)C	0,068	84,6	15,4	22,8	51,2	26,1
D	(1)Si - O ^e	0,098	91,8	8,2	16,7	50,0	33,3

^aObsazovací číslo křemíku.

^bProcentuální příspěvek křemíku do NBO.

^cProcentuální příspěvek atomu vázaného na křemíku do NBO.

^dRozdělení příspěvku křemíku do orbitálních komponent, součet Si(s) + Si(p) + Si(d) = 100%.

^eObsazovací čísla jsou stejná pro vazby (1)Si - (2)O, (1)Si - (3)O, (1)Si - (4)O, (1)Si - (5)O, (1)Si - (6)O, (1)Si - (7)O.

Listing 5.1: struktura koordinace 5

```

OPT  STRUKTURA_5_KOORDINACE

-1  1
Si      0.1060880      -0.1323080      1.0375270
O       1.5812970      -1.0976720      0.9967660
O       0.8974450       1.1240830      0.1688940
O      -1.4165630       0.7576620      0.9394990
O      -0.6552630      -1.3997120      0.0999750
O       0.0229970      -0.0776790      2.6855410
P       2.3564980      -2.3519490      0.4722700
P       2.2269690       1.9772360      0.2755320
P      -2.1096190       2.0277490      0.3627980
P      -2.1452450      -1.9360200      0.0266770
O       3.6707810      -1.7043880     -0.2463190
O       3.4776350       0.9812400      0.2257760
O      -3.6426970       1.5033340      0.2028160
O      -2.9965540      -0.9029920     -0.8705620
Si      4.0555520      -0.2021450     -0.7780110
Si     -4.2433870       0.1691170     -0.5698060
O       2.7547630      -3.3666980      1.4714960
O       2.3423360       2.4397160      1.8129550
O      -2.0097180       3.2994300      1.1181510
O      -2.8194110      -2.3356030      1.2840640
O       1.5297350      -2.9105480     -0.7944340
O       2.2723240       3.0744080     -0.7257780
O      -1.6921580       2.1504180     -1.1989060
O      -1.8688940      -3.1402730     -1.0193110
H       0.5973640      -2.6169910     -0.7313210
O       3.4719850      -0.0414510     -2.2987840
O       5.6860290      -0.0341030     -0.6943040
O      -4.8922530       0.5115670     -2.0304860
O      -5.4636920      -0.4526200      0.3064560
C       3.6740590       1.1071460     -3.1249710
H       3.2180050       0.8938780     -4.0964060
H       4.7447550       1.2999890     -3.2716820
H       3.2017280       1.9912910     -2.6852800

```

5. PŘÍLOHY

C	6.6006900	-1.1007480	-0.9118620
H	7.5927530	-0.7573280	-0.6016910
H	6.6426240	-1.3786210	-1.9736040
H	6.3274260	-1.9850090	-0.3259560
C	-0.9849770	3.3107900	-1.6773210
H	0.0860700	3.2086990	-1.4896040
H	-1.3635080	4.2155590	-1.1940220
H	-1.1729450	3.3571590	-2.7538780
C	-2.9263860	-4.0733420	-1.2662770
H	-2.4914580	-4.8847540	-1.8535360
H	-3.7322580	-3.5983060	-1.8380380
H	-3.3245040	-4.4647010	-0.3252780
C	-4.1337720	0.8029070	-3.1996090
H	-3.6537510	1.7841190	-3.1197100
H	-4.8254030	0.8072490	-4.0481970
H	-3.3592180	0.0467850	-3.3704670
C	1.4798560	3.5121350	2.2509330
C	0.9413100	-0.6499850	3.6071830
H	0.4787970	-0.5857820	4.5985100
H	1.8840520	-0.0904060	3.6163660
H	1.1623230	-1.6960460	3.3772890
H	0.4247060	3.2699000	2.0910820
H	1.7314910	4.4345160	1.7187700
H	1.6728370	3.6308940	3.3186740
C	-5.4960610	-0.5265130	1.7357500
H	-6.5126110	-0.8157020	2.0201440
H	-5.2624300	0.4468630	2.1811820
H	-4.7807210	-1.2730840	2.0905780

Listing 5.2: puvodni struktura C cis

```

OPT  STRUKTURA_C_CIS

O  1
Si      0.4362750      -0.3308130      0.1798660
O       0.0302110       1.4468910      0.7261310
O      -0.8564990      -0.0851840     -0.9735320
O       1.7846080      -0.3744530      1.2821930
O      -0.6146920      -1.0436500      1.3726750
O       1.6144150       0.6336900     -0.9892260
O       0.8847720      -1.7877540     -0.6288930
C      -0.3438780       2.0694820      1.7462750
C       2.1261230       0.4547880     -2.1168400
C       1.4460740      -0.1836080     -3.2746040
C       0.1437130       1.8089160      3.1263220
H       0.1330580       0.7345630      3.3131440
H      -0.4661440       2.3412640      3.8549450
H       1.1944900       2.1250230      3.1698980
O      -1.1423970       3.0922300      1.5849480
O       3.3558730       0.8717880     -2.3015790
P      -1.8581550       0.8733550     -1.6896390
P      -2.1537160      -0.8810520      1.7000150
P       1.1394150      -3.3042950     -0.3141620
P       3.1847420       0.2572400      1.6064990
O      -2.3569670       1.9699320     -0.6241930
O      -3.1768000      -0.0354590     -1.8132940
O      -1.4188810       1.4575590     -2.9784610
O       3.9974000      -0.8958370      2.3558520
O       4.0607640       0.3011950      0.2398030
O       3.1507920       1.5794480      2.2877420
O       1.8693300      -3.6936310     -1.7037000
O       1.8625800      -3.6820430      0.9259450
O      -2.9628540      -1.5079350      0.4757860
O      -2.5522520       0.4936190      2.1082600
Si      -3.9291290      -1.1344810     -0.8109850
Si       4.3329560       1.3821040     -0.9707700
Si      -2.0676360       3.3779690      0.1680340

```

5. PŘÍLOHY

O	-5.3261160	-0.5300350	-0.2355970
O	-4.2248350	-2.4817130	-1.6730560
O	-1.2080000	4.4596480	-0.6715700
O	-3.4830900	3.9756990	0.6855210
O	3.9269550	2.9239010	-0.7340590
O	5.8713020	1.2271510	-1.4640700
C	-3.2757870	-3.1504890	-2.5107140
C	-6.4428220	-0.1892290	-1.0585370
C	-1.4548990	4.8532830	-2.0302510
C	-4.5039280	3.2083100	1.3424620
C	4.4478990	3.8109950	0.2696730
C	6.6504170	0.0279030	-1.4497830
H	6.3830590	-0.6085400	-2.3006320
H	6.5030490	-0.5281290	-0.5186480
H	5.5347860	3.9038070	0.1704730
H	4.1833280	3.4413070	1.2631890
H	2.0814950	-0.1423500	-4.1590900
H	0.4893380	0.3250900	-3.4470630
H	-5.3332800	3.8893260	1.5471930
H	-4.1289850	2.7853660	2.2785850
H	-1.4666020	3.9799650	-2.6893850
H	-0.6411420	5.5208710	-2.3220650
H	-6.7922250	-1.0600210	-1.6237990
H	-6.1841610	0.6157000	-1.7565350
H	-2.3855900	-3.4446420	-1.9447500
H	-2.9787990	-2.5067960	-3.3462170
H	1.2280720	-1.2231410	-3.0064460
O	-2.4310020	-2.0397870	2.7810730
O	-0.2884920	-4.0561990	-0.4702960
C	-1.8387150	-1.9197020	4.0848920
H	-2.2601130	-2.7259420	4.6873340
H	-2.0902250	-0.9542090	4.5348850
H	-0.7521140	-2.0363440	4.0198160
C	-0.9103980	-4.6776960	0.6731820
H	-1.5848650	-5.4399090	0.2767870
H	-1.4827170	-3.9400780	1.2399400
H	-0.1566580	-5.1371200	1.3167040

5. PŘÍLOHY

C	3.3434860	-1.8341050	3.2376550
H	4.1487010	-2.4078190	3.7000480
H	2.6905660	-2.4915460	2.6602710
H	2.7851710	-1.3076660	4.0196210
C	2.3129820	-5.0478520	-1.8712030
H	2.8722290	-5.0766000	-2.8083250
H	1.4555660	-5.7266400	-1.9352560
H	2.9615330	-5.3473950	-1.0422170
H	-7.2437530	0.1541510	-0.3989960
H	-4.8454950	2.3891910	0.7023420
H	3.9887110	4.7870780	0.0988820
H	7.6999750	0.3183380	-1.5382370
H	-3.7652420	-4.0447310	-2.9050930
H	-2.4044580	5.3944290	-2.1044270

Listing 5.3: puvodni struktura C trans

OPT STRUKTURA_C_TRANS			
O 1			
Si	0.1568620	0.0982880	-0.4546840
O	-1.3858890	-0.0173790	-1.2768970
O	-0.3952950	-1.3151690	0.6399790
O	1.6543810	0.2513780	0.4670240
O	0.5816890	1.4511660	-1.6650310
O	-0.5550920	1.2242170	0.7165680
O	0.8678080	-1.0493540	-1.5450430
P	-2.7196520	-0.8175830	-1.3999680
P	-1.5614130	2.4311220	0.6006710
P	1.5991580	-2.4289430	-1.5513710
P	3.1575710	0.5538690	0.1400790
C	-0.4911750	-1.8030960	1.7766270
C	1.1168160	2.5701510	-1.5429810
O	-2.8614740	-1.8238840	-2.4689240
O	2.4652110	-2.7355600	-2.7095090
O	3.5246940	0.7921840	-1.2810010
O	-1.3775150	3.3864190	-0.5206460
O	-3.0523280	-1.4172600	0.0875580
O	-3.8310160	0.3473290	-1.4758010
O	-3.0346810	1.7728760	0.6776300
Si	-4.2709810	1.5404840	-0.4030280
O	-5.5155180	1.0761000	0.5493300
O	-4.7174780	2.8446060	-1.2603230
C	-6.8440280	0.8962360	0.0549760
H	-7.4810840	0.6455980	0.9072710
H	-6.8847240	0.0775730	-0.6733780
C	-4.0819080	3.3580460	-2.4379070
H	-3.9519420	2.5655430	-3.1827420
H	-3.1099430	3.7855500	-2.1798310
Si	-2.8613170	-2.7890720	0.9651670
O	-1.5276080	-2.5541570	2.0522850
O	-4.1505110	-2.9825080	1.9321820
C	-4.8705630	-1.9516350	2.6152870

5. PŘÍLOHY

H	-5.0445180	-1.0866570	1.9676180
H	-4.3193470	-1.6345360	3.5082770
O	2.3989500	-2.5130800	-0.1252060
O	3.9863780	-0.5947040	0.8758450
Si	3.8841800	-2.2433030	0.5209140
O	3.4932430	1.8594190	1.0534360
Si	2.9221630	3.3281230	0.5346430
O	1.5450890	3.0122770	-0.3922010
O	3.9902590	4.1448810	-0.3736060
O	5.1609740	-2.6986570	-0.3649740
O	3.8702300	-3.0512760	1.9399110
C	5.2331590	3.6780950	-0.9225550
H	5.5411230	4.4027560	-1.6799600
H	5.1110330	2.6919880	-1.3776890
C	5.5585970	-2.1731050	-1.6455000
H	5.6199210	-1.0806660	-1.6126190
H	4.8353460	-2.4710640	-2.4081360
C	4.9833830	-3.0947720	2.8342050
H	5.8673780	-3.5100060	2.3386400
H	4.7075330	-3.7397940	3.6724430
C	0.5272200	-1.6233640	2.8512710
H	0.9053030	-0.5994870	2.8206430
H	1.3742560	-2.2866450	2.6315300
H	0.1134810	-1.8768470	3.8277250
C	1.2031660	3.4833650	-2.7173080
H	2.1513140	4.0263560	-2.7029680
H	0.3858230	4.2068130	-2.6083180
H	1.0760720	2.9258250	-3.6451230
O	2.3967930	4.1564720	1.8176540
O	-1.4421630	3.1733550	2.0212940
O	-2.5037560	-4.1488260	0.1746090
O	0.4004360	-3.4653990	-1.2702190
C	-3.2605790	-4.7033860	-0.9189600
C	0.6784730	-4.8715240	-1.3640650
H	1.4342270	-5.1659420	-0.6269970
H	1.0237220	-5.1272260	-2.3693510
H	-0.2608670	-5.3783540	-1.1418880

5. PŘÍLOHY

C	-1.6169880	2.4590950	3.2520580
H	-1.5203120	3.1958520	4.0515040
H	-2.6102140	2.0008760	3.2924490
H	-0.8435050	1.6929060	3.3629410
C	1.4930470	5.2697650	1.7928560
H	0.5621890	5.0014240	1.2850080
H	1.9575300	6.1315050	1.3009770
H	-2.7733910	-5.6399930	-1.1986650
H	-3.2562860	-4.0117130	-1.7647800
H	5.2181540	-2.0938720	3.2155740
H	6.5435780	-2.5906160	-1.8677800
H	-5.8291390	-2.3749400	2.9255210
H	1.2739670	5.5282440	2.8309780
H	5.9955110	3.6342350	-0.1381040
H	-7.2153150	1.8141500	-0.4127620
H	-4.2864410	-4.9188870	-0.6010600
H	-4.7363320	4.1328280	-2.8456680

Literatura

1. MUNZAROVÁ, M.; HOFFMAN, R. Electron-Rich Three-Center Bonding: The Role of s,p Interactions Across the p-Block. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, roč. 124. ISSN 0002-7863.
2. MUNZAROVÁ, M. *Quantum Chemical Calculations of EPR Parameters for Transition Metal Complexes*. Stuttgart, 2001.
3. JAHNIGEN, S.; BRENDLER, E.; BOHME, U.; HEIDE, G.; KROKE, E. Silicophosphates containing SiO₆ octahedra - anhydrous synthesis under ambient conditions. *New J. Chem.* 2014, roč. 38, s. 744–751.
4. STÝSKALÍK, A.; ŠKODA, D.; MORAVEC, Z.; BABIAK, M.; BARNES, C. E.; PINKAS, J. Control of micro/mesoporosity in non-hydrolytic hybrid silicophosphate xerogels. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, roč. 3. ISSN 2050-7488.
5. STÝSKALÍK, A. *Synthesis of metallophosphate materials by nonhydrolytic methods [online]*. 2015 [cit. 2016-05-01]. Dostupné také z: http://is.muni.cz/th/211138/prif_d/. Disertační práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno. Vedoucí práce Jiří PINKAS.
6. EDGE, R. A.; TAYLOR, H. F. W. Crystal structure of thaumasite, [Ca₃Si(OH)₆.12H₂O](SO₄)(CO₃). *Acta Crystallographica Section B*. 1971, roč. 27, č. 3, s. 594–601. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1107/S0567740871002619>.
7. DENMARK, S. E.; BEUTNER, G. L.; WYNN, T.; EASTGATE, M. D. Lewis Base Activation of Lewis Acids: Catalytic, Enantioselective Addition of Silyl Ketene Acetals to Aldehydes. *Journal of the American Chemical Society*. 2005, roč. 127, č. 11, s. 3774–3789. Dostupné z DOI: 10.1021/ja047339w. PMID: 15771512.
8. BAUCHNEROVÁ, M. *Didaktika kvalitativní teorie MO a pojem hypervalence*. 1996 [cit. 2016-05-01]. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno. Vedoucí práce Pavel KUBÁČEK.
9. STORER, I. *Hypervalent Silicon: Bonding, Properties and Synthetic Utility*. MacMillan Group Meeting, 20th July, 2005.

10. WAGLER, J.; BÖHME, U.; KROKE, E. Higher-Coordinated Molecular Silicon Compounds. In: *Functional Molecular Silicon Compounds I: Regular Oxidation States*. Ed. SCHESCHKEWITZ, David. Cham: Springer International Publishing, 2014, s. 29–105. ISBN 978-3-319-03620-5. Dostupné z DOI: 10.1007/430_2013_118.
11. D'ARCUEIL, Société; BERTHOLLET, C.L. *Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil*. J.J. Bernard, 1809. Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil, č. sv. 2. Dostupné také z: <https://books.google.cz/books?id=hnJKAAAAYAAJ>.
12. LAZAREV, I.; MOVCHINNIKOV, Y. E.; DOLGUSHIN, G. V.; STRUKCHOV, Y. T. The (Me₂N)₂CO·SiCl₄ complex: the first case of ligand equatorial orientation in a trigonal bipyramide. *Mendeleev Communications*. 1997, roč. 7, č. 1, s. 16–17. ISSN 0959-9436. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959943697712008>.
13. KATHRYN, G.; ANDREW, H. L.; LEVASON, W.; GILLIAN, R.; SANDERSON, G.; WEBSTER, M.; WENJIAN, Z. Hypervalent neutral O-donor ligand complexes of silicon tetrafluoride, comparisons with other group 14 tetrafluorides and a search for soft donor ligand complexes. *Dalton Trans.* 2011, roč. 40, s. 1584–1593. Dostupné z DOI: 10.1039/C0DT01115K.
14. BOYER, J.; CORRIU, R.J.P.; PERZ, R.; REYE, C. Reduction selective de composes carbonyles par catalyse heterogene a la surface des sels. *Tetrahedron*. 1981, roč. 37, č. 11, s. 2165–2171. ISSN 0040-4020. Dostupné z DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)97975-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)97975-X).
15. SCHOMBURG, D.; KREBS, R. Structural chemistry of pentacoordinated silicon. Molecular structures of the pentafluorosilicate anion and the diphenyltrifluorosilicate anion. *Inorganic Chemistry*. 1984, roč. 23, č. 10, s. 1378–1381. Dostupné z DOI: 10.1021/ic00178a016.
16. FLYNN, J.; BOER, F. P. Structural studies of hexacoordinate silicon. Tris(o-phenylenedioxy) siliconate. *Journal of the American Chemical Society*. 1969, roč. 91, č. 21, s. 5756–5761. Dostupné z DOI: 10.1021/ja01049a010.

17. KOLOMEITSEV, A.; MOVCHUN, V.; RUSANOV, E.d; BISSKY, G.; LORK, E.; ROSCHENTHALER, G-V; KIRSCH, P. Different fluoride anion sources and (trifluoromethyl)trimethylsilane: molecular structure of tris(dimethylamino)sulfonium bis(trifluoromethyl)-trimethylsiliconate, the first isolated pentacoordinate silicon species with five Si-C bonds. *Chem. Commun.* 1999, s. 1017–1018. Dostupné z DOI: 10.1039/A901953G.
18. LEACH, A. R. *Molecular modelling : principles and applications*. Harlow : Prentice Hall, 2001, 2001. ISBN 0-582-38210-6. Dostupné také z: <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>.
19. BICKELHAUPT, F. M.; BAERENDS, E. J. Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry. In: *Reviews in Computational Chemistry*. Wiley-Blackwell, 2007, s. 1–86. ISBN 9780470125922. Dostupné z DOI: 10.1002/9780470125922.ch1.
20. JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2007. ISBN 9780470058046. Dostupné také z: <https://books.google.cz/books?id=RDIG48UcZfYC>.
21. HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 1964, roč. 136, s. B864–B871. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
22. KOCH, W.; HOLTHAUSEN, Max C. *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2000.
23. PARR, R.G.; WEITAO, Y. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1994. International Series of Monographs on Chemistry. ISBN 9780195357738. Dostupné také z: <https://books.google.cz/books?id=mG0pScSIwU4C>.
24. BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A.* 1988, roč. 38, s. 3098–3100. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098.

25. CHENGTECH, L.; WEITAO, Y.; ROBERT, P. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*. 1988, roč. 37, s. 785–789. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
26. BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*. 1988, roč. 38, s. 3098–3100. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
27. STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *The Journal of Physical Chemistry*. 1994, roč. 98, č. 45, s. 11623–11627. Dostupné z DOI: 10.1021/j100096a001.
28. ATKINS, P.; PAULA, J. de. *Atkins' Physical Chemistry*. OUP Oxford, 2010. ISBN 9780199543373. Dostupné také z: <https://books.google.cz/books?id=BV6cAQAAQBAJ>.
29. RAUHUT, G.; PUYEAR, S.; WOLINSKI, K.; PULAY, P. Comparison of NMR Shieldings Calculated from Hartree Fock and Density Functional Wave Functions Using Gauge-Including Atomic Orbitals. *The Journal of Physical Chemistry*. 1996, roč. 100, č. 15, s. 6310–6316. Dostupné z DOI: 10.1021/jp9529127.
30. STANDARA, S. *Výpočet NMR parametrů modifikovaných purinů [online]*. 2006 [cit. 2016-05-28]. Dostupné také z: http://is.muni.cz/th/43015/prif_m/. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno. Vedoucí práce Radek MAREK.
31. FRISCH, M. J. et al. *Gaussian~16 Revision B.01*. 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
32. LOWE, J.P.; PETERSON, K. *Quantum Chemistry*. Elsevier Science, 2011. ISBN 9780080470788. Dostupné také z: <https://books.google.cz/books?id=00mGAwAAQBAJ>.
33. PEARSON, Ralph G. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*. 1963, roč. 85, č. 22, s. 3533–3539. Dostupné také z: <http://dx.doi.org/10.1021/ja00905a001>.

34. BÖGEL, H.; LAUBE, U.; HANSEN, S (ed.). *The HSAB concept can be developed into an universal scheme based on quantum chemistry*. Jeruzalem, Izrael: WATOC, 1996. Dostupné také z: <http://www.ch.ic.ac.uk/rzepa/watoc96/abstracts/27/>.
35. KRATOCHVÍL, M. *Excerpta z teoretické chemie*. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2012. ISBN 978-80-210-6067-8. Dostupné také z: <http://excerpta.chemi.muni.cz/>.
36. PEARSON, R. G. Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1986, roč. 83, č. 22, s. 8440–8441.
37. WEINHOLD, F.; LANDIS, C.R. *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*. Cambridge University Press, 2005. ISBN 9780521831284. Dostupné také z: <https://books.google.cz/books?id=5lxezAmEnaAC>.
38. HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; VANDERMEERSCH, T.; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*. 2012, roč. 4, č. 1, s. 1–17. ISSN 1758-2946. Dostupné z DOI: 10.1186/1758-2946-4-17.
39. MACRAE, C. F.; EDGINGTON, P. R.; MCCABE, P.; PIDCOCK, E.; SHIELDS, G. P.; TAYLOR, R.; TOWLER, M.; VAN DE STREEK, J. *Mercury: visualization and analysis of crystal structures*. *Journal of Applied Crystallography*. 2006, roč. 39, č. 3, s. 453–457. Dostupné také z: <http://dx.doi.org/10.1107/S002188980600731X>.
40. RAPPE, A. K.; CASEWITT, C. J.; COLWELL, K. S.; GODDARD, W. A.; SKIFF, W. M. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American Chemical Society*. 1992, roč. 114, č. 25, s. 10024–10035. Dostupné z DOI: 10.1021/ja00051a040.
41. DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*. 1971, roč. 54, č. 2, s. 724–728.

42. FRANCL, M. M.; PIETRO, W. J.; HEHRE, W. J.; BINKLEY, J. S.; GORDON, M. S.; DEFREES, D. J.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *The Journal of Chemical Physics*. 1982, roč. 77, č. 7, s. 3654–3665.
43. KUTZELNIG, W.; FLEISCHER, U.; SCHINDLER, M. *NMR Basic Princ. Prog.* Sv. 23, The IGLO-Method: Ab-initio Calculation and Interpretation of NMR Chemical Shifts and Magnetic Susceptibilities. 1991.
44. BINKLEY, J. S.; POPLE, J. A.; HEHRE, W. J. Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements. *Journal of the American Chemical Society*. 1980, roč. 102, č. 3, s. 939–947.
45. GLENDENING, R. D.; CLARK, R. L.; WEINHOLD, F. NBO 6.0: Natural bond orbital analysis program. *Journal of Computational Chemistry*. Roč. 34, č. 16, s. 1429–1437. Dostupné z DOI: 10.1002/jcc.23266.
46. CHIPANINA, N. N.; AKSAMENTOVA, T. N.; GAVRILOVA, G. A.; OZNOBIKHINA, L. P.; LAZAREVA, N. F. Structure of (O-Si)-(acetoxymethyl)trifluorosilane in three phase states and in solutions. *Russian Journal of General Chemistry*. 2011, roč. 81, č. 12, s. 2440–2449. ISSN 1608-3350. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1134/S107036321112005X>.
47. AKSAMENTOVA, T. N.; CHIPANINA, N. N.; VVORONKOV, M. G.; GREBNEVA, E. A.; ALBANOV, A. I.; TROFIMOVA, O. M.; MUKHA, S. A.; SUKHOV, B. G. Synthesis and structure of (C=O → Si←O'=C') bis (2-methyl-4-oxopyran-3-yloxy) difluoro-(λ 6) siliconium. *Russian Journal of General Chemistry*. 2009, roč. 79, č. 1, s. 98–103.
48. JÄHNIGEN, S.; BRENDLER, E.; BÖHME, U.; KROKE, E. Synthesis of silicophosphates containing SiO 6-octahedra under ambient conditions—reactions of anhydrous H 3 PO 4 with alkoxysilanes. *Chemical Communications*. 2012, roč. 48, č. 62, s. 7675–7677.
49. YUAN, X.; CORMACK, A. N. Si–O–Si bond angle and torsion angle distribution in vitreous silica and sodium silicate glasses. *Journal of non-crystalline solids*. 2003, roč. 319, č. 1-2, s. 31–43.

50. PINKAS, J. *Ústní sdělení*. Brno, 2018.
51. TACKE, R.; BURSCHKA, Ch.; RICHTER, I.; WAGNER, B.; WILLEKE, R. Pentacoordinate Silicon Compounds with SiO₅ Skeletons Containing SiOH or SiOSi Groups: Derivatives of the Pentahydroxosilicate(1-) Anion [Si(OH)₅]⁻ and Its Anhydride [(HO)₄Si O Si(OH)₄]₂⁻. *Journal of the American Chemical Society*. 2000, roč. 122, č. 35, s. 8480–8485.