

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 silikátových 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: ix + 37

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

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: ix + 37

Keywords: keyword1, keyword2, ...

Abstrakt

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

Abstract

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

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

Poděkování

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

Prohlášení

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

Brno, 2. května 2018

Podpis autora

Obsah

1	Úvod	1
1.1	<i>Experimentální motivace</i>	1
1.2	<i>Silikofosfátové polymery</i>	1
1.3	<i>Hypervalence p-prvků</i>	4
1.4	<i>Hypervalence sloučenin křemíku</i>	6
1.5	<i>Formulace teoretického problému</i>	7
2	Metody kvantové chemie	10
2.1	<i>Kvantově-mechanický popis elektronové struktury</i>	10
2.2	<i>Teorie funkcionálu hustoty</i>	13
2.2.1	<i>DFT metody v praxi</i>	15
2.3	<i>Báze v kvantově chemických výpočtech</i>	16
2.4	<i>Přirozené orbitály (NBO)</i>	18
2.5	<i>Kvalitativní koncepty v kvantové chemii</i>	19
2.5.1	<i>Tvrlost a měkkost kyselin a báze</i>	19
2.5.2	<i>Mullikenova populační analýza</i>	20
2.5.3	<i>Spektroskopické vlastnosti atomů a molekul</i>	20
2.6	<i>Výpočetní detaily</i>	21
3	Výsledky a diskuze	22
3.1	<i>Struktury</i>	22
3.1.1	<i>Čtyřkoordinovaný křemík jako reaktant</i>	23
3.1.2	<i>Malé modely</i>	23
3.1.3	<i>Středně velké modely</i>	25
3.1.4	<i>Velké modely</i>	28
3.2	<i>Vazby</i>	28
3.3	<i>Spektroskopi</i>	28
4	Závěr	32
	Literatura	33

Seznam tabulek

- 3.1 Výsledky NBO pro malé modely 25
- 3.2 Výsledky MPA pro model $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$ 3.2(a) 27
- 3.3 Výsledky NBO pro středně velké modely 29
- 3.4 Výsledky NBO pro velké modely 31
- 3.5 Teoretické hodnoty NMR absolutního chemického stínění 32

Seznam obrázků

1.1	RTG struktura cyklu Si-O-P-O, [4].	3
1.2	Silikofosfátová síť, [5].	4
1.3	Struktura silikofosfátu získaná z RTG,[4].	5
3.1	Přehled reálných struktur.	24
3.2	Přehled malých struktur.	26
3.3	Přehled středně velkých modelů	28
3.4	Přehled velkých modelů	30

1 Úvod

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

1.1 Experimentální motivace

Cílem této práce je podat vysvětlení některých experimentálních jevů, které byly pozorovány u silikofosfátových polymerů. Studium vysoce porézních silikofosfátů je jedním ze zaměření skupiny anorganické a materiálové chemie na našem ústavu. Studie prezentované v této práci se zaměřuje na přítomnost hypervalentního, tj. pěti nebo šesti-koordinovaného 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 strukturními analogickými periodických struktur [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.

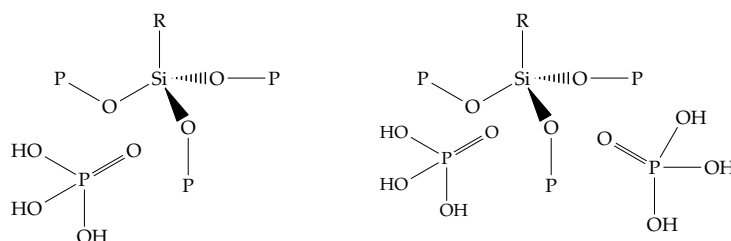
1.2 Silikofosfátové polymery

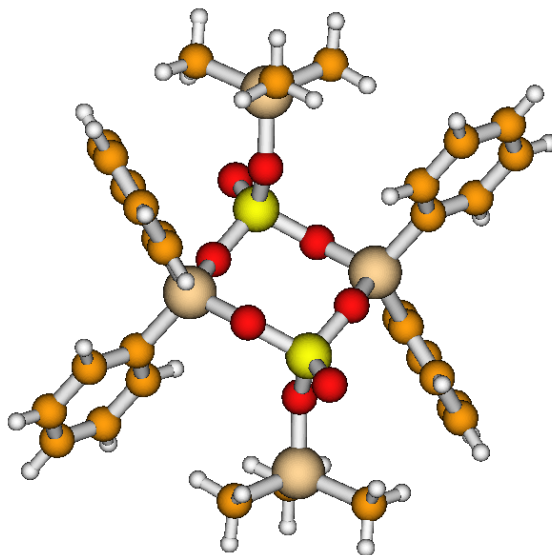
Nejčastější formou výskytu křemíku v přírodě jsou křemičitany, sloučeniny obsahující křemík tetraedricky koordinovaný čtyřmi atomy kyslíku. Existují však i minerály s vyšší koordinací, např. thaumasit [6]. Vzhledem k vysokému významu křemíku v přírodě jsou křemičitany rozsáhle připravovány a studovány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

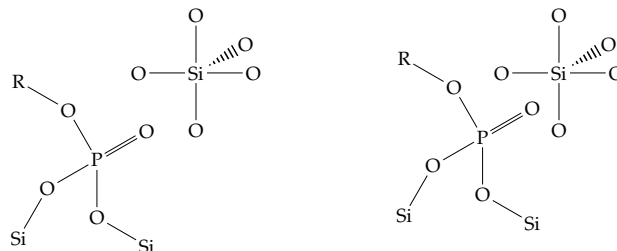
Silikofosfáty i hlinitokřemičitany jsou charakteristické svojí trojrozměrnou porézní strukturou. Naše pozornost je v této práci soustředěna na silikofosfáty. Předpokládaná struktura připravených silikofosfátů studovaných v předchozích experimentálních pracích je znázorněna na obrázku 1.2 [5]. Charakteristickou vlastností struktur silikofosfátů je uspořádání jednotek Si-O-P do cyklů.

Ačkoliv nejnovější struktura zahrnuje dvanáctičlenové cykly vzniklé trojnásobným opakováním motivu Si-O-P-O (Pinkas et. al. Inorganic Chemistry), struktury s hypervalentním křemíkem obsahují osmičlenné cykly vzniklé dvojnásobným opakováním jednotky Si-O-P-O. Obrázek 1.2 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 [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 je ukázáno ve schématu níže. Koordinační okolí bylo získáno kombinací NMR dat a IR dat [4].



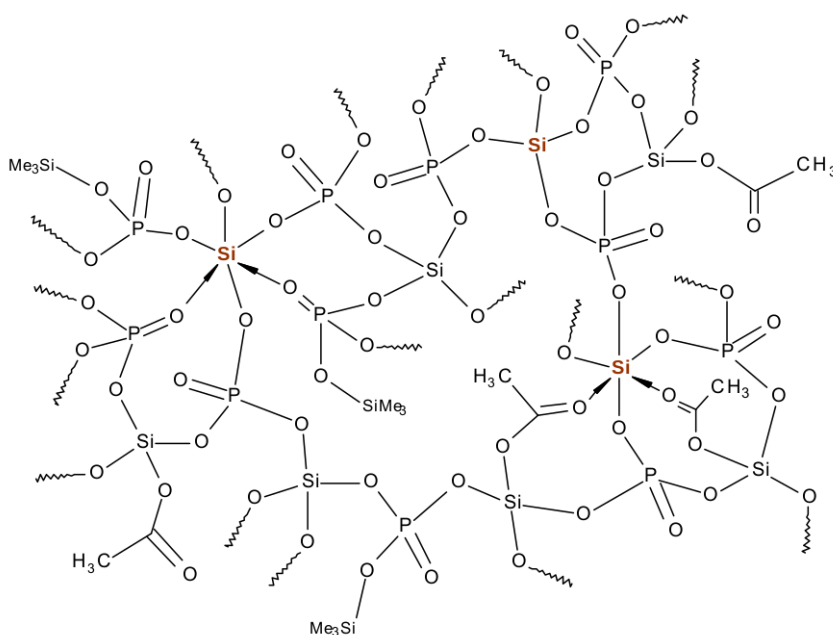


Obrázek 1.1: RTG struktura cyklu Si-O-P-O, [4].



[5]. Silikofosfátové cykly jsou pak dále organizovány do vyšší struktury skeletu mikroporézního (šířka pórů do 2 nm) až mezoporézního (šířka póru 2-50 nm). Potvrzená struktura šestikoordinovaného křemíku je uvedena obrázku. Struktura byla získána metodou rentgenové difrakce 1.3 [3].

Konkrétní metody příprav silikofosfátových sloučenin jsou uvedeny například v práci Aleše Stýskalíka.

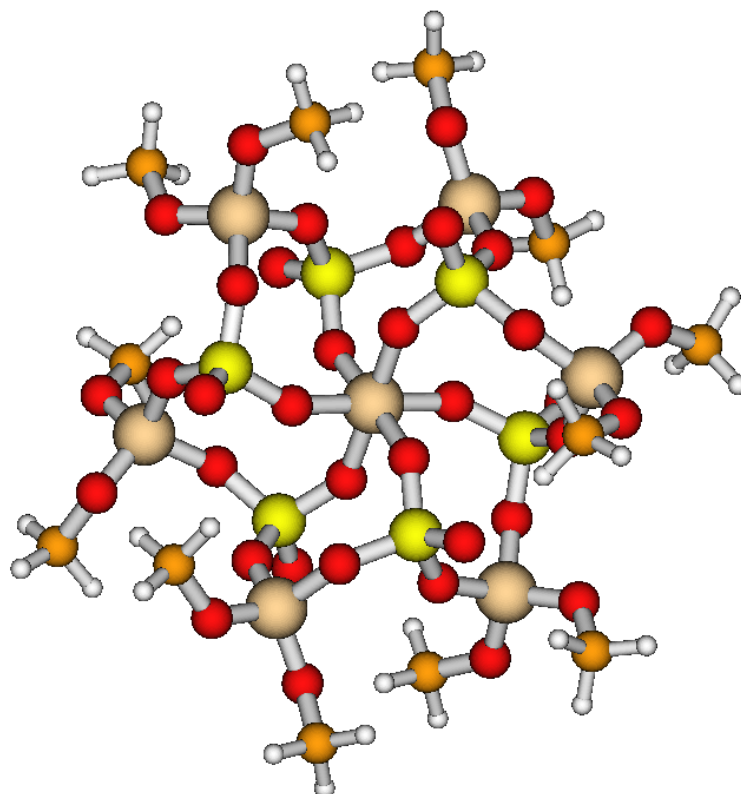


Obrázek 1.2: Silikofosfátová síť, [5].

1.3 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. Pro vodík platí dubletové 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 orbitálů v Lewisovské teorii ovšem nesouhlasila s pozorování pro organické sloučeniny s uhlíkem. Vysvětlení podal L. Pauling pomocí teorie valenčních vazeb a teorii hybridizace [7].

Podle klasické teorie valenční vazby mohou *p* prvky tvořit čtyři vazby. Z experimentálních pozorování je ale známo, že prvky *p* tvoří i více než je číslo jejich atomových orbitalů, obvykle pět nebo šest. Příkla-



Obrázek 1.3: Struktura silikofosfátu získaná z RTG,[4].

dem 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 4-, 5- a 6- koordinované 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 .

Čtyřkoordinovaný křemík splňuje tetraedrické uspořádání. Při zvýšení koordinace na pět by měla být pozorována trigonální bipyramida, sp^3d . Výskyt d orbitalu ve vazbě ale způsobuje nárůst energie

vazby na více než 200 kcal/mol. Z tohoto důvodu se předpokládá, že d orbitály se podílejí pouze na polarizaci orbitalů. Pentavalentní koordinace 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 centralním 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." [8].

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 [9].

Další možnost interpretace hypervalence je založena na vysoké iontovosti vazby na křemíku. Obecně iontovost s koordinačním číslem roste. Navíc chování vazby Si-ligand silně závisí na samotném ligandu a sterickém a elektronovém uspořádání. Hovoříme o Lewisovské kyselosti křemíkové vazby s elektronegativním atomem. Chování křemíku lze rozdělit na iontové, sigma vazebné a donor interakci [9].

1.4 Hypervalence sloučenin křemíku

V případě čtyřkoordinovaných sloučenin křemík poskytuje do vazeb všechny své valenční elektrony. Ve vyšším koordinačním stupeni už může křemík poskytnout pouze prázdné orbitály a proto chová se jako Lewisovská kyselina. Obecně mají Lewisovské kyseliny prázdné molekulové orbitály, které leží dostatečně blízko obsazeným MO¹ 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

1. MO = Molekulový orbital

koordinaci je ztracena. Stejný jev pozoroval Aleš Sýskalík a spol. [5] a to vedlo k hypotéze o snížení Lewisovské kyselosti křemíku při tvorbě přímé vazby Si-C. Naopak pětikoordinovaný křemík je lepší Lewisovskou kyselinou než čtyřkoordinovaný a hypervalency podporuje. Atomy jako uhlík, dusík, kyslík, fluor nebo chlor podporují navyšování koordinace křemíku [9].

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 $(\text{SiF}_6)^{2-}$ 1.4(a) [10]. Tato struktura byla připravena v 19. století a považuje se za první připravenou sloučeninu křemíku v koordinaci šest. Pokud budeme postupovat ve skupině halogenů dolů, dalším ligandem by měl být logicky chlor. Sloučenina SiCl_6^{2-} není známá, naopak GeCl_6^{2-} ano. Schopnost atomu tvořit hypervalentní sloučeniny roste ve skupině dolů. Germanium má tedy vysokou schopnost tvořit hypervalentní sloučeniny. Oproti tomu křemík potřebuje ligand s výrazně vyšší elektronegativitou. Hypervalentní sloučeniny s chlorem byly proto připraveny až později, například 1.4(b) [11].

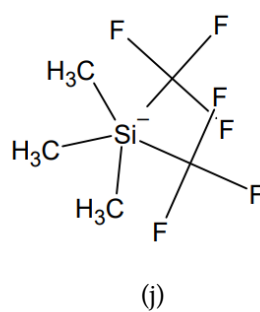
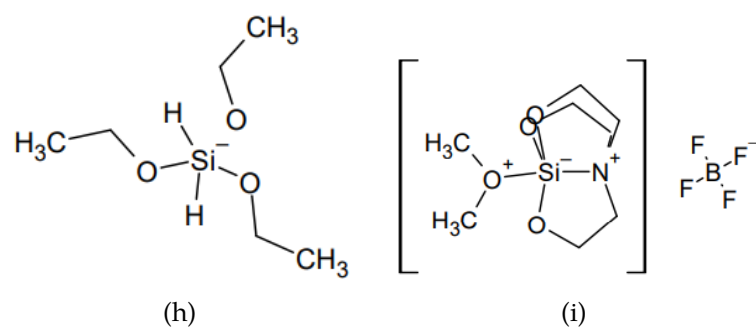
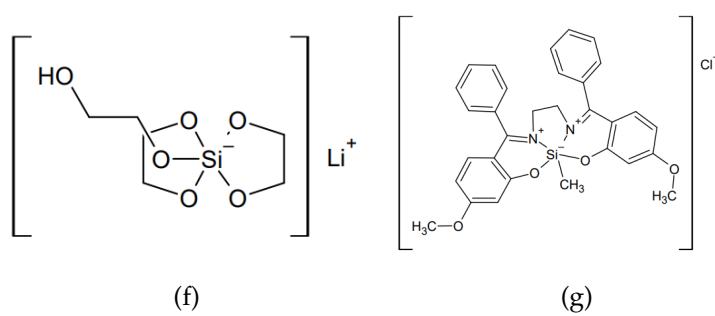
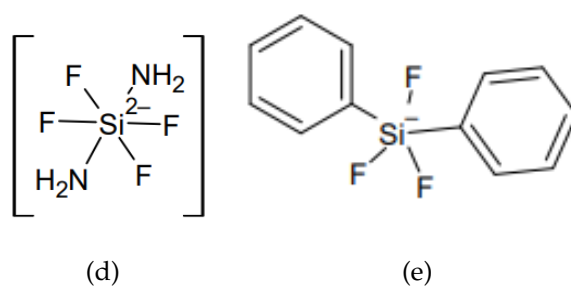
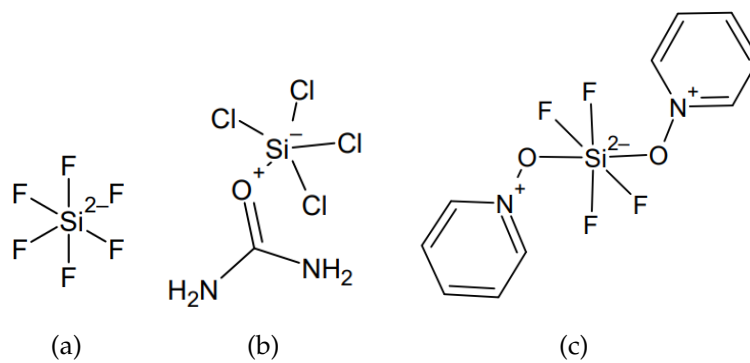
Ve sloučeninách s křemíkem může být fluor nahrazen dalšími *p* prvky, například kyslíkem 1.4(c) [12] nebo kyslíkem a vodíkem 1.4(h) [13]. Jako ligand společně s fluorem může být použit i dusík 1.4(d) [12] nebo uhlík 1.4(e) [14].

Schopnost křemíku navyšovat koordinaci existuje i ve sloučeninách s kyslíkem 1.4(f) [15]. Strukutra SiO_6 se vyskytuje také v přírodě v minerálu thaumasite [6]. Kyslík může být nahrazen dusíkem 1.4(i) [9] nebo uhlíkem a dusíkem 1.4(g) [9].

Je zajímavostí, že existují i sloučeniny pouze s vazbou křemík-uhlík 1.4(j) [16][9].

1.5 Formulace teoretického problému

Postupně jsme hlavní otázku, řešenou v této práci, zformulovali do následující podoby: Jaká je souvislost mezi kombinací ligandů na čtyřkoordinovaném Si a Lewisovskou kyselostí těchto čtyřkoordinovaných sloučenin, vedoucí ke sklonu křemíku zvýšit svoji koordinaci na pět nebo šest ligandů. Z tohoto důvodu jsme se rozhodli porovnávat



Lewisovou 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 čísel do chemického významu. Pro určení Lewisovské kyselosti bylo stěžejní určení procenta *s* a *p* orbitalů křemíku v antivazebných orbitalech. V NBO analýze jsme určovali procento vazebných orbitalů (BD) ligandu. V MPA analýze jsme určovali procento *s* a *p* orbitalů křemíku a ligandech.

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

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

2 Metody kvantové chemie

Chování elektronů v molekulách však nelze popsat rovnicemi ani jazykem klasické mechaniky. Elektrony totiž vykazují typické kvantově-mechanické chování, projevují se diskrétním spektrem energií, vlnovým chováním ve smyslu difrakce nebo např. fotoelektrického jevu. 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 úátek je založeno na detailní znalosti rozložení a energií elektronů v atomech a molekulách. Vlnová funkce se zpravidla označuje řeckým písmenem 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 \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 vyskytnutí elektronů v prostoru.

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

Analytické řešení Schrödingerovy rovnice jsou dostupná pouze pro velmi malý okruh jednoduchých modelových Hamiltoniánů, jejichž nejdůležitější 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 v 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-Oppenheimerova aproximace

(B-O) 2.4. 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 2.4. R_α a r_i jsou souřadnice elektronů. R_α souřadnice jader, $\Psi_{el}(r_i, R_\alpha)$ je elektronová 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. $\Psi_N(r_i, R_\alpha)$ je celková vlnová funkce [17]. Vlnová funkce elektronů je řešením Schröngerovy rovnice, jež v operátoru energie zahrnuje pro každý elektron jeho kinetickou energii, přitahování jádry a jeho odpuzování se všemi ostatními elektrony. Posledně jmenovaný člen řídí pohyb každého elektronu závislejícím 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 elektronu v časově rozmazanou distribucí 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 1 musí být optimální mj. vzhledem k repulzím s elektronem 2 a obráceně, vlnová funkce pro elektron 2 musí být optimální mj. vzhledem k repulzím s elektronem 1. Celková vlnová funkce daného počtu elektronů, která se vyjadřuje jako tzv. Slaterův determinat 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). Vlnovou funkci lze zapsat jako Slaterův determinant, který zaručuje antisymetrii vlnové funkce vůči výměně polohových a

spinových souřadnic. 2.2.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \dots & \psi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \dots & \psi_{n/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n)\alpha(n) & \psi_1(n)\beta(n) & \dots & \psi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (2.2)$$

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, která jsou postupně jednotlivě optimalizována v poli elektronové hustoty zbylých orbitalů. Tím získáme novou sadu orbitalů, která se liší od původní sady orbitalů. Celý postup je opakován až do okamžiku, 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 a ε_j orthogonální, tj. platí rovnice 2.3. Navíc lze zajistit, aby byly orthogonální každé dvě vlnové funkce příslušející stejné vlastní hodnotě energie ε , a také, aby každá vlnová funkce φ_i tj. 2.3.

$$S_{ii} = \int \psi_i * \psi_i dx dy dz = 1 \wedge S_{ij} = \int \psi_i * \psi_j dx dy dz = 0 \quad (2.3)$$

$$\Psi_{r_i, R_\alpha} = \Psi_{electronic}(r_i, R_\alpha) \cdot \Psi_{nuclear}(R_\alpha) \quad (2.4)$$

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.

Korelační energii lze vyjádřit jako rozdíl mezi přesnou nerelativistickou energií a HF limitou tzv. Hartree-Fockovou limitou, což je 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)¹, 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 excitací 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.

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 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 hustoty²[18].

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 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.

1. Configuration Interaction

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

Základní teoremy 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 přenosti popisu metodu HF-SCF dalece převyšují. [19]

Moderní DFT metody se začaly objevovat po roce 1964 jako výsledek Hohenberg-Kohnův teorémů. Aplikace v kvantově-chemických výpočtech se datují až od 90. let. Prvním Hohenberg-Kohn 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 $\rho(\vec{r})$." [20] První H-K teorém můžeme schématicky vyjádřit takto:

$$\rho_0 \Rightarrow \{N, Z_A, R_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0 \quad (2.5)$$

Všechny vlastnosti základního stavu mnohaelektronového systému jsou tedy jednoznačně určeny elektronovou hustotou.

Návodem pro získání elektronové hustota je druhý teorém. Obsahem druhého H-K teorému je tedy variační princip, který lze v našem kontextu vyjádřit následovně.

$$E_0 < E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (2.6)$$

Kde $\tilde{\rho}(\vec{r})$ je zkušební hustota, splňující vazbené podmínky.

Pro výpočetní chemii mají větší význam Kohn-Shamovy orbitály, které byly výsledkem geniální myšlenky o rozdělení funkcionálu. Obecně je největší problém vyjádřit kinetickou energii elektronů. Ta se rozpadla na dvě části. Exaktní a korekční část.

$$E(\rho(\vec{r})) = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + \int V_{EX}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.7)$$

[19][21]

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.8)$$

Kinetická energie T_s ale není přesným vyjádřením kinetické energie. Chybějící část je zajištěna $E_{EX}[\rho(\vec{r})]$, výměnná-korelační energie. $J[\rho(\vec{r})]$ je přesná Coulombovská repulze. $\int V_{EX}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$ je přesná energie atrakce elektronů jádry. [22]

2.2.1 DFT metody v praxi

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

První přístup se označuje jako Aproximace lokální hustoty (LDA³) 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 oddělená práce s elektronovou hustotou elektronů se spinem α a β , označováno jako LSDA, Local Spin Density Approximation. Nevýhodou je, že obě metody nelze dobře použít pro nehomogenní elektrostatické pole molekul a chemických reakcí.

Druhým přístupem je metoda gradientu hustoty (GGA - Generalized Gradient Approximation). S pomocí Taylorova rozvoje lze z lokálního hodnoty elektronové hustoty v daném objemu získat gradient hustoty $\nabla\rho(\vec{r})$, výměnný-korelační funkcionál má obecný tvar. Nejvýznamější funkcionály je Beckeho výměnný funkcionál s jedním parametrem. Další známý je LYP nebo BLYP. Práce GGA funkcionály vedly k rozšíření DFT v kvantové chemii.

Třetí významnou skupinou funkcionálů jsou hybridní funkcionály. Hybridní funkcionály jsou kombinací čistého DFT přístupu a přesné HF výměny. Nejznámějším funkcionálem je B3LYP, navržen v roce

3. LDA = The Local Density Approximations

1994. Funkcionál B3LYP je dodnes považován za univerzální a nejpoužívanější funkcionál. Nachází využití v mnoha chemických aplikacích [21].

2.3 Báze v kvantově chemických výpočtech

Základním přístupem pro hledání molekulových orbitalů je metoda MO-LCAO, 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. LCAO⁴. Jednotlivé molekulové orbitály jsou hledány jako lineární kombinace atomových orbitalů.

$$\Psi_i = \sum_{v=1}^K c_{vi} \cdot \phi_v \quad (2.9)$$

Ψ_i je i -tý molekulový spinoorbital, ϕ_v je báze funkce a c je rozvojový koeficient, získají se výpočtem SCF 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. [19].

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.10)$$

$$\chi(r) = N r^n e^{-a(r-r_A)^2} \quad (2.11)$$

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 gaussianů. Obvyklý tvar funkce.

$$\phi_\mu = \sum_{i=1}^N d_{i\mu} e^{-\alpha_{i\mu} f_\mu^2 r^2} \quad (2.12)$$

N je počet primitivních funkcí, d je kontrakční koeficient, α je exponent, f je škálovací faktor. Úplné vyjádření MP pomocí AO vyžaduje úplný, tj. nekonečně velký systém AO, a rozvinuté AO do STO nebo

4. LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals.

GTO vyžaduje v principu nekonečně velkou sadu těchto tzv. bazových funkcí.

Nejmenší smysluplnou sadou bazových 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 orbitaly $\{1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z\}$. Pro přesnější popis chování atomů a molekul je výhodné použít rozšířené bazové funkce. Vzhledem k lepšímu matematickému chování GTO jsou STO vyjádřeny jako kombinace n primitivních gaussiánů [23]. Double Zeta (DZ) používá dvounásobný počet bazových funkcí než minimální báze. Triple Zeta trojnásobný počet bazí než minimální báze. Další kategorií jsou Split valence báze, příkladem je Poplovy báze 6-31G. Každý nevalenční orbital je šesti a každý valenční orbital je popsán primitivními gaussiány dvěma skupin - jedním a třemi gaussiany. Nadstavbou ještě bývají polarizační báze, které obsahují funkce pro d (pro p prvky) nebo p (pro vodík) orbitaly. Popisují polarizaci elektornového obalu v důsledku působení ostatních jader atomů.

Speciálním případem je sada bazových funkcí přirozených atomových orbitalů, které jsou lokalizované v jednom centru. Sada bazových funkcí přirozených atomových orbitalů je příkladem zmenšením báze. Přirozené orbitaly jsou takové, které diagonalizují matici hustoty a počet elektronů v orbitalu odpovídá obsazovacímu číslu. NAO v sobě obsahují místní posuny náboje, které se do systému zavádí pomocí variačního přístupu z více základních funkcí. Výhodou NBO přístupu je lepší převod na chemické vlastnosti, jako je například Lewisovská kyselost.

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

2.4 Přirozené orbitály (NBO)

Přirozené molekulové orbitály⁵ jsou odlišným pohledem na chemickou vazbu. Existuje spousta přístupů k analýze vlnové funkce. Schrödingerova rovnice určuje energii pro každou vlnovou funkci. Vlnová funkce určuje pozici elektronů i jader. Jak je možné určit, zda jsou dva atomy spojené vazbou? Dobrým příkladem parametru, který lze použít pro určení vlastnosti molekul je atomový náboj. Obvyklé metody pro přiřazení náboje elektronu je analýza založená na báзовých funkcích, elektrostatické potenciálu nebo vlnové funkci, lokalizovaných orbitalech nebo přirozených orbitalech.

První přístup používá MO a matici hustoty (DS)⁶ a Mullikenovu populační analýzu. Čistě matematickým přístupem je těžké určit správný výsledek. Sada populačních nábojů neodpovídá skutečným multipole moment.

Lepší přístup pro popis náboje je elektrostatický potenciál. Náboj je silně spojen s force field method. Nevazebné interakce jsou popsány jako část elektrostatické interakce. Čistě matematický přístup poskytuje metoda AIM⁷. Elektronová hustota může být vyhodnocena jako normální analytická funkce, která má své minimum, maximum a sedlové body. Hranice mezi dvěma atomy v tři dimenzionálním prostoru prostorem s dvěma dimenzemi.

Dalším způsobem vyhodnocení jsou Lokalizované Orbitály (NO). První řád matice je diagonalizován a jeho vlastní vektory jsou označeny jako přirozené orbitály. Vlastní hodnoty jsou obsazovací čísla. NO dávají nejrychlejší konvergenci (Carlson-Keller teorem) a mohou popsat rozložení elektronů v atomech a odvození atomového náboje a vazby. [19]

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

5. NBO - Natural Bond orbital

6. DS - Density Matrix

7. AIM = Atoms in Molecules

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

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

2.5 Kvalitativní koncepty v kvantové chemii

2.5.1 Tvrdost a měkkost kyselin a báze

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

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

Elektrofilita atomu A v molekule M s N elektrony.

$$f_A^+ = P_A(N+1) - P_A(N) \quad (2.13)$$

Nuklefilita atomu A v molekule M s N elektrony.

$$f_A^- = P - A(N) - P_A(N-1) \quad (2.14)$$

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

$$f_A^0 = \frac{1}{2}[P(N+1) - P_A(N-1)] \quad (2.15)$$

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

Ochotu tvořit hypervalentní molekuly lze odhadnout podle konceptu HSAB (Hard and Soft Acids and Basics). Kyseliny a báze mohou být rozděleny na měkké a tvrdé. HSAB teorie říká, že tvrdá kyselina a tvrdá báze spolu poskytnou stabilní komplex, naopak slabá kyselina a slabá báze spolu poskytnou méně stabilní komplex. Z toho vyplývá, že ze znalosti reakčních podmínek a příslušné tvrdosti lze predikovat stabilitu vzniklého komplexu. Jeden z možností kvantitativního určení tvrdosti/měkkosti je určení parametrů χ 2.16 a η 2.17 [24].

$$\chi = - \left(\frac{\delta E}{\delta N} \right) = \frac{IP + EA}{2} = -\mu \quad (2.16)$$

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta \mu}{\delta N} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta^2 E}{\delta N^2} \right) = \frac{I - A}{2} \quad (2.17)$$

χ je absolutní elektronegativita⁸, μ je chemický potenciál, E je energie a N je počet elektronů [25]. Podle Koopmansova teorému $E_{HOMO} = -IP$, IP je ionizační potenciál a $E_{LUMO} = -EA$, EA je elektronová afinita [26]. η je atomová tvrdost⁹ [27]. Tvrdá kyselina a báze je charakterizována velkým rozdílem IP a EA , což se projeví 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 [25].

2.5.2 Mullikenova populační analýza

2.5.3 Spektroskopické vlastnosti atomů a molekul

DFT metodami lze kromě optimalizací počítat také parametry nukleární magnetické rezonance (NMR). Jedním z NMR charakteristik molekul je chemické stínění. Do *ab-initio* výpočtu nově vstupuje vnější magnetické pole B_0 , které je reprezentováno vektorovým potenciálem tohoto pole. V ideálním případě by neměla mít volba počátku tohoto pole vliv na výsledek. Jedním z důsledků aproximace v kvantové chemii je fakt, že volba počátku výrazně ovlivňuje výsledné chemické

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

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

stínění. Problém se nazývá „Gauge origin problem“. Metoda GIAO (Gauge Including Atomic Orbitals) řeší problém způsobem, že zahrnuje počátek vektorového potenciálu do atomových orbitalů. Vhodnou bazí pro tyto výpočty je IGLO–III (Individual Gauge for Localized Orbitals) [28] [29].

2.6 Výpočetní detaily

První podoby modelů silikofosfátů byly tvořeny v programu Avogadro [30]. Pro získání optimalizovaných struktur byl použit program Gaussian, verze ES64L-G09RevD.01 24-Apr-2013. Všechny výpočty byly prováděny metodou DFT. Výchozí parametr optimalizace pro použité struktury byl funkcionál B3LYP s bazí 6-31G*. Pro malé modely byly ve dvou případech přidány speciální volby Opt=CalcFC a SCF=Vshift. Klíčové slovo Opt=CalcFC zajistí výpočet silových konstant v prvním bodě optimalizace. Narozdíl od běžné volby Opt, kdy je Hessian pouze odhadovaný, při použití klíčového slova CalcFC je Hessian vypočítán jako při frekvenční analýze. Druhé klíčové slovo SCF=VShift[N] pomáhá s konvergencí struktury, protože posune energii orbitalů o $N \cdot 0,0001$ [miliHartrees]. My jsme použili výchozí nastavení $N=-1$. Pro střední modely bylo postačující základní nastavení. Pro velké molekuly byly použity dva přístupy. Pro méně přesný model bylo použito klíčové slovo Pseudo=Read. V druhém kroku optimalizace již byl použit zmíněný funkcionál i báze.

Pro získání orbitalů pro Mullikenovu populační analýzu byla použita menší báze 3-21G, funkcionál B3LYP. Pro analýzu NMR parametrů byla použita speciální báze IGLO [31] a klíčové slovo nmr [29]. Pro NBO analýzu byl nejprve programem Gaussian vytvořen soubor file.47, který sloužil jako vstup do programu NBO6. Přidáním klíčového slova *PLOT* do vstupu NBO6 byly získány soubory file.31 až file.46. Pro vykreslení přirozených orbitalů byl použit soubor file.37 [32].

3 Výsledky a diskuze

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

3.1 Struktury

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

Modely střední velikosti reprezentovaly širší okolí křemíku. (acetoxymethyl)trifluorosilan sloužil jako model křemíku, kde se vyskytovala přímá vazba na uhlík a zároveň byly kolem vysoce elektro-negativní fluory. Jak bylo zmíněno v kapitole 1.4, křemík je ochotný navyšovat koordinaci s vysoce elektronegativními ligandy. Zároveň je (acetoxymethyl)trifluorosilan schopen tvořit intramolekulární vazbu s Si-O a tím navbýšit koordinaci křemíku na pět. Tyto struktury jsou experimentálně pozorovány a nazývají se dragonoidy [33]. Další dva střední modely už obsahovaly cykly, prozatím ale malé.

Model middle1 $\text{SiCH}_3(\text{PO}_4)\text{CH}_3(\text{SiP}_2\text{O}_{10})(\text{CH}_3)_4$ obsahoval jeden cyklus, volně navázaný fosfát a přímou vazbu křemík-uhlík. Model middle2 $\text{Si}(\text{P}_2\text{SiO}_{10}(\text{CH}_3)_4)_2$ už obsahoval dva cykly, které byly pozorovány v silikofosfátových polymerech. Jednalo se o nejmenší model, který už obsahoval dva cykly.

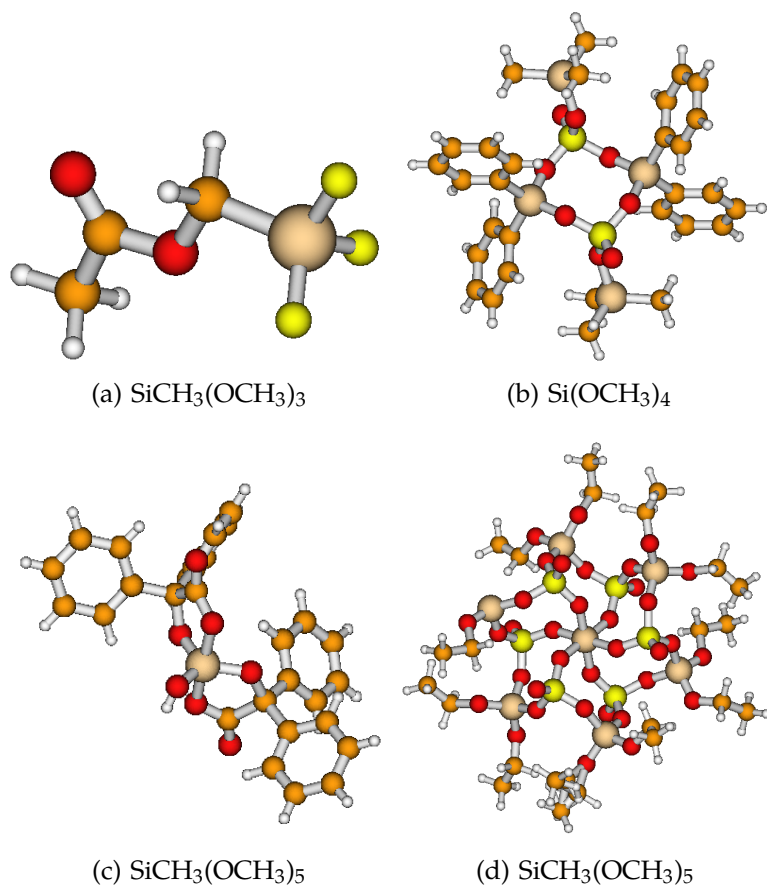
Největším problémem se ukázaly velké struktury, kde nalezení vhodného modelu trvalo nejdelší dobu. Nalezení vhodného modelu se stalo klíčovým problémem této práce. Výchozí strukturou byla struktura z rentgenové analýzy [3], kde se křemík vyskytoval v koordinaci šest. Z tohoto modelu vycházely všechny ostatní struktury se šestikoordinovaným křemíkem. V experimentálních strukturních silikofosfátů se krom fosfátových skupiny vyskytovaly tak různé acetylové skupiny. Právě přítomnost acetylových skupin měla vliv na chování křemíku. Acetylové skupiny se v okolí křemíku vždy vyskytovaly po dvou a toto bylo dodrženo i v modelových strukturách. Zvolila jsem dvě možnosti umístění acetylových skupin, poloha cis a trans (obrázek). První návrh byl velice podobný původní krystalové struktuře, včetně přítomnosti osmi cyklů. To se ukázalo jako problematické a pro různé modely bylo nutno dělat rozdílná uvolnění cyklů. Zde je klíčové zmínit, že naše modely byly pouze výseky z rozsáhlých struktur a chyběla stabilizace okolní hmotou. Pro všechny modelové struktury bylo nutno povolit napětí mezi cykly. Původní krystalová struktura obsahovala šest cyklů. Mnou upravené struktury obsahovaly cykly dva (cis) nebo čtyři (trans). Další koordinací, která byla pozorována byl křemík v koordinaci pět. Tento typ nebyl příliš častý, ale řadí se mezi experimentálně pozorované. Proto jsem také pětikoordinovaný křemík zařadila do analýzy. Výchozí strukturou byla sloučenina [34]. V případě pětikoordinované struktury byla snaha kompenzovat náboj a dosáhnout náboje nula, stejně jako u předchozích struktur. Z důvodu symetrie nebylo možné náboj v molekule vhodně umístit a proto byl zvolen náboj -1, nikoli 0.

3.1.1 Čtyřkoordinovaný křemík jako reaktant

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

3.1.2 Malé modely

Malé modely podávají podrobnější pohled na charakter vazby Si-C. Obrázky struktur jsou uvedeny na obrázku 3.2. Pro strukturu $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_5$ 3.2(c) bylo nutno použít klíčové slovo Opt=CalcFC. Pro strukturu $\text{Si}(\text{OCH}_3)_6$ 3.2(d) byl použit parametr SCF=Vshift. Pro NBO analýzu



Obrázek 3.1: Přehled reálných struktur.

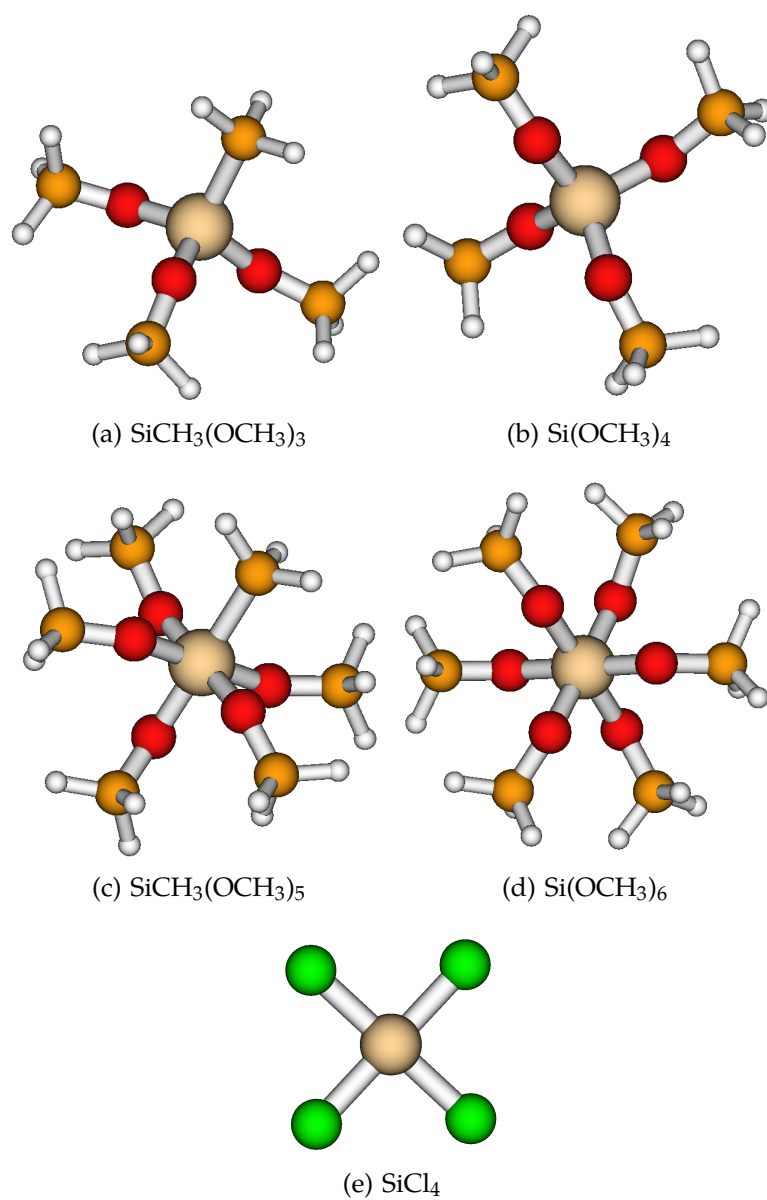
byly brány HOMO orbitály. Přehled výsledků z analýzy NBO je uveden v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1: Výsledky NBO pro malé modely

		vazby	Obs.číslo	Si	X	Si(s)	Si(p)	Si(d)
A	Si-O	1-2	0,066	88,3%	11,7%	23,9%	51,9%	24,2%
		1-3	0,111	86,5%	13,5%	23,2%	73,3%	3,5%
		1-3	0,092	97,1%	2,9%	0,2%	56,7%	43,3%
		1-4	0,065	88,5%	11,5%	23,6%	50,2%	26,2%
	Si-C	1-17	0,073	75,5%	24,5%	29,3%	68,9%	1,8%
B	Si-O	1-2,3,4,5	0,104	86,1%	13,9%	25,0%	71,4%	3,6%
C	Si-O	1-2	0,100	92,1%	7,9%	16,0%	50,0%	33,9%
		1-3	0,104	91,9%	8,1%	15,0%	50,6%	34,4%
		1-4	0,096	91,9%	8,1%	16,5%	50,4%	33,1%
		1-5	0,095	91,9%	8,1%	16,4%	50,6%	33,0%
		1-6	0,103	92,1%	7,9%	16,1%	50,1%	33,8%
D	Si-C	1-27	0,068	84,6%	15,4%	22,8%	51,2%	26,1%
E	Si-O	Si-2,3,4,5,6,7	0,098	91,8%	8,2%	16,7%	50,0%	33,3%
F	Si-Cl	1-2	0,125	77,9%	22,1%	24,9%	50,0%	25,1%
		1-3	0,125	77,9%	22,1%	24,9%	50,0%	25,1%
		1-4	0,125	77,9%	22,1%	24,9%	50,0%	25,1%
		1-5	0,125	77,9%	22,1%	24,9%	50,0%	25,1%

3.1.3 Středně velké modely

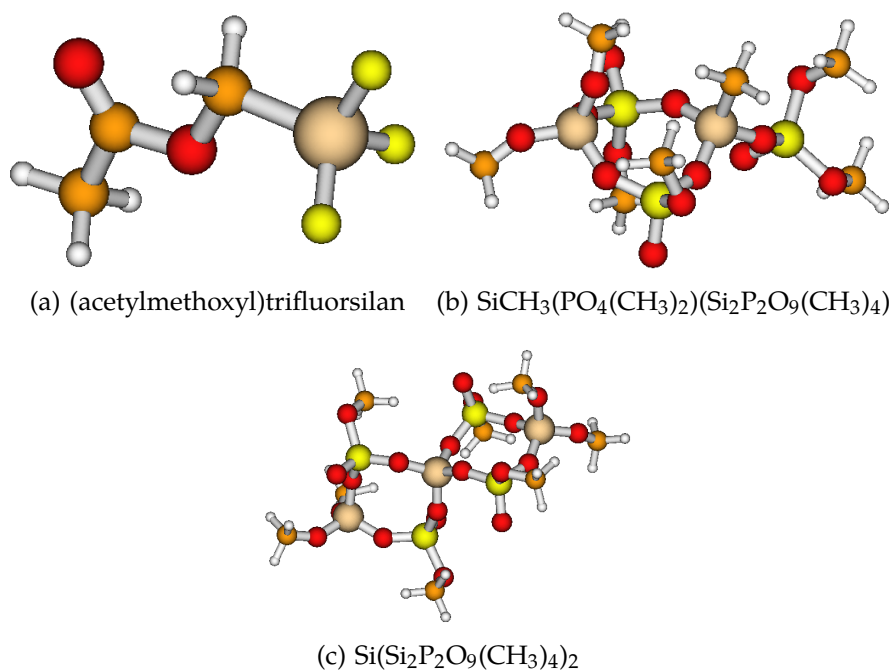
Tato část se věnuje nejmenším možným modelům, které již tvoří uvnitř svých struktur cyklus. Jako referenční molekula byl použita (acetylmethoxyl)trifluorsilan z článku [33]. Struktura (acetylmethoxyl)trifluorsilan slouží jako model křemíku v koordinaci čtyři, který má ve svém okolí vysoce elektronegovní atomy. To podporuje teoretické předpoklady o



Obrázek 3.2: Přehled malých struktur.

Tabulka 3.2: Výsledky MPA pro model $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$ 3.2(a)

	1S	2S	3S	4S	Suma2	prekryv	procento
Si	-0,024	0,156	-0,004	-0,863	0,77	-0,06	71,0%
O	-0,059	-0,043	0,442		0,20	-0,04	16,4%
O	-0,062	0,044	0,474		0,23	0,02	24,9%
O	-0,059	0,042	0,442		0,20	0,02	21,8%
C	-0,024	0,007	0,419		0,18	0,00	17,7%
	2PX	3PX	4PX		Suma2	prekryv	procento
Si	0,001	-0,002	-0,007		0,00	0,00	0,0%
O	0,017	-0,010			0,00	0,00	0,0%
O	0,000	-0,002			0,00	0,00	0,0%
O	-0,017	0,009			0,00	0,00	0,0%
C	-0,118	-0,339			0,13	0,04	17,1%
	2PY	3PY	4PY		Suma2	prekryv	procento
Si	0,021	-0,038	-0,039		0,00	0,00	0,5%
O	0,031	0,030			0,00	0,00	0,3%
O	-0,032	-0,021			0,00	0,00	0,2%
O	0,032	0,033			0,00	0,00	0,3%
C	0,017	0,036			0,00	0,00	0,2%
	2PZ	3PZ	4PZ		Suma2	prekryv	procento
Si	-0,016	0,032	-0,044		0,00	0,00	0,1%
O	0,075	0,117			0,02	0,01	2,8%
O	-0,085	-0,129			0,02	0,01	3,5%
O	0,075	0,117			0,02	0,01	2,8%
C	0,071	0,178			0,04	0,01	5,0%



Obrázek 3.3: Přehled středně velkých modelů

hypervalenci křemíku, pokud má ve svém okolí silně elektronegativní prvek. Pro zvolené sloučeniny byla provedena analýza kanonických orbitalů, výsledky jsou uvedeny v tabulce.

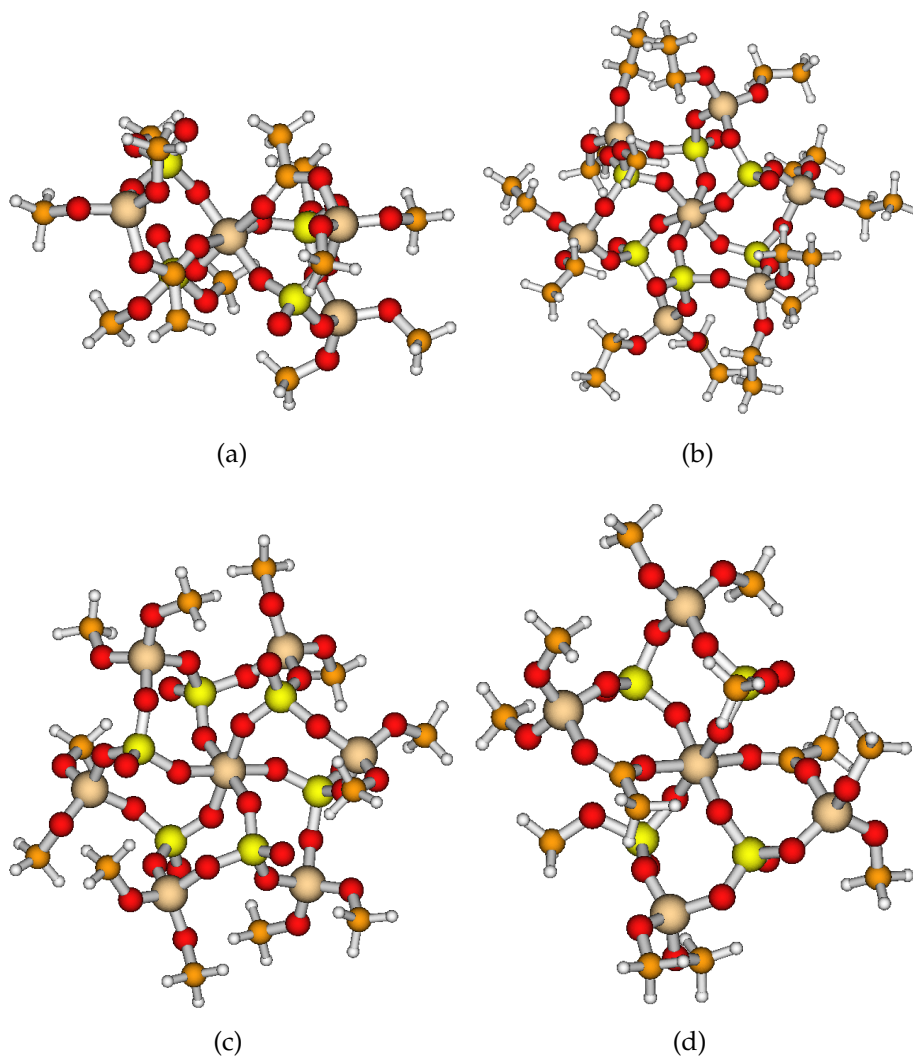
3.1.4 Velké modely

3.2 Vazby

3.3 Spektroskopi

Tabulka 3.3: Výsledky NBO pro středně velké modely

	Vazby	Obs.číslo	Si	X	Si(s)	Si(p)	Si(d)
A	Si-F	0,107	87,1%	12,9%	22,5%	75,6%	2,0%
	Si-F	0,107	87,1%	13,0%	22,7%	75,4%	1,9%
	Si-F	0,107	87,1%	13,0%	22,7%	75,4%	1,9%
	Si-C	0,079	74,3%	25,7%	32,2%	65,8%	2,0%
	Si-O	0,087	87,5%	12,5%	23,8%	73,1%	3,1%
B	Si-O	0,093	87,3%	12,7%	23,0%	73,5%	3,6%
	Si-O	0,094	87,5%	12,5%	22,6%	73,9%	3,4%
	Si-C	0,065	74,1%	25,9%	30,7%	67,7%	1,6%
C	Si-O	0,086	87,1%	12,9%	25,7%	71,1%	3,3%
	Si-O	0,104	87,4%	12,6%	23,9%	72,5%	3,6%
	Si-O	0,098	87,2%	12,8%	24,6%	71,9%	3,5%
	Si-O	0,092	86,8%	13,2%	25,8%	70,8%	3,4%



Obrázek 3.4: Přehled velkých modelů

Tabulka 3.4: Výsledky NBO pro velké modely

			Obs.číslo	Si	X	Si(s)	Si(p)	Si(d)
A	Si-O	1-2	0,089	91,33 %	8,67 %	17,15 %	49,89 %	32,96 %
		1-3	0,105	92,66 %	7,34 %	16,06 %	50,23 %	33,72 %
		1-4	0,088	91,24 %	8,76 %	17,21 %	50,07 %	32,72 %
		1-5	0,089	91,48 %	8,52 %	16,70 %	50,16 %	33,13 %
		1-6	0,104	92,53 %	7,47 %	16,29 %	49,80 %	33,91 %
		1-7	0,088	91,29 %	8,71 %	16,98 %	49,95 %	33,08 %
B	Si-O	1-3	0,175	89,18 %	10,82 %	31,84 %	64,07 %	4,08 %
		1-4	0,171	88,78 %	11,22 %	33,01 %	63,00 %	4,00 %
		1-5	0,132	88,88 %	11,12 %	16,88 %	79,32 %	3,80 %
		1-7	0,127	88,94 %	11,06 %	16,73 %	79,55 %	3,72 %
C	Si-O	1-2	0,106	90,65 %	9,35 %	22,30 %	52,16 %	25,54 %
		1-4	0,113	90,69 %	9,31 %	22,02 %	51,83 %	26,15 %
		1-5	0,161	90,48 %	9,52 %	9,91 %	86,47 %	3,62 %
		1-6	0,111	90,57 %	9,43 %	21,86 %	52,57 %	25,57 %
		1-7	0,104	90,19 %	9,43 %	23,30 %	51,81 %	24,89 %
D	Si-O	1-2	0,092	91,57 %	8,43 %	16,92 %	50,05 %	33,03 %
		1-3	0,094	91,82 %	8,18 %	16,49 %	50,05 %	33,46 %
		1-4	0,092	91,67 %	8,33 %	16,73 %	49,90 %	33,37 %
		1-5	0,093	91,74 %	8,26 %	16,54 %	49,96 %	33,50 %
		1-6	0,093	91,73 %	8,27 %	16,72 %	49,96 %	33,32 %
		1-7	0,093	91,75 %	8,25 %	16,59 %	50,11 %	33,30 %
E	Si-O	1-2	0,091	91,63 %	8,37 %	17,13 %	50,11 %	32,76 %
		1-3	0,115	89,41 %	10,59 %	20,87 %	63,97 %	15,16 %
		1-4	0,085	91,53 %	8,47 %	17,31 %	50,82 %	31,88 %
		1-5	0,113	90,01 %	9,99 %	20,02 %	62,64 %	17,34 %
		1-6	0,093	86,99 %	13,01 %	24,67 %	65,85 %	9,48 %

Tabulka 3.5: Teoretické hodnoty NMR absolutního chemického stínění

	cis	trans	5-koordinace	RTG bez naboje	rtg puvodni
central Si	542.5774	543.8238	493.0101	549.2568	552.6532
4-coord. Si	493.3802	489.2752	490.9080	496.9045	493.3730
4-coord. Si	488.7686	490.6081	487.8704	498.3326	493.4671
4-coord. Si	491.6274	489.4495	-	496.4006	495.1319
4-coord. Si	-	492.6228	-	498.2073	493.9529
4-coord. Si	-	-	-	500.8508	493.5894
4-coord. Si	-	-	-	496.5479	493.8088

4 Závěr

Literatura

1. MUNZAROVÁ, Markéta; HOFFMANN, Roald. 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, Markéta. *Quantum Chemical Calculations of EPR Parameters for Transition Metal Complexes*. Stuttgart, 2001.
3. JAHNIGEN, Sandra; BRENDLER, Erica; BOHME, Uwe; HEIDE, Gerhard; KROKE, Edwin. Silicophosphates containing SiO₆ octahedra - anhydrous synthesis under ambient conditions. *New J. Chem.* 2014, roč. 38, s. 744–751.
4. STYSKALIK, Ales; SKODA, David; MORAVEC, Zdenek; BABIAK, Michal; BARNES, Craig E.; PINKAS, Jiri. Control of micro-/mesoporosity in non-hydrolytic hybrid silicophosphate xerogels. *J. Mater. Chem. A*. 2015, roč. 3, s. 7477–7487. Dostupné z DOI: 10.1039/C4TA06823H.
5. STÝSKALÍK, Aleš. *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 z DOI: 10.1107/S0567740871002619.
7. BAUCHNEROVÁ, Markéta. *Didaktika kvalitativní teorie MO a pojem hypervalence*. 1996 [cit. 2016-05-01]. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno. Vedoucí práce Pavel KUBÁČEK.
8. STORER, Ian. *Hypervalent Silicon: Bonding, Properties and Synthetic Utility*. MacMillan Group Meeting, 20th July, 2005.
9. WAGLER, Jörg; BÖHME, Uwe; KROKE, Edwin. 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.
10. 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=hnJKAAAYAAJ>.
 11. LAZAREV, Igor M.; OVCHINNIKOV, Yurii E.; DOLGUSHIN, Gennadii V.; STRUCHKOV, Yurii 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 z DOI: <https://doi.org/10.1070/MC1997v007n01ABEH000651>.
 12. GEORGE, Kathryn; HECTOR, Andrew L.; LEVASON, William; REID, Gillian; SANDERSON, George; WEBSTER, Michael; ZHANG, Wenjian. 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.
 13. BOYER, J.; CORRIU, R.J.P.; PERZ, R.; REYE, C. Reduction selective de composés carbonyles par catalyse hétérogène à 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).
 14. SCHOMBURG, Dietmar; KREBS, Roland. 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.
 15. FLYNN, John J.; BOER, F. Peter. Structural studies of hexacoordinated 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.
 16. KOLOMEITSEV, Alexander; MOVCHUN, Valery; RUSANOV, Eduard; BISSKY, German; LORK, Enno; ROSCHENTHALER, Gerd-Volker; KIRSCH, Peer. Different fluoride anion sources and

- (trifluoromethyl)trimethylsilane: molecular structure of tris(dimethylamino)sulfonium bis(trifluoromethyl)trimethylsiliconate, the first isolated penta-coordinate silicon species with five Si-C bonds. *Chem. Commun.* 1999, s. 1017–1018. Dostupné z DOI: 10.1039/A901953G.
17. LEACH, Andrew 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>.
 18. BICKELHAUPT, F Matthias; BAERENDS, Evert Jan. Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry. *Reviews in Computational Chemistry, Volume 15*. 2007, s. 1–86.
 19. JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2007. ISBN 9780470058046. Dostupné také z: <https://books.google.cz/books?id=RDIG48UcZfYC>.
 20. HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 1964, roč. 136, s. B864–B871. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
 21. KOCH, Wolfram; HOLTHAUSEN, Max C. *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2000.
 22. 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>.
 23. LOWE, J.P.; PETERSON, K. *Quantum Chemistry*. Elsevier Science, 2011. ISBN 9780080470788. Dostupné také z: <https://books.google.cz/books?id=00mGAwAAQBAJ>.
 24. 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>.

25. 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/>.
26. KRATOCHVÍL, Milan. *Excerpta z teoretické chemie*. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2012. ISBN 978-80-210-6067-8. Dostupné také z: <http://excerpta.chemi.muni.cz/>.
27. PEARSON, Ralph 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.
28. STANDARA, Stanislav. *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.
29. FRISCH, M. J. et al. *Gaussian~16 Revision B.01*. 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
30. HANWELL, Marcus D.; CURTIS, Donald E.; LONIE, David C.; VANDERMEERSCH, Tim; ZUREK, Eva; HUTCHISON, Geoffrey 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.
31. KUTZELNIGG, Werner; FLEISCHER, Ulrich; SCHINDLER, Michael. *N M R Basic Princ. Prog. Sv. 23*, The IGLO-Method: Ab-initio Calculation and Interpretation of NMR Chemical Shifts and Magnetic Susceptibilities. 1991.
32. GLENDENING, Eric D.; LANDIS, Clark R.; WEINHOLD, Frank. 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.
33. 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 solu-

- tions. *Russian Journal of General Chemistry*. 2011, roč. 81, č. 12, s. 2440–2449. ISSN 1608-3350. Dostupné z DOI: 10.1134/S107036321112005X.
34. TACKE, Reinhold; BURSCHKA, Christian; RICHTER, Ingo; WAGNER, Brigitte; WILLEKE, Reiner. 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.