

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ**  
**«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**  
**ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**  
(повна назва інституту/факультету)

**КАФЕДРА КІБЕРНЕТИКИ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ**  
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»

«До захисту допущено»

УДК \_\_\_\_\_

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_  
(підпис) (ініціали, прізвище)

“ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2016 р.

## Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 8.05020202 - Комп'ютерно-інтегровані технологічні процеси і

(код і назва)

виробництва

на тему: МОДЕЛЮВАННЯ НАНОСИСТЕМ КСЕРОГЕЛЮ НА ПРИКЛАДІ  
ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ СУЛЬФУРОВМІСНИХ ГРУП

Виконала: студентка 6 курсу, групи ХА-41м

(шифр групи)

Рижко Марина Валеріївна \_\_\_\_\_

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

**Науковий керівник** к.т.н., доцент Бугаєва Л.М.

(вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

**Рецензент** к.х.н. Смірнова О.В.

(вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_

(підпис)

Київ – 2016

**Національний технічний університет України**

**«Київський політехнічний інститут»**

**ХІМІКО – ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**КАФЕДРА КІБЕРНЕТИКИ ХІМІКО – ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ**

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність 8.05020202 – Комп'ютерно – інтегровані технології і технологічні процеси

(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_

(підпис)

\_\_\_\_\_

(ініціали, прізвище)

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**ЗАВДАННЯ**

**на магістерську дисертацію студенту**

Рижко Марині Валеріївні

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації МОДЕЛЮВАННЯ НАНОСИСТЕМ КСЕРОГЕЛІВ НА ПРИКЛАДІ СУЛЬФУРОВМІСНИХ ГРУП

науковий керівник дисертації к.т.н., доцент Бугаєва Л.М. \_\_\_\_\_ ,  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «8» квітня 2016 р. № 1314

2. Термін подання студентом дисертації 16 червня 2016 року

3. Об'єкт дослідження комп'ютерно – інтегровані технології для квантово-хімічного моделювання наносистем

4. Предмет дослідження сульфуровмісна група, що знаходиться в поверхневому шарі ксерогелю

5. Перелік завдань, які потрібно: дослідити специфіку побудови моделей наносистем ксерогелів; вибрати релевантні методи розрахунків для моделювання наносистем ксерогелю, функціоналізованих сульфуровмісними групами  $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}]$ ; визначити компоненти програмного забезпечення для вирішення квантово-хімічних розрахунків; визначити вхідні дані для моделювання; змоделювати поверхневий шар наносистеми ксерогелю, що містить сульфуровмісну функціональну групу; дослідити інтенсивність та положення смуг коливання в ІЧ спектрах та смуг поглинання в ЯМР спектрах фрагментів; провести коректне співставлення результатів теоретичного розрахунку із даними, отриманими експериментальним шляхом.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу електронна презентація доповіді

7. Орієнтовний перелік публікацій за матеріалами роботи опубліковано 5 праць, а саме 5 тезисів у збірниках на міжнародних та українських конференціях

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
4 МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ КСЕРОГЕЛІВ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ СУЛЬФУРОВМІСНИМИ ГРУПАМИ	к.х.н. Смірнова О.В.		
5 ОТРИМАННЯ ТА АНАЛІЗ МОДЕЛЮВАННЯ КСЕРОГЕЛЮ	к.х.н. Смірнова О.В.		

9. Дата видачі завдання «2» вересня 2014 року

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Розробка календарного плану	12.09.2014	
2	Літературний огляд за темою магістерської дисертації	15.09.2014 – 23.01.2015	
3	Оптимізація геометрії і квантово-хімічний розрахунок електронної будови модельного трифункціонального силана $(\text{HO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$	04.05.2015 – 03.09.2015	
4	Розрахунок смуг поглинання ІЧ спектрів та ЯМР спектрів	04.09.2015 – 05.10.2015	
5	Порівняння отриманих експериментальних даних з результатами розрахунків.	06.10.2015 – 01.01.2016	
6	Аналіз отриманих результатів	02.01.2016 – 30.01.2016	
7	Проходження науково-дослідної практики	01.02.2016 – 28.02.2016	
8	Оформлення отриманих результатів досліджень, оформлення дисертації	08.01.2016 – 14.06.2016	
9	Попередній захист магістерської дисертації	16.06.2016	

Студент

\_\_\_\_\_ (підпис)

Рижко М.В.

\_\_\_\_\_ (ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

\_\_\_\_\_

Бугаєва Л.М.

\_\_\_\_\_

## РЕФЕРАТ

Дана наукова робота загальним обсягом 108 сторінок, містить 24 ілюстрації, 4 таблиці, 2 додатки та 32 джерела за переліком посилань.

**Актуальність теми.** Квантово-хімічні розрахунки наносистем ксерогелю допомагають оцінити структуру молекули з урахуванням взаємодії між атомами і більш цілеспрямовано проводити синтез речовин, які мають потенційно корисні властивості. За допомогою нових технічних можливостей можна дослідити невідомі досі кристалічні структури, кластери й молекули, шляхи перебігу й перехідні стани хімічних реакцій.

**Мета і завдання дослідження.** Мета дослідження полягає використанні квантово-хімічних розрахунків для моделювання наносистем ксерогелів, функціоналізованих сульфуровмісними групами.

**Об'єктом дослідження** комп'ютерно – інтегровані технології для квантово-хімічного моделювання наносистем.

**Предметом дослідження** є сульфуровмісна група, що знаходиться в поверхневому шарі ксерогелю.

**Методи дослідження.** Для розв'язання поставлених завдань в даній роботі були використані методи: самоузгодженого поля Гартрі-Фока та функціонала електронної густини (DFT).

**Наукова новизна результатів.** Знайдено положення смуг поглинання в ІЧ спектрах, що необхідні для подальшого синтезування нових гібридних органо - неорганічних матеріалів.

**Практичне значення результатів.** Розраховані оптимізовані параметри наносистем дають можливість синтезувати нові гібридні органо-неорганічні сорбційні матеріали, в тому числі із заданими основними характеристиками. Змодельовані наносистеми ксерогелів можна використати для сорбції токсичних отруйних речовин – діоксинів.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дослідження, що включені до дисертації, були оприлюднені на Всеукраїнській конференції з міжнародною участю, присвяченій 85-річчю з дня народження академіка НАН України О.О. Чуйка (Київ, 2015), I міжнародній науково-практичній конференції «Сучасний проблеми науки і технологій в умовах забезпечення сталого розвитку економіки: «MPST-I-2015»» (Миргород, 2015), Ukrainian-Polish scientific conference «Membrane and sorption processes and technologies» (Kyiv, 2016), VI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2016), 43rd International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering (SSCHE) (High Tatras, 2016).

**Публікації.** За результатами роботи опубліковано 5 праць, а саме 5 тезисів у збірниках на міжнародних та українських конференціях.

Експериментальну роботу по моделюванню наносистеми ксерогелю було виконано в інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка.

КВАНТОВО - ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ, ІЧ – СПЕКТРИ, ЯМР – СПЕКТРИ, ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ КРЕМНЕЗЕМИ, СУЛЬФУРОВМІСНА ГРУПА, СМУГА ВАЛЕНТНИХ КОЛИВАНЬ, МЕТОД ГАРТРИ - ФОКА

## РЕФЕРАТ

Данная научная работа общим объемом 108 страниц, содержит 24 иллюстрации, 4 таблицы, 2 приложения и 32 источника по перечню ссылок.

**Актуальность темы.** Квантово - химические расчеты наносистем ксерогелей помогают оценить структуру молекулы с учетом взаимодействия между атомами и более целенаправленно проводить синтез веществ, которые имеют потенциально полезные свойства. С помощью новых технических возможностей можно исследовать неизвестные до сих пор кристаллические структуры, кластеры и молекулы, пути прохождения и переходные состояния химических реакций.

**Цель и задачи исследования.** Цель исследования заключается в использовании квантово - химических расчетов для моделирования наносистем ксерогелей, функционализированных сульфуросодержащими группами.

**Объектом исследования** компьютерно - интегрированные технологии для квантово - химического моделирования наносистем.

**Предметом исследования** является сульфуросодержащая группа, находящаяся в поверхностном слое ксерогелей.

**Методы исследования.** Для решения поставленных задач в данной работе были использованы методы: самосогласованного поля Гартри-Фока и функционала электронной плотности (DFT).

**Научная новизна.** Найдены положения полос поглощения в ИК спектрах, которые необходимы для дальнейшего синтезирования новых гибридных органо - неорганических материалов.

**Практическое значение результатов.** Рассчитаны оптимизированы параметры наносистем дают возможность синтезировать новые гибридные органо-неорганические сорбционные материалы, в том числе с заданными основными характеристиками. Смоделированы наносистемы ксерогелей можно использовать для сорбции токсичных ядовитых веществ - диоксинов.

**Апробация результатов диссертации.** Результаты исследования, включенные в диссертации, были обнародованы на Всеукраинской конференции с международным участием, посвященной 85- летию со дня рождения академика НАН Украины А.А. Чуйко (Киев, 2015), I международной научно - практической конференции «Современные проблемы науки и технологий в условиях обеспечения устойчивого развития экономики: «MPST-I-2015»» (Миргород, 2015), Ukrainian-Polish scientific conference «Membrane and sorption processes and technologies» (Kyiv, 2016), VI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии (Киев , 2016 ), 43rd International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering (SSCHE) (High Tatras, 2016).

**Публикации.** По результатам работы опубликовано 5 тезисов в сборниках на международных и украинских конференциях.

Экспериментальную работу по моделированию наносистем ксерогелей было выполнено в институте химии поверхности им. А.А. Чуйко.

КВАНТОВО – ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕИРОВАНИЕ, ИЧ – СПЕКТРЫ, ЯМР – СПЕКТРЫ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ, СУЛЬFUРОСОДЕРЖАЩИЕ ГРУППЫ, ПОЛОСА ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ, МЕТОД ГАРТРИ - ФОКА

## SUMMARY

This research work on 108 pages containing 24 illustrations, 4 tables, 2 applications and 32 sources by the list of literature links.

**Actuality of the topic.** Quantum chemical calculations nanosystem help predict molecular structure of the interaction between atoms and more targeted spending synthesis of substances with potentially useful properties. With the new technical possibilities can explore hitherto unknown crystalline structure, clusters and molecules flow path and transition states of chemical reactions.

**The purpose and objectives of the study.** The purpose of the study is using quantum- chemical calculations to model nanosystem, functionalized sulfur-containing functional groups.

**The object of the study are** computer - integrated technologies for quantum - chemical modeling of nanosystems.

**The subject of the study** is sulfur -  $\text{S}(\text{OH})_2$  group, located in the surface layer xerogels .

**Research methods.** To solve the problems in this work a set of methods: self-consistent field Gartri - Fock and density functional theory (DFT).

**Scientific novelty.** Found positions of the absorption bands in the infrared spectra, which are necessary to further synthesize new hybrid organic - inorganic materials.

**The practical significance of the results.** The parameters are optimized nanosystems allow to synthesize new hybrid organic - inorganic sorption materials, including those with basic characteristics. Modeling of nanosystems xerogels can be used for the adsorption of toxic poisonous substances - dioxins.

**Approval of the research.** Results of the research has been included in the thesis had been presented at the National Conference with international participation, dedicated to the 85th anniversary of academician of NAS of Ukraine AA Chuyko (Kiev, 2015), I of the international scientific - practical conference «Modern problems of science and technology in terms of sustainable economic development : «MPST-I-2015»» (Mirgorod, 2015), Ukrainian-Polish scientific



conference «Membrane and sorption processes and technologies» (Kyiv, 2016), VI International conference of students , graduate students and young scientists in chemistry and chemical engineering (Kiev, 2016), 43rd International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering (SSCHE) (High Tatras, 2016).

**Publications.** According to the results of the work has been published 5 abstracts at international and Ukrainian conferences.

Experimental work on the study of the catalytic properties has been performed at the Chuiko Institute of Surface Chemistry.

QUANTUM - CHEMICAL MODELING, IR – SPECTRUM , NMR – SPECTRUM, FUNCTIONAL GROUPS, SULFUR – CONTAINING, BANDS OF STRETCHING VIBRATION, GARTRI – FOCA METHOD

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	22
ВСТУП .....	23
1 КРЕМНІЙОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ.....	25
1.1 Структура поверхні кремнезему.....	25
1.2 Характеристика методів, що використовуються для синтезу гібридних нано-органічних матеріалів.....	27
1.3 Особливості будови поверхні та властивості функціоналізованих поліоксанових ксерогелів .....	29
1.4 Висновки за розділом .....	32
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	32
2 МЕТОДИ ПРОВЕДЕННЯ КВАНТОВО-ХІМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ .....	33
2.1 Квантово-хімічні підходи до моделювання молекулярних систем .....	33
2.1.1 Розподіл руху ядер та електронів.....	35
2.1.2 Метод Гартрі – Фока.....	39
2.1.3 Метод теорії функціоналу електронної густини .....	43
2.2 Дослідження функціоналізованої поверхні кремнезему за даними ІЧ спектрів.....	49
2.3 Дослідження функціоналізованої поверхні кремнезему за даними ЯМР спектру.....	50
2.4 Вибір методу розрахунку при комп'ютерному моделюванні .....	51
2.5 Висновки за розділом .....	52
3 ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ КВАНТОВО- ХІМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ .....	53
3.1 Вибір програмних продуктів для розрахунку та візуалізації .....	53
3.2 Моделювання будови та попередня оптимізація структур у програмному комплексі HyperChem .....	54

3.2 Квантово-хімічний розрахунок структур у програмному пакеті Gaussian .....	55
3.2.1 Алгоритм роботи програми .....	56
3.2.2 Задання початкових даних для квантово-хімічного розрахунку .....	59
3.2.3 Процедура виконання розрахунку .....	61
3.2.4 Завершення розрахунків.....	63
3.3 Програмні пакети для візуалізації отриманих даних .....	64
3.3.1 Принципи роботи програмного пакету Chemcraft .....	65
3.3.2 Принципи роботи програмного пакету Gauss View .....	66
3.4 Висновки за розділом .....	66
4 МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ КСЕРОГЕЛІВ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ СУЛЬФУРОВМІСНИМИ ГРУПАМИ .....	67
4.1 Аналіз вхідних даних для оптимізації .....	67
4.2 Геометрія молекули: Z-матриця .....	68
4.3 Оптимальний розрахунок електронної густини .....	69
4.4 Представлення розрахунків у Chemcraft.....	69
4.5 Висновки за розділом .....	70
5 ОТРИМАННЯ ТА АНАЛІЗ МОДЕЛЮВАННЯ КСЕРОГЕЛЮ .....	70
5.1 Оптимізація структур та розрахунок ІЧ спектрів .....	70
5.2 Розрахунок ЯМР спектрів фрагментів .....	72
5.3 Розрахунок похибки проведених досліджень .....	72
5.4 Висновки за розділом .....	73
ВИСНОВКИ.....	73
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	74
ДОДАТКИ.....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
ДОДАТОК А.....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>

ДОДАТОК Б ..... **Ошибка! Закладка не определена.**

## ПЕРЕЛІК УМОВИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АО – атомна орбіталь

ВДТ – відеодисплейний термінал

ГФ – гаусова функція

ІВ – іонізуючого випромінювання

ІЧ – інфрачервона спектроскопія

ЛКАО – лінійна комбінація атомних орбіталей

м.д. – мільйонна доля

ММ – молекулярна механіка

МО – молекулярна орбіталь

ОТ – обчислювальна техніка

ППЕ – поверхня потенційної енергії

БО – метод Борна-Оппенгеймера

ТФГ – теорії функціоналу густини

ФПК – функціоналізовані полісилоксанові ксерогелі

ГФ – метод Гартрі-Фока

ЯМР – ядерно-магнітний резонанс

ХВ – хвильова функція

G03 – програма Gaussian-2003

G09 – програма Gaussian-2009

R – радикал

SCF – процедура самоузгодження поля

## ВСТУП

Прогрес у розробці та використанні квантово-хімічних методів, розвитку обчислювальної техніки та програмного забезпечення привели до революції у комп'ютерному моделюванні. З допомогою нових можливостей можна теоретично вивчити невідомі досі кристалічні структури, кластери й молекули, дослідити шляхи перебігу й перехідні стани хімічних реакцій. У наш час існують потужні обчислювальні засоби, які досить прості у використанні й стають більш доступними.

Розрахунок електронної структури та фізичних властивостей певних структур на основі методів квантової хімії є актуальними завданням на сьогодні. Існує велика кількість теоретичних методів розрахунку структур твердого тіла та молекулярних сполук, що відрізняються перш за все принципами, рівнем виконаних апроксимацій, точністю проведених обчислень, вимогами до комп'ютерних ресурсів.

Моделювання хімічних процесів на поверхні твердих тіл не лише складає суто академічний інтерес, але є практично важливим для багатьох промислових процесів. Будь-яка модель взаємодії молекули з газової фази чи розчину з поверхнею твердого тіла повинна задовольняти ряд вимог: передавати локальну природу адсорбційних процесів; враховувати специфіку впливу об'ємної фази твердого тіла; описувати перенесення заряду між адсорбатом і поверхнею; правильно відтворювати електростатичний вплив поверхні на молекулу; дозволяти розгляд релаксації та реконструкції поверхні під впливом фізичної адсорбції та хемосорбції; приймати до уваги взаємодію між адсорбованими молекулами.

При теоретичному дослідженні велику увагу приділяють вибору моделі та методу розрахунку. Вибір моделі визначається поставленою задачею, а також можливістю порівняти з експериментом результат розрахунків.

У наш час поверхнево-функціональні матеріали на основі кремнезему знаходять різноманітне застосування в хроматографії органічних та неорганічних речовин, каталізі у якості носіїв лікарських засобів, а також як високо селективні, високо ємні сорбенти нового покоління.

У даній роботі висвітлюються результати дослідження наносистем поліоксанових ксерогелів, які містять у поверхневому шарі сульфуровмісну групу [ $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ ].

Для вирішення поставленої задачі необхідно змодельювати вказаний вище ксерогель відповідним фрагментом, оптимізувати їх геометрію та розрахувати ІЧ та ЯМР спектри. Після чого спів ставити результати теоретичного аналізу молекулярних систем з експериментально отриманими даними для реально існуючих систем.

# 1 КРЕМНІЙОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

## 1.1 Структура поверхні кремнезему

Клас хімічних речовин, відомий під загальною назвою «кремнезему», що об'єднує як природні речовини – від кварцу і кристоболіту до напівдорогоцінних каменів, так і штучні – від кварцового скла до аерогелю, у своїй основі містить найпростішу сполуку - оксид кремнію ( $\text{SiO}_2$ ) [1]. При зміні зовнішніх умов, зокрема тиску та температури, можливі фазові переходи між різними модифікаціями кремнезему. Так, з підвищенням температури при нормальному тиску відбуваються такі перетворення:  $\alpha$  - кварц  $\leftrightarrow$   $\beta$ -кварц ( $575^\circ\text{C}$ )  $\leftrightarrow$   $\beta$ -тридиміт ( $870^\circ\text{C}$ )  $\leftrightarrow$   $\beta$ -кристобаліт ( $1470^\circ\text{C}$ ). Поліморфні перетворення кварцу, тридиміту та кристобаліту супроводжуються зміною об'єму [2, 3].

Аморфний кремнезем, так само як і його кристалічні форми, складається з тетраєдрів  $\text{SiO}_4$ , але вони орієнтовані в просторі випадковим чином [4]. Із природних аморфних кремнеземів найбільш відомі мінерал обсидіан і кремнезему біогенного походження (діатоміт, трепел, опока).

Експериментальні дослідження неупорядкованої поверхні аморфного кремнезему дозволяють одержати лише деяке приблизне уявлення про її будову. Можна, однак, констатувати, що для опису будови поверхневого шару кристалічного та аморфного кремнезему придатні близькі структурні моделі [3, 5].

Зазвичай поверхню кремнезему моделюють у вигляді фрагменту, якому приписують структуру однієї з граней найбільш розповсюджених кристалічних модифікацій діоксиду кремнію [3]. Структурну відповідність досліджуваних ділянок поверхні і конкретних граней обраної модифікації кремнезему встановлюють на основі даних про концентрацію та розподіл поверхневих функціональних (найчастіше гідроксильних) груп [3, 4]. Загальноприйнятим є уявлення, що гідроксильні групи поверхні кремнезему можуть бути ізольованими, віцинальними (тобто належати



сусіднім атомам силіцію) або гемінальними (дві ОН-групи зв'язані з одним атомом силіцію) (рис. 1.1) [1, 6].

Рисунок 1.1 – Схематичне представлення поверхні кремнезему: а) силанольна група; б) силандіольна група; в) силантріольна група; г) групи, зв'язані водневим зв'язком

На рисунку 1.1 силоксановий ланцюг представляє поверхневий шар атомів основи. Фрагменти її розгалуження в глибину імітують розвиток об'ємної структури. Ненасичені зв'язки поверхневих атомів кремнезему закриті гідроксильними групами. Зовнішній шар наведеного структурного фрагмента займають молекули адсорбованої води [1].

На сьогодні вважається, що силанольні групи можуть взаємодіяти з полярними молекулами за рахунок атомів як кисню, так і водню, які приймають участь у водневих зв'язках. Значно меншою є здатність місткових атомів кисню слугувати активними центрами, але все ж таки вони можуть утворювати водневі зв'язки з атомами водню адсорбованих молекул. Так, зокрема, в роботі [7] досліджено механізми іонного обміну на поверхні кремнезему за участю силанольних груп та координуваних молекул води.

Отже, топологія функціонального покрову кремнеземів являє собою важливе джерело інформації про будову їх поверхні. Але якщо функціоналізовані кремнезми, які містять гідрофобний монофункціональний поверхневий шар, відомі давно, то органокремнезми, до складу поверхневого шару яких входять комплексотвірні групи (типу сульфурних) (рис. 1.2), почали досліджуватись зовсім недавно. Тому розробка методів одержання функціоналізованого кремнезему з комплексотвірними групами та вивчення чинників, які впливають на їх структурно-адсорбційні характеристики, а також дослідження природи поверхні таких матеріалів із залученням сучасних технічних засобів дозволить створити наукові засади спрямованого синтезу нових гібридних органо-неорганічних сорбційних матеріалів. Безумовно, що використані при цьому підходи та встановленні

залежності в значній мірі знайдуть застосування і при синтезі гібридних матеріалів інших типів [8].

Рисунок 1.2 - Схематичне зображення поверхні кремнезему, що містить функціональну сульфурну групу

Функціоналізовані матеріали на основі кремнезему могли б знайти застосування в хроматографії органічних і неорганічних речовин, каталізі, як носії лікарських засобів, а також як високоселективні, високоємні сорбенти нового покоління [9].

## **1.2 Характеристика методів, що використовуються для синтезу гібридних нано-органічних матеріалів**

До класу гібридних органо-неорганічних матеріалів відносять, як правило, такі, до складу яких входять органічний і неорганічний компоненти. В першому наближенні такі матеріали можна класифікувати на два типи: а) які одержують імпрегнацією неорганічної складової або простим введенням органічної складової до неорганічної і в яких відсутній ковалентний зв'язок між цими складовими; б) між складовими присутній ковалентний зв'язок. Варто відмітити, що саме для останнього типу матеріалів на сьогодні спостерігається найбільший прогрес – як у дослідженнях, так і у використанні [10]. Найбільш перспективними методами для одержання таких матеріалів є золь-гель [8, 11] та темплатний [12] методи.

Матеріали, отримані за допомогою золь-гель техніки, зазвичай аморфні або мають випадково упорядковані ділянки. З використанням темплатного методу синтезу можна отримати упорядковану структуру, але виникають певні труднощі. По-перше, це неможливість розділення основних та побічних продуктів реакції, які теж ковалентно прищеплені до поверхні кремнезему. По-друге, при використанні методу поверхневого складання частка необхідних функціональних груп суттєво знижується зі зростанням

числа стадій синтезу [8]. Однак цих (і інших) недоліків можна уникнути у випадку використання «прямого» методу функціоналізації.

В основі золь-гель методу лежить реакція гідролітичної поліконденсації алкокси- (або хлор) силанів, між якими ідуть реакції по двох конкуруючих напрямках: гіроліз зв'язків біля атому кремнію з утворенням силанолів та поліконденсація з формуванням силоксанів. Можливість введення в процесі синтезу різних функціональних груп, які можуть селективно взаємодіяти зі сполуками різного характеру, є безумовною перевагою золь-гель синтезу [8, 11].

Початкова ідея, закладена в основу синтезу таких матеріалів, полягала в комбінуванні переваг їх органічної і неорганічної складових. Наприклад, неорганічна компонента могла покращувати механічну, термічну, структурну стійкість нових речовин, тоді як органічна компонента надавала цим речовинам специфічність дії [13]. Крім того, в ході золь-гель процесу є можливість регулювати ступінь взаємного проникнення органічних та неорганічних фрагментів на молекулярному рівні, формуючи органічно-неорганічні гібридні матеріали. При цьому вплив на структурно-адсорбційні параметри та фізико-хімічні властивості продуктів можна здійснювати на всіх етапах синтезу. Схематично фізико-хімічні перетворення в ході золь-гель синтезу можна відобразити таким чином (рис. 1.3).

Рисунок 1.3 – Схема формування структури при золь-гель синтезі

Для надання зразку необхідних фізико-хімічних та структурно-адсорбційних властивостей варіюють природу і співвідношення вихідних алкоксисиланів, каталізатор, розчинник, умови старіння, промивання і висушування таких ліо(гідро)гелів [13].

### 1.3 Особливості будови поверхні та властивості функціоналізованих поліоксанових ксерогелів

Функціоналізовані органокремнеземи, які є предметом дослідження в даній роботі, містять як неорганічну складову (у нашому випадку це – діоксид кремнію), так і органічну – різноманітні радикали, які обумовлюють специфічність таких матеріалів в різних взаємодіях.

Рисунок 1.4 – Ієрархічна будова функціоналізованих ксерогелів.

У роботі [8] на основі узагальнення результатів, одержаних з допомогою коливальної спектроскопії, твердотільної полядерної ЯМР спектроскопії, методу металозонда та квантово-хімічних розрахунків зроблено висновок про склад поверхні в синтезованих гібридних органо-неорганічних матеріалах (рис. 1.4). Встановлено існування щонайменше трьох типів домінуючих груп: комплексоутворюючі групи (амінні, тіольні, (тіо)сечовинні, карбоксильні, фосфорвмісні тощо), які гідрофобними вуглеводневими радикалами (спейсерами) зв'язані з матричними атомами кремнію (ці радикали можуть існувати на поверхні і самостійно у вигляді угруповань  $\equiv\text{SiCH}_3$ ,  $\equiv\text{SiC}_6\text{H}_5$ ,  $=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  тощо); залишкові силанольні групи (переважно типу  $\equiv\text{Si-OH}$ ) в місцях обриву полімерного ланцюга; атоми кисню силоксанового зв'язку ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ). Такий характер поверхні забезпечує можливість різноманітних типів взаємодій з різними сорбатами, в тому числі [8, 11, 14]:

1. Координаційна взаємодія (йонів металів або водню) з донорними або акцепторними лігандними угрупованнями. Показано, що тіосечовинні групи утворюють стабільні комплекси з йонами ртуті(II) та золота(III), а ксерогелі. Автори зазначають, що здатність до утворення функціональними групами координаційного зв'язку може бути використана для одностадійного введення на поверхню ксерогелів фталоціанінових, порфіринових і т.п. комплексів кобальту(II) і заліза(III) [15].

2. Молекулярна взаємодія «сорбент – сорбат», яка передбачає орієнтаційні, індукційні та дисперсні ефекти. Її існування було продемонстровано при дослідженні адсорбції сульфурвмісними ксерогелями.

3. Гідрофобна взаємодія вуглеводневих груп сорбованих речовин з гідрофобними групами сорбенту. Припускається, що така взаємодія виникає при адсорбції, напр., н-гексану на поверхні ксерогелів, які містять такі групи як метильна, фенільна. Така взаємодія – в першу чергу, в поверхневому шарі – можлива і з гідрофобними містками структуруючих агентів, якщо в якості таких використовуються біс(триалкокси)силани.

4. Залишкові силанольні групи макромолекул можуть виступати як протонодонорні групи, або як групи, що здатні до катіонного обміну. Останнє було використано, наприклад, при синтезі поліметалметилсилоксанових ксерогелів [14].

5. Атоми кисню силоксанових ланцюгів можуть взаємодіяти з молекулами речовин, що містять протонодонорні групи.

Як правило, припускають, що функціональні групи на поверхні кремнезему локалізуються по вершинах тетраедрів  $\text{SiO}_{4/2}$ , які утворюють грань (111)  $\beta$ -кристобаліту [16]. Але на основі проведених досліджень не можна дати однозначні відповіді про структуру одержаних матеріалів.

Залишається відкритим ще одне питання, яке практично не висвітлено у літературі в зв'язку з його складністю – це стан поверхневого шару у функціоналізованих органокремнеземах. Не зрозуміло, чи існує на поверхні таких систем водневий зв'язок. Якщо існує, то в яких випадках і в якій формі (чи формах) він може реалізуватись. Це питання також досліджувалося в [7], де на основі вивчення ІЧ спектрів ксерогелів з 3-меркаптопропільними групами було висловлено припущення про існування в їх поверхневому шарі двох типів функціональних груп. При цьому висувалось два варіанти: I – частина утворює водневий зв'язком між собою (зазначимо, що інтенсивність смуги  $\delta(\text{SH}_3)$  для таких груп відносно низька; інколи ця смуга взагалі відсутня); друга частина пропільних (їх суттєво більше, якщо оцінювати по інтенсивності смуги згаданого коливання) бере безпосередньо участь у

водневого зв'язку з силанольними групами (однак в цьому випадку неясно, де знаходяться молекули води; можна припустити, що вони утворюють водневий зв'язок з силанольними групами); II – він відрізняється від першого варіанта тим, що другий тип 3-меркаптопропільних груп – це пропільні групи, які беруть участь у водневого зв'язку з силанольними групами опосередковано, через молекулу води. Побічно про це свідчить той факт, що згідно даних елементного і термічного аналізів на кожному 3-меркаптопропільну групу в ксерогелях з монофункціональним поверхневим шаром припадає одна молекула води. При вивченні змін в ІЧ спектрах пропільного ксерогелю при його термовакuumуванні було зроблено припущення, що поступове видалення води з поверхневого шару веде до трансформації водневого зв'язку 3-меркаптопропільної групи з силанольною, де молекула води виступає в ролі містка, у водневий зв'язок між 3-меркаптопропільними групами.

Як видно, дослідження функціоналізованих органокремнеземів потребує нових підходів та методик для підтвердження висунутих припущень чи їх спростування. Адже в перелічених вище роботах автори залишають без відповідей важливі питання, бо за існуючих експериментальних методів неможливо повністю дослідити складну систему. Серйозною задачею залишається навчитися направлено регулювати концентрацію лігандних груп та їх розподіл на поверхні кремнезему. Для більшості практичних задач важливо дослідити можливість утворення на поверхні не моношару молекул, а кількох шарів – полімолекулярне покриття. Інколи також виникає потреба створення на поверхні шару, що складається з молекул двох і більше типів. В таких випадках доцільно й вигідно проводити моделювання поверхневого шару функціоналізованих кремнеземів. А на основі отриманого набору параметрів (дескрипторів) можна робити висновки про структурні, а отже й адсорбційні, характеристики молекулярних систем.

## 1.4 Висновки за розділом

У даному розділі магістерської роботи було зроблено:

- вивчено та описано будову та властивості ксерогелей;
- охарактеризовано методи для моделювання нано-органічних сполук, що задані у завданні до магістерської роботи;
- було виконано вивчення матеріалів по темі магістерської роботи та оформлено літературний огляд.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ

На основі вичерпного аналізу літературних даних, для вирішення поставленого завдання були сформульовані основні завдання цієї роботи:

- дослідити специфіку побудови моделей наносистем ксерогелів;
- вибір релевантних методів розрахунків для моделювання наносистем ксерогелю, функціоналізованих сульфуровмісними групами  $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}]$ ;
- визначення компонентів програмного забезпечення для вирішення квантово-хімічних розрахунків;
- визначення вхідних даних для моделювання;
- змоделювати поверхневий шар наносистеми ксерогелю, що містить сульфурвмісну функціональну групу;
- дослідити інтенсивність та положення смуг коливання в ІЧ спектрах та смуг поглинання в ЯМР спектрах фрагментів;
- провести коректне співставлення результатів теоретичного розрахунку із даними, отриманими експериментальним шляхом.

## 2 МЕТОДИ ПРОВЕДЕННЯ КВАНТОВО-ХІМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ

Квантова хімія – розділ теоретичної хімії, в якому будова і властивості хімічних сполук, їх взаємодію та перетворення в хімічних реакціях розглядаються на основі уявлень і з використанням методів квантової механіки. Застосовуючи методи квантової хімії можна знайти рівноважну будову, електронну структуру, розрахувати електронні, коливальні і обертальні спектри, спектри ядерного та парамагнітного резонансів, будову та властивості активованих комплексів, та інші властивості молекулярних систем.

### 2.1 Квантово-хімічні підходи до моделювання молекулярних систем

Найбільш зручним, з точки зору квантової хімії, являється такий метод розрахунку, в якому використовується лише інформація про конфігурацію електронних оболонок атомів, з яких складається система. Реалізація цього підходу дозволила б зробити передбачення існування та властивостей нових матеріалів, ще не отриманих експериментальним шляхом.

Методи розрахунку із перших принципів (*Ab initio*) дають можливість вирішити вищеописану задачу, але у зв'язку з високою складністю обчислень їх використання потребує введення коректних наближень відповідно до досліджуваних систем.

До основних методів розрахунку із перших принципів можна віднести [17]:

1. Метод Гартрі-Фока і його наступні модифікації;
2. Метод функціоналу електронної гутини (метод DFT).

Всі розрахунки складних багатоатомних систем основані на наближених розв'язках рівняння Шредінгера:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U)\Psi = 0, \quad (2.1)$$



де  $\Psi$ - хвильова функція розподілу ймовірності, яка є рішенням даного диференціального рівняння;

$x$  — відстань розповсюдження хвилі;

$h$  — стала Планка ( $h = 4,135 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{c}$ );

$m$  — маса частинки;

$E$  — повна енергія частинки;

$U$  — потенціальна енергія частинки.

Це рівняння пов'язує хвильові функції з можливими значеннями енергії станів при заданому числі електронів і ядер та відомому взаємному розташуванні останніх. Знаючи хвильові функції, можна визначити розподіл електронного заряду, розрахувати моменти молекули, обчислити їх спектроскопічні та резонансні характеристики, описати реакційну здатність, розрахувати зонну структуру кристала тощо.

Для простих систем хвильові функції розраховують чисельно, для систем складніших і таких, що представляють практичний інтерес для хіміків це являється нерозв'язним завдання. Адже при описі багатоелектронних систем, що мають велике число степенів свободи, неможливо проінтегрувати рівняння Шредінгера. Одним із підходів, який дозволяє подолати цю проблему, являється метод Гартрі-Фока. В ньому хвильова функція представляється у вигляді антисиметризованого добутку одноелектронних функцій (детермінант Слетера), для яких утворюється система пов'язаних рівнянь. Таку систему можна вирішити числовими методами. Однак постає питання, як виконати комп'ютерне представлення хвильової функції на основі багатоелектронного рівняння Шредінгера для системи із великою кількістю часток. Вказану трудність було усунено в роботах Кона й Хоенберга та Кона й Шема, в яких замість хвильової функції для розрахунку основних характеристик системи було використано електронну густину. Саме такий підхід дозволяє зняти обмеження в розмірності досліджуваних фрагментів, оскільки електронна густина для будь-якої системи залежить лише від трьох просторових змінних. Фактично, ця ідея являється розвитком

і узагальненням теорії Томаса-Фермі, в якій властивості електронів у зовнішніх полях виражаються через електронну густину [18].

З практичної точки зору постає дві головні вимоги до рівня наближення та вибору розрахункової схеми. Це, по-перше, достатня відповідність результатів розрахунку результатам експерименту і, по-друге, достатня економічність розрахунків, тобто розумні витрати часу на їх виконання з допомогою ЕОМ. Тому варто приділити особливу увагу вибору методу розрахунку молекулярних систем відповідно до поставленого завдання.

### 2.1.1 Розподіл руху ядер та електронів

Розглянемо молекулу  $H_2$  в основному стані при рівноважній між'ядерній відстані  $R = R_0$ . Припустимо, що є можливість цю відстань повільно збільшувати. Оскільки електрони рухаються дуже швидко довкола ядер, то вони встигають перерозподілитися в кожен даний момент таким чином, як це має місце при нерухомих ядрах, які знаходяться на відстані  $R$ , притаманній молекулі  $H_2$  в даний момент. По мірі збільшення  $R$  енергія системи безперервно зростає. Це можливо лише за наявності сил, що розтягують ядра, і при цьому вони над молекулою здійснюють роботу, рівну добутку сили на величину зміщення. Іншими словами, для утримання ядер у фіксованих положеннях або для нескінченно повільного збільшення відстані між ними потрібна дія на ядра зовнішньої сили. Ця сила в разі двоатомної молекули має бути рівна  $dE/dR$  ( $E$  – енергія, залежність якої від  $R$ ), щоб добуток сили на зміщення  $dR$  дорівнював збільшенню енергії  $dE = (dE/dR)dR$ .

Якщо для утримання ядер в певному положенні потрібна зовнішня сила, то очевидно, що за відсутності таких зовнішніх сил повинна існувати рівна по величині і протилежна по напрямку сила –  $dE/dR$ , що діє на ядра і обумовлена електростатикою самої системи. Якщо між атомами є притягання, а саме цей випадок найбільш важливий, то така сила виникає не

безпосередньо; два ядра повинні були б відштовхуватись один від одного, якби у них не було по електрону. Проте із-за наявності електронного заряду, сконцентрованого між ядрами, виникає притягання ядер цим зарядом. Це притягання можна розрахувати і виявляється, що воно перевершує відштовхування між ядрами. Результуюче притягання повинно приводити ядра до такого саме руху, яке виходить з розрахунку із застосуванням  $E(R)$  як потенціальної енергії. Зрозуміло, що рух ядер слід розглядати відповідно до квантової механіки, а це означає, що слід використовувати енергію  $E(R)$  як функцію потенціальної енергії в рівнянні Шредінгера для руху ядер. Проте слід пам'ятати, що  $E(R)$  не лише потенціальна енергія. Вона включає також кінетичну енергію руху електронів, яка змінюється з відстанню  $R$ , як і потенціальна енергія [19].

Нехай в даній системі (молекула, кластер), міститься  $M$  ядер і  $N$  електронів. Запишемо її гамільтоніан  $\hat{H}$ , враховуючи у виразі для потенціальної енергії лише члени, що описують кулонівські електростатичні взаємодії, використовуючи для позначення ядер грецькі, а для – електронів латинські літери:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{|R_{\alpha} - r_i|} + \sum_{i < j}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{\alpha < \beta}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} = \\ & = \hat{T}_{яд} + \hat{H}_{ел}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Тут  $\nabla_{\alpha}^2$  – лапласіан, що діє на координати ядра  $\alpha$  з масою  $M_{\alpha}$ , а  $\nabla_i^2$  – лапласіан, що діє на координати  $i$ -го електрона, маса якого  $m_e$ . Положення ядер задаються координатами  $R_{\alpha}$  (для кожного ядра системи є три координати  $X_{\alpha}, Y_{\alpha}, Z_{\alpha}$ ), а положення електронів – координатами  $r_i(x_i, y_i, z_i)$ .

Перша сума в (2.1) – оператор кінетичної енергії ядер  $\hat{T}_{яд}$ , друга – оператор кінетичної енергії  $\hat{T}_{ел}$  електронів. Третій член задає електростатичне притягання електронів і ядер, дві останні суми електрон-електронне відштовхування і відштовхування між атомними ядрами. Гамільтоніан не

містить жодних операторів, що відповідають електронним і ядерним спінам. Члени з другого по п'ятий в (2.1) складають оператор  $\hat{H}_{el}$ . Звернемо увагу на те, що електронний гамільтоніан  $\hat{H}_{el}$  включає член, який описує між'ядерне відштовхування.

Тоді рівняння Шредінгера для всієї системи запишеться таким чином:

$$\hat{H}u(R, r) = \epsilon u(R, r), \quad (2.2)$$

де  $R$  – набір координат всіх ядер, тобто  $R = \{R_\alpha\}$ , а  $r = \{r_i\}$ . Хвильова функція  $u(R, r)$  залежить від положення як ядер, так і електронів,  $E$  – енергія всієї системи.

На першому кроці у застосуванні наближення Борна-Оппенгеймера розв'язується рівняння Шредінгера, еквівалентне рівнянню (2.2) за винятком того, що опускаються члени  $\nabla_\alpha^2$ , тобто не враховується оператор кінетичної енергії, який діє на координати ядер. Таким чином, вирішується задача про рух електронів з потенціальною енергією, що включає кулонівське притягання і відштовхування між всіма зарядженими частинками системи, проте, як і в разі молекули  $H_2$ , ядра передбачаються закріпленими у фіксованих положеннях.

В цьому наближенні отримуємо рівняння Шредінгера

$$\hat{H}_{el}\Psi(R, r) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + V(R, r) \right] \Psi(R, r) = E(R)\Psi(R, r). \quad (2.3)$$

Тут хвильова функція позначена через  $\Psi(R, r)$ , щоб підкреслити, що ця функція відрізняється від  $u(R, r)$  рівняння (2.2), оскільки вона задовольняє іншому рівнянню Шредінгера. Хвильова функція  $\Psi(R, r)$  і енергія  $E(R)$  залежать від положення ядер як від параметрів. Через  $V(R, r)$  позначена сума третього, четвертого і п'ятого членів гамільтоніану (2.1).

Далі відповідно до методу БО функція  $E(R)$  використовується як функція потенціальної енергії для опису руху ядер, тобто вирішується ще одне рівняння Шредінгера у вигляді [19]:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E(R) \right] \upsilon(R) = \varepsilon \upsilon(R), \quad (2.4)$$

де оператор кінетичної енергії  $-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2$  описує рух ядер, хвильова функція  $\upsilon(R)$  є функцією ядерних положень, а енергія  $\varepsilon$  не залежить від будь-яких параметрів.

Після розв'язку двох шредінгерівських задач – одну для електронного руху, а іншу для ядерного – можна відповідно до теореми БО стверджувати, що  $\varepsilon$  з рівняння (2.4) досить задовільно збігається з енергією, яка отримується при вирішенні точного рівняння (2.2). Крім того, згідно з цією теоремою, добру апроксимацію хвильової функції  $u(R, r)$  точної задачі (2.2) дає добуток

$$u(R, r) = \Psi(R, r) \upsilon(R). \quad (2.5)$$

Для доведення цієї теореми підставимо вираз (2.5) в рівняння Шредінгера точної задачі (2.2). У результаті знаходимо, що

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + V(R, r) \right] \Psi(R, r) \upsilon(R) = \varepsilon \Psi(R, r) \upsilon(R) - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_{\alpha}} \left( 2 \frac{\partial \Psi}{\partial R} \frac{\partial \upsilon}{\partial R} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial R^2} \upsilon \right). \quad (2.6)$$

Сума в правій частині останньої рівності з'являється в результаті двократного диференціювання по координатах ядер добутку  $\Psi(R, r) \upsilon(R)$ . Без цієї суми рівняння (2.6) точно задовольняло б хвильовій функції  $u(R, r)$  у вигляді добутку  $\Psi(R, r) \upsilon(R)$ . Проте неважко показати, що члени цієї суми малі. Так, в останньому члені функція  $\Psi(R, r)$  залежить від координат ядер  $R$  майже так само, як і від координат електронів  $r$ . Це пояснює тим, що

координати електронів і ядер входять в  $\Psi(R, r)$  у вигляді різниць  $R - r$ , що представляють координати електронів по відношенню до координат різних ядер молекули. Саме ці різниці і визначають електронний рух. Отже, члени  $\partial^2\Psi/\partial R^2$  того ж порядку, що і  $\partial^2\Psi/\partial r^2$ . Саме ці різниці і визначають електронний рух. Отже, члени  $\partial^2\Psi/\partial R^2$  того ж порядку, що і  $\partial^2\Psi/\partial r^2$ . У той же час члени типу  $\partial^2\Psi/\partial R^2$  множаться на  $\hbar^2/2M_\alpha$ , тобто множаться щодо електронних членів у відношенні  $m_e/M_\alpha$ . Оскільки  $M_\alpha$  приблизно в 2000 разів більше  $m_e$ , то це приводить до того, що дані члени порівняно малі і ними можна нехтувати. Тоді наближено добуток  $\Psi(R, r)v(R)$  є розв'язком багаточастинкової задачі і застосування електронної енергії як потенціальної функції для ядер виправдане. Проте для великого кола явищ цими малими членами нехтувати не можна [19].

### 2.1.2 Метод Гартрі – Фока

Оскільки багатоелектронна хвильова функція Гартрі не враховує багатьох властивостей багатоелектронної системи, то результати методу СУП Гартрі виявилися не зовсім точними. Цей недолік методу був усунутий Фоком, який запропонував при отриманні рівнянь СУП використовувати хвильову функцію у вигляді детермінанта Слетера  $\Psi_0$ .

Метод Гартрі-Фока(самоузгодженого поля) є одним з ефективних методів розв'язку задач квантової хімії. Його ідея полягає в тому, щоб взаємодія електрона з його оточенням замінюється взаємодією з деяким усередненим полем.

Енергія багатоелектронної системи з використанням хвильової функції має вигляд

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.7)$$

де

$$h_{ii} = \int \varphi_i^*(i) \hat{H}(i) \varphi_i(i) dv_i, \quad (2.8)$$

$$J_{ij} = \iint \frac{\varphi_j^*(j) \varphi_j^*(j) \varphi_i^*(i) \varphi_i(i)}{r_{ij}} dv_i dv_j - \text{кулонівський інтеграл}, \quad (2.8 a)$$

$$K_{ij} = \iint \frac{\varphi_j^*(j) \varphi_i^*(i) \varphi_j(i) \varphi_i(j)}{r_{ij}} dv_i dv_j - \text{обмінний інтеграл}. \quad (2.9 б)$$

У рівності (2.7) взаємодія кожного електрона з собою враховується автоматично, оскільки згідно (2.8 a) і (2.9 б)

$$J_{ii} = K_{ii}. \quad (2.10)$$

З (2.7) видно, що вираз для енергії, отриманий з антисиметризованої хвильової функції, як і в підході Гартрі, залежить від набору функцій  $\{\varphi_i\}$ . Доповнивши вираз для енергії (2.7) вимогою ортонормованості функцій  $\varphi_i$ , можна варіаційним методом отримати рівняння СУП Гартрі – Фока, які мають вигляд:

$$\hat{H}(i) \varphi_i(i) + \sum_{j=1}^N \int \frac{\varphi_j^*(j) \varphi_j(j) dv_j}{r_{ij}} \cdot \varphi_i(i) - \sum_{j=1}^N \int \frac{\varphi_j^*(j) \varphi_i(j) dv_j}{r_{ij}} \cdot \varphi_j(i) = \varepsilon_i \varphi_i(i) \quad (2.11)$$

і справедливі для будь-якого  $i=1, 2, \dots, N$ , тобто знову маємо систему зв'язаних інтегрально-диференціальних рівнянь.

Рівняння (2.11) можна переписати, ввівши оператор Фока  $\hat{F}(i)$

$$\hat{F}(i) \varphi_i(i) = [\hat{H}(i) + \hat{g}_F(i)] \varphi_i(i) = \varepsilon_i \varphi_i(i), \quad (2.12)$$

де фоківський кулонівсько-обмінний оператор  $\hat{g}_F(i)$  визначається рівністю

$$\hat{g}_F(i) \varphi_i(i) = \sum_{j=1}^N \int \frac{\varphi_j^*(j) \varphi_j(j) dv_j}{r_{ij}} \cdot \varphi_i(i) - \sum_{j=1}^N \int \frac{\varphi_j^*(j) \varphi_i(j) dv_j}{r_{ij}} \cdot \varphi_j(i). \quad (2.13)$$

Рівняння СУП у варіанті ГФ складають основу всіх практичних методів розрахунку просторової будови та електронної структури атомів, молекул, адсорбційних комплексів на поверхні твердого тіла та кристалів.

Всі багатоелектронні системи можна розділити на два великі класи. Якщо в системі з парною кількістю електронів число електронів з спіновим магнітним квантовим числом  $m_s = 1/2$  дорівнює числу електронів з  $m_s = -1/2$ , то в таких системах на кожній орбіталі  $\varphi_i$  розташовується по два електрони.

Основний стан таких багатоелектронних систем синглетний і вони носять назву систем із замкнутою оболонкою. Для стислості будемо вважати, що електрони з  $m_s = 1/2$  утворюють  $\alpha$ -підсистему, а з  $m_s = -1/2$  –  $\beta$ -підсистему. Синглетні системи розглядаються в рамках так званого обмеженого методу Гартрі – Фока (ОГФ). Якщо ж у системі кількість  $\alpha$ -електронів відрізняється від кількості  $\beta$ -електронів (незалежно від парної кількості всіх електронів), то такі системи називаються спін-поляризованими з відкритими оболонками, і для їх розгляду застосовується необмежений метод ГФ (НГФ) [22].

Вираз для енергії (2.7) для системи із замкнутою оболонкою зводиться до

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.14)$$

а система рівнянь ГФ (2.11) записується у вигляді

$$\hat{H}(i)\varphi_i(i) + \sum_{j=1}^{N/2} 2 \int \frac{\varphi_j^*(j)\varphi_j(j)dv_j}{r_{ij}} \varphi_i(i) - \sum_{j=1}^{N/2} \int \frac{\varphi_j^*(j)\varphi_i(j)dv_j}{r_{ij}} \varphi_j(i) = \varepsilon_i \varphi_i(i), \quad (2.15)$$

яка справедлива для будь-якого  $i = 1, 2, \dots, N/2$ .

Кожній одноелектронній функції  $\varphi_i$  (атомній орбіталі для атома чи молекулярній орбіталі для молекули), яка є рішенням системи рівнянь (2.15), відповідає орбітальна енергія  $\varepsilon_i$ . Орбіталі  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N/2}$  з нижчими значеннями енергії  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_{N/2}$  називаються зайнятими орбіталями. Орбіталі  $\varphi_{N/2+1}, \varphi_{N/2+2}, \dots$ , з більш високими значеннями енергії  $\varepsilon_{N/2+1}, \varepsilon_{N/2+2}, \dots$ , називаються вільними або вакантними. Слід зазначити, що таке розбиття



орбіталей на зайняті і вакантні не завжди реалізується. Для систем, в яких з'являються просторово локалізовані стани, можливе інше заповнення орбіталей.

З рівнянь (2.15) можна отримати вираз для одноелектронних енергій

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_{i=1}^{N/2} [2J_{ij} - K_{ij}], \quad (2.16)$$

що для повної електронної енергії багатоелектронної системи в наближенні ГФ (2.14) дає:

$$E_{ГФ} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} [2J_{ij} - K_{ij}]. \quad (2.17)$$

З формули (2.17) випливає, що повна енергія молекулярної системи не дорівнює сумі одноелектронних енергій, а відрізняється від неї членами, які задають енергію міжелектронної взаємодії. Іншими словами, багатоелектронна задача зводиться до одноелектронної типу (2.12) чи (2.15) лише формальним чином, завдяки введенню потенціалу, який описує усереднене поле.

Як зазначалося вище, кулонівський інтеграл  $J_{ij}$  задає кулонівську енергію взаємодії двох електронів, просторовий розподіл яких описується орбіталями  $\varphi_i$  і  $\varphi_j$ . Цим інтегралом враховується енергія відштовхування пари електронів незалежно від їх спінового стану. Відмінність обмінного інтеграла  $K_{ij}$  від кулонівського  $J_{ij}$  полягає в тому, що електрони «помінялися» орбіталями  $\varphi_i$  і  $\varphi_j$ , що можливо тільки для електронів з одним і тим же значенням спінового магнітного квантового числа. Внаслідок цього електрони з однаковими спінами менш імовірно знаходяться один біля одного, ніж електрони з протилежними спінами. Оскільки середня відстань між електронами кожної з  $\alpha$ - і  $\beta$ -підсистем більша, ніж відстань між електронами з протилежними спінами, то відштовхування між ними повинно бути менше. Різниця між кулонівським відштовхуванням електронів з однаковими спінами і реальним відштовхуванням, яке враховує знижену

імовірність перебування електронів поблизу один одного, являє собою «обмінну енергію».

Основним недоліком методу Гартрі – Фока являється те, що в ньому не враховується кореляційна енергія для електронів. На рис. 2.1 представлено алгоритм розрахунку з допомогою методу Гартрі – Фока [20].

Рисунок 2.1 – Блок-схема алгоритму розрахунку з допомогою методу Гартрі-Фока

Відповідно до блок-схеми у якості вхідних даних задаються координати атомів, заряди ядер, повне число електронів і базисні функції. На основі початкових даних розраховуються матриці, що не залежать від власних векторів (матриця перекриття, матриця одноелектронного гамільтоніану, двоелектронні інтеграли). Далі матриця перекриття зводиться до одиничної і виконується діагоналізація матриці Фока. Завершальним етапом являється побудова матриці густини, що буде відповідати заданій точності обчислення.

### **2.1.3 Метод теорії функціоналу електронної густини**

До методів, які враховують ефекти електронної кореляції, відноситься також метод теорії функціонала густини. Ключовим положенням теорії функціонала густини (ТФГ) є відмова від інтерпретації властивостей квантовомеханічної системи мовою хвильової функції, яку неможливо спостерігати експериментально, і перехід до поняття про електронну густину, яка має чітко визначений фізичний зміст. Вперше ідеї, що лежать в основі ТФГ, були застосовані ще в 1925 р. Л. Томасом і Е. Фермі, які, використовуючи уявлення про газ невзаємодіючих електронів, запропонували статистичну модель багатоелектронних атомів. Надалі підхід Томаса і Фермі був розвинений в методі дискретного варіювання, в рамках якого стало можливим розгляд не тільки атомів з центральною симетрією,

але молекул і кристалів. Чітке обґрунтування метод ТФГ надано у роботах П. Хоенберга і В. Кона, які сформулювали і довели дві дуже важливі теореми і створили теоретичну базу найбільш поширеної в даний час схеми розрахунку просторової будови та електронних властивостей систем будь-якої складності, утворених з атомних ядер і електронів [21].

У теоремі 1 стверджується, що електронна густина  $\rho(\mathbf{r})$  у довільній електрон-ядерній системі повністю і однозначно (з точністю до адитивної постійної) визначається зовнішнім потенціалом, тобто потенціалом атомних ядер для ізольованих молекул. Тому повна енергія системи та її хвильова функція задаються розподілом електронної густини.

Згідно з теоремою 2 повна енергія основного стану системи залежить від електронної густини, тобто точне значення  $\rho(\mathbf{r})$  визначає мінімум повної енергії основного стану. Перша теорема встановлює існування універсального функціонала повної енергії  $E[\rho]$  і стверджує, що всі властивості основного стану атомів, молекул і кристалів однозначно визначаються розподілом електронної густини. Ця теорема стосується основного і довільних збуджених станів. Варіаційний принцип, який складає суть другої теореми, справедлива тільки для основного і перших збуджених електронних станів тієї ж симетрії, що й основний.

У формалізмі Кона – Шема вводиться поняття про деяку модельну багатоелектронну систему, в якій розподіл електронної густини такий, як і в реальній системі, яка розглядається, але в цій уявній системі відсутня міжелектронна взаємодія. Для такої системи без взаємодії між електронами хвильова функція задається у вигляді одного детермінанту Слетера, складеного з одноелектронних (кон-шемівських) орбіталей, які дозволяють повну електронну енергію реальної системи або кристала записати у вигляді

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{e-n}[\rho] + E_{e-e}[\rho] + E_{xc}[\rho] = T[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{e-n}(\mathbf{r}) + E_{e-e}[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.18)$$

У цьому виразі  $T[\rho]$  – функціонал кінетичної енергії задає кінетичну енергію системи, в якій відсутня взаємодія електронів;  $v_{e-n}(\mathbf{r})$  – потенціал, який діє на електрони і створюється ядрами даної системи, тобто вираз  $\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{e-n}(\mathbf{r})$  описує енергію взаємодії електронів з ядрами;  $E_{e-e}[\rho]$  – класичний внесок у повну енергію міжелектронного відштовхування. Останній член  $E_{xc}[\rho]$  називається обмінно-кореляційним функціоналом і містить залишок енергії міжелектронної взаємодії реальної системи, а саме "некласичний" внесок у потенціальну енергію від міжелектронної взаємодії (обмінна енергія) і різницю кінетичних енергій реальної і модельної систем, тобто

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]. \quad (2.19)$$

У такому формулюванні ТФГ може вважатися точною теорією за умови, що відомий точний вираз для обмінно-кореляційного функціоналу  $E_{xc}[\rho]$ .

Але основна проблема в застосуванні співвідношення (2.18) до практичних розрахунків полягає в одному досить неприємному факті, згідно з яким точний вид локального функціонала  $E_{xc}[\rho]$  невідомий і він, імовірно, має надзвичайно складний вигляд. У різний час було запропоновано декілька його наближених варіантів.

Наближення Томаса – Фермі історично було першим і природно є найбільш простим. Функціонал кінетичної енергії  $T^{TF}[\rho]$ , отриманий з моделі однорідного газу вільних електронів, має вигляд

$$T^{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d\mathbf{r} \rho^{5/3}, \quad (2.20)$$

а член електрон-електронної взаємодії задається відомим виразом

$$E_{e-e}[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) v_H(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (2.21)$$

де  $v_H = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$  – потенціал Гартрі. Більш точна, але все ще наближена модель Томаса – Фермі – Дірака дозволила розрахувати обмінну енергію згідно рівності:

$$E_x[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e_x(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3} \int d\mathbf{r} \rho^{4/3}, \quad (2.22)$$

де  $e_x(\rho(\mathbf{r}))$  – обмінна енергія однорідного газу вільних електронів в перерахунку на один електрон.

Помилки, зумовлені використанням наближення (2.20), надзвичайно великі, щоб цю формулу можна було застосовувати при розрахунку електронної структури навіть атомів, не кажучи вже про молекули і тверді тіла. Залишаючись у рамках теорії Томаса – Фермі, або навіть в її вдосконаленому варіанті Томаса – Фермі – Дірака, не можна відтворити зв'язування при взаємодії молекул між собою або з поверхнею твердого тіла. Спроби обліку градієнтних поправок більш високого порядку до електронної густини не дозволили отримати точний вираз для функціонала кінетичної енергії, оскільки поправка шостого порядку розходиться, що виключає можливість подальшого удосконалення методу. Застосування теорії Кона – Шема може дати уточнення теорії Томаса – Фермі тільки в принципі, тому наближений характер функціонала кінетичної енергії ставить під сумнів достовірність отриманих результатів. У методі Кона – Шема дуже складна в обчислювальному плані проблема багатьох частинок зводиться до вирішення системи зв'язаних одноелектронних рівнянь, математично подібних до рівнянь Гартрі – Фока [22].

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{e-n}(\mathbf{r}) + v_H[\rho(\mathbf{r})] + v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.23)$$

в яких обмінно-кореляційний потенціал  $v_{xc}(\mathbf{r})$  визначається співвідношенням

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.24)$$

Незважаючи на те, що орбіталі Кона – Шема були введені в теорію всього лише як допоміжний засіб розрахунку кінетичної енергії, вони часто використовуються при інтерпретації результатів розрахунків. Практика квантовохімічних розрахунків систем різної складності слугує обґрунтуванням їх застосування.

У методі ТФГ є кілька абсолютно точних положень. Так, власне значення  $\varepsilon_i$  рівняння (2.23) є похідною повної енергії системи по заселеності  $i$ -ї молекулярної орбіталі

$$\varepsilon_i = \left( \frac{\partial E}{\partial n_i} \right). \quad (2.25)$$

Це рівняння в деякій мірі не відповідає теоремі Купманса, яка справедлива в методі Гартрі – Фока, де власні значення тільки найбільш високих по енергії зайнятих МО дорівнюють потенціалам іонізації молекулярної системи, узятим з негативним знаком.

Для твердих тіл має місце дуже важливий результат

$$E_g = \Delta\varepsilon + \Delta, \quad (2.26)$$

Згідно з яким ширина забороненої зони  $E_g$  дорівнює різниці власних значень нижньої вакантної і верхньої зайнятої МО плюс поправка, обумовлена обмінно-кореляційними ефектами. Про величину самої поправки в даний час практично нічого не відомо навіть у разі використання точного виразу для обмінно-кореляційного функціонала. Розрахунки, виконані в наближенні локальної густини (НЛГ) (Local Density Approximation – LDA) або в узагальненому градієнтному наближенні (УГН) (Generalized Gradient Approximation – GGA), дають ширину щілини майже на 30 – 50 % меншу експериментальної. Про ці наближення більш докладно буде сказано нижче. Обмінно-кореляційна енергія в ТФГ визначається як класична електростатична енергія взаємодії електрона і густини його обмінно-кореляційної дірки  $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , тобто

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (2.27)$$

На рис. 2.2 зображено блок-схему розрахунку з допомогою теорії функціоналу густини. В якості вхідних даних задаються координати атомів, заряди ядер, повне число електронів. У випадку використання методу псевдопотенціалів задається також форма псевдопотенціалу для всіх типів атомів у системі. Потім вказується початкова електронна густина. Вона може бути отримана як сума зарядів заданої початкової атомної конфігурації або з попередніх напівемпіричних розрахунків. Так, стає можливим побудова потенціалу Хартрі, обмінного та ефективного потенціалів. Далі виконується розв'язок рівняння Кона-Шема і, якщо інтегральна різниця між отриманою густиною та густиною на попередній стадії по модулю більше, ніж задане число точності обчислень, то процедура повторюється, доки не буде досягнуто збіжності.

Рисунок 2.2 – Блок-схема алгоритму розрахунку з допомогою теорії функціоналу густини

Основна проблема, пов'язана із методом теорії функціоналу густини полягає в тому, що точні аналітичні вирази для функціоналів обмінної та кореляційної енергій відомі лише для окремого випадку – газу вільних електронів. Тим не менше, існуючі наближення дозволяють розрахувати ряд фізичних величин з достатньою точністю. Оскільки для обчислення електронної структури молекул потрібні більш складні вирази для функціоналів, то в таких розрахунках велику увагу приділяють вибору відповідного наближення. При цьому один з найбільш поширених наближень функціоналу для розрахунку обмінно-кореляційної взаємодії називається BLYP (Becke, Lee, Yang, Parr). Ще частіше застосовують наближення B3LYP, яке основане на гібридному функціоналі (обмінна енергія розраховується із залученням точного результату, отриманого методом Хартрі-Фока (HF) та двох обмінних функціоналів – Слетера (LSDA) й Беке (B88) [21].

У даній роботі всі розрахунки проводилися з використанням методу B3LYP, в якому для врахування обмінної взаємодії використовувався функціонал Беке з трьома параметрами, а для врахування електронної кореляції – функціонал Лі-Янга-Парра (LYP) та Воско, Вилка й Нусара (VWN) з різними ваговими коефіцієнтами.

## **2.2 Дослідження функціоналізованої поверхні кремнезему за даними ІЧ спектрів**

Отримані в результаті квантово-хімічного розрахунку основні характеристики молекулярної системи – енергія зв'язку та інші інтегральні характеристики, являються лише описовими величинами і не можуть бути перевірені експериментальним шляхом. В свою чергу коливальні спектри, які головним чином базуються на основі короткодючої взаємодії ядер та електронів, є властивістю системи, по відношенню до якої кластерне наближення реалізується досить точно.

Застосування методів квантової хімії дозволило перейти до більш обґрунтованих розрахунків частотних коливань. На основі теоретичного розрахунку ІЧ спектрів можна пояснити особливості низки хімічних та фізичних властивостей сполук, дослідити кількісні величини спектроскопічних параметрів, зробити припущення щодо поведінки систем, важкодоступних для експерименту [23].

Результат квантово-хімічних обчислень ІЧ спектрів дозволяє ідентифікувати функціональні групи на поверхні і дає інформацію про частоту коливань та інтенсивність кожного окремого атома в системі. Крім того, з використанням програм-інтерпретаторів (у даній роботі було використано програми ChemCraft та GaussView) можна переглянути розгорнуту картину вібрацій у зручному вигляді.

На основі порівняння ІЧ спектрів для синтезованих сорбентів, що містять тіосечовинні функціональні групи, було виконано коректне



співставлення основних коливальних частот, присутніх в експериментальному ГЧ спектрі, із теоретичними розрахунками.

### 2.3 Дослідження функціоналізованої поверхні кремнезему за даними ЯМР спектру

Відомо, що резонансна частота ядра не лише являється характеристикою природи ядра, але й залежить від положення атома в молекулі («хімічного оточення»), що дозволяє дослідити взаємозв'язок привитих функціональних груп з поверхнею [26]. Це пов'язано з тим, що електрони хімічного зв'язку створюють додаткове незначне магнітне поле, що приводить до зміни ефективного магнітного поля на ядрі. Дійсно, ядро розміщено в центрі електронної хмари і добре відомо, що недалеко розташовані донорні та акцепторні групи можуть змінювати електронну густину навколо ядра. Ця незначна зміна, яка складає кілька мільйонних долей від індукції основного магнітного поля, називається хімічним зсувом і надає детальну інформацію про молекулярну структуру фрагментів поверхні кремнезему. Різні ядра, що входять до складу одної молекули, можуть бути легко ідентифіковані за їх хімічними зсувами. Хімічний зсув вимірюється в мільйонних долях ларморової частоти ядра (м.д.) і позначається грецькою літерою  $\delta$  [23]. В якості стандарту використовується хімічний зсув тетраметилсилану (ТМС), сигнал якого в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  і  $^1\text{H}$  приймають за нуль:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{pec}} - \nu_{\text{ТМС}}(\Gamma\text{ц})}{\nu_{\text{ТМС}}(\text{МГц})}. \quad (2.28)$$

Таким чином, спектр ЯМР являє собою графік залежності інтенсивності поглинання радіочастотного випромінювання від його частоти. Так, теоретичний аналіз спектрів ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$  функціоналізованого кремнезему дозволяє одержати додаткову інформацію про хімічний склад прищеплених груп та їх функціональність.

## 2.4 Вибір методу розрахунку при комп'ютерному моделюванні

Побудова та попередня оптимізація структур в даній роботі виконувалася в рамках комплексу Hyper Chem в наближенні методів молекулярної механіки з використанням силового поля MM+. Основною задачею цього етапу було знаходження початкових геометричних параметрів молекул. Теоретичні дослідження кластерів проводились методом «ab initio» (з перших принципів) з використанням пакету квантово-хімічних програм Gaussian. Утворення поверхні функціоналізованих матеріалів завжди є наслідком порушення цілісності об'єму кристала з розривом хімічних зв'язків та появою неповно координованих атомів, які можуть виступати активними центрами у різноманітних процесах адсорбції. Обірвані зв'язки на атомах насичувалися фіктивними атомами H. На поверхню ксерогелю із застосуванням комп'ютерного моделювання було прищеплено сульфурвмісну функціональну групу. Для оцінки складу координаційної сфери такого комплексу, а також її стійкості необхідно володіти інформацією не тільки про топографію поверхневого шару в одержаному ксерогелі, а також мати дані про особливості конформаційної поведінки закріпленого лігандного угруповання. В даному випадку необхідно взяти до уваги, що лігандні угруповання на поверхні ксерогелів ідентифікуються, як правило, у вигляді двох структурних одиниць –  $T^2$  та  $T^3$  [8].

З метою знайти найбільш імовірне розміщення атомів було задано кілька стартових конфігурацій. В результаті атомної релаксації для кожного варіанту отримано оптимізовані структури з певними характеристиками, що дозволяє зрозуміти природу хімічних та фізичних процесів на поверхні кремнезему. На пошук оптимальної геометрії кластерів не накладалось обмежень по симетрії, основною вимогою було досягнення мінімуму повної енергії та стабільності кластеру. Оптимізація виконувалася з використанням методу функціоналу густини (DFT метод) [21] та гібридного B3LYP потенціалу [24] з включенням в розрахункову схему широкого базисного набору 6-31G(d,p). Всі розрахунки проводилися в режимі повної оптимізації

геометричного положення кожного із атомів в досліджуваній системі. Використовувалися стандартні параметри точності розрахунку інтегралів, проведення процедури сомоузгодженого поля, визначення похідних енергії від координат, що встановлені в згаданій програмі. Розрахунок констант екранування виконано в наближенні GIAO методом B3LYP у базисі 6-311++G(d,p), що дає оптимальне співвідношення між затраченими обчислювальними ресурсами та точністю розрахунків. Для візуалізації молекулярних структур використано графічні пакети Chemcraft та Gaussian Viewer.

## 2.5 Висновки за розділом

Таким чином, можна зробити висновок, що успіх обчислень структури та властивостей молекулярних систем залежить від декількох факторів, обумовлених вибором квантово-хімічного методу розрахунку багатоатомних кластерів та способу реалізації обчислень. На основі попередніх досліджень для моделювання поверхні функціоналізованого кремнезему найбільш придатним є метод функціоналу густини. Головним завданням при цьому є встановлення оптимального наближення для конкретної задачі, тобто залучення необхідної кількості функцій, що використовуються при розкладанні молекулярних орбіталей в ряд по атомних орбіталях. За результатами оцінки існуючих підходів до моделювання поверхневого шару функціоналізованих матеріалів у даній роботі для проведення розрахунку оптимальної конфігурації, енергетики взаємодії фрагментів та ІЧ спектрів було обрано метод DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Оскільки подальший розрахунок ЯМР спектрів виконується з використанням дескрипторів, отриманих після оптимізації, то є доцільним провести обчислення констант екранування методом DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). Адже введення додаткових функцій для розрахунку дозволяє отримати більш точні значення кількісних характеристик атомної та електронної структури складних молекулярних систем. Але варто відмітити, що використання методу функціоналу густини

потребує значних часових витрат, оскільки на кожному етапі, на відміну від методу Гартрі-Фока, виконується додатковий крок по мінімізації вказаного функціоналу. Так, застосування методу DFT дозволяє врахувати електронну кореляційну енергію без поправок на конфігураційну взаємодію.

### **3 ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ КВАНТОВО-ХІМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ**

#### **3.1 Вибір програмних продуктів для розрахунку та візуалізації**

В попередніх розділах були викладені теоретичні засади квантовохімічних розрахунків властивостей систем, які містять  $M$  ядер та  $N$  електронів, виходячи з уявлень про одноелектронні стани. На сьогоднішній день існують дві основні групи квантовохімічних методів, які використовують загальні наближення і мають багато загальних рис з точки зору числової реалізації, але принципово відрізняються в плані постановки завдання при розв'язку квантовохімічного рівняння Шредінгера. Це методи самоузгодженого поля Гартрі-Фока та різні варіанти метода функціонала густини.

Практична реалізація цих двох груп методів досягається використанням високопотужних комп'ютерів і спеціальних пакетів програм. В ієрархії квантовохімічних програм комплекс Gaussian<sup>1</sup>.

Для 3D – візуалізації потрібних сполук використовують програвий комплекс HyperChem, оскільки він має можливість виконання квантовохімічних розрахунків.

Інтерпретатор ChemCraft [25] поєднує в собі як класичні графічні інструменти для підготовки початкової структури, так і широкі можливості візуалізації результатів розрахунку Gaussian [26], а Gauss View являється

---

<sup>1</sup> Ліцензія на користування програмним пакетом Gaussian надана д.х.н., завідувачем відділу аморфних і структурно впорядкованих оксидів Гунько Володимиром Мусійовичем

стандартним засобом інтерпретації результатів квантово-хімічних розрахунків, виконаних в програмах сімейства Gaussian.

### **3.2 Моделювання будови та попередня оптимізація структур у програмному комплексі HyperChem**

Програмний комплекс HyperChem [27] являється складним середовищем моделювання молекулярних систем, що набув широкої популярності завдяки інтуїтивно-зрозумілому та дружньому графічному інтерфейсу. Він поєднує функції візуалізатора 3D- структури сполук та має можливість виконання квантово-хімічних обчислень.

Разом з молекулярною динамікою та напівемпіричними методами в програмі реалізовано врахування електронної кореляції методами теорії збурень другого порядку і функціоналу густини. Метод розрахунку задається в меню Setup. Це може бути: молекулярна механіка, напівемпіричні квантово-хімічні методи і неемпіричний метод Гартрі-Фока в різних базисах. Користувач самостійно обирає опції для проведення молекулярно-механічних і квантово-хімічних обчислень енергетичних, геометричних і електронних параметрів молекулярних систем. Після вибору налаштувань застосовують меню Compute для проведення розрахунків заданих характеристик (рис.3.1).

Рисунок 3.1 – Головне вікно програми HyperChem та вкладка налаштування робочої області

Безсумнівною перевагою програми є можливість наочного зображення графічної структури молекули і зміна геометричних параметрів при оптимізації системи, а також, візуалізація отриманих в результаті розрахунків молекулярних орбіталей, відносної інтенсивності електронних 0-0 переходів, потенціалів в двомірному і тримірному зображенні і

анімація. Велика база даних дозволяє побудувати білки, полімери, фрагменти ДНК, нанокристали металів, металоорганічних сполук.

Але існує ряд недоліків, що вагомо впливають на використання цієї програми як основного інструмента при обчисленнях. А саме:

1. Неefективне використання ресурсів ПК, що є причиною значних часових затрат при проведенні процедури оптимізації геометрії.
2. Обмежений вибір базисних наборів та методів врахування електронної кореляції.
3. Врахування симетрії можливе лише при заданні початкової геометрії у вигляді Z-матриці, що значно знижує цінність інтерактивної побудови молекулярної структури.

У даній роботі побудова та попередня оптимізація структур виконувалися в рамках комплексу HyperChem в наближенні методів молекулярної механіки з використанням силового поля і неемпіричних методів. В результаті розрахунку було отримано початкові геометричні параметри молекул, які було використано у якості вхідних даних при обчисленні досліджувальних систем в програмному комплексі Gaussian [26].

### **3.2 Квантово-хімічний розрахунок структур у програмному пакеті Gaussian**

Програмні комплекси Gaussian на даний момент є найбільш популярним засобом виконання неемпіричних квантово-хімічних методик, висока ефективність і зручний інтерфейс користувача. Крім того, існують версії комплексів Gaussian практично для всіх апаратних платформ і операційних систем. Дана робота проводилася у версії Gaussian-2009(G03) [26].

Основні можливості пакету:

1. Розрахунок енергії оптимізації структур досліджуваних систем методами молекулярної механіки (AMBER), напівемпіричними наближеннями (AM1, PM3, CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO), обмеженими і необмеженим методом Гартрі-Фока.

2. Широко реалізовані методи обліку кореляційної енергії – можливим є розрахунок енергії та оптимізація з аналітичними градієнтами для методів теорії збурень, пов'язаних кластерів, конфігураційної взаємодії, функціоналу густини, багато конфігураційного методу самоузгодження поля.

3. Можливість моделювання надвеликих молекулярних систем завдяки методиці парціонування молекул ONIOM (гібридні методи), в якій молекулярна система розбивається на 3 області, що розглядаються з різним ступенем точності.

4. Аналітичне обчислення силових констант для методів RHF, UHF, DFT, RMP2, UMP2, CASSCF.

5. Можливість розрахунку широкого спектру властивостей молекул, в тому числі визначення термодінамічних параметрів і хімічних зсувів ЯМР.

6. Врахування впливу розчинника на властивості досліджуваних систем.

До недоліків комплексів Gaussian можна віднести відносно повільну швидкість роботи, а також високі вимоги до апаратного забезпечення.

### 3.2.1 Алгоритм роботи програми

Пошук хвильової функції молекули вимагає проведення двох обов'язкових процедур. Одна з цих процедур полягає в знаходженні найкращої хвильової функції для фіксованого набору геометричних параметрів молекули. Для цього з використанням варіаційного методу Рітца здійснюється процедура самоузгодження, тобто знаходження коефіцієнтів розкладання  $c_{iv}$  молекулярних орбіталей по обраному базисного набору рішенням рівняння Гартрі-Фока-Рутана. Результатом цього етапу обчислень є

електронна хвильова функція  $\Psi_e$ , відповідна їй електронна енергія  $E_E$ , що є одним з доданків у виразі для повної енергії молекули:  $E_{\text{total}} = E_e + E_{\text{я}}$ , де  $E_{\text{я}}$  - енергія відштовхування ядер:

$$E_{\text{я}} = \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta < \alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}. \quad (3.1)$$

При цьому, ні  $\Psi_e$ , ні  $E_E$  і, отже,  $E_{\text{total}}$ , не є найкращими для даної молекули, оскільки вони розраховані для деякого довільного розміщення атомів. Друга обов'язкова процедура якраз і полягає в пошуку найкращого взаємного розташування атомів, тобто в оптимізації будови молекули - знаходженні оптимальних геометричних параметрів: міжатомних відстаней (довжин хімічних зв'язків), плоских (валентних) і двогранних кутів між атомами. Відзначимо, що обидві обов'язкові процедури є оптимізаційними і полягають у пошуку стаціонарних рішень, що відповідають умові рівності нулю перших похідних (або градієнтів) по енергії:  $\partial E / \partial c_{iv}$  для процедури самоузгодження і  $\partial E / \partial q_{3N-6}$  для процедури оптимізації будови N-атомної нелінійної молекули.

Обидві задачі вирішуються циклічним шляхом: пошук оптимальної будови молекули полягає в обґрунтованій зміні геометричних параметрів молекули розрахунком напрямного градієнта (або вектора спуску) аж до досягнення мінімуму на поверхні потенційної енергії. Отже, для вирішення обох завдань необхідний вибір початкового наближення: пробної геометричної структури  $q_{3N-6}^{(0)}$  і пробної хвильової функції  $\Psi^{(0)}$ , що залежить від пробного набору коефіцієнтів  $c_{iv}^{(0)}$ .

Таким чином, рішення двох головних завдань складає основу алгоритму квантово-хімічної програми, послідовність дій при роботі програм можна представити блок-схемою (рис. 3.2).

Рисунок 3.2 – Блок-схема виконання обчислень у програмному комплексі Gaussian



У блок-схемі пунктирним прямокутником виділена частина алгоритму, що відповідає за проведення процедури самоузгодження, прямими лініями відзначена послідовність дій при проведенні оптимізації будови досліджуваної структури. Видно, що процедура знаходження СУП-рішення є вкладеним циклом для оптимізаційної процедури. Тому невдалий вибір початкових коефіцієнтів (погана пробна хвильова функція) приведе до збільшення часу розрахунку внаслідок більш довгої збіжності ітераційної процедури, а непродумане задання вихідної будови молекули  $q_{3N-6}^{(0)}$  збільшить число циклів оптимізації, що також позначиться на тимчасових витратах. У разі вибору вкрай невдалих початкових умов можливі аварійні ситуації, коли програма не зможе знайти рішення: або внаслідок відсутності збіжності ітераційної процедури, або внаслідок значних спотворень геометричної будови молекули, що приводить до розпаду досліджуваної молекули на фрагменти або неприпустиму перестановку атомів в просторі.

З цього слідує, що для проведення розрахунку користувачеві квантово-хімічної програми необхідно підготувати набір керівних команд (файл з розширенням .txt, .doc, .inp), що містить таку інформацію:

- заряд, мультиплетність і симетрію молекули;
- обраний спосіб розрахунку та його ключові параметри;
- умови проведення оптимізаційної процедури;
- початкову будова молекули;
- пробну хвильову функцію та пробну матрицю Гессе (не обов'язково).

Або ж користувач має можливість самостійно ввести в рядки директив необхідні параметри для проведення розрахунку, які після запуску Gaussian інтерпретує до стандартного вигляду.

Деяким командам присвоюються значення за замовчуванням (default), що відповідають найбільш часто використовуваним або надійним підходам. Наприклад, при мультиплетності частинки, що дорівнює 1, за замовчуванням використовується більш простий і надійний обмежений метод Гартрі-Фока (RHF). Пробний набір коефіцієнтів вибирається за допомогою стандартного

методу Харріса в програмі Gaussian. Використання значень за замовчуванням у багатьох випадках помітно спрощує введення вихідних даних. Змінювати значення за замовчуванням варто лише в суворій відповідності з особливостями конкретної задачі.

Початкові дані будь-якої квантово-хімічної задачі можна класифікувати за розділами:

- специфікація задачі;
- специфікація молекули.

У специфікацію задачі входять:

- метод розрахунку і базисний набір;
- тип розв'язуваної задачі;
- задання параметрів різних процедур програми (критерії збіжності процедур SCF і оптимізації, вибір конкретних алгоритмів і т.д.).

У специфікацію молекули входять:

- заряд молекули і її мультиплетність;
- стартова геометрія молекули.

### **3.2.2 Задання початкових даних для квантово-хімічного розрахунку**

Перше завдання обчислювача полягає у виборі типу розрахунку. Це досягається шляхом задання ключових слів. Ключові слова переводяться в опції, значення яких контролюють процес обчислення.

Важливим моментом на етапі задання початкових даних є вибір базисного набору. Базисні набори являють собою способи аналітичної апроксимації радіальної частини атомної орбіталі.

Задання базисного набору в Gaussian відбувається разом з методом розрахунку в рядку директив. Можливий вибір одного з вбудованих наборів, або задання свого власного, або комбінація цих двох способів. Також можливе розширення наявного стандартного базисного набору за допомогою директиви Extrabasis.

Вибір базису, що задовольнить розв'язок задачі, визначається стимулом отримати більш точне рішення з одного боку, і обмеженнями, пов'язаними з ресурсами ЕОМ, з іншої. Тому на практиці часто застосовується схема, коли повна оптимізація виконується з використанням невисоких базисів, після чого в більш широких базисах проводяться розрахунки для одної геометричної конфігурації і встановлюються поправки, пов'язані з урахуванням електронної кореляції.

Переважає більшість базисних наборів, що використовуються в ab-initio квантово-хімічних програмних пакетах, є валентно-розщепленими, тобто валентні оболонки в цих базисних наборах складені з двох частин - внутрішньої більш компактної і зовнішньої більш дифузійної. Необхідність опису валентних оболонок за допомогою двох наборів функцій пояснюється тим, що в мінімальному базисі відсутня можливість зміни розмірів орбіталей залежно від будови молекули.

За способом розщеплення базисні набори діляться на:

- валентно-розщеплені, тобто расщепленню піддаються тільки валентні орбіталі. Прикладом може слугувати один з найпоширеніших базисних наборів 6-31G. Такий запис означає, що орбіталі остова описуються 6-ма гаусових функціями, а валентні орбіталі двома наборами з трьох і однієї функції (для порівняння розмірів різних базисних наборів використовують опис за кількістю примітивних гауссіанів в кожній з оболонок. Опис йде в порядку s/p/d/f);

- повністю розщеплені, в яких всі орбіталі описуються двома наборами базисних функцій. Такі базисні набори часто називають double-zeta (DZ).

У валентно-розщеплених базисних наборах на компактну і дифузійну складові розділені лише валентні орбіталі. Тому записується як m-prG, де m – число гаусових функцій, що заміняють кожну внутрішню атомну орбіталь, n і p – число гауссових функцій з різними значеннями експонент, що апроксимують кожну валентну атомну орбіталь. Для розрахунку молекул, що потребують більш чіткого опису незв'язаних електронних пар, в базисні

набори вводяться спеціальні дифузійні s- і p-функції із значеннями експонент від 0,1 до 0,01. Їх включення позначається знаком «+», наприклад 3-21+ГФ.

Наступним кроком у поліпшенні базисного набору є додавання до нього поляризаційних функцій – незаселених орбіталей з більш низькою симетрією (тобто p-орбіталей для атомів водню і гелію, d-орбіталей для p-елементів, f-орбіталей для d-елементів).

Обчислення функціоналізованої поверхні кремнезему з привитими сірковмісними групами було виконано в базисі 6-31+G (d, p). Це указує на те, що до стандартного базисного набору 6-31G додаються дифузійні функції (знак «+») та поляризаційні функції (d-функції для p-елементів та p-функції для водню).

### 3.2.3 Процедура виконання розрахунку

Процедура самоузгодження поля використовується в квантово-хімічних програмах для пошуку оптимального розподілу електронної густини для фіксованого розташування ядер (геометрії системи).

У програмному пакеті Gaussian процедурою самоузгодження можна керувати за допомогою директиви SCF, задаючи в розділі директив SCF = опція.

Найбільш важливі опції директиви SCF:

- QC – включає метод квадратичної збіжності замість стандартного. Цей метод краще сходиться, але повільніше стандартного;
- Tight – використовувати більш ретельні критерії збіжності;
- Conver = N – встановити критерій збіжності в  $10^{-N}$  (за замовчуванням  $N = 8$ );
- MaxCycle = N – встановити число ітерацій самоузгодження в N (за замовчуванням  $N = 64$ ).

У Gaussian є два алгоритми пошуку мінімуму енергії:

- Berny – за замовчуванням;
- EF – краще і точніше сходиться, але істотно більш повільний.

Алгоритм Berny достатньо швидкий і ефективний, але часто в області мінімуму «промажується» і зациклюватися. Алгоритм EF більш повільний, але в подібні ситуації потрапляє вкрай рідко.

У Gaussian є три способи оптимізації геометрії:

- з використання декартових координат (Opt = Cartesian);
- з використанням змінних Z-матриці (Opt = Z-Matrix);
- з використанням внутрішніх координат (Opt = Redundant, використовується за умовчанням).

Проведення оптимізації в декартових координатах найбільш повільно і не рекомендується для використання.

Оптимізація Opt = Z-Matrix означає, що при оптимізації програма буде враховувати ті обмеження, які були накладені на розглянуту систему (тобто розділи Variables і Constants).

Відмітимо, що використовувати ключове слово Opt = Z-Matrix не має абсолютно ніякого сенсу якщо оптимізуються всі змінні.

Opt = Redundant - оптимізація геометрії у внутрішніх (редандантних) координатах проводиться за умовчанням. Це найбільш ефективний спосіб оптимізації. При цьому оптимізуються всі геометричні параметри системи. В даному випадку фіксувати координати стає досить складно. Для цього використовується спеціальна директива AddRedundant.

По завершенню процедури SCF для побудованої хвильової функції проводиться обчислення сил (перших похідних) на атомах. На підставі величин цих сил оцінюються зміщення атомів до стану з більш низькою енергією.

Проводиться перевірка критеріїв збіжності, і якщо вони не виконуються, то для нової геометрії знову проводиться процедура SCF . У разі коли критерії збіжності досягнуті програма видає отриману геометрію і переходить до наступного блоку.

Критерієм того, що мінімум енергії (оптимальна геометрія) не досягнута є наявність в системі уявних (негативних) частот.

Аналіз частот нормальних коливань ІЧ та ЯМР спектрів це окремі задачі, що було задано директивами Freq та NMR відповідно. При цьому обчислення оптимізації та частотних вібрацій варто проводити з використанням аналогічного методу квантово-хімічного розрахунку. Це завдання можна спростити, якщо обчислення виконати однією процедурою шляхом задання в полі «Route section» командного рядка вигляду:

```
# b3lyp/6-311+g(d,p) opt freq
```

Команда NMR задає розрахунок ЯМР спектрів структур, використовуючи метод Гартрі-Фока, всі DFT методи та MP2 метод. У даній роботі для моделювання поверхні кремнезему обрано метод функціоналу густини (DFT). Командний рядок буде:

```
#p B3LYP/6-311++G(d,p) nmr=giao
```

Тут розрахунок констант екранування виконано в наближенні GIAO (за умовчужанням) методом B3LYP у базисі 6-311++G(d,p), що дозволяє провести обчислення із залученням додаткових дифузійних функцій для більшої точності розрахунків.

### 3.2.4 Завершення розрахунків

Програма може генерувати так звані cube-файли, які описують деякі об'ємні дані та положення атомів для молекулярної системи. В цьому файлі об'ємні дані задаються на множині точок регулярної прямокутної решітки, завдяки чому досягається уніфікація формату для можливості роботи з такими файлами різних програм-візуалізаторів.

Архівний блок включає в себе результати розрахунку в скороченому вигляді. У нього включається дата і час розрахунку, комп'ютер, на якому цей розрахунок був проведений, повна специфікація розрахованої системи, повну енергію, дипольні моменти і точкову групу симетрії.

При завершенні Gaussian видає корисну фразу. Для нашого випадку:

```
Make no judgements where you have no compassion.  
-- Anne McCaffrey
```

Ознакою коректного завершення програми є обов'язкова фінальна фраза, що містить витрачений на розрахунок час та іншу інформацію:

```
Job cpu time: 0 days 0 hours 53 minutes 44.0 seconds.  
File lengths (MBytes): RWF= 114 Int= 0 D2E= 0 Chk= 8 Scr= 1  
Normal termination of Gaussian 03 at Tue Oct 25 15:54:25 2011.
```

Вся процедура розрахунку зберігається автоматично у системній папці програми (Output) під назвою, що була попередньо вказана. Інтерпретація результату виконується з допомогою програми візуалізації (Chemcraft) та Gauss View, що дозволяє переглянути всі обчислені дані оптимізованої структури.

### 3.3 Програмні пакети для візуалізації отриманих даних

Результати квантово-хімічних розрахунків являють собою файл із обширною числовою інформацією про будову досліджуваної структури і розподіл електронної густини по молекулі. Виводяться відомості про повну енергію молекули та її складові: електронну енергію і енергію відштовхування ядер, а також величини кулонівської та обмінної енергій. Хвильова функція молекули представляється у вигляді матриці власних векторів – коефіцієнтів розкладання  $\psi$  по обраному базисному набору. Крім того, при необхідності є можливість розрахувати й вивести у вигляді значень, таблиць чи матриць інші фізико-хімічні характеристики досліджуваної молекули, що однозначно визначаються через  $n$ -ні похідні енергії по координатах ядер  $R$  та електричному полю молекули  $F$ . Також можуть бути обчислені важливі характеристики молекули (ІЧ спектри, ЯМР і ін..) на основі її магнітних властивостей.

Таким чином, етап інтерпретації отриманих результатів є досить непростою задачею. Для зручності роботи з великими масивами даних, що містяться у вихідному файлі програми Gaussian, використовують спеціальні програми-інтерпретатори результатів квантово-хімічного розрахунку. Ці

програми в зручній та наочній формі з використанням тривимірної графіки забезпечують доступ до результатів обчислень всіх необхідних властивостей молекули, дозволяють виконувати первинну обробку результатів, а також при необхідності підготувати вхідний файл для наступних розрахунків.

### **3.3.1 Принципи роботи програмного пакету Chemcraft**

Інтерпретатор ChemCraft [25] поєднує в собі як класичні графічні інструменти для підготовки початкової структури, так і широкі можливості візуалізації результатів розрахунку Gaussian.

Для завантаження вихідного файлу Gaussian достатньо обрати у вікні програми ChemCraft вкладку Файл – Відкрити й вказати шлях до потрібного документа. Зручність полягає у можливості покрокової візуалізації структури, що обчислюється (тобто за необхідності є доступним відслідковування ходу оптимізації чи сканування поверхні потенціальної енергії вздовж будь-якої координати). Всі етапи розрахунку представлені ієрархічно в лівій частині робочого вікна програми.

Також у вигляді графічної інформації можуть бути представлені градієнти енергії на кожному кроці оптимізації, аналіз заселеності, заряди на атомах, спінова густина, валентність, порядки зв'язків, дипольний момент, хімічні зсуви ЯМР. Частоти валентних коливань можна представити в анімованому вигляді або переглянути спектр коливань в окремому вікні (кнопка View spectrum), де у правій частині наведено також числові значення частот коливання атомів у молекулі.

Широкі можливості програма надає в області відображення молекулярних орбіталей. Існує можливість варіювати якість отриманих тривимірних моделей для економії обчислювальних витрат.

До недоліків можна віднести відсутність версії ChemCraft, портованої в середовище Linux.



### 3.3.2 Принципи роботи програмного пакету Gauss View

Gauss View [26] являється стандартним засобом інтерпретації результатів квантово-хімічних розрахунків, виконаних в програмах сімейства Gaussian. Серед можливостей візуалізатора варто відмітити інтерактивний режим підготовки початкової геометрії сполуки, створення вхідного файлу Gauss Job File та контроль за ходом розрахунку. Gauss View версії 5.0.8 повністю підтримує функції пакету Gaussian 03 та Gaussian 09.

Р використанням програми Gauss View у даній роботі було виконано інтерпретацію ЯМР спектрів розрахованих структур та вивчення величин екранування для кожного окремого атома системи. У спеціальному вікні можна переглянути картину резонансних частот для всіх елементів одночасно чи для кожного індивідуального атома. Крім того, користувачу надається можливість вивести ці дані на екран у числовому вигляді чи зберегти зображення та звіт як новий документ.

### 3.4 Висновки за розділом

В даному розділі магістерської дисертації було проведено комп'ютерне дослідження, що включало:

- хімічно й фізично коректну постановку задачі та побудову розрахункової моделі (програма Hyper Chem), в якій ігноруються другорядні властивості реальної системи й виділяється головна особливість – об'єкт дослідження;
- розрахунок констант екранування виконано в наближенні GIAO (за умовчужанням) методом B3LYP у базисі 6-311++G(d,p) (виконується з використанням програмного комплексу Gaussian);
- свідоме керування процедурою розрахунку, що вимагає адекватного аналізу можливих проблемних ситуацій;
- адекватну інтерпретацію результатів розрахунку (з допомогою пакетів Chemcraft та Gaussian Viewer).

Слід зауважити, що розрахунок будови та властивостей молекулярних структур залежно від розміру систем і деяких інших параметрів часто

потребує достатньо потужних обчислювальних засобів. Тому квантово-хімічні програми орієнтовані на роботу з потужними UNIX-станціями, але існують також версії для IBM-PC. Крім того, обчислювальні системи для квантово-хімічного моделювання не всі є у вільному доступі.

## **4 МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ КСЕРОГЕЛІВ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ СУЛЬФУРОВМІСНИМИ ГРУПАМИ**

### **4.1 Аналіз вхідних даних для оптимізації**

Розглянемо фрагмент поверхні кремнезему з сульфурвмісною функціональною групою (рис. 4.2). При виконанні розрахунку даної структури було попередньо обрано та задано метод обчислення (B3LYP), базисний набір (6-31+G(d, p)), задачу пошуку оптимальної конфігурації (opt) та аналіз частот нормальних коливань (freq). Метод розрахунку задається користувачем у полі «Route section» (рис. 4.1). Також для фрагмента розраховано ЯМР спектр методом DFT/B3LYP/6-311++G(d, p). При цьому було попередньо створено вхідний файл для завантаження в програму Gaussian (див. додатк А1). Результат розрахунку представлено в додатку А2.

Рисунок 4.1 – Вікно введення початкових даних програми Gaussian

Після запуску програми (див. додаток А) відбувається зчитування розділу директив вихідного файла та переведення ключових слів у числовий формат, що означає присвоєння відповідних значень внутрішнім змінним.

Рисунок 4.2 – Фрагмент поверхні кремнезему, функціоналізованої сульфуровмісною групою

Запишемо дані для зчитування директив в Gaussian

### Рисунок 4.3 – Зчитування розділу директив у програмі Gaussian

Розмір базисного набору має великий вплив на швидкість обчислення. Gaussian дозволяє оцінити розмір базисного набору відповідно до кожної конкретної задачі (див. додаток А). Так, у випадку структури на рис. 4.4:

### Рисунок 4.4 – Оцінка програмою Gaussian розміру базисного набору

## 4.2 Геометрія молекули: Z-матриця

Наступний крок програми – зчитування завдання і необхідної мультиплетності. Далі проводиться зчитування Z-матриці, що включає позначення атомів, довжини зв'язків, валентні та двогранні кути. Матриця є геометричним методом визначення положення атомів. Вона не дає завдання програмі, де помістити зв'язки і яким чином розподілити електрони в молекулі. Розрахунок майже завжди приводить до електронної конфігурації найбільш стабільної для даної геометрії молекули, заданої певною Z-матрицею.

Інформація, яку містить матриця, використовується для розрахунку в декартових координатах атомів ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ). Номер атомів, заряд молекули і мультиплетність визначають число електронів в системі і числа заповнення орбіталей, на цій стадії може бути розрахована енергія відштовхування ядер. Оскільки це число залежить тільки від типу атомів і їх взаємного розташування ядер. Оскільки це число залежить тільки від типу атомів і їх взаємного розташування, воно повинне бути однаковим в різних розрахунках для однієї тієї ж структури. Початкова геометрія структури (рис. 4.2), що була попередньо визначена з допомогою програми ChemOffice, може бути задана у вікні Gaussianу вигляді, зображеному на рисунку 4.5.

### Рисунок 4.5 – Введення початкової геометрії структури

Gaussian переводить введені координати під стандартну систему координат і видає матрицю відстаней і значенн валентних кутів. Далі визначається точкова група симетрії до якої відносяться молекула (рис 4.6).

Рисунок 4.6 – Переведення програмою введених координат до стандартного вигляду

### 4.3 Оптимальний розрахунок електронної густини

По завершенню процедури самоузгодження поля для побудованої хвильової функції проводиться обчислення сил (перших похідних) на атомах (рис. 4.2). На підставі величин цих сил оцінюються зміщення атомів (рис. 4.7) до стану з більш низькою енергією.

Рисунок 4.7 – Оцінка сил на атомах

Проводиться перевірка критеріїв збіжності, і якщо вони не виконуються, то для нової геометрії знову проводиться процедура SCF (рис. 4.8). У разі коли критерії збіжності досягнуті програма видає отриману геометрію і переходить до наступного блоку.

Рисунок 4.8 – Перевірка критеріїв збіжності

Критерієм того, що мінімум енергії (оптимальна геометрія) не може бути досягнутий, є наявність в системі уявних (негативних) частот.

### 4.4 Представлення розрахунків у Chemcraft

Всі етапи розрахунку представлені ієрархічно в лівій частині робочого вікна програми (рис. 4.9).

Рисунок 4.9 – Робоче вікно програми ChemCraft

Також у вигляді графічної інформації можуть бути представлені градієнти енергії на кожному кроці оптимізації, аналіз заселеності, заряди на атомах, спінова густина, валентність, порядки зв'язків, дипольний момент, хімічні зсуви ЯМР. Частоти валентних коливань можна представити в анімованому вигляді або переглянути спектр коливань в окремому вікні (кнопка View spectrum), де у правій частині наведено також числові значення частот коливання атомів у молекулі (рис. 4.10).

Рисунок 4.10 – Вікно відображення спектру коливань у програмі ChemCraft

#### **4.5 Висновки за розділом**

В даному розділі магістерської дисертації було проведено комп'ютерне дослідження, що включає:

- створений вхідний файл для розрахунку в програмному пакеті Gaussian на основі геометричних параметрів сульфуровмісної функціональної групи;
- згенеровану Z-матриця та отримання електронної конфігурації найбільш стабільної для даної геометрії молекули;
- побудовання хвильової функції та проведення обчислення сил на атомах з найбільш низькими енергіями.

### **5 ОТРИМАННЯ ТА АНАЛІЗ МОДЕЛЮВАННЯ КСЕРОГЕЛЮ**

#### **5.1 Оптимізація структур та розрахунок ІЧ спектрів**

Результати моделювання, які можуть бути одержані з використанням квантово-хімічних розрахунків, є додатковим і вагомим аргументом на користь реалізації у поверхневому шарі ксерогелів тієї чи іншої структури. По-перше, використання комп'ютерно-інтегрованих технологій дозволяє провести теоретичне дослідження, що з достовірною точністю імітує

реальний експеримент. По-друге, рівень розвитку сучасної квантової хімії дозволяє з високим ступенем імовірності відтворити локальну структуру поверхневого шару.

В якості об'єкта дослідження був обраний фрагмент поверхні кремнезема, функціоналізований за допомогою золь-гель методу 3-меркаптопропільною [ $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ ] групою (рис. 5.1) [28, 29].

Рис.5.1 - ІЧ спектр поверхні кремнезему, функціоналізованого 3- меркаптопропільною [ $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ ] групою

Рисунок 5.2 – ІЧ спектри фрагменту  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$

Значення ширини забороненої зони становить  $E=7.1294392$  e.V, де зелним позначено область розподілу негативного заряду, червоним – позитивного (рис.5.3).

Рис. 5.3 – Значення ширини забороненої зони

В таблиці зображені значення частот та інтенсивностей для 3-меркаптопропільної групи.

Таблиця 5.1 – Віднесення характеристичних смуг поглинання розрахованих ІЧ спектрів

Також в роботі були оптимізовані геометрії (рис.5.4) і розраховані ІЧ спектри димарів вихідних силанів  $2x[(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}]$  (рис.5.5).

Рис.5.4 – Оптимізовані гометричні параметри димеру  $2x[(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}]$

Рис 5.5 – ІЧ спектри димеру  $2x[(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}]$

## 5.2 Розрахунок ЯМР спектрів фрагментів

На рис. 5.4 наведено положення сигналів в спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР, отримані в результаті квантово-хімічних розрахунків фрагментів поверхні функціоналізованого кремнезему.

В табл.5.2 представлено величини хімічних зсувів сигналів в ЯМР спектрах на ядрах  $^{13}\text{C}$  і  $^{21}\text{Si}$  – як експериментально визначені в КП/ВМУ ЯМР спектрах синтезованих ксерогелів з сульфурвмісною функціональною групою. У додатку Б наведено величини резонансних частот для досліджуваного фрагменту та повних енергій структур [30].

Рис. 5.2 - Розраховані спектри  $^{13}\text{C}$  ЯМР фрагмента  $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}]$

Таблиця 4.2 – Розраховані величини хімічних зсувів в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах ксерогелів, що містять фрагменти складу  $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}]$

Положення сигналів віднесення та їх віднесення в ЯМР спектрах фрагментів, функціоналізованих сульфуровмісними групами наведено в додатку Б.

## 5.3 Розрахунок похибки проведених досліджень

Для перевірки розрахунку оптимізованої наносистеми ксерогелю, порівнюємо дані з експериментально отриманими.

Розраховані основні геометричні параметри фрагменту наведені в таблиці 5.2 [31].

Таблиця 5.2 – Основні геометричні параметри оптимізованих фрагментів

Експериментально-отримані дані в таблиці 5.3 [32].

Таблиця 5.2 – Основні геометричні параметри оптимізованих фрагментів

Точність розрахунку для довжини зв'язку становить  $\Delta_l=0,1226 \text{ \AA}$ , для валентних кутів  $\Delta_k=2,507^\circ$ .

#### 5.4 Висновки за розділом

В даному розділі було знайдено оптимальну геометричну структуру фрагменту та визначено смуги поглинання ІЧ спектрів фрагментів, функціоналізованих сульфуровмісними групами. Встановлені віднесення характеристичних смуг поглинання розрахованих ІЧ спектрів коливань для досліджуваних систем та експериментально одержаних спектрів цих сполук.

Визначене положення смуг поглинання в ІЧ спектрах ксерогелів, пов'язаних з функціональною групою складу  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ . Знайдений тип димеризації функціоналізованих груп поверхневого шару синтезованих ксерогелів. Визначена точність розрахунку по довжині зв'язку та валентних кутах.

### ВИСНОВКИ

На основі аналізу існуючих підходів до моделювання поверхневого шару функціоналізованих матеріалів у даній роботі для проведення квантово-хімічного розрахунку було обрано метод функціоналу густини.

У даній магістерській роботі була змодельована поверхня наносистеми ксерогелю, функціоналізована сульфуровмісними групами.

Реалізація обчислень виконана з використанням відомого квантово-хімічного програмного комплексу Gaussian. Всі розрахунки проводились в режимі повної оптимізації геометричного положення кожного із атомів в досліджуваній системі. Стартовими точками для дослідження виступали координати атомів, котрі були визначені за допомогою програмного пакету HyperChem. Інтерпретація результатів проводилася з допомогою графічних пакетів Chemcraft та Gaussian Viewer.



Досліджено інтенсивність та положення смуг поглинання в ІЧ спектрах та визначено смуги поглинання в ЯМР спектрах фрагментів. Було проведено співставлення розрахованих та експериментальних значень геометричних параметрів наносистеми. Точність розрахунку для довжини зв'язку становить  $\Delta_l=0,1226 \text{ \AA}$ , для валентних кутів  $\Delta_k=2,507^\circ$ .

Отримані значення оптимізованих параметрів наносистем ксерогелів, функціоналізованих сульфуровмісними групами найдуть місце при синтезі нових гібридних матеріалів. Розрахункові віднесення смуг поглинання відповідають експериментально знайденим, про що свідчить повірочна похибка, котра становить 78%.

За допомогою нових технічних можливостей можна теоретично вивчити невідомі досі кристалічні структури, кластери й молекули, дослідити шляхи перебігу й перехідні стани хімічних реакцій.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Шека, Е.Ф. Технологический полиморфизм дисперсных аморфных кремнеземов: неупругое рассеяние нейтронов на колеблющихся атомах и компьютерное моделирование [Текст] / Е.Ф. Шека, И.В. Маркичев ; Физика элементарных частиц и атомного ядра. – М.: Эксмо, 1996. – с. 493-560.

2. Лыгин, В.И. Модели жесткой и мягкой поверхности. Конструирование микроструктуры поверхности кремнеземов [Текст] / В.И. Лыгин // Журн. рос. Хим – 1999. – Т. 21, №11. – с. 122 – 125.

3. Гребенюк, А.Г. Моделювання структури кремнезему методами квантової хімії: огляд [Текст] / А.Г. Гребенюк, А.А. Кравченко, В.В. Лобанов; Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України – К. : Химия, 2009. – 187 с.

4. Лисичкин, Г. В. Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ [Текст] / Г.В. Лисичкин. – М.: Химия, 1996. – 278 с.

5. Гунько, В.М. Влияние природы и состояния поверхности высокодисперсных оксидов кремния, алюминия и титана на их сорбционные свойства / В.М. Гунько – К. : Университет, 2000. – с. 1 – 29.

6. Чуйко, А.А. Строение и химия поверхности кремнезема [Текст] / А.А. Чуйко, Ю.И. Горлов, В.В. Лобанов ; под ред. П.П. Горбика. – К. : Наукова думка, 2007. – 354 с.

7. Гребенюк, А.Г. Механизмы ионного обмена на поверхности кремнезема: квантовохимическое рассмотрение [Текст] / А.Г. Гребенюк, Ю.И. Горлов, А.А. Чуйко – К. : Химия, Физика и Технология Поверхности, 1997. – с. 20 – 27.

8. Зуб, Ю.Л. Функціоналізовані органокремнеземи: синтез, будова, фізико-хімічні властивості [Текст] : дис. д-ра хім. Наук / Ю.Л. Зуб. – К. : Харків, 2010. – 603 с.

9. Seddon, A. B. Hybrid Organic-Inorganic Composites [Text] / A. B. Seddon, M. L. Turner ; Eds. J.E. Mark, P.A. Bianconi. – ACS : Washington, 1995. – 378 pp.

10. Sanchez, C. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites [Text] / C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall. J. Mater. Chem. – ACS : Washington, 2005.– p. 3559 – 3592.

11. Zub, Yu. L. Design of Functionalized Polysiloxane Adsorbents and their Environmental Applications [Text] / Eds. P. Innocenzi, Yu.L. Zub, V.G. Kessler ; Sol-Gel Methods for Materials Processing (ARW NATO). – S. : Dordrecht, 2008. – p. 1 – 29.

12. Назарчук, Г.И. Синтез, строение и сорбционные свойства мезопористых кремнеземов, функционализированных тиомочевинными группами [Текст] / Г.И. Назарчук, Е.И. Гона, Ю.Л. Зуб ; под ред. А.П. Шпака и В.П.Чехуна. – К. : Наукова думка, 2011 – 440 с.

13. Zub, Yu. L. Functionalized Polysiloxane Sorbents: Preparation, Structure, Properties and Use [Text] / Yu. L. Zub, R. V. Parish ; Stud. Surf. Sci. Catal. – 1996. – p. 285 – 299.

14. Якубович, Т.Н. Синтез и свойства полиорганосилоксановых матриц, содержащих встроенные металлокомплексы [Текст] / Т.Н. Якубович, Ю.Л. Зуб, А.А. Чуйко ; Химия поверхности кремнезема. под ред. А.А.Чуйко. –К. : ИХП НАН Украины, 2001. – с. 54 – 97.
15. Чуйко, А.А., Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции [Текст] / А.А. Чуйко, Ю.И. Горлов. – К.: Наукова думка, 1992. – 248 с.
16. Горлов, Ю. Электронное строение, энергетика образования и свойства адсорбционных комплексов полярных молекул на поверхности кремнезема [Текст] / Ю. Горлов. ; журн. физ. химии. – К.: ИХП НАН Украины, 1985. – с. 1218 – 1224.
17. Федоров, А.С. Моделирование свойств, электронной структуры ряда углеродных и неуглеродных нанокластеров и их взаимодействия с легкими элементами [Текст] / А.С. Федоров, П.Б.Сорокин, П.В.Аврамов, С.Г. Овчинников. – Н. : СО РАН, 2006 – 43 с.
18. Сатанин, А.М. Введение в теорию функционала плотности [Текст] / А.М. Сатанин. – Нижний Новгород, 2009. – 64 с.
19. Лобанов, В. В. Курс лекцій з теорії хімічного зв'язку та основ хемосорбції [Текст] / В. В. Лобанов, П. Е. Стрижак – К. : Наукова думка, 2007. – 284 с.
20. Semiempirical methods: Status and recent developments [Text] // Chemistry. – 2006. – №42. – p. 211 – 216.
21. Recent Advances in Density Functional Methods [Text] / Ed. D. P. Chong. – S. : World Sci., 1995. – Part I, №3. – p. 413.
22. Чуйко, А.А. Строение и химия поверхности кремнезема [Текст] / А. А. Чуйко, Ю.В Горлов, В.В.Лобанов. – К. : Наукова думка, 2007. – 354 с.
23. Приседский, В.В. Молекулярные орбитали. [Текст] / В.В.Приседский. – Д. : ДонНТУ, 2009. – 42 с.
24. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [Text] / A.D. Becke ; J. Chem. Phys. – 1993. – p. 5648–5659.

25. Руководство пользователя Hyper Chem [Электронный ресурс] / Hypercube. – Режим доступа : \www/ URL : <http://hyper.com/> – 16.12.2013 г. – Загл. с. экрана.

26. Руководство пользователя Gaussian [Электронный ресурс] / Revision E.01. – Режим доступа : \www/ URL : <http://gaussian.com/> – 10.02.2015 г. – Загл. с. экрана.

27. Руководство пользователя ChemCraft [Электронный ресурс] / Zhurko Grigoriy A., Zhurko Denis A. – Режим доступа : \www/ URL : <http://chemcraftprog.com/> – 18.07.2012 г. – Загл. с. экрана.

28. Квантово-хімічне дослідження поверхні ксерогелів, функціоналізованих сульфуровмісними групами [Текст] : матеріали VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 20 – 22 квітня 2016 р. Київ / редкол. : О.В. Гайдай (укладач) – 279 с.

29. Квантово-хімічне дослідження поверхні ксерогелів, функціоналізованих сульфуро- або нітрогеновмісними групами [Текст] : матеріали Всеукраїнської конференції з міжнародною участю, присвяченої 85-річчю з дня народження академіка НАН України О.О. Чуйка, 13 - 15 травня, 2015р. – 260 с.

30. Quantum chemical analysis the properties of polysiloxane xerogels with nitrogen- and sulfur- containing functional groups [Text] : Ukrainian-Polish scientific conference, December 1-3, 2014 Kyiv – Kyiv : NaUKMA 2014. – p.122.

31. Quantum chemical analysis of the properties of silica surface with nitrogen- and sulfur-containing functional groups [Text] : 43st International Conference of SSCHE, May 23 - 27, 2016, Tatranské Matliare, Slovak Republic. – p. 94. - ISBN: 978-80-89597-35-2, EAN: 9788089597352. – p. 320.

32. Yuan Le. Theoretical and experimental studies on molecular spectra of the silica hollow spheres [Text] / Min Pu, Jian-Feng Chen ; Materials Research Bulletin, 2012. . – p. 1714 – 1719.