

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Přírodovědecká fakulta

Vliv hydratace na geometrii aniontů kyseliny trihydrogen- fosforečné

Bakalářská práce

Tomáš Mácha

Školitel: doc. Mgr. Martin Kabeláč, Ph.D.

České Budějovice 2018

Mácha, T., 2018: Vliv hydratace na geometrii aniontů kyseliny trihydrogenfosforečné [Effects of hydration on anions of phosphoric acid geometry. Bc. Thesis, in Czech.] – 60 p., Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

Anotace

Tato práce byla zaměřena na ab initio studium povrchu potenciální energie monohydrogenfosforečnanového a dihydrogenfosforečnanového aniontu ve vakuu a ve vodném prostředí. Klíčovým parametrem práce bylo nalezení závislosti potenciální energie na velikosti torzního úhlu H-O-P-O u monohydrogenfosforečnanového aniontu a na velikosti dvou torzních úhlů H-O-P-O u dihydrogenfosforečnanového aniontu.

Druhá část práce byla zaměřena na zkoumání struktury hydratační vrstvy studovaných aniontů. Byl zjištěn počet molekul vody v první solvatační vrstvě a byla vypočtena interakční energie aniontu s okolními molekulami vody.

Annotation

This thesis is focused on ab initio study of a surface of a potential energy of monohydrogen phosphate anion and a dihydrogen phosphate anion in vacuum and in water environment. The crucial topic of the thesis was to find a relationship between the potential energy and the value of the torsion angle H-O-P-O in the monohydrogen phosphate anion and respectively between energy and two torsion angles H-O-P-O in the dihydrogen phosphate anion.

The second part has been aimed at study of the structure of hydration shell of the studied anions. The number of water molecules in the first solvation shell has been determined and the interaction energy between water molecules and anions has been calculated.

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury. Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne 12. 12. 2018

Poděkování

Touto cestou bych rád poděkoval svému školiteli doc. Mgr. Martinu Kabeláči, Ph.D. za odbornou přípravu a jeho pomoc a ochotu při řešení problémů při vypracovávání této práce. Dále bych chtěl poděkovat své rodině za psychickou i materiální podporu.

1 SEZNAM ZKRATEK	1
2 ODBORNÁ REŠERŠE	2
2.1 VLASTNOSTI FOSFORU	2
2.2 HISTORIE FOSFORU	2
2.3 ALOTROPICKÉ MODIFIKACE FOSFORU	2
2.3.1 Bílý fosfor.....	2
2.3.2 Červený fosfor	3
2.3.3 Černý fosfor	3
2.4 VÝROBA FOSFORU	4
2.5 DERIVÁTY FOSFORU	4
2.5.1 KYSELINA TRIHYDROGENFOSFOREČNÁ A JEJÍ SOLI	5
2.5.1.1 Výroba kyseliny trihydrogenfosforečné	8
2.5.1.2 Využití kyseliny fosforečné.....	8
2.6 BIOCHEMICKÝ VÝZNAM FOSFORU A KYSELINY FOSFOREČNÉ	9
2.6.1 Fosfor jako biogenní prvek	9
2.6.2 Fosfátový pufr	9
2.6.3 Fosfátový ion	9
2.6.4 Adenosinové přenašeče.....	10
2.6.5 Fosfát jako součást biomakromolekul.....	11
3 TEORETICKÝ ÚVOD (ÚVOD DO KVANTOVÉ MECHANIKY)	12
3.1 ČÁSTICE JAKO VLNA	12
3.2 VLNOVÁ FUNKCE	12
3.3 SCHRÖDINGEROVA ROVNICE	13
3.3.1 Hamiltonián.....	13
3.3.2 Schrödingerova rovnice pro atom vodíku.....	14
3.4 AB INITIO METODY.....	16
3.4.1 Hartreeho-Fockova Metoda (dále jen HF)	16
3.4.1.1 Post-Hartreeho-Fockovy metody (Post-HF)	17
3.5 METODA VÁZANÝCH KLASTRŮ (DÁLE JEN CC)	18
3.6 DENSITY FUNCTIONAL THEORY – METODA FUNKCIONÁLU ELEKTRONOVÉ HUSTOTY (DÁLE JEN DFT).....	20
3.7 BÁZE ATOMOVÝCH ORBITALŮ.....	22
3.7.1 STO (Slater type orbitals).....	22
3.7.2 GTO (Gaussian type orbitals).....	22
3.7.3 Minimální báze.....	23
3.7.4 Double zeta (DZ), triple zeta(TZ) báze	23
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
4.1 CÍL PRÁCE	24
4.2 METODIKA.....	24
4.2.1 Optimalizace geometrií aniontů ve vakuu a v implicitním solventu.....	25
4.2.2 Optimalizace geometrií v explicitním solventu.....	26
5 VÝSLEDKY	27
5.1 MONOHYDROGENFOSFOREČNANOVÝ ION HPO_4^{2-}	27
5.1.1 Vliv použité báze a prostředí na geometrii molekuly	27
5.1.2 Stabilita konformerů	33
5.1.2.1 Torzní profil úhlu ω monohydrogenfosforečnanového aniontu ve vakuu	34
5.1.2.2 Torzní profil úhlu ω monohydrogenfosforečnanového aniontu v implicitním solventu - vodě	35
5.1.2.3 Konformace a stabilita monohydrogenfosforečnanového aniontu v explicitní vodě	36
5.2 DIHYDROGENFOSFOREČNANOVÝ ION H_2PO_4^-	38
5.2.1 Vliv použité báze a prostředí na geometrii molekuly	38

5.2.1.1	Struktura a stabilita konformerů dihydrogenfosforečnanového aniontu ve vakuu	41
5.2.1.2	Struktura a stabilita konformerů dihydrogen fosforečnanového aniontu v implicitní vodě	46
5.2.1.3	Struktura a stabilita konformerů dihydrogenfosforečnanového aniontu v explicitní vodě	51
6	ZÁVĚR.....	54
7	POUŽITÁ LITERATURA	56

1 Seznam zkratek

SR - Schrödingerovy rovnice

MO-LCAO - molekulový orbital- lineární kombinace atomových orbitalů

DFT – Density Functional Theory; teorie funkcionálu hustoty

BOA – Born-Openheimerova aproximace

HF – metoda Hartreeho-Focka

B3LYP – označení funkcionálu v metodě DFT, sestávající ze 3 Beckeho výměnných potenciálu a korelačního potenciálu Leeho, Parra a Younga.

STO – Slater -Type Orbitals; orbital Slaterova typu

GTO – Gaussian -Type Orbitals; orbital Gaussova typu

Post-HF – Post - Hartree-Fockovy metody

CC - metoda vázaných klastrů

MP – Møller-Plesset Perturbation Theory

CCSD(T) - metoda CC se zapojením trojnásobných excitací

LDA – Local Density Approximation

GGA - Gradientově korigované funkcionály

DZ – double zeta

TZ – triple zeta

2 Odborná rešerše

2.1 Vlastnosti fosforu

Fosfor je prvek z 5.A skupiny a 3. periody periodické tabulky prvků. Patří do skupiny nekovů. Jeho elektronová konfigurace je $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$. Z toho vyplývá, že ve valenční vrstvě má 5 elektronů. Patří mezi hojně se vyskytující prvky na Zemi, v pořadí zastoupení se nachází na 11. místě hned před manganem. Čistý fosfor v různých alotropických modifikacích (viz níže) se v přírodě vyskytuje zřídka, častěji se nalézá v minerálech, nejvíce pak v apatitech $(\text{Ca}_5\text{PO}_4)_3\text{X}$, kde $\text{X}=\text{F}$ je fluoroapatit, $\text{X}=\text{Cl}$ chloroapatit, $\text{X}=\text{OH}$ hydroxyapatit) [1].

2.2 Historie fosforu

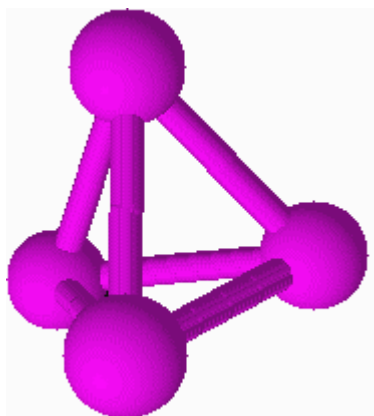
Historie fosforu sahá až do konce 17. století, kdy německý alchymista Hennig Brand v touze po najetí zlata hledal jakýkoliv způsob, jak ho získat. Jedna z jeho myšlenek byla, že zlatavá barva moči znamená, že je v ní též zlato obsaženo, a tak z ní zkoušel zlato získat. Když zkvasil moč a poté ji predestiloval neobjevil však zlato, nýbrž látku, která ve tmě světélkovala. A podle toho také dostala název fosfor, což v řečtině znamená „světloňoš“. A tak byl roku 1669 objeven bílý fosfor. Fosfor se v přírodě nenachází nejen v bílé formě, ale i v několika dalších alotropických modifikacích.

2.3 Alotropické modifikace fosforu

Fosfor je znám v několika alotropických modifikacích [2]. Bližší pozornost si zasluhují tři z nich, a to již výše zmíněná bílá, dále červená a černá. Nejobvyklejší formou, se kterou se můžeme u fosforu setkat, je tzv. bílý fosfor (P_4).

2.3.1 Bílý fosfor

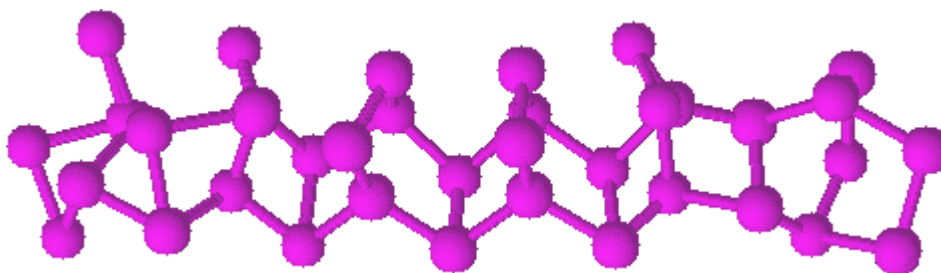
Bílý fosfor má voskovitě bílou barvu. Molekula bílého fosforu je čtyřatomová. Tyto 4 atomy jsou v prostoru uspořádány do pravidelného čtyřstěnu. Je nerozpustný ve vodě a kvůli jeho vysoké reaktivitě (na vzduchu reaguje s kyslíkem a samovolně se vznítí za vzniku oxidu fosforečného) se uchovává ve vodě. Tato forma je ze všech forem nejreaktivnější. Dlouhým zahříváním bílého fosforu (P_4) bez přístupu vzduchu získáme tzv. červený amorfní fosfor. Struktura bílého fosforu je znázorněna na obr.1[3].



Obr.1: Bílý fosfor, převzato od [3].

2.3.2 Červený fosfor

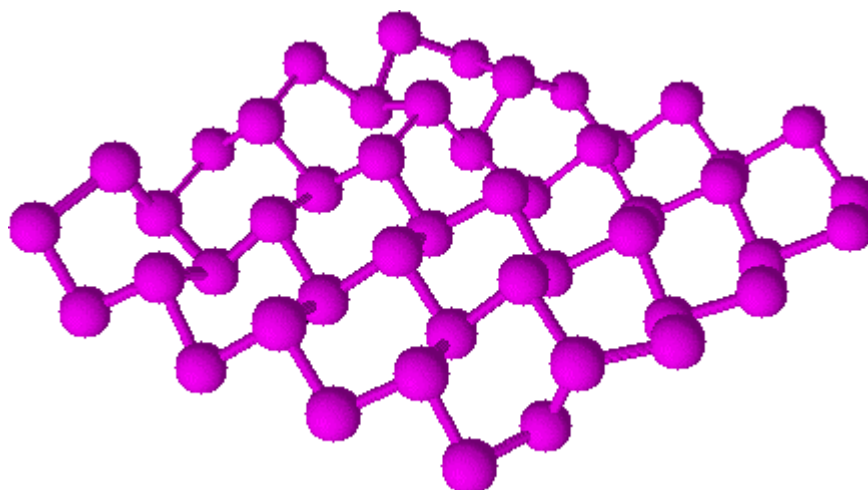
Strukturně se liší červený fosfor od bílého tím, že se jedná o jeho polymerní formu. Na rozdíl od bílého fosforu je tato alotropická modifikace méně reaktivní, také je netoxická a i méně nebezpečná. Zahřátím se mění zpět na bílou formu. Tohoto principu se využívá u zápalek, kdy hlavičkou zápalky, která je obalena červeným fosforem, škrtneme a vytvoříme tak teplotu dostatečně vysokou, aby se červený fosfor změnil na bílý fosfor. Strukturu červeného fosforu můžeme vidět na obr.2[4].



Obr.2: Červený fosfor, převzato od [4].

2.3.3 Černý fosfor

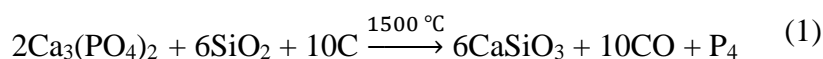
Pokud zahříváme červený fosfor pod vysokým tlakem, získáme černý fosfor. Tato forma je termodynamicky nejstabilnější. Vzniká z řetězců červeného fosforu. V jeho struktuře jsou obsaženy ve vrstvách propojené šestičlenné cykly, podobně jako u grafitu. Strukturu této alotropické modifikace je zobrazena na obr.3[5].



Obr.3: Černý fosfor, převzato od [5].

2.4 Výroba fosforu

Průmyslově se fosfor vyrábí od konce 19. století zahříváním fosforečnanu vápenatého s oxidem křemičitým a koksem postupem navrženým E.Aubertinem a L.Bobliquem podle rovnice(1)[1].



$$\Delta H = - 3060\text{kJ mol}^{-1}$$

Po několika letech J.B. Readman zdokonalil tento proces pomocí použití elektrické pece. Přes všechna vylepšení rekčního mechanismu, kdy se účinnost reakce se blíží 90%, je reakce vysoce energeticky náročná. Na výrobu 1 tuny fosforu je potřeba 15 MWh elektrické energie.

2.5 Deriváty fosforu

Fosfor, jakožto velmi reaktivní prvek je také zastoupen v několika sloučeninách, jak anorganických, tak organických. Nejvýznamnějším derivátem fosforu je oxid fosforečný a kyselina trihydrogenfosforečná, na níž se ve svém dalším popisu omezím.

2.5.1 Kyselina trihydrogenfosforečná a její soli

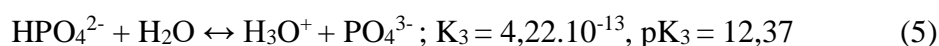
Kyselina fosforečná je za normálních podmínek látka bez barvy a zápachu, která tvoří kosočtverečné hygroskopické krystalky. Jednotlivé molekuly jsou propojeny trojrozměrnou sítí vodíkových vazeb o délce 2,53 Å – 2,84 Å se šesti svými „sousedy“. V tavenině snadno podléhá autoprotolýze, a je tudíž dobrým vodičem (rovnice 2).



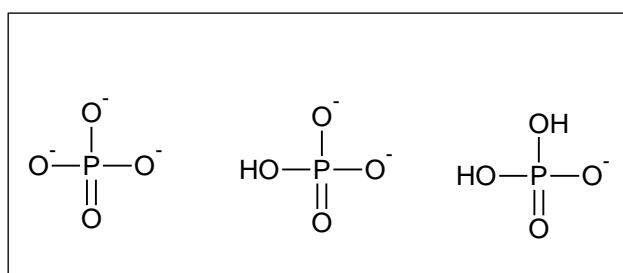
Současně podléhá pomalé částečné autodehydrataci na kyselinu difosforečnou.

Ve vodě se neomezeně rozpouští a chová se jako středně silná trojsytná kyselina.

Přesto, že se jedná o kyselinu trojsytnou, snadno disociuje jen do prvního stupně, protože druhá disociační konstanta je 10 000 krát menší než ta první.[6] K disociaci do vyšších stupňů dojde až v zásaditějším prostředí (rovnice 3, 4, 5).

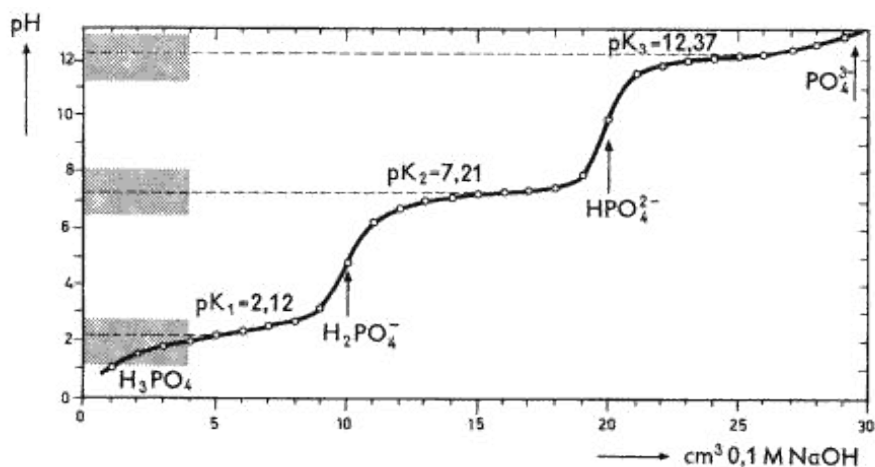


Kyselina trihydrogenfosforečná tvoří 3 řady solí, viz obr. 4.



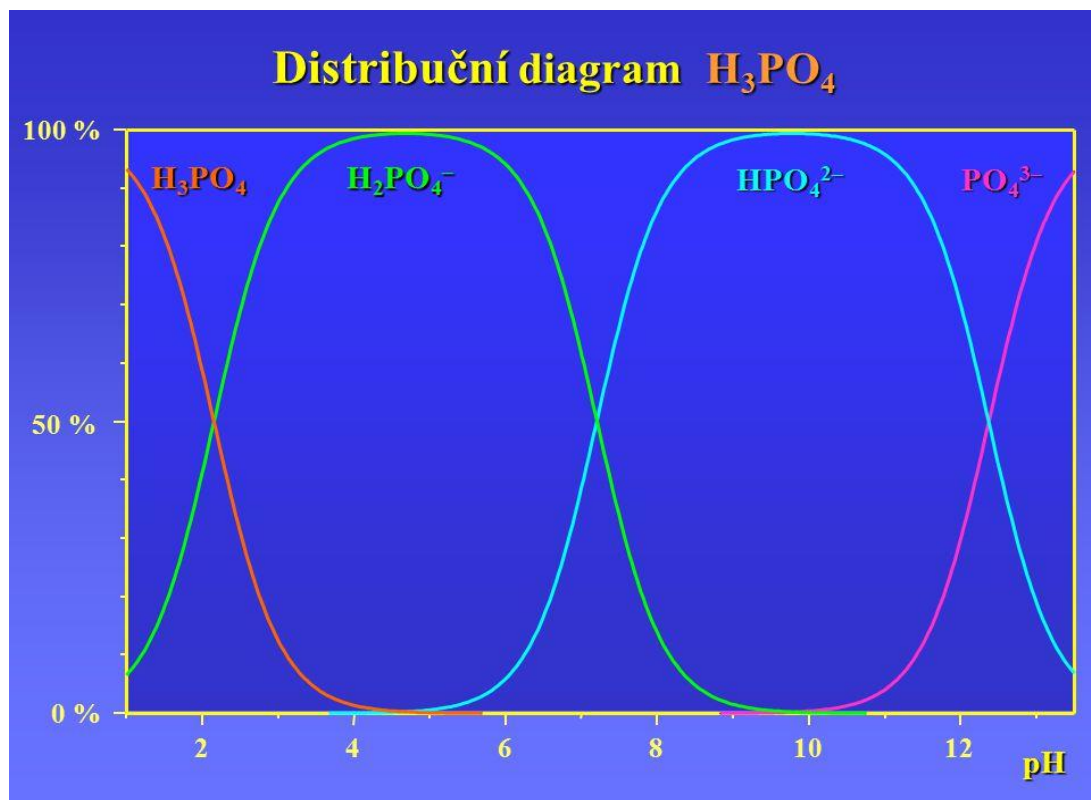
Obr.4: Struktura aniontů odvozených od kyseliny trihydrogenfosforečné. Zleva doprava: anion fosforečnanový (PO_4^{3-}), monohydrogenfosforečnanový (HPO_4^{2-}), dihydrogenfosforečnanový (H_2PO_4^-), vytvořeno v programu Chemscketch [7].

Tyto fosforečnanové anionty získáme například titrací hydroxidem sodným, viz obrázek 5.



Obr. 5: Titrací křivka trihydrogenfosforečné kyseliny titrované hydroxidem sodným, převzato od [8].

Na obrázku číslo 5 můžeme vidět průběh titrační křivky kyseliny trihydrogenfosforečné při titraci hydroxidem sodným s vyznačenými zápornými dekadickými logaritmy hodnot disociačních konstant (pK_a) této kyseliny. Na obrázku dále můžeme vidět dva inflexní body, které představují hodnotu pH, při které je daný ion zastoupen v roztoku v čisté formě. Aby se fosforečnanový (používá se i výraz fosfátový) anion stal dominantní formou této kyseliny v roztoku, je třeba dosáhnout velmi vysokého pH, jak je ostatně patrné z obrázku č. 6, představujícího tzv. distribuční diagram fosforečné kyseliny.



Obr.6: Distribuční diagram kyseliny trihydrogenfosforečné, převzato od [9].

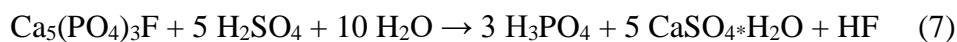
Distribuční diagramy obecně graficky znázorňují zastoupení jednotlivých forem acidobazického systému při daném pH a za daných laboratorních podmínkách (teplota, tlak). Vidíme, že získat 100% čistou, nenabitou, H_3PO_4 je nemožné, stejně tak je nemožné získat čistě jen ion PO_4^{3-} . Při vhodném pH ale získáme čisté obě hydrogensole. pH, při němž je zastoupen v roztoku pouze mono-, resp. dihydrogenfosforečnanový anion, lze určit na základě následujícího vztahu (rovnice 6).

$$\text{pH} = \frac{1}{2} * (\text{pK}_{1(\text{resp. } 2)} + \text{pK}_{2(\text{resp. } 3)}) \quad (6)$$

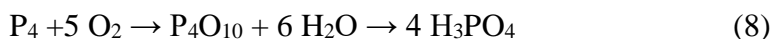
Tedy přítomnosti čistého H_2PO_4^- v roztoku bude dosaženo při pH 4,675, resp. pro HPO_4^{2-} tomu bude při pH 9,79.

2.5.1.1 Výroba kyseliny trihydrogenfosforečné

Hlavními zdroji pro výrobu kyseliny trihydrogenfosforečné jsou buď přírodní fosforečnan nebo roztavený fosfor(P₄) [10]. V prvním případě je reakce založena na vytěsnění trihydrogenfosforečné kyseliny z přírodního fosforečnanu pomocí kyseliny sírové (rovnice 7).



Více využívaným je tzv. termický proces, který je z chemického hlediska jednodušší. Reakce se provádí v nerezové nádobě za přítomnosti směsi páry a vzduchu, kam se se rozpráší roztavený fosfor. Reakce probíhá podle rovnice (rovnice 8):



2.5.1.2 Využití kyseliny fosforečné

Škála využití kyseliny trihydrogenfosforečné a jejich derivátů je velice široká. Samotná kyselina své upotřebení nalezne při úpravě potravin a v sycených nápojích (Coca-Cola), kde dává nápojům nezaměnitelnou chuť a brání veškerým barevným změnám. Její soli se uplatňují v práscích do pečení ve formě hydrogenfosforečnanu vápenatého ($\text{Ca}[\text{H}_2\text{PO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), dále pak v zubních pastách, kde je přítomen dihydrogenfosforečnan vápenatý ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [6].

Vysoké využití má kyselina trihydrogenfosforečná a její deriváty také v zemědělském průmyslu, kde je přítomna v krmivech pro zvířata. Je nezbytnou součástí zemědělských hnojiv, např. ve směsi NPK. Její název napovídá o jejím složení. Nejdůležitějšími prvky jsou N – dusík, P-fosfor, ve formě oxidu fosforečného a K-draslík. Ten je obvykle dodáván ve formě potaše (uhličitan draselný), nebo jako chlorid či síran draselný. NPK je nezbytná při jarní setbě pro vytvoření optimálního prostředí pro růst obilovin a mnohých dalších zemědělských produktů. Dalším důležitým hnojivem je i superfosfát ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$).

Své využití má tato kyselina i v chemickém průmyslu, kde se používá jako katalyzátor při mnohých syntézách nebo reakcích, například při alkylaci v plynné fázi. Dále se používá v pokovování a k povrchové úpravě kovů při odstraňování a zabraňování koroze u oceli.

2.6 BIOCHEMICKÝ VÝZNAM FOSFORU A KYSELINY FOSFOREČNÉ

2.6.1 Fosfor jako biogenní prvek

Fosfor patří k nejdůležitějším biogenním prvkům nejen v lidském těle, ale i v celé živé přírodě. Fosfor se vyskytuje převážně ve formě nerozpustných fosfátových solí, hlavně jako fosforečnan vápenatý, který je soustředěn zejména v kostře. Rozpustné formy tvoří soli alkalických kovů a zejména pak estery kyseliny trihydrogenfosforečné tvořících součást nukleových kyselin a nukleotidů.

2.6.2 Fosfátový pufr

Pufry obecně jsou látky, které jsou schopny do jisté míry uvolňovat i vázat protony a udržovat tak do jisté míry stálé pH. Pufr je složen buď ze slabé kyseliny a její konjugované báze nebo ze slabé zásady a její konjugované báze. Hodnota pH závisí na poměru aktuální koncentrace kyseliny a její konjugované báze. Tato závislost popisuje Hendersonova-Hasselbachova rovnice (rovnice 9).

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{konjugovaná báze}]}{[\text{kyselina}]}\right) \quad (9)$$

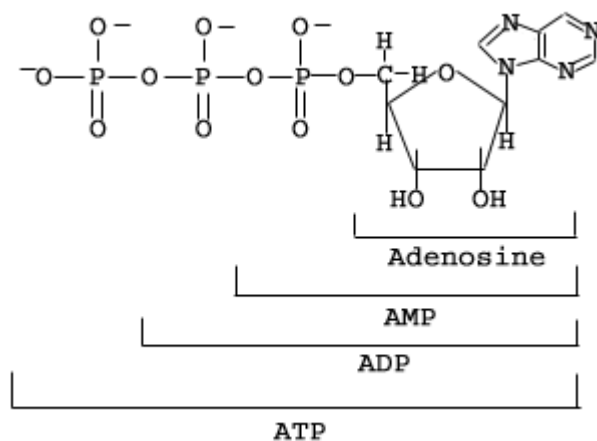
Fosfátový pufr tvořený HPO_4^{2-} a H_2PO_4^- má svůj největší význam pro udržení konstantního pH moče. Svůj účel částečně splňuje také v krvi, kde je ale koncentrace různých fosforečnanových aniontů nízká (něco okolo 2-5 procent) a tudíž oproti bikarbonátovému nebo hemoglobinovému pufru je jeho význam pouze okrajový. Neboť fyziologická hodnota pH krve se pohybuje okolo 7,4, pak optimální pufrační schopnost lze zajistit při poměru aniontů $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ přibližně 4:1 [11].

2.6.3 Fosfátový ion

Fosfátový ion je součástí mnoha, pro biochemii nezbytných sloučenin a makromolekul, jako například energetických přenašečů (ATP, ADP, AMP, GTP, GDP a další) biopolymerů jako DNA či RNA.

2.6.4 Adenosinové přenašeče.

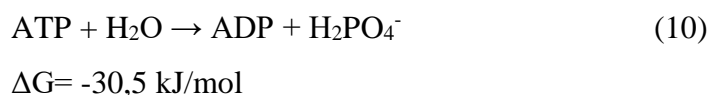
Jsou známy 3 adenosinové přenašeče: ATP (adenosintrifosfát), ADP (adenosindifosfát), AMP (adenosinmonofosfát). Na obr. 7 můžeme vidět jejich strukturu.



Obr.7: ATP, ADP, AMP, převzato z [12].

Základní jednotkou pro tyto přenašeče je adenosin, kde adenosin je nukleosid tvořen z molekuly nukleové báze adeninu a pětiuhlíkatého cukru ribózy.

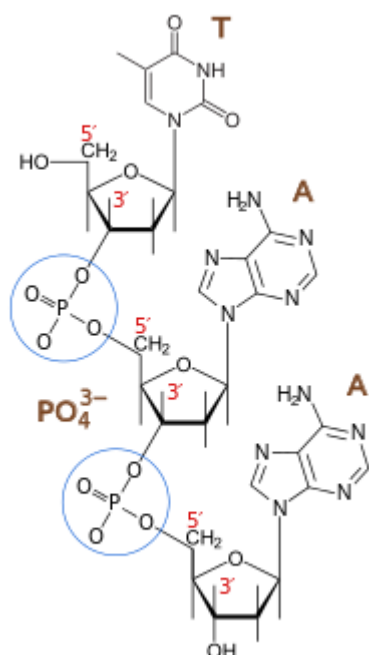
Nejdůležitější chemická reakce pro tyto adenosinové přenašeče je hydratace, či v opačném případě dehydratace (rovnice 10).



Můžeme vidět, že při rozpadu ATP na ADP, kdy se z adenosin 3-fosfátu odštěpí fosfát a dále pak vzniká fosfátový ion. Při této reakci se uvolní značné množství energie. Tato reakce je základním zdrojem energie pro živé organismy. Hydratační reakci podléhá i ADP za vzniku AMP. Tato reakce však není tak energeticky výhodná jako předešlá.

2.6.5 Fosfát jako součást biomakromolekul

Fosfátový ion se uplatňuje při procesu uložení a předávání genetických informací, neboť je součástí makromolekul DNA a RNA. Fosfátový ion je zde spojen pomocí tzv. fosfodiesterové vazby se sousedními nukleotidy (adenin (A), guanin (G), cytosin (C), thymin (T), resp. u RNA (uracil(U)). Na obrázku 8 můžeme vidět příklad struktura jednoho vlákna DNA.



Obr.8: Struktura jednoho vlákna DNA, fosfátová skupina je vyznačena modrým kroužkem, převzato z [13].

Na obrázku 8 je znázorněna struktura jednoho vlákna DNA. Fosfodiesterová vazba je vazbou kovalentní, jedná se tedy o velmi silnou vazbu. Vazba vzniká díky propojení cukerných zbytků nukleotidů s 5' uhlíky prvního cukerného zbytku a 3' uhlíky druhého cukerného zbytku. V živém těle fosfodiesterová vazba vzniká účinkem enzymů DNA polymerázy a RNA polymerázy.

3 Teoretický úvod (Úvod do kvantové mechaniky)

3.1 Částice jako vlna

Louis Victor de Broglie roku 1924 vyslovil hypotézu, že nejenom záření, ale i částice lze charakterizovat vlnovou délkou λ , která je pro každou látku specifická. Je přímo úměrná Planckově konstantě h a nepřímo úměrná hybnosti tělesa p (rovnice 11).

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v} \quad (11)$$

kde m představuje hmotnost částice, v její rychlost a p hybnost částice, jež je rovna součinu hmotnosti a rychlosti částice. Číselná hodnota Planckovy konstanty h v jednotkách SI je $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Z toho plyne, že každá částice může být popsána jako vlna a každá vlna může být popsána jako částice. Velká tělesa mají velkou hybnost a v důsledku toho tak malou vlnovou délku, že je nezměřitelná.

3.2 Vlnová funkce

Vlnová funkce popisuje jednoznačně stav každé částice v daném okamžiku. Jedná o komplikovanou funkci o několika proměnných (poloha + čas). Tato funkce musí být hladká, spojitá, jednoznačná a konečná [14].

Pro symetrické systémy, jako jsou atomy, bývá výhodné provádět řešení v jiných souřadnicích než kartézských, nejčastěji se používají sférické souřadnice. Vlnová funkce sama o sobě není přímo spjata s nějakou veličinou, ale její kvadrát (v případě, že funkce není komplexní) je úzce spjat s výpočtem pravděpodobnosti nalezení částice v čase t .

Trojánek definuje: „Pravděpodobnost $\nabla P(\vec{r}, t)$ nalezení částice v elementárním objemu $dV = dx dy dz$ opsaném bodu o polohovém vektoru r je dána výrazem (rovnice 12).

$$dP(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 dV \quad (12)$$

Druhá mocnina vlnové funkce nám dává informaci o hustotě pravděpodobnosti nalezení částice v čase t “ [14].

3.3 Schrödingerova rovnice

V kvantové mechanice má klíčové postavení Schrödingerova rovnice, která popisuje časový a prostorový vývoj vlnové funkce částice, která se pohybuje v poli sil. Nejčastějšími problémy, které se v kvantové chemii řeší, jsou na časě nezávislé. Schrödingerovu rovnici proto obvykle řešíme v časově nezávislé formě bez zahrnutí relativistických efektů.

Obecný tvar časově nezávislé Schrödingerovy rovnice se obvykle zapisuje ve formě (rovnice 13).

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (13)$$

\hat{H}Hamiltonián specifický pro daný systém

ψVlnová funkce

E.....Vlastní energie systému

3.3.1 Hamiltonián

Hamiltonián je lineární operátor, který zahrnuje součet příspěvků potenciální a kinetické energii systému, vyjádřený ve tvaru (rovnice 14).

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2 + \hat{P}_z^2) + \hat{V}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \hat{V}(r) \quad (14)$$

Kde je výraz $\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$ tzv. Laplaceův operátor,

$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$ je operátor kinetické energie a

$\hat{V}(r)$ je operátor potenciální energie.

Hamiltonián pak funkci ψ přiřadí funkci (rovnice 15).

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi + \hat{V}(r)\psi \quad (15)$$

3.3.2 Schrödingerova rovnice pro atom vodíku

Atom vodíku má pouze jeden elektron, a tak lze v tomto případě Schrödingerovu rovnici řešit analyticky.

Hamiltonián pro atom vodíku lze napsat v následující podobě (rovnice 16).

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{elektron}} + \hat{T}_{\text{jádro}} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (16)$$

kde \hat{T} značí kinetickou energii elektronu, respektive jádra, \hat{V} značí příspěvek potenciální coulombické energie.

Pohyb atomu v prostoru je pro nás nezajímavý, a proto příspěvek kinetické energie jádra můžeme zanedbat. Hamiltonián po této úpravě má následující tvar (rovnice 17).

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_e^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (17)$$

Kde μ značí redukovanou hmotnost.

Dosazením hamiltoniánu do Schrödingerovy rovnice (rovnice 13) tedy získáváme vztah (rovnice 18).

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_e^2 \psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E \psi \quad (18)$$

Pro víceelektronové systémy se stává hamiltonián složitější a bez několika aproximací je analyticky neřešitelný.

Aproximace pro vyřešení Schrödingerovy rovnice (dále jen SR)

1. Časově nezávislá SR: Systém budeme zkoumat ve stacionárním stavu, předpokládáme, že se systém mění velmi pomalu s ohledem na rychlost částic ve studovaném systému.
2. Nerelativistická SR: relativistické efekty jsou důležité pro atomy s vysokým protonovým číslem ($Z > 50$). Pro většinu biologických systému a námi zkoumaný systém je můžeme zanedbat.
3. Born-Oppenheimerova aproximace: Neboť atomová jádra jsou výrazně hmotnější než elektrony, elektrony se pohybu jádra snadno přizpůsobí. Naopak jádra považujeme za nehybná, s nulovou kinetickou energií a

repulzi jader bereme jako konstantu získanou pomocí Coulombova vztahu z klasické fyziky. Schrödingerovu rovnici řešíme parametricky pro různé geometrie

4. MO-LCAO: Tato zkratka znamená, že molekulové orbitály (MO, φ) popíšeme jako lineární kombinací (LC) atomových orbitalů (AO), v nejjednodušším případě viz rovnice 19. Atomový orbital (χ) je popsán jednoelektronovou funkcí (rovnice 19).

$$\varphi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 \quad (19)$$

V rámci řešení měníme hodnoty c_1 a c_2 tak, aby byla minimalizována hodnota energie systému.

Vlnovou funkci pro vazebný orbital lze zapsat ve tvaru (rovnice 20).

$$\psi_+ = c^*(\chi_1 + \chi_2) \quad (20)$$

Vlnová funkce pro antivazebný orbital má následující tvar (rovnice 21).

$$\psi_- = c^*(\chi_1 - \chi_2) \quad (21)$$

5. Model nezávislých elektronů: Vycházíme z modelu, kde se každý elektron pohybuje nezávisle v molekule ve „zprůměrovaném“ elektrostatickém poli ostatních elektronů. To nám umožní rozepsat N -elektronovou Schrödingerovu rovnici na N -jedno-elektronových Schrödingerových rovnic. Největším problémem je, že na začátku výpočtu nemáme přesný popis „zprůměrovaného“ elektrostatického pole k dispozici. Jeho počáteční odhad obvykle získáme ze semiempirických metod. Vlastní procedura nalezení optimálního popisu je self-iterační a opakuje se do té doby, dokud hodnota energie a rozvojové členy v MO-LCAO nedosáhnou konvergence.

3.4 Ab initio metody

Jedná se o metody, které jsou přímo odvozené z teoretických principů bez zahrnutí empirických parametrů. Jedná se díky použitým aproximacím o přibližný, ale obvykle velmi přesný kvantový mechanický výpočet. Nejznámější a jedna z dříve nejvíce používaných ab initio metod je Hartreeho-Fockova metoda.

3.4.1 Hartreeho-Fockova Metoda (dále jen HF)

Jedná se o nejjednodušší ab initio metodu pro řešení Schrödingerovy rovnice. V HF metodě se vlnová funkce popisuje jako součin jednotlivých prostorových a spinových vlnových funkcí elektronů (molekulových spinorbitalů). Tento součin se dá zjednodušeně zapsat ve tvaru Slaterova determinantu, který automaticky splňuje Pauliho vylučovací princip. Slaterův determinant pro N elektronů lze napsat v následující podobě (rovnice 22).

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Phi(1)\alpha(1) & \cdots & \Phi(1)\beta(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi(N)\alpha(N) & \cdots & \Phi(N)\beta(N) \end{bmatrix} \quad (22)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ je normalizační faktor a $\Phi(1)\alpha(1)$ je spinorbital (jednoelektronová funkce). Spinorbital, jak vyplývá z názvu, závisí na spinově-prostorových proměnných daného elektronu.

HF dále uplatňuje tzv. variační princip, který říká, že při počítání s jakoukoliv zkoumou vlnovou funkcí získáme vždy vyšší energii, než je skutečná hodnota energie pro správnou vlnovou funkci. To znamená, že při řešení Schrödingerovy rovnice s několika různými vlnovými funkcemi bude nejbližší správné hodnotě energie systém popsáný tou funkcí, jež poskytuje nejnižší hodnotu energie. Během vlastního postupu při řešení neměníme tvar vlnové funkce samotných AO, ale pouze rozvojové koeficienty v rámci MO-LCAO aproximace, což vede k soustavě tzv. sekulárních rovnic (viz dále). Pro průměrnou hodnotu energie ze Schrödingerovy rovnice pak platí (rovnice 23).

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (23)$$

Aby energie byla co nejnižší, požadujeme, aby parciální derivace energie podle c_1 a c_2 byly nulové. Řešením tohoto výrazu pro dvouelektronový systém se dostáváme k sekulárním rovnicím (rovnice 24).

$$\begin{aligned} c_1^*(\alpha_1-E) - c_2^*(\beta-ES) &= 0 \\ c_1^*(\beta-ES) - c_2^*(\alpha_2-E) &= 0 \end{aligned} \quad (24)$$

S je překryvový integrál $= \int \chi(1) \chi(2) d\tau$ a ostatní členy lze matematicky vyjádřit následovně:

$$\alpha_1 = \int \chi(1) \tilde{H} \chi(1) d\tau$$

$$\alpha_2 = \int \chi(2) \tilde{H} \chi(2) d\tau$$

$$\beta = \int \chi(1) \tilde{H} \chi(2) d\tau$$

3.4.1.1 Post-Hartreeho-Fockovy metody (Post-HF)

V HF metodě se zanedbává korelace pohybu mezi elektrony s opačným spinem. To vede ke zvýšení elektronové repulze oproti reálnému systému. Takzvané Post-HF metody tento defekt ve větší či menší míře odstraňují zahrnutím části korelační energie. Hodnota korelační energie udává rozdíl mezi skutečnou energií systému a energií spočtenou pomocí HF metody. Nejznámějšími zástupci post HF technik jsou Møllerova-Plessetova pertubační teorie (MP2, MP3, MP4, kde číslo udává řád Møllerovy-Plessetovy perturbační teorie) dále konfigurační iterakce (CI, z anglického Configuration Interaction) a metoda vázaných (někdy označované spřažených) klastrů (CC, z anglického Coupled Clusters).

3.5 Metoda vázaných klastrů (dále jen CC)

Jednou z nejméně používaných technik zahrnujících významný podíl korelační energie se stala metoda vázaných klastrů.

Tato metoda má v sobě českou stopu. Roku 1966 vydal český vědec Jiří Čížek první článek na téma CC metody [15]. Základní myšlenkou CC metod je rozvoj korelované vlnové funkce v exponenciální formě pomocí klastrového operátoru (\hat{T}). Tento operátor je definován jako součet jednotlivých klastrových operátorů přes n , kde n odpovídá počtu zapojených excitací (rovnice 25).

$$\hat{T} = \sum_n \hat{T}_n \quad (25)$$

(rovnice 26)

$$\hat{T}_n = \frac{1}{n!} \sum_{ij\dots ab\dots} t_{ij\dots}^{ab\dots} a_a a_b \dots a_j a_i \quad (26)$$

Názvy jednotlivých metod souvisí s velikostí n . V tabulce I jsou uvedeny vybrané nejpoužívanější varianty této metody a zapsané jejich klastrové operátory a porovnána náročnost výpočtu ve srovnání s HF metodou.

Tabulka I: Zápis klastrových operátorů a početní náročnost napříč CC metodami ve srovnání s HF metodou. N značí počet elektronů v systému.

Název	Klastrový operátor	Početní náročnost
CCSD	$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$	N^6
CCSDT	$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$	N^8
CCSDTQ	$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_4$	N^{10}
HF	-	N^4

Samotný rozvoj korelované vlnové funkce potom vypadá takto (rovnice 27).

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_0 \quad (27)$$

Kde Ψ_0 značí referenční vlnovou funkci získanou obvykle z HF metody. Operátorový výraz $e^{\hat{T}}$ se aproximuje se pomocí Taylorova nekonečného rozvoje podobně jako běžná funkce (rovnice 28).[15]

$$e^x = \sum_{i=1}^n \frac{x^i}{i!} \quad (28)$$

Operátor umocněný na n-tou pak znamená, že je operátor n-krát aplikovaný na jednu funkci. Hodnota n je ve vztahu s počtem excitací, které je třeba provést pro náš systém.

Dosažením Ψ_{CC} do Schrödingerovy rovnice (rovnice 13) a použitím variačního principu lze získat tzv. amplitudy, které představují jednotlivé váhy excitací k popisu celkového stavu systému.

Nejjednodušší metodou vázaných klastrů je CCS. Používanější metoda je ale metoda CCSD vzhledem k poměru početní náročnosti a kvality výsledků. V tomto případě je klastrový operátor definovaný jako (rovnice 29).

$$\hat{T} = \sum_{ia} t_i^a a_a a_i + \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} a_a a_b a_j a_i \quad (29)$$

Do skupiny CCSD metod patří její modifikace - CCSD(T), která je označována jako zlatý standard v počítačové chemii, protože je jednou z nejpřesnějších metod použitelných pro poměrně velké molekuly (do cca 50 atomů). Tato metoda slouží hlavně pro referenční výpočty. Je vhodná pro popis nekovalentních interakcí, kde je k dosažení uspokojivé přesnosti nutné zapojení trojnásobných excitací. „T“, které je uvedeno v názvu v závorce. Značí, že trojnásobné excitace nejsou spočtené přesně, ale jsou získány jen pertubačním výpočtem.

3.6 Density functional theory – Metoda funkcionálu elektronové hustoty (Dále jen DFT)

Filozofie této techniky je odlišná od dosud zmíněných metod, protože pro výpočet energii nevycházíme primárně z vlnové funkce, ale z elektronové hustoty. Elektronová hustota odpovídá pravděpodobnosti, že v nějakém bodě v prostoru elektron nalezneme. Tato veličina je závislá jen na prostorových souřadnicích a na spinu. Energii z ní lze získat pomocí tzv. funkcionálu (jehož tvar ale není přesně znám a opět musíme aproximovat). Stejným způsobem lze získat i informace o dalších vlastnostech molekuly. Metoda DFT poskytuje výsledky s přesností na úrovni metody MP2. Počítačově je velice efektivní, rychlost výpočtu odpovídá úrovni HF, nebo pro jednoduché funkcionály je i rychlejší. Dnešní DFT byla formulována Hohenbergem, Kohnem a Shamem v 60. letech minulého století pomocí dvou základních teorémů. První z nich nám říká, že Kohn-Shamovy rovnice nám umožňují vyjádřit energii přesně jako funkci elektronové hustoty (rovnice 30).

$$E = T_e(\rho) + V_{ee}(\rho) + \int V_{en}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{ex}[\rho] \quad (30)$$

$T_e(\rho)$...Kinetická energie elektronů

$V_{ee}(\rho)$...Coulombická repulze nábojových distribucí párů elektronů $\rho(\vec{r}_1)$ a $\rho(\vec{r}_2)$

$\int V_{en}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$...Coulombická interakce jader a elektronové hustoty

$E_{ex}[\rho]$...Výměnný-korelační funkcionál

Druhý teorém říká, že energie získaná z libovolné elektronové hustoty je vždy větší než energie, která odpovídá přesné elektronové hustotě, což je obdoba variačního principu.

Pokud je vlnová funkce zapsána jako Slaterův determinant, tak elektronová hustota elektronů ($\rho(\vec{r}_1)$) je definována jako (rovnice 31).

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_{i=1}^N \Psi_i^2 \quad (31)$$

Ψ_i^2 ...druhá mocnina vlnové funkce i-tého elektronu

Výměnně-korelační funkcionál je jediný, který potřebuje být v Kohn-Shamových rovnicích aproximován (ostatní termy lze přesně spočítat). Podle

aproximací a matematického tvaru se dělí se do několika skupin. Jednotlivé funkcionály se potom nazývají obvykle dle zkratek jmen autorů.

- Lokální funkcionály (LDA) Nejjednodušší aproximace je závislá pouze na elektronové hustotě. Tato aproximace se nazývá LDA (z anglického local density approximation), pro vysokospinové systémy pak LSDA (local spin density approximation). LDA výpočty mají široké využití ve výpočtech pásové struktury. Ve výpočtech molekul je jejich použitelnost omezena.
- Gradientově korigované funkcionály (GGA - z anglického Generalized gradient approximation) závisí nejen na elektronové hustotě, ale i a na gradientu hustoty. Příkladem gradientově korigovaného funkcionálu je LYP, PW, PBE.
- Meta-GGA funkcionály – Gradientově korigované funkcionály jsou i navíc funkcí 2. derivací elektronové hustoty.
- Hybridní funkcionály Část výměnné energie je spočtena výměnným funkcionálem a pro výpočet druhé části se použijí principy HF metody. V dnešní době nejpoužívanější funkcionál je B3LYP, pojmenovaný po jeho tvůrcích - Beckeovi, Leeovi, Yangovi a Paarovi. Tento funkcionál obsahuje tři parametry. Další hybridní funkcionály jsou PBE0 nebo PBE1PBE.

3.7 Báze atomových orbitalů

Atomový orbital je popsán jednoelektronovou vlnovou funkcí. Atomový orbital vodíkového typu dokážeme řešit přesně pomocí Schrödingerovy rovnice, protože nemusíme uvažovat stínění od ostatních elektronů. Tvar vlnové funkce atomových orbitalů víceelektronových atomů zůstává podobný.

3.7.1 STO (Slater type orbitals)

STO jsou orbitální funkce popsány pomocí základních kvantových čísel a efektivního náboje (rovnice 32).

$$\psi_{n,l,m,\zeta}(r, \theta, \varphi) = f(r, \theta, \varphi) \times e^{-\zeta r} \quad (32)$$

r udává vzdálenost elektronu od počátku, θ udává úhel odklonu průvodiče od osy a φ udává úhel mezi průvodičem a osou a ζ je orbitalový exponent. STO sice dává správný popis elektronové hustoty, ale je výpočetně příliš náročný a neumožňuje analyticky řešit integrály popisující elektronovou repulzi.

3.7.2 GTO (Gaussian type orbitals)

Gaussova funkce ve sférických souřadnicích má podobu (rovnice 33).

$$\psi_{n,l,m,\zeta}(r, \theta, \varphi) = f(r, \theta, \varphi) \times e^{-\zeta r^2} \quad (33)$$

r udává vzdálenost elektronu od počátku, θ udává úhel odklonu průvodiče od osy a φ udává úhel mezi průvodičem a osou.

V kartézských souřadnicích má podobu (rovnice 34).

$$\psi_{n,l,m,\zeta}(x, y, z) = N x^i y^j z^k \times e^{-\zeta r^2} \quad (34)$$

x , y , z jsou proměnné v kartézské soustavě.

Nevýhodou GTO je, že špatně popisují chování elektronu poblíž jádra a ve velkých vzdálenostech, naopak výhodou je možnost analytického řešení integrálů. Tvar GTO se často fituje na STO. Jedna Gaussova funkce ovšem nedokáže dobře aproximovat STO, proto se používá lineární kombinace několika

Gaussovských funkcí s různými orbitálními exponenty. Tato báze se označuje jako STO-nG, kde n dává informaci o počtu primitivních gausiánů.

3.7.3 Minimální báze

Nejmenší báze atomových orbitalů se nazývá minimální báze. Je tvořena minimálním počtem kontrahovaných funkcí, které jsou zapotřebí k popsání obsazených atomových orbitalů každého atomu. Kontrahované funkce je lineární kombinací Gaussových funkcí, jejíž koeficienty jsou určeny již na začátku výpočtu a zůstávají během něj neměnné [16]. Nejznámější minimální bázi je STO-3G. Tento zápis označuje, že tato báze aproximuje tvar STO použitím jediné kontrakce 3 GTO. Jedna takováto kontrakce je použita pro každý obsazený orbital. Minimální báze se dnes už prakticky ve výpočtech nepoužívají.

3.7.4 Double zeta (DZ), triple zeta(TZ) báze

Jako double zeta se označuje báze, pokud je každý orbital popsán dvěma kontrahovanými Gaussovými funkcemi, triple zeta pak třemi kontrahovanými Gaussovými funkcemi [16].

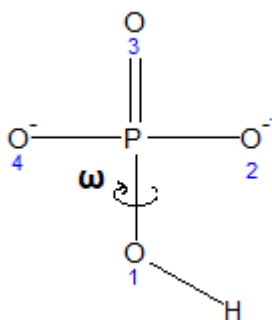
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 CÍL PRÁCE

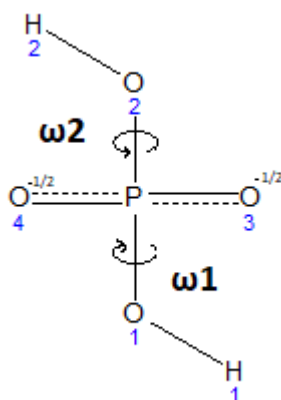
Cílem této bakalářské práce bylo prozkoumat povrchy potenciální energie monohydrogen a dihydrogenfosforečnanového aniontu ve vodném prostředí a ve vakuu s perspektivou uplatnit tyto poznatky pro reparametrizaci těchto iontů v empirickém silovém poli AMBER [17].

4.2 Metodika

Klíčovou informací, jež by měla tato bakalářská práce poskytnout, je konformační závislost energie monohydrogen a dihydrogenfosforečnanového iontu na velikosti torzního úhlu H-O-P=O, u aniontu HPO_4^{2-} , viz obr. 9 a velikosti dvou H-O-P-O(H) torzních úhlů u aniontu H_2PO_4^- , viz obr. 10. Nákresy těchto struktur byly provedeny v programu Chems sketch [7].



Obr. 9: Číslování atomů v molekule HPO_4^{2-} s naznačeným torzním úhlem ω (H-O1-P-O3).



Obr.10: Číslování atomů v molekule H_2PO_4^- s naznačenými torzními úhly ω_1 (H1-O1-P-O2), ω_2 (H2-O2-P-O1).

4.2.1 Optimalizace geometrií aniontů ve vakuu a v implicitním solventu

Vstupní geometrie obou molekul byly vytvořeny v aplikaci Molden. Optimalizace všech struktur a výpočty jejich energií byly provedeny v programu Gaussian16 [18] pomocí DFT funkcionálu B3LYP [19,20] se zahrnutou empirickou disperzí [21] s využitím bází atomových orbitalů aug-cc-pvtz, resp. aug-cc-pvdz. Výpočty byly provedeny jednak ve vakuu a jednak s použitím implicitního solventu-vody, popsané modelem SMD [22] a v explicitní vodě (viz dále). Pro zoptimalizované molekuly byla provedena vibrační analýza. Následné zpracování získaných dat bylo provedeno v programech MS Excel a OriginPro8 [23].

V prvním kroku byly konformery molekuly HPO_4^{2-} plně optimalizovány se všemi geometrickými parametry nezávislými na sobě. Jejich vstupní geometrie se lišily volbou hodnoty torze ω (H-O1-P-O3) (0 stupňů, 60 stupňů).

Poté z důvodu symetrie molekuly, resp. s ohledem na budoucí parametrizaci pro silové pole byly některé parametry popsány stejnou proměnnou, přičemž startovací geometrie byla shodná jako v předešlém případě. U molekuly HPO_4^{2-} byly takto svázány délky vazeb P-O2, P-O3 a P-O4 a valenční uhly úhly O1-P-O2, O1-P-O3 a O2-P-O4 (viz obr. 9). Parametry pro hodnotu torzních úhlů O3-P-O1-O2 a O4-P-O1-O2 (viz obr. 9) byly popsány taktéž stejnou proměnnou, lišily se ovšem svým znaménkem.

Dále byl pro zoptimalizovanou molekulu HPO_4^{2-} se svázanými parametry (viz obr. 9) proveden nejprve nerelaxovaný sken výše zmíněné torze (ω) s použitím stejné metody a bází, jaké byly použity v optimalizační proceduře. Hodnota torze se měnila po 10 stupních, v oblastech, kde byly malé rozdíly mezi jednotlivými hodnotami relativní energie molekuly, byl pak použit jemnější sken s krokem po 5 stupních.

Struktury získané na úrovni DFT pro obě molekuly ve vakuu a v implicitním solventu byly použity pro single-point výpočty energií a sken pomocí metody CCSD(T) s použitím stejných bází AO.

Postup při studiu molekuly H_2PO_4^- byl z hlediska metodiky obdobný jako pro molekulu HPO_4^{2-} .

U této molekuly (viz obr. 10) byly spřaženy parametry pro délky vazeb P-O1 a P-O2, resp. P-O3 a P-O4 a resp. O1-H1 a O2-H2. Rovněž velikosti úhlů P-O1-H1 a P-O2-H2 a také torzních úhlů P-O1-H1-O2 a P-O2-H2-O1 byly drženy shodné. Hodnoty torzních úhlů O1-P-O3-O4 a O2-P-O3-O4 byly optimalizovány se shodnou velikostí, ale s opačným znaménkem.

Sken torzních úhlů byl v tomto případě dvoudimenzionální, tj. $\omega_1(\text{H1-O1-P-O2})$ vs. $\omega_2(\text{H2-O2-P-O1})$, viz obrázek 10.

4.2.2 Optimalizace geometrií v explicitním solventu

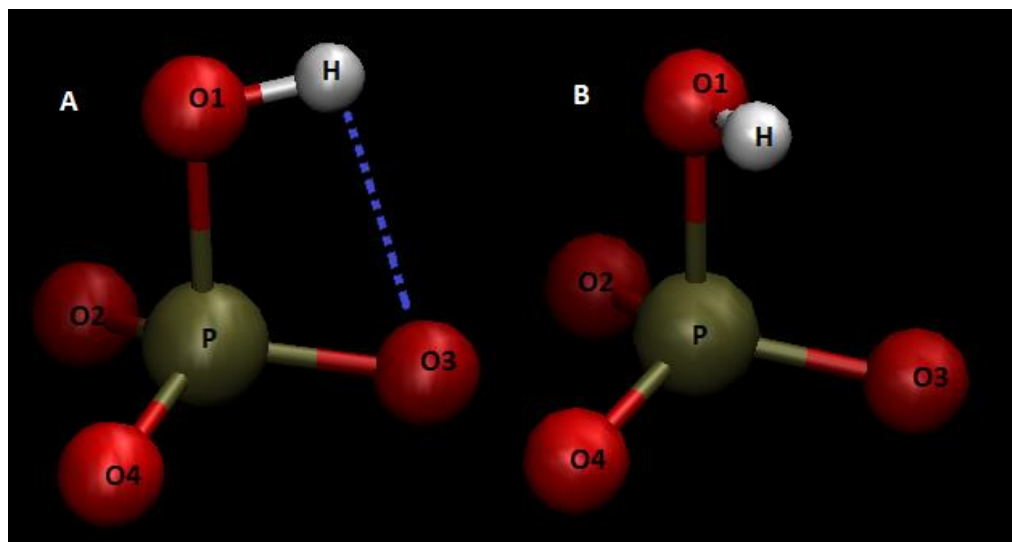
Pro studii systému v explicitním solventu jsem od svého školitele doc. Mgr. Martina Kabeláče, Ph.D. obdržel 4 geometrie struktur získaných na základě molekulárně-dynamické simulace jak pro monohydrogenfosforečnanový, tak pro dihydrogenfosforečnanový anion. Ve všech případech se v solvatační obálce nacházelo 16 molekul vody. Všechny tyto systémy byly poté plně optimalizovány a byla určena jejich stabilita. Následně byla také vypočtena interakční energie mezi aniontem a vodami, přičemž BSSE (z angl. Basis Set Superposition Error) byla kompenzována counterpoise-metodou [24]. Veškeré výpočty v explicitním solventu byly prováděny metodou DFT pomocí báze AO aug-cc-pvdz. Pro stanovení celkového počtu vodíkových vazeb v komplexech byl použit program VMD [25]. Vodíková vazba musela splňovat následující kritéria: vzdálenost mezi vodíkem a kyslíkem ve vodíkové vazbě maximálně 2,9 Å, valenční úhel mezi atomy O...H-O maximálně 90°. Vody vytvářející vodíkovou vazbu s aniontem byly zahrnuty do první solvatační vrstvy.

5 Výsledky

5.1 MONOHYDROGENFOSFOREČNANOVÝ ION HPO_4^{2-}

5.1.1 Vliv použité báze a prostředí na geometrii molekuly

Geometrie obou plně optimalizovaných konformerů této molekuly jsou uvedeny v tabulce II a III. Geometrie struktur se spřaženými parametry jsou uvedeny v tabulce IV a V. Označení jednotlivých atomů je uvedeno na obrázku 11.



Obr.11: 2 konformery molekuly monohydrogenfosforečnanového iontu. Vlevo konformer s hodnotou torze H-O1-P-O3 0° (označení „A“) a vpravo poté s hodnotou torze 60° (označení „B“). Hnědá barva značí atom fosforu, červená atom kyslíku, bílá atomy vodíku, modrá přerušovaná čára značí vodíkovou vazbu. Toto barevné schéma je použito i v následujících obrázcích, není-li uvedeno jinak.

Tabulka II: Vliv prostředí a použité báze atomových orbitalů na geometrii plně zoptimalizovaného monohydrogenfosforečnanového iontu. Délky vazeb jsou uvedeny v Å a velikosti úhlů a torzí ve stupních, stejně jako v následujících tabulkách. Počáteční hodnota torze H-O1-P-O3 byla nastavena na hodnotu 0°.

vazba/úhel ^a	Vakuum		Implicitní voda		Explicitní voda ^b
	aug-cc-pvdz	aug-cc-pvtz	aug-cc-pvdz	aug-cc-pvtz	aug-cc-pvdz
P-O4	1,565	1,536	1,565	1,536	1,557
P-O3	1,580	1,551	1,566	1,537	1,566
P-O1	1,805	1,767	1,720	1,685	1,668
O1-H	0,966	0,962	0,967	0,963	0,984
O2-P-O4	115,2	115,0	113,3	113,0	113,3
O1-P-O2	104,1	104,4	104,3	104,7	106,6
O2-P-O3	115,6	115,3	114,4	114,2	114,1
O1-P-O3	99,1	99,8	104,3	104,9	105,2
H-O1-P	98,6	99,4	108,2	109,6	112,5
H-O1-P-O4	-119,4	-119,5	-120,4	-120,5	-112,5
H-O1-P-O2	119,4	119,5	120,5	120,4	125,3
H-O1-P-O3(ω)	0	0	0	0	8,0

^a Délka vazby P-O2 je po optimalizaci ekvivalentní s délkou vazby P-O4. Hodnoty úhlu O3-P-O4 jsou pak shodné s úhlem O2-P-O3. Dále pak úhel O1-P-O4 je ekvivalentní s úhlem O1-P-O2 viz obrázek 11 (molekula „A“).

^b Jediná struktura získaná optimalizací v explicitním solventu odpovídající této konformaci aniontu.

Tabulka III: Vliv použité báze atomových orbitalů a prostředí na geometrii plně zoptimalizovaného monohydrogenfosforečnanového iontu. Délky vazeb jsou uvedeny v Å a velikosti úhlů a torzí ve stupních. Počáteční hodnota torze H-O1-P-O3 byla ve vakuu a implicitním solventu nastavena na hodnotu 60 stupňů.

vazba/úhel ^a	Vakuum		Implicitní voda		Explicitní voda ^b
	aug-cc-pvdz	aug-cc-pvtz	aug-cc-pvdz	aug-cc-pvtz	aug-cc-pvdz
P-O1	1,803	1,765	1,715	1,682	1,673
P-O4	1,572	1,543	1,566	1,538	1,577
O1-H	0,966	0,962	0,968	0,965	0,994
P-O2	1,562	1,533	1,563	1,535	1,560
O3-P-O2	116,3	116,0	114,4	114,1	112,6
P-O1-H	100,9	101,9	109,2	110,2	110,9
O3-P-O4	114,0	113,9	113,4	113,1	111,6
O3-P-O1	102,6	103,0	105,7	106,0	105,3
O2-P-O1	101,9	102,2	101,5	102,1	103,6
H-O1-P-O4	-59,3	-59,3	-60,3	-60,2	-54,4
H-O1-P-O2	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0	-174,7
H-O1-P-O3(ω)	59,3	59,3	60,3	60,3	65,0

^a Délka vazby P-O3 je po optimalizaci ekvivalentní s délkou vazby P-O4. Hodnoty úhlu O3-P-O2 a jsou pak shodné s úhlem O4-P-O2. Dále pak úhel O3-P-O1 je ekvivalentní s úhlem O4-P-O1 viz obrázek 11 (molekula „B“).

^b aritmetický průměr ze tří optimalizovaných struktur.

Tabulka IV: Optimalizované hodnoty délek vazeb (Å) a velikostí úhlů a torzí monohydrogenfosforečnanového iontu s použitím různých výpočetníchází a solventů při počáteční velikosti torze H-O1-P-O3 0 stupňů, přičemž některé parametry byly drženy během optimalizace na shodné velikosti, viz komentář pod tabulkou a metodická část.

vazba/úhel ^a	Vakuum		Implicitní voda	
	aug-cc-pvdz	aug-cc-pvtz	aug-cc-pvdz	aug-cc-pvtz
P-O1	1,806	1,768	1,720	1,684
O1-H	0,966	0,962	0,967	0,964
P-O2	1,569	1,541	1,565	1,537
O2-P-O3	115,6	115,3	113,9	113,6
H-O1-P	100,1	100,8	108,3	109,4
O1-P-O2	102,4	102,8	104,4	104,7
O3-P-O1-O2	-120,0	-120,0	-119,8	-120,2
H-O1-P-O3(ω)	0	0	3,7	59,2 ^b

^a délky vazeb P-O2, P-O3 a P-O4 byly charakterizovány jedinou proměnnou a jsou tudíž ekvivalentní, totéž platí pro valenční úhly O1-P-O2, O1-P-O3 a O1-P-O4, resp. trojici úhlů O2-P-O3, O2-P-O4 a O3-P-O4. Torzní úhly O3-P-O1-O2 a O4-P-O1-O2 jsou rovněž identické a velikost torzního úhlu O4-P-O1-O2 je rovna záporné hodnotě předešlých. Viz rovněž obrázek 11 (molekula „A“).

^b struktura přešla na druhý konformer.

Tabulka V: Optimalizované hodnoty svázaných hodnot parametrů délek vazeb (Å) a velikostí úhlů (°) a torzí (°) monohydrogenfosforečnanového iontu s použitím různých výpočetníchází a solventů při počáteční velikosti torze H-O1-P-O3 60 stupňů.

vazba/úhel	Vakuum		Implicitní voda	
	aug-cc-pvdz	aug-cc-pvtz	aug-cc-pvdz	aug-cc-pvtz
O1-P	1,804	1,766	1,719	1,684
O1-H	0,966	0,962	0,968	0,964
P-O2	1,569	1,54	1,565	1,536
O2-P-O3	116,2	115	114,2	114
H-O1-P	100,7	101,6	108,2	109,4
O1-P-O2	102,3	102,7	104,2	104,6
O3-P-O1-O2	-120,7	-120,7	-120,2	-120,2
H-O1-P-O3(ω)	60	60	60	60,0

Provázanost geometrických parametrů je identická jako v tabulce IV. Rovněž viz obrázek 11 (molekula „B“).

Z tabulek II a III vyplývá, že zahrnutí solventu jak v implicitní, tak i explicitní podobě má především vliv na délku vazby P-O1. Délka vazby P-O1 je v implicitním solventu v průměru o 0,07 Å kratší než ve vakuu a v explicitním solventu dokonce o 0,13 Å. Ostatní délky vazeb na změnu solventu nejsou tak citlivé, rozdíl činí v průměru 0,012 Å. Ve vodném prostředí úhel O1-P-O2 je přibližně o 2 stupně větší než ve vakuu, naopak úhel O2-P-O3 má ve vodném prostředí nižší hodnotu.

Pokud jako referenční údaje použijeme data z tabulky II, čili geometrii, která byla plně optimalizována ve vakuu při počáteční hodnotě torzním úhlu ω 0° (použitá atomová báze aug-cc-pvtz) a porovnáme je s výsledky uvedenými v literatuře [26], získanými rovněž na DFT úrovni, ale s jinou použitou ází, pak rozdíl není větší v průměru než 0,005 Å. Rozdíl ve velikosti valenčních úhlů a torzních úhlů

se pohybuje okolo $0,2^\circ$. Při srovnání s prací Schneidera, kde optimalizace probíhala na úrovni MP2, se délky odlišují jen o něco málo více - o $0,006 \text{ \AA}$ [27].

Vliv použité báze na geometrii molekuly se projevuje hlavně u délek některých vazeb. Délky vazeb se v DZ a TZ bázi liší o $0,03 \text{ \AA}$ a v TZ bázi jsou délky vazeb kratší. U valenčních úhlů rozdíl činí jen 1° .

Průměrná odchylka délek vazeb plně optimalizované struktury a struktury, v níž měly některé parametry svázané hodnoty, je $0,002 \text{ \AA}$. Největší odchylka byla v tomto srovnání pozorována ve vakuu pro délku vazby P-O3, která je v plně optimalizované molekule o $0,011 \text{ \AA}$ delší v důsledku přítomnosti vodíkové vazby. Hodnoty valenčních úhlů se pro oba případy obvykle neliší o více než 1° .

Námi získané geometrie, získané v explicitním solventu se shodují s literaturou [28,29]. Klahn i Příbyl ve svých pracech zaokrouhlovali hodnoty pro délky vazeb na setiny Å , naše výsledky se od publikovaných dat neliší o více než o $0,01 \text{ \AA}$.

5.1.2 Stabilita konformerů

Dále byl vypočten rozdíl v energetické stabilitě obou optimalizovaných konformerů Jeho hodnoty jsou uvedeny v tabulce VI.

Tabulka VI.: Porovnání relativních stabilit konformerů monohydrogenfosfátového iontu.

Počáteční hodnota torzního úhlu ω	Vakuum		Implicitní voda	
	aug-cc-pvdz	aug-cc-pvtz	aug-cc-pvdz	aug-cc-pvtz
^a 0°	0	0	2,7	2,1
^a 60°	2,9	2,9	0	0
^b 0°	1,7	2,0	1,8	1,0
^b 60°	3,0	3,0	1,2	0,8

^a Plně optimalizovaná molekula.

^b Molekula se spřaženými parametry.

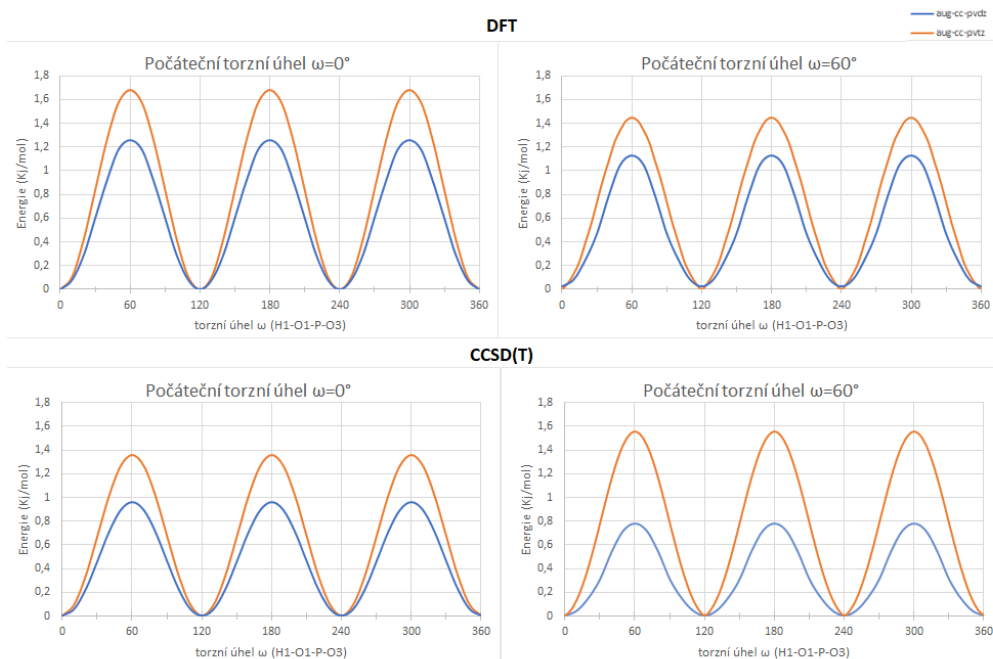
Nezávisle na použité bázi atomových orbitalů ve vakuu je konformer s nulovou hodnotou torze vždy nejstabilnější. Z obrázku 11 je patrné, proč tomu tak je. U tohoto konformeru se vytváří intramolekulární vodíková vazba (znázorněno modrou přerušovanou čarou) o délce 2,3 Å. U druhého konformeru je vzdálenost mezi vodíkem a nesousedními kyslíky prodloužena na 2,6 Å, což znamená o něco slabší interakci.

Je zajímavé, že v implicitní vodě je naopak stabilnější konformer s hodnotu torze 60°, patrně z důvodu slabšího působení elektrostatických sil v tomto prostředí. Obecně se ale jedná o relativně malé energetické rozdíly.

U plně optimalizovaných molekul ve vakuu činí energetický rozdíl mezi konformery 2,9 kJ/mol, v případě molekul se spřaženými parametry se tento rozdíl snižuje na přibližně 1,3 kJ/mol (s větší bází jen 1 kJ/mol). Umělé navýšení symetrie molekuly spřažením parametrů pak vede k destabilizaci systému o 1,6 kJ/mol ve vakuu a 0,8 kJ/mol v implicitním solventu.

5.1.2.1 Torzní profil úhlu ω monohydrogenfosforečnanového aniontu ve vakuu

Výsledky skenu torzního úhlu ω na DFT úrovni jsou uvedeny na obr. 12 a jsou v souladu se závěry uvedených v předchozí kapitole.

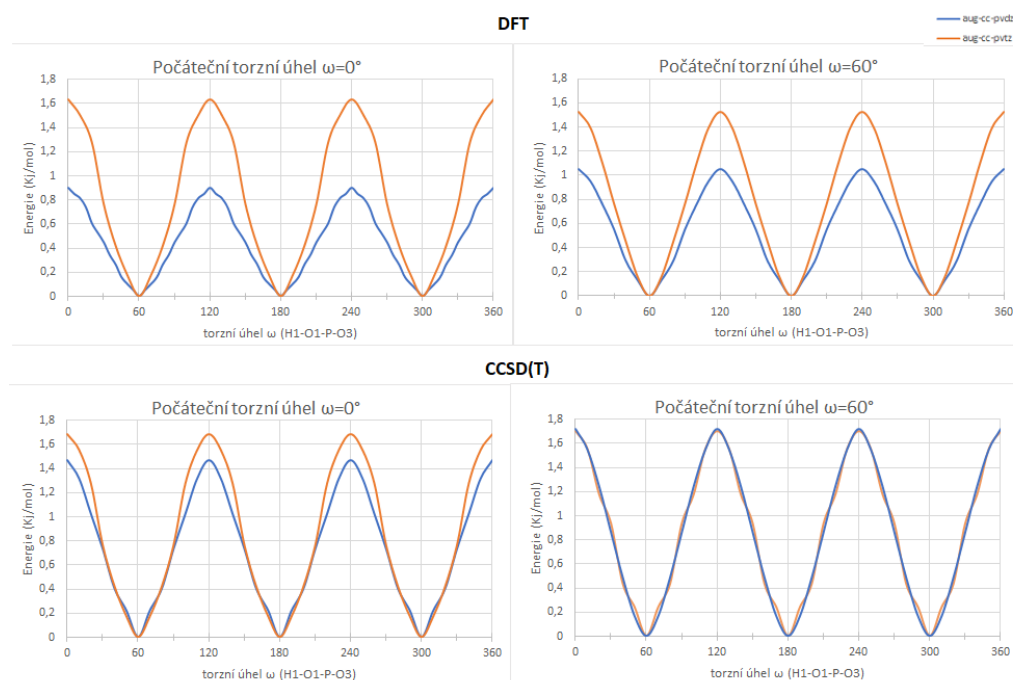


Obr. 12: Závislost relativní stability systému na hodnotě torzního úhlu ω ve vakuu za použití atomových bází aug-cc-pvdz (modrá) a aug-cc-pvtz (oranžová) získaná metodami DFT(nahoře) a CCSD(T)(dole) pro monohydrogenfosfátový ion. Vlevo jsou nerelaxované skeny torzních úhlů ω pro molekuly s geometrií, jenž měly na začátku optimalizace hodnotu 0° . Vpravo oproti tomu jsou tytéž skeny, ale zde byla hodnota ω rovna 60° na začátku optimalizace.

Sken, jenž byl proveden na úrovni CCSD(T) je založen na geometriích získaných metodou DFT. I z tohoto důvodu výsledky z výpočetně náročné metody CCSD(T) velmi dobře korelují s daty získanými na úrovni DFT.

5.1.2.2 Torzní profil úhlu ω monohydrogenfosforečnanového aniontu v implicitním solventu - vodě

Obdobným způsobem jako ve vakuu byl proveden sken torzního úhlu ω i v implicitním solventu. Na obrázku 13 je vidět graf závislosti stability konformerů na hodnotě torzního úhlu ω .



Obr. 13: Závislost relativní stability na hodnotě torzního úhlu s použitím implicitního solventu-vody za použití atomových bází aug-cc-pvdz (modrá) a aug-cc-pvtz(oranžová) počítané metodami DFT a CCSD(T). Vlevo jsou nerelaxované skeny torzních úhlů ω pro molekuly s geometrií, jenž měly na začátku optimalizace hodnotu 0° . Vpravo oproti tomu jsou tytéž skeny, ale zde byla hodnota ω rovna 60° na začátku optimalizace. Podobně jako u obrázku 12.

Na rozdíl od situace ve vakuu je ve vodě nejstabilnější konformer, jehož geometrie má torzní úhel hodnotu 60° .

5.1.2.3 Konformace a stabilita monohydrogenfosforečnanového aniontu v explicitní vodě

Dále byla provedena optimalizace 4 struktur solvatovaných 16 molekulami vody, které jsem obdržel od svého školitele (viz metodická část a obr.14). Následně bylo provedeno srovnání relativních stabilit komplexu a byl zjištěn počet molekul vod v první solvatační vrstvě.

Tabulka VII. Energetické srovnání 4 optimalizovaných komplexů HPO_4^{2-} se 16 molekulami vody a srovnání jejich interakčních energií v kJ/mol.

struktura	ω	Relativní stabilita celého komplexu	interakční energie anion-voda	Vodíkové vazby		
				Celkový počet ^a	Intermolekulární ^b	Intramolekulární ^c
I	8°	0	-964,3	24	10	1
II	58,7°	6,9	-976,9	21	11	0
III	66,1°	12,1	-961,5	20	10	0
IV	70,2°	17,5	-946,2	19	9	0

^a Počet všech vodíkových vazeb v systému.

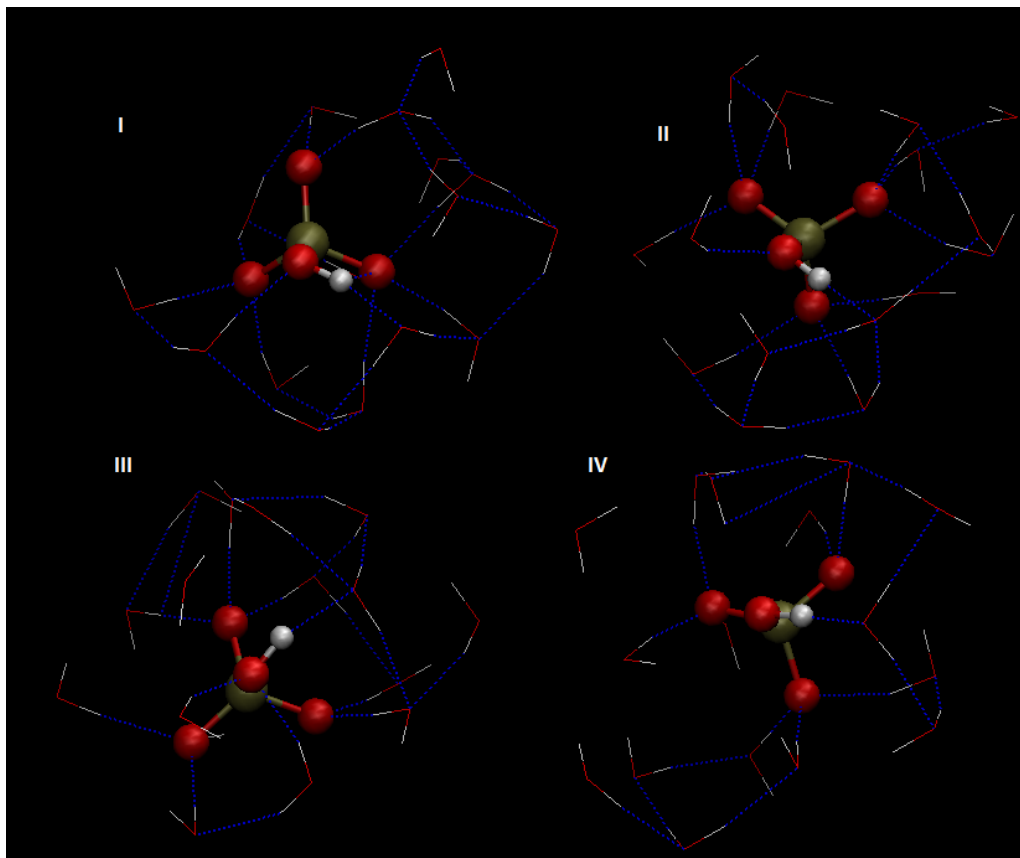
^b Počet intermolekulárních vodíkových vazeb mezi vodou a aniontem

^c Počet intramolekulárních vazeb hydrogenfosforečnanového aniontu.

Vzhledem k velmi nízké hodnotě torzní bariéry úhlu ω (1,4 kJ/mol ve vakuu a 1,7 kJ/mol ve vodě) lze očekávat, že geometrie aniontu bude především ovlivněna snahou vytvořit co největší počet co nejpevnějších vodíkových vazeb v systému, jak je ostatně uvedeno i v literatuře [30].

Pouze v jedné optimalizované struktuře (I) byla nalezena intramolekulární vodíková vazba v aniontu, viz obrázek 14. V celé struktuře se nachází 24 vodíkových vazeb, což je vyšší počet než u ostatních struktur (21,19 a 20). Proto je tato nejvíce stabilní ze všech studovaných systémů, ač samotná interakce mezi aniontem a molekulami vody je v komplexu II silnější o 13 kJ/mol.

Hodnota interakční energie mezi aniontem a vodou pak dobře koreluje s počtem vodíkových můstků těmito systémy. Těch je nejvíce (11) v konformeru II, čemuž odpovídá i nejsilnější interakční energie (-976,9 kJ/mol). Ve strukturách I a III je těchto vodíkových vazeb shodně 10 a i interakční energie ekvivalentní (-964,3 resp. -961,5 kJ/mol). Nejméně vodíkových můstků mezi aniontem a vodami je ve struktuře IV a i interakční energie v tomto komplexu je nejslabší (-946,2 kJ/mol). Struktura vodíkových můstků v molekulách je patrná z obrázku 14.



Obr.14: Plně optimalizované struktury monohydrogenfosforečnanového aniontu v explicitním solventu.

U všech 4 struktur bylo v první hydratační vrstvě nalezeno 10 molekul vody, což je v dobré shodě s údajem v literatuře, který uvádí, že primární solvatační vrstva je tvořena 12 molekulami vody [29].

5.2 DIHYDROGENFOSFOREČNANOVÝ ION H_2PO_4^-

5.2.1 Vliv použité báze a prostředí na geometrii molekuly

Druhým studovaným systémem v této práci byla molekula dihydrogenfosforečnanového aniontu, přičemž geometrie jednotlivých konformerů se liší hodnotami torzních úhlů ω_1 a ω_2 , viz obrázek 15.

Protože podle literatury [26] odpovídá nejstabilnější konformace struktura s hodnotami obou torzních úhlů ω_1 a ω_2 přibližně 90 stupňů, molekula byla v této geometrii plně optimalizována. Hodnoty získaných vazebných parametrů pro optimalizovanou geometrii tohoto konformeru jsou uvedeny v tabulce VII.

Tabulka VII: Hodnoty parametrů délek vazeb (Å) a velikostí úhlů a torzních úhlů plně optimalizovaného dihydrogenfosforečnanového iontu s použitím různýchází atomových orbitalů ve vakuu, v implicitní vodě a v explicitní vodě. Číslování atomů je patrné z obrázku 15.

vazba/úhel ^a	vakuum		Implicitní voda		Explicitní voda ^b
	aug-cc-pvdz	aug-cc-pvtz	aug-cc-pvdz	aug-cc-pvtz	aug-cc-pvdz
P-O1	1,701	1,669	1,667	1,635	1,639
P=O3	1,516	1,495	1,531	1,504	1,541
P-O4	1,538	1,516	1,536	1,509	1,552
O1-H1	0,966	0,962	0,97	0,966	0,999
O1-P-O3	107,1	107,3	105,1	105,5	108,9
O1-P-O2	100,8	101,2	103,1	103,7	102,9
O1-P-O4	106,3	106,6	110,1	110,2	109,3
O3-P-O4	126,6	125,4	122,2	121	116,7
H1-O1-P	104,8	105,7	110,6	111,9	112,0
ω_1	96,8	96,7	72	70,3	151,4
O1-P-O3-O4	-126,8	-126,4	-123,7	-123,3	-120,5
ω_2	96,8	96,7	72	70,3	-65
O2-P-O3-O4	-126,8	-126,4	-123,7	-123,3	-121,2

^aDélka vazby P-O1 je po optimalizaci ekvivalentní s délkou vazby P-O2. Totéž platí pro délky vazeb O1-H1 a O2-H2. Valenční úhel O1-P-O3 je shodný s úhlem O2-P-O3. Dále jsou stejné úhly O1-P-O4 a O2-P-O4, resp. a H1-O1-P a H2-O2-P. Stejnou hodnotu, ale opačné znaménko mají také dvojice torzních úhlů ω_1 a ω_2 , dále H1-O1-P-O3 a H2-O2-P-O3 a H1-O1-P-O4 a H2-O2-P-O4.

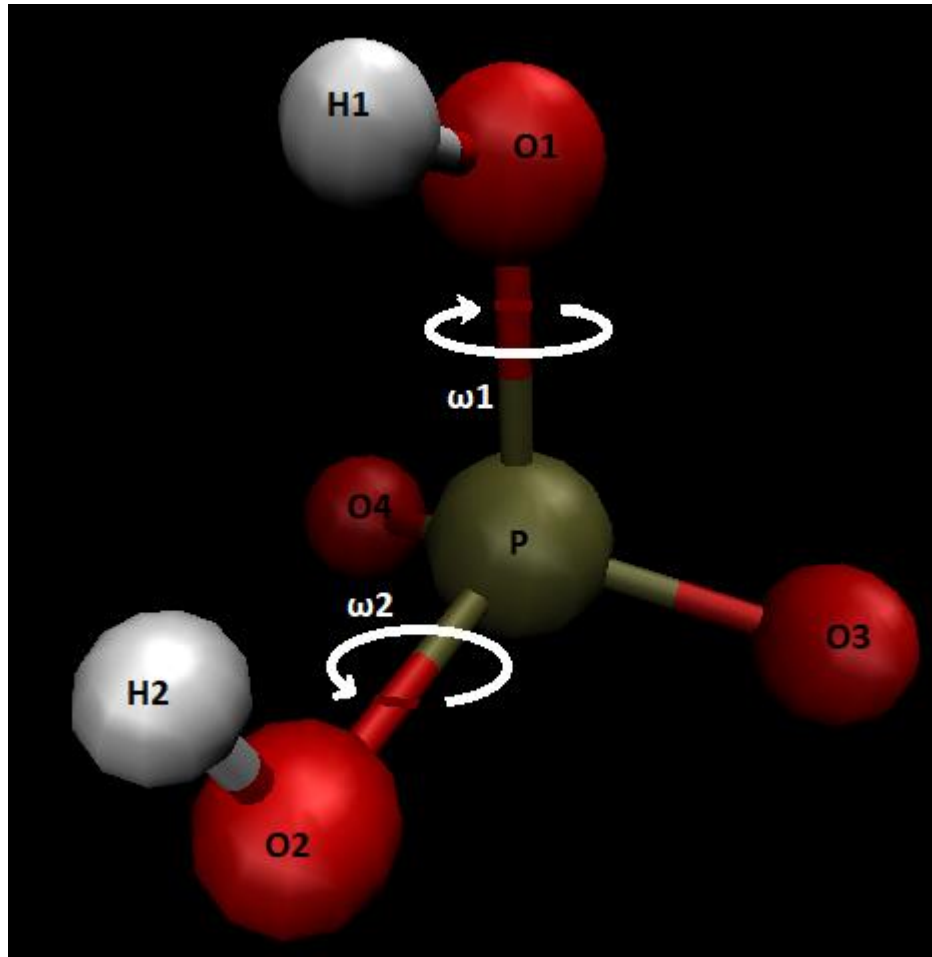
^b Průměrná hodnota pro konformery II, III, a IV, kromě torzí ω_1 a ω_2 , kde jsou použity hodnoty pro nejstabilnější konformer z těchto tří (konformer „III“). Struktura I má odlišnou konformaci s intramolekulární vodíkovou vazbu a nebyla tudíž v této tabulce uvedena.

Výsledky získané ve vakuu v AO bázi aug-cc-pvdz se příliš neliší od dat získaných v bázi aug-cc-pvtz. Největší rozdíl byl pozorován pro délky vazeb P-O3 resp. P-O4 -0,02 Å. Parametry P-O1 a O1-H1 se přitom liší pouze o 0,002 Å a 0,004 Å. Parametry pro hodnoty valenčních úhlů mají průměrnou odchylku 0,5°, torzní úhly se liší v průměru o 0,2°. Tyto hodnoty jsou si velmi podobné, a proto lze považovat bázi aug-cc-pvdz za dostatečnou pro optimalizaci parametrů ve vakuu. V implicitní vodě je tato odchylka mezi výsledky získanými pomocí AO bázi aug-cc-pvdz a aug-cc-pvtz o něco větší. Průměrná hodnota pro odchylku délek vazeb je 0,03 Å. Hodnoty valenčních úhlů se liší v průměru o 0,7°. Průměrná odchylka torzních úhlů je 0,4°.

Nejvíce relevantní pro porovnání námi získané optimální geometrie ve vakuu s literárními údaji je práce Jacksona [26], který rovněž molekulu optimalizoval ve vakuu metodou DFT za použití funkcionálu B3LYP s použitím báze AO TZVP. Konkrétně v bázi aug-cc-pvtz se naše výsledky liší v průměru o 0,007 Å. Největší odchylka (0,012 Å) je mezi parametry pro délku vazby P-O1. Rozdíl ve velikosti valenčních úhlů je v průměru 0,5°, největší odchylka (0,9°) je mezi parametry pro velikost úhlu O3-P-O4. V případě torzních úhlů se naše výsledky liší v průměru o 6° [26]. V implicitní vodě byla zaznamenána dobrá shoda s prací Smiechovskího [31]. Rozdíly hodnot délek vazeb jsou v tomto případě průměrně 0,002 Å. V explicitní vodě se pro porovnání nabízí práce Klahna [28], kde jsme pro některé parametry získali zcela identické hodnoty.

Nejvíce náchylný na změnu je při porovnávání explicitního a implicitního solventu parametr pro délku vazby O1-H1 a P-O1. Z důvodu přítomnosti intermolekulární vodíkové vazby s vodou je v explicitním solventu vazba O1-H1 delší než v implicitním solventu (konkrétně při porovnání dat získaných pomocí AO báze aug-cc-pvdz činí tento rozdíl 0,033 Å). Vazba P-O1 v explicitní vodě je

naopak kratší o 0,028 Å. Další parametry už na změnu prostředí nejsou tolik citlivé. Délka vazby P-O3, resp. P-O4 se liší o 0,01 Å resp. o 0,018 Å.



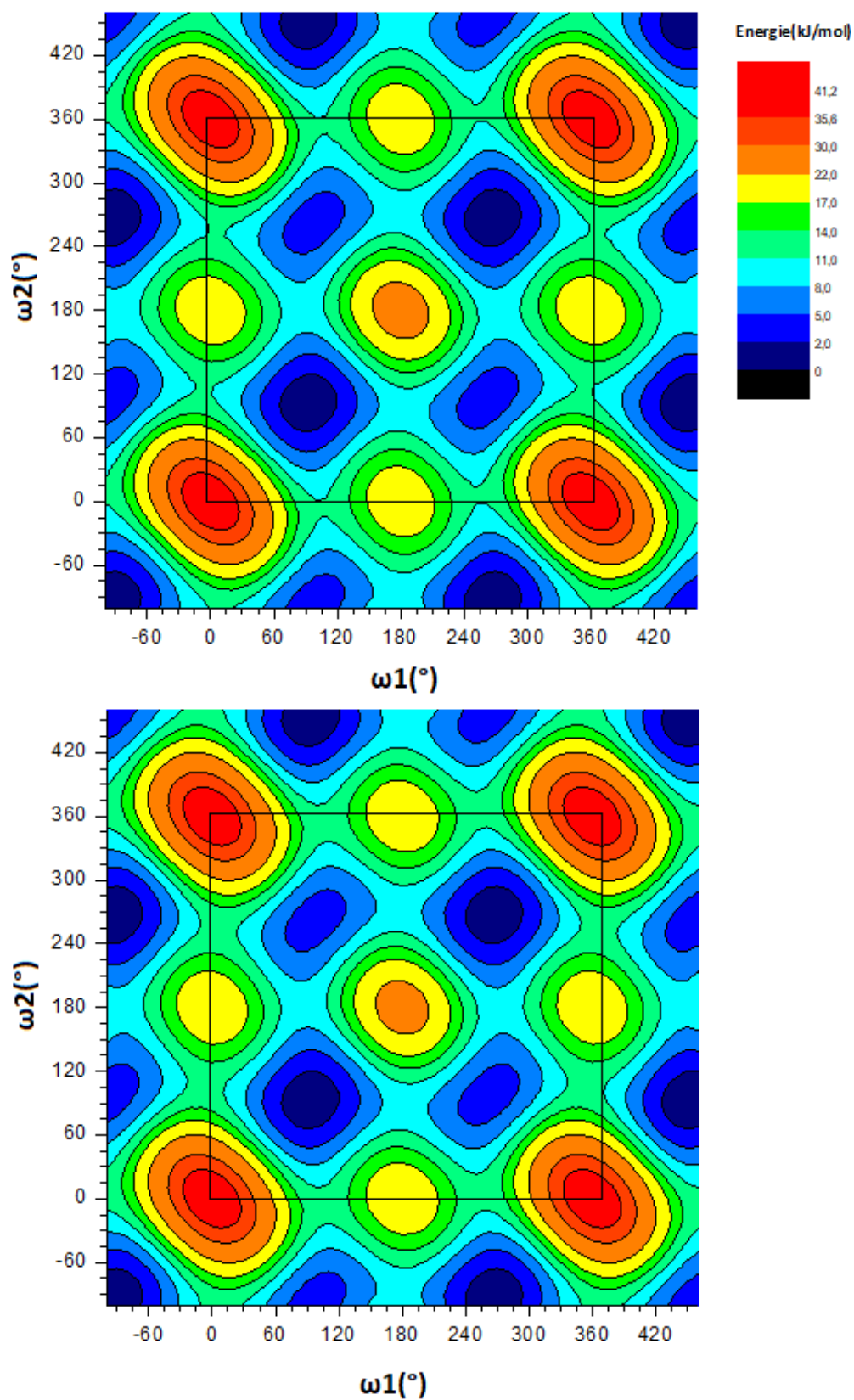
Obr.15: Číslování atomů v molekule H_2PO_4^- s vyznačením klíčových torzních úhlů H1-O1-P-O2 a H2-O2-P-O1, označovaných dále v textu jako ω_1 a ω_2 .

5.2.1.1 Struktura a stabilita konformerů dihydrogenfosforečnanového aniontu ve vakuu

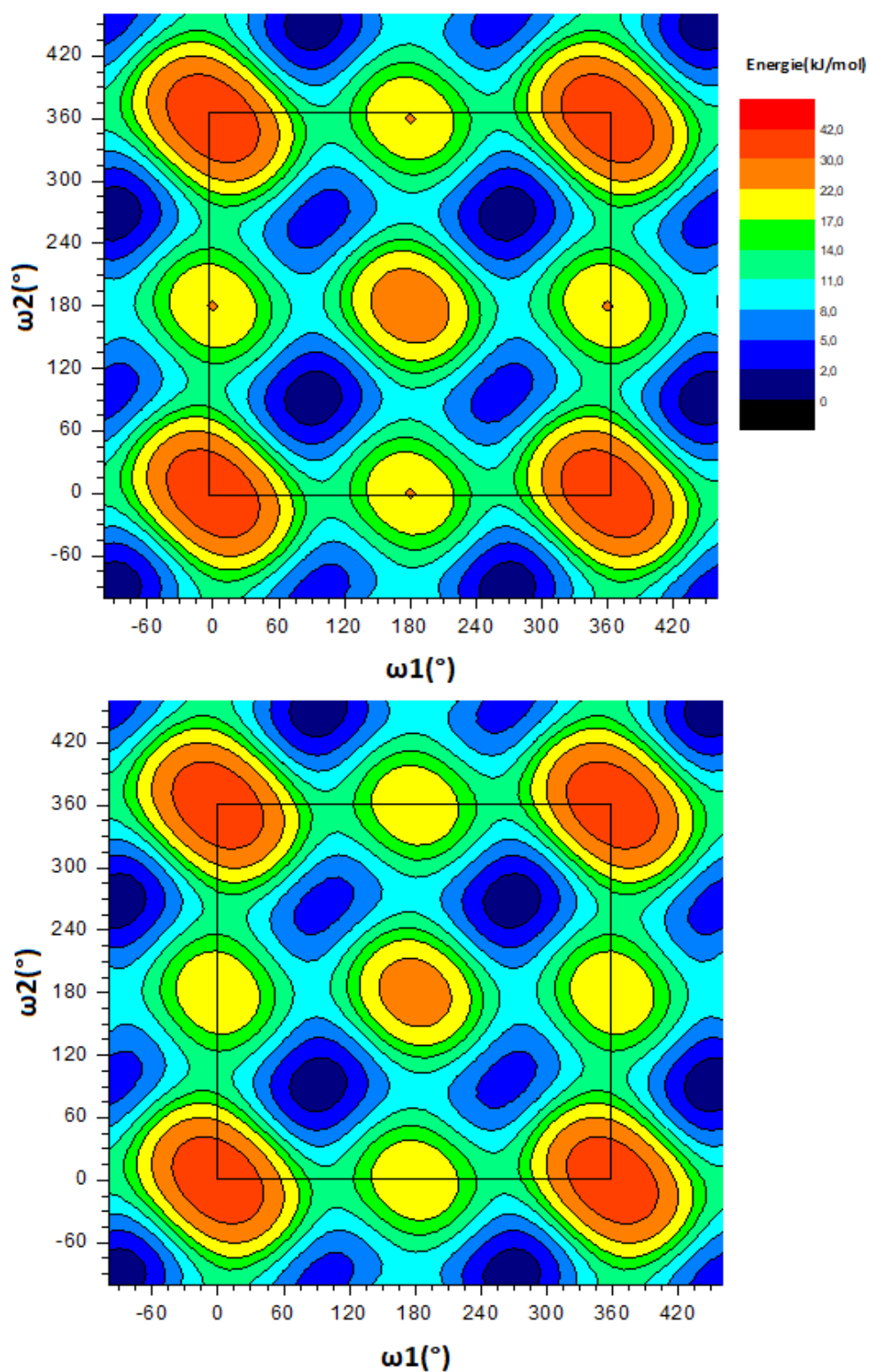
Povrch potenciální energie aniontu popsáný ve formě závislosti energie molekuly na velikosti torzních úhlů ω_1 a ω_2 (jejich definice viz obr. 15) je zakreslen na obrázcích 17 a 18. Vzhledem k symetrii systému jsou struktury, jejichž torzní úhly mají hodnotu ω_1 a ω_2 ekvivalentní se strukturami, jejichž velikost torzních úhlů $\omega_1' = -\omega_1$ a $\omega_2' = -\omega_2$. Rovněž tak platí identita struktury s torzními úhly ω_1 , ω_2 se strukturou s $\omega_1' = \omega_2$ a $\omega_2' = \omega_1$.

Hodnoty torzních úhlů byly ve výpočtu měněny v rozsahu od 0 do 360 stupňů (plocha vymezená černým čtvercem v grafu), pro větší názornost obrázků je pak rozsah hodnot torzních úhlů zvětšen o 90 stupňů v obou směrech a hodnoty energií v tomto zvětšeném intervalu jsou pouze příslušně doplněny.

Na obrázku 17 je uvedena závislost energie na velikosti torzních úhlů ω_1 a ω_2 získanou metodou DFT a za použití AO bází aug-cc-pvdt a aug-cc-pvtz. Na obrázku 18 je vyznačena stejná závislost se stejnými AO bázemi získaná metodou CCSD(T).



Obr.16 Dvoudimenzionální sken torzních úhlů ω_1 a ω_2 za použití metody DFT s atomovými bázemi aug-cc-pvdz (horní obrázek) a aug-cc-pvtz(dolní obrázek) ve vakuu.



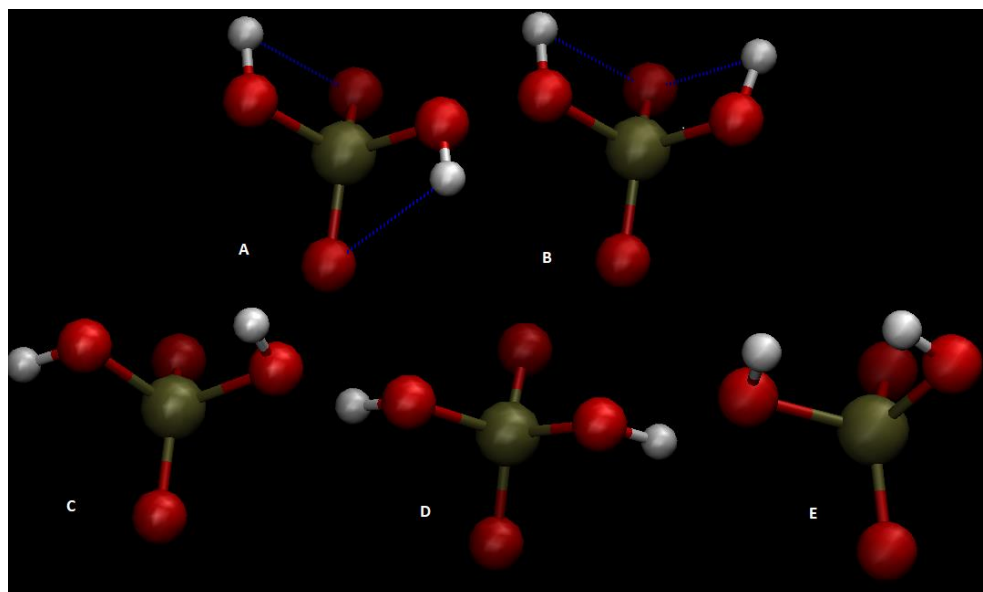
Obr.17 Dvoudimenzionální sken torzních úhlů ω_1 a ω_2 za použití teorie CCSD(T) za využití atomových bází aug-cc-pvdz (horní obrázek) a aug-cc-pvtz (dolní obrázek), bez použití solventu.

Z obrázku 16 a 17 je patrné, že výsledky při použití AO báze aug-cc-pvdz a aug-cc-pvtz jsou si prakticky ekvivalentní a tudíž bázi aug-cc-pvdz lze označit za dostačující pro popis této závislosti.

Výsledky skenu potvrzují, že nejstabilnější struktura ve vakuu odpovídá konformaci s velikostmi obou torzních úhlů $\omega_1=\omega_2=90^\circ$. Lokálním minimem je konformer, jenž má velikost torzních úhlů $\omega_1=90^\circ$ a $\omega_2=270^\circ$. Tyto dva konformery jsou znázorněny na obrázku 18 (označení “A” a “B”). Z tohoto obrázku je taktéž patrné, co je příčinou jejich stability. Stejně jako u monohydrogenfosforečnanového aniontu se i v této molekule vytváří intramolekulární vodíková vazba (naznačeno modrou přerušovanou čarou na obrázku 18). Délka této vodíkové vazby v obou konformerech je 2,6 Å.

Naopak nejméně stabilní konformer je charakterizován hodnotou torzí $\omega_1=\omega_2=0^\circ$. Lokálním maximem je pak konformer, jehož torzní úhly mají hodnoty $\omega_1=\omega_2=180^\circ$, jakož i konformer s hodnotami torzních úhlů $\omega_1=0^\circ$, $\omega_2=180^\circ$. Struktury odpovídající minimům a maximům na povrchu potenciální energie byly poté plně optimalizovány (maxima se zamrznutou hodnotou torzních úhlů).

Tyto minima i maxima jsou zobrazeny na obrázku 18 a jejich geometrické a energetické charakteristiky jsou uvedeny v tabulce IX.



Obr.18 Nejvíce (označeny A a B) a nejméně stabilní (zbylé) struktury dihydrogenfosforečnanového aniontu.

Tab IX.: Relativní stabilita v kJ/mol plně optimalizovaných konformerů odpovídající maximům a minimům na povrchu potenciální energie.

počáteční ω_1 a ω_2	b	aug-cc-pvdz				aug-cc-pvtz			
		ω_1^c	ω_2^c	energie (kJ/mol)		ω_1^c	ω_2^c	energie (kJ/mol)	
				DFT	CCSD(T) ^d			DFT	CCSD(T) ^d
90_90	A	96,8	96,8	0,0	0	96,7	96,7	0,0	0
90_270	B	98,9	261,1	2,7	2,7	99,4	260,6	2,9	3,0
^a 180_180	C	180	180	18,1	18,9	180	180	17,7	18,2
^a 0_180	D	0	180	19,7	21,0	0	180	20,5	21,8
^a 0_0	E	0	0	48,9	52,0	0	0	49,9	53,1

^aPři optimalizaci byla nutná hodnota torzních úhlů ω_1 a ω_2 držet na počáteční hodnotě, jinak struktura přechází do nejbližšího energetického minima.

^b Označení konformeru na obrázku 21.

^c Hodnoty torzí po optimalizaci.

^d Hodnoty energií na úrovni CCSD(T) byly získány na základě DFT geometrií.

Z tabulky IX vyplývá, že konformer A s hodnotami torzních úhlů ω_1 a $\omega_2 = 96,8^\circ$ je nejstabilnější. Tato struktura je o 2,8 kJ/mol stabilnější než konformer „B“. Naopak nejméně je stabilní konformer, jehož torzní úhly ω_1 a ω_2 mají shodnou hodnotu 0° (konformer E). Tato struktura je v průměru o 51 kJ/mol méně stabilní než „A“. Lokální maximum (konformer D) je o 20,8 kJ/mol méně stabilní než konformer A a další lokální maximum (konformer C) je o 18,2 kJ/mol méně stabilní než „A“.

Rozdíl ve stabilitách konformerů se při použití různých AO bází mění u metody DFT v průměru o 0,9 kJ/mol. U metody CCSD(T) je tento rozdíl 0,7 kJ/mol.

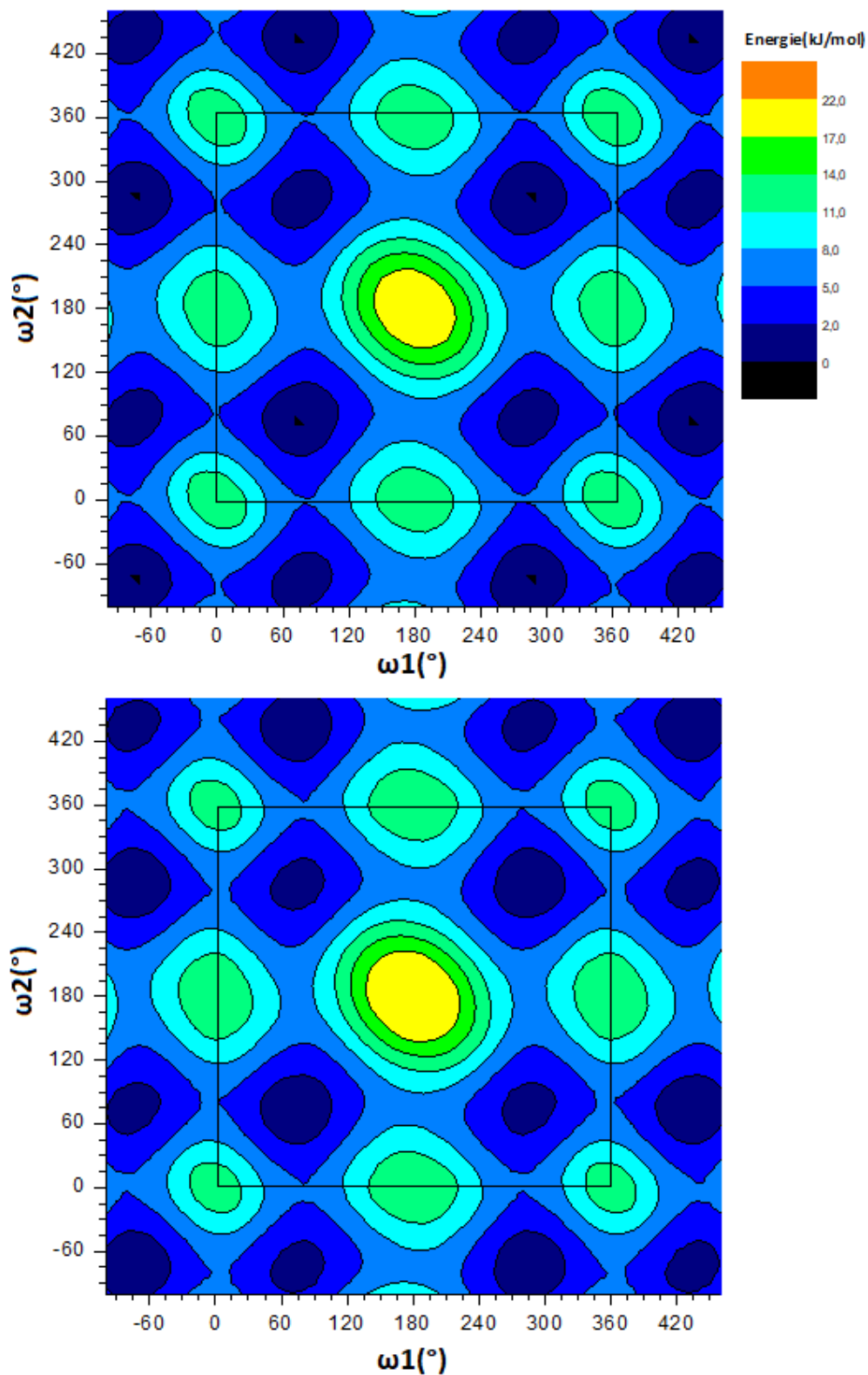
Metoda CCSD(T) udává poněkud vyšší energetický rozdíl jak mezi globálním a lokálním minimem, tak i mezi globálním minimem a maximy, přesto rozdíly stabilit konformerů získaných metodami DFT a CCSD(T) nečiní v průměru více než 1,3 kJ/mol. Lze tedy konstatovat, že pro popis tohoto systému je použití metody DFT z DZ bází dostačující.

5.2.1.2 Struktura a stabilita konformerů dihydrogen fosforečnanového aniontu v implicitní vodě

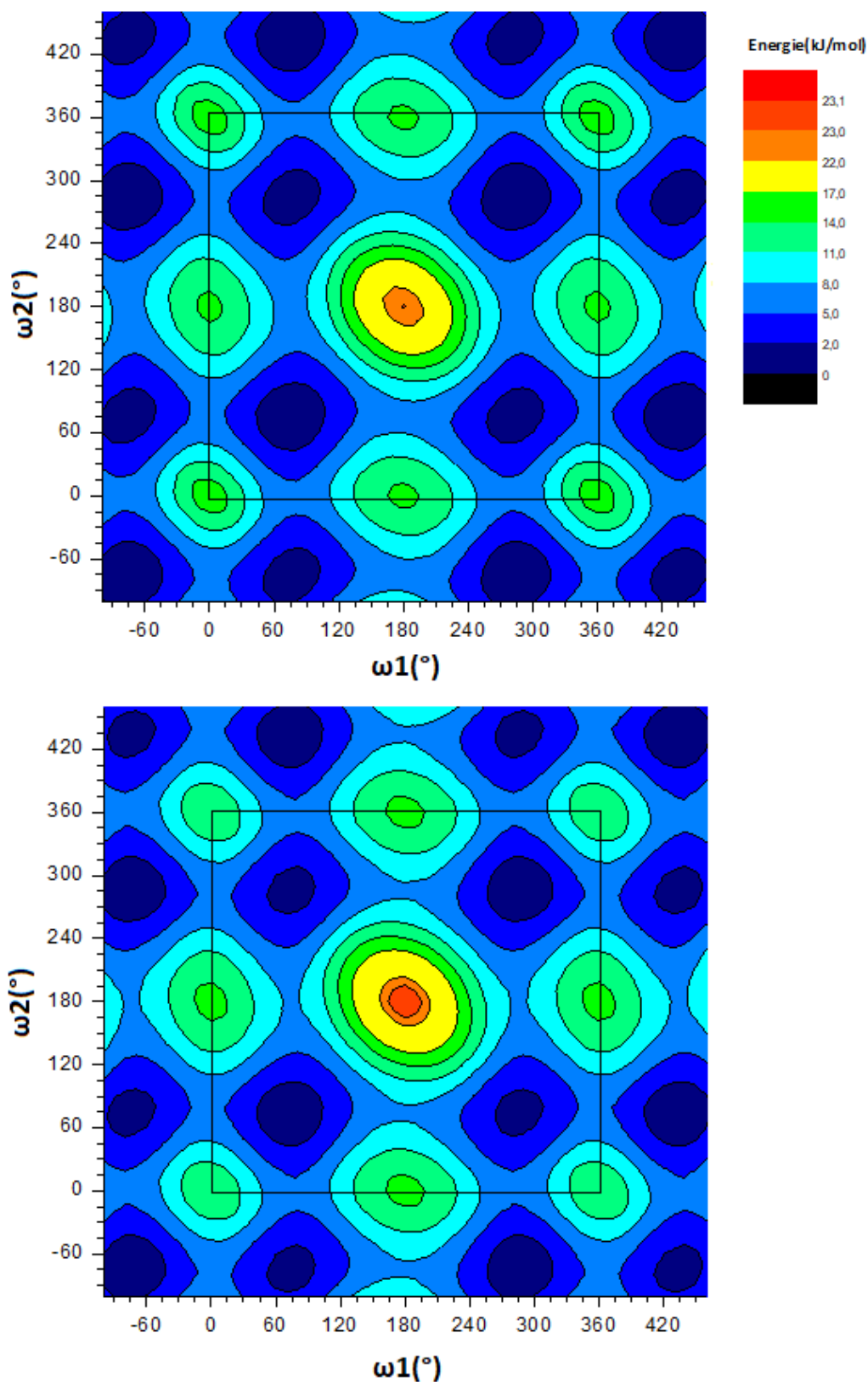
Povrch potenciální energie aniontu popsán ve formě závislosti energie molekuly na velikosti torzních úhlů ω_1 a ω_2 byl v implicitním solventu popsán obdobně jako ve vakuu.

Opět byl pro větší názornost v obrázcích 19 a 20 rozšířen rozsah hodnot torzních úhlů o 90 stupňů v obou směrech a hodnoty energií v tomto zvětšeném intervalu jsou pouze příslušně doplněny.

Na obrázku 19 je uvedena závislost energie na velikosti torzních úhlů ω_1 a ω_2 získaná metodou DFT a za použití AO bází aug-cc-pvdt a aug-cc-pvtz. Na obrázku 20 je vyznačena stejná závislost se stejnými AO bázemi získaná metodou CCSD(T).



Obr.19 Dvoudimenzionální sken torzních úhlů ω_1 a ω_2 metody DFT s atomovými bázemi aug-cc-pvdz (horní obrázek) a aug-cc-pvtz (dolní obrázek) v implicitní vodě.



Obr.20 Dvoudimenzionální sken torzních úhlů ω_1 a ω_2 teorie CCSD(T) s atomovými bázemi aug-cc-pvdz (horní obrázek) a aug-cc-pvtz (dolní obrázek) v implicitní vodě.

Výsledné grafy závislosti energie na hodnotě torzních úhlů ω_1 a ω_2 za použití implicitního solventu vykazují menší rozdíly energií mezi jednotlivými konformacemi než ve vakuu (srov. s obr. 17 a 18). Energetické rozdíly mezi strukturami jsou zhruba poloviční, zřejmě díky snížení působení elektrostatických sil v implicitním solventu.

Poté byly struktury odpovídající maximům a minimům na povrchu potenciální energie opět plně optimalizovány.

Globálním minimem dihydrogenfosforečnanového iontu v implicitním solventu, ve shodě s předešlými pracemi [32,33], je struktura, jejíž torzní úhly ω_1 a ω_2 mají shodnou velikost 70° . Lokálním minimem je struktura s torzními úhly $\omega_1=70^\circ$ $\omega_2=300^\circ$. Energetický rozdíl mezi těmito dvěma minimy činí v bázi aug-cc-pvdz $0,8$ kJ/mol, v bázi aug-cc-pvtz je tento rozdíl $1,3$ kJ/mol. Tyto nejstabilnější konformery jsou zobrazeny na obrázku 18 jako struktura "A" a "B". Zajímavé je, že v implicitním solventu je optimální hodnota torzních úhlů ω_1 a ω_2 u minim na povrchu potenciální energie posunuta o $15-25$ stupňů směrem k nižším hodnotám. Tzn., že vodíkový atom se již nenachází přímo nad kyslíkovým atomem a netvoří tak intramolekulární vodíkovou vazbu.

Nejméně stabilní konformer v tomto skenu je ten, jež má hodnotu torzních úhlů $\omega_1=\omega_2=0^\circ$ (obrázek 18 označení "E"). Jeho potenciální energie je v průměru o 22 kJ/mol vyšší než potenciální energie globálních minim. Dalším lokálním maximem je struktura s torzními úhly $\omega_1=0^\circ$ a $\omega_2=180^\circ$ (označení na obrázku 18 „C“). Stabilita tohoto konformeru je přibližně o 12 kJ/mol nižší než Potenciální energie globálních minim. Dalším lokálním maximem je konformer, jenž na obrázku 18 odpovídá konformeru D. Tato struktura je o $7,3$ kJ/mol méně stabilní než globální minimum.

Stejně jako ve vakuu data získaná metodou CCSD(T) velmi dobře korelují s daty získané DFT metodou a výsledky jsou prakticky nezávislé na volbě námi použité báze.

Tab X.: Relativní stabilita plně optimalizovaných konformerů s hodnotami torzních úhlů ω_1 a ω_2 odpovídající maximám a minimám konformerů zjištěných skenem metodami DFT a CCSD(T) počítané metodou DFT a CCSD(T) za pomoci AO báze aug-cc-pvdz a aug-cc-pvtz v implicitním solventu v kJ/mol.

poč.hod. ω_1 a ω_2	^b	aug-cc-pvdz				aug-cc-pvtz			
		ω_1^c	ω_2^c	energie		ω_1^c	ω_2^c	energie	
				DFT	CCSD(T) ^d			DFT	CCSD(T) ^d
70_70	A	71,8	71,8	0,0	0,0	71,6	71,7	0,0	0,0
70_290	B	83,5	276,6	0,7	0,8	81,9	278,1	1,1	1,3
^a 0_180	C	0	180	11,0	12,2	0,0	180,0	12,0	12,8
^a 180_180	D	180	180	7,4	7,3	180,0	180,0	8,6	8,5
^a 0_0	E	0	0	19,5	22,3	0,0	0,0	19,3	22,2

^aPři optimalizaci byla hodnota torzních úhlů ω_1 a ω_2 pevně držena na dané hodnotě.

^b Označení konformeru na obrázku 21.

^c Hodnoty torzí po optimalizaci.

^d Hodnoty energií na úrovni CCSD(T) byly získány na základě DFT geometrií.

5.2.1.3 Struktura a stabilita konformerů dihydrogenfosforečnanového aniontu v explicitní vodě

Dále byla provedena obdobně jako pro monohydrogenfosforečnanový anion optimalizace 4 struktur, kde je anion solvatován 16 molekulami vody. Geometrie a stability komplex; jsou uvedeny v tabulce XI.

Tab. XI Energetické srovnání 4 optimalizovaných struktur a srovnání jejich interakčních energií v kJ/mol.

struktura	ω_1	ω_2	Relativní stabilita komplexu	interakční energie	Počet vodíkových vazeb		
					Celkový počet ^a	Intermolekulární ^b	Intramolekulární ^c
I	112,4°	-54,8°	0	-530,7	25	8	2
II	30,4°	61,4°	11,7	-555,6	25	9	0
III	-65,2°	151,1°	14	-466,5	22	7	0
IV	-65,0°	151,4°	14,1	-467,0	22	7	0

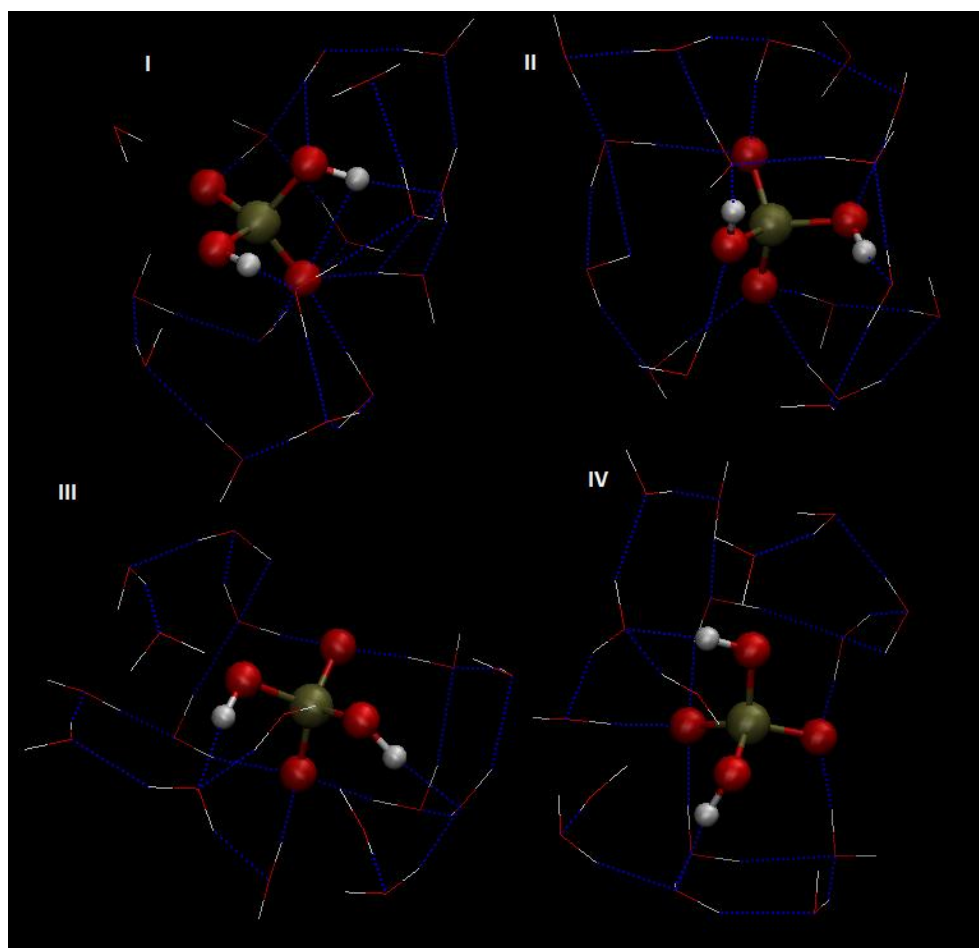
^a Počet všech vodíkových vazeb v systému.

^b Počet intermolekulárních vodíkových vazeb mezi vodou a aniontem.

^c Počet intramolekulárních vazeb dihydrogenfosforečnanového aniontu.

Konformer „I“ je ze všech optimalizovaných systému nejvíce stabilní. Důvodem je značný počet vodíkových vazeb v molekule (25), který je stejný jako u struktury II. Ve struktuře I jsou ale přítomny 2 vodíkové můstky intramolekulární, které jsou zřejmě silnější než intermolekulární, neboť jsou o 0,1 Å kratší. Proto je struktura I stabilnější než II o 11,7 kJ/mol. Struktury III a IV mají shodně o 3 vodíkové vazby méně, přesto jsou o pouhé 2,3 kJ/mol méně stabilní než struktura II. Důvodem je energeticky výhodnější konformace samotného aniontu oproti předchozím strukturám, která ale nestačí kompenzovat efekt menšího počtu vodíkových vazeb v systému.

Nejsilněji interaguje anion se svou vodní obálkou u struktury II. Síla této interakce odpovídá 555,6 kJ/mol. Hlavní příčinou je, že v této struktuře je nejvíce intermolekulárních vodíkových můstků mezi anionem a vodou - 9. Oproti tomu u struktur III a IV, které mají pouze 7 těchto intermolekulárních vodíkových můstků, je interakční energie nejmenší (466,5 resp. 467 kJ/mol). Síla těchto vodíkových můstků vychází v průměru na 61,7 kJ/mol (u struktury II, u dalších struktur s méně vodíkovými můstky je průměr roven hodnotě 65 kJ/mol). Je vidět, že tato vazba je velmi silná a hlavním důvodem toho je celkový záporný náboj (1-) dihydrogenfosforečnanového aniontu. U monohydrogenfosforečnanového tato vazba byla o polovinu silnější (96,2 kJ/mol) především z důvodu více záporného náboje molekuly HPO_4^{2-} .

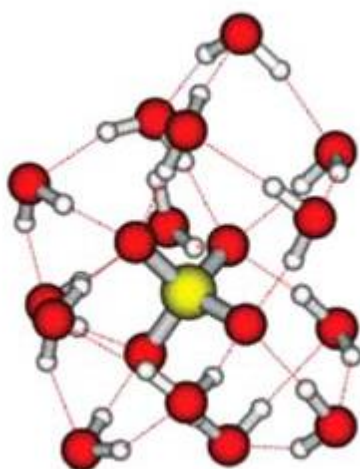


Obr.21: Plně optimalizované struktury dihydrogenfosforečnanového aniontu v explicitním solventu.

Počet intermolekulárních vodíkových vazeb s H_2PO_4^- z tabulky XI odpovídá i počtu molekul vody patřící do první solvatační vrstvy, tedy 8 molekulám, jak je

zřejmě zřejmé z obrázku 21. To je v dobrém souladu s prací Liu a kol. [34], který uvádí, že v 1. hydratační vrstvě tohoto aniontu se nachází 8-10 molekul vody.

Pro porovnání, v bezprostředním okolí fosfátového iontu PO_4^{3-} , který jsme blíže nestudovali, se nachází 13 molekul vody [35], viz obrázek 22. U monohydrogenfosforečnanového aniontu se pak nachází 10 molekul vody. Je tedy vidět, že s klesajícím nábojem iontu se počet vod v první hydratační vrstvě snižuje.



Obr.22: Solvatovaný fosfátový ion PO_4^{3-} , převzato z [35]. Pathak zde použil jiné značení pro atom fosforu – žluté. Ostatní barvy atomů souhlasí s mojí prací. (kyslík- červeně, vodík – bíle).

6 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo prozkoumat povrchy potenciální energie monohydrogen a dihydrogenfosforečnanového aniontu ve vakuu, v implicitním a explicitním solventu.

Z důvodu intramolekulární vodíkové vazby je ve vakuu nejstabilnější struktura monohydrogenfosforečnanového aniontu s hodnotou torzního úhlu 0° . Oproti tomu nejstabilnější struktura v implicitním i s explicitním solventu má velikost torzního úhlu ω blízkou 60° . Tyto zjištěné údaje jsou v souladu s literaturou [26].

Při přechodu z vakua do vodného prostředí (platí jak pro implicitní, tak explicitní solvent) dochází k největší změně geometrických parametrů u vazby P-O1 (zkrácení) a vazby O1-H (prodloužení). K obdobnému jevu dochází u dihydrogenfosforečnanového aniontu. Zde mají jednotlivé rozdíly (prodloužení, zkrácení) délek vazeb přibližně pouze poloviční hodnotu. Tento efekt byl popsán rovněž v práci Klahna [28].

Odlišná struktura aniontů H_2PO_4^- a HPO_4^{2-} má vliv i na geometrii molekuly. Ztráta protonu má vliv především na změnu délky vazby P-O2, kde došlo k odtržení vodíku. Ta se zkrátí o $0,13 \text{ \AA}$ ve vakuu a o $0,1 \text{ \AA}$ ve vodě. Zároveň dojde k prodloužení všech ostatních vazeb, zejména tedy vazby P-O1, která ve vakuu bude delší o $0,1 \text{ \AA}$ a ve vodě o $0,05 \text{ \AA}$. Vazby P-O3 a P-O4 budou delší o $0,04 \text{ \AA}$ ve vakuu a v průměru o $0,026 \text{ \AA}$ ve vodě. Na délku vazby O1-H1 ztráta protonu nemá vliv.

U dihydrogenfosforečnanového aniontu ve vakuu byla jako energeticky nejvýhodnější nalezena konformace, která má hodnoty torzních úhlů $\omega_1 = \omega_2 = 96,7^\circ$. Jeho stabilita je dána přítomností dvou intramolekulárních vodíkových vazeb. V implicitním solventu zůstává tento konformer nejstabilnější, hodnoty torzních úhlů jsou však o 20° menší.

Dále bylo zjištěno, že pro studium povrchu potenciální energie těchto dvou systémů je metoda DFT s funkciónálem B3LYP a bází aug-cc-pvdz dostatečná a výsledky jsou velmi blízké těm, které byly získány časově náročnějšími výpočty s použitím větší báze, resp. lepší metody CCSD(T).

Studiem aniontů kyseliny trihydrogenfosforečné v explicitním solventu bylo zjištěno, že monohydrogenfosforečnanový anion obsahuje v první solvatační vrstvě 10 molekul vody a dihydrogenfosforečnanový anion má v první solvatační vrstvě pouze 8 molekul vody. V literatuře [35] je popsáno, že fosfátový ion PO_4^{3-} má ve své 1. hydratační vrstvě 13 molekul vody. Z toho vyplývá, že s rostoucím záporným nábojem aniontu roste počet molekul vody v prvním solvatačním obalu aniontu.

7 Použitá literatura

1. GREENWOOD, N.N., A. EARNSHAW a František JURŠÍK. *Chemie prvků I.* 1. Praha: Informatorium, 1993, s. 570-660. ISBN 3117030569.
2. SEČKOVÁ, Jana. *Chemické reakce a světelná energie* [online]. Praha, 2009 [cit. 2017-10-25]. Dostupné z: https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/22791/DPTX_2008_2_11410_OSZD001_74794_0_66230.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Diplomová práce. KARLOVA UNIVERZITA V PRAZE PEDAGOGICKÁ FAKULTA.
3. MANGL, Ondřej. Bílý fosfor. In: *commons.wikimedia.org* [online]. 2007 [cit. 2017-10-27]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:B%C3%AD1%C3%BD_fosfor.png
4. MANGL, Ondřej. Červený fosfor. In: *commons.wikimedia.org* [online]. 2007 [cit. 2017-10-27]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:%C4%8Cerven%C3%BD_fosfor2.gif
5. MANGL, Ondřej. Černýfosfor. In: *Commons.wikimedia.org* [online]. 2007 [cit. 2017-10-27]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:%C4%8Cern%C3%BD_fosfor.gif
6. MUCK, Alexandr. *Základy strukturní anorganické chemie*. Praha: Academia, 2006, s. 220-233. ISBN 80-200-1326-1
7. ACD/ChemSketch [online]. Toronto: Advanced Chemistry Development, 2015. Inc. Dostupné z: www.acdlabs.com
8. Titrační křivka trihydrogen fosforečné kyseliny hydroxidem sodným In: *Biomed* [online]. [cit. 2017-10-05]. Dostupné z: <http://www2.biomed.cas.cz/d331/vade/ph.html>
9. Distribuční diagram kyseliny trihydrogen fosforečné. In: *Slide payer* [online]. [cit. 2017-10-11]. Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/3221632/>

17. D.A. Case, I.Y. Ben-Shalom, S.R. Brozell, D.S. Cerutti, T.E. Cheatham, III, V.W.D. Cruzeiro, T.A. Darden, R.E. Duke, D. Ghoreishi, M.K. Gilson, H. Gohlke, A.W. Goetz, D. Greene, R Harris, N. Homeyer, S. Izadi, A. Kovalenko, T. Kurtzman, T.S. Lee, S. LeGrand, P. Li, C. Lin, J. Liu, T. Luchko, R. Luo, D.J. Mermelstein, K.M. Merz, Y. Miao, G. Monard, C. Nguyen, H. Nguyen, I. Omelyan, A. Onufriev, F. Pan, R. Qi, D.R. Roe, A. Roitberg, C. Sagui, S. Schott-Verdugo, J. Shen, C.L. Simmerling, J. Smith, R. Salomon-Ferrer, J. Swails, R.C. Walker, J. Wang, H. Wei, R.M. Wolf, X. Wu, L. Xiao, D.M. York and P.A. Kollman (2018), **AMBER 2018**, University of California, San Francisco.
18. Gaussian 16, Revision A.03,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone,
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich,
J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian,
J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young,
F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone,
T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega,
G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda,
J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai,
T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta,
F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin,
V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand,
K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar,
J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi,
J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas,
J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**
19. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. *Physical Review A*. **1988**, 38, stránky 3098–3100.
20. Lee, C., Young, W. a Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlationenergy formula into a functional of the electron density.

- Physical Review B. **1988**, 37, stránky 785–789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
21. Grimme, S., a další. A Consistent and Accurate ab initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements (H-Pu). *Journal of Chemical Physics*. **2010**, 132. DOI: 10.1063/1.3382344.
22. A. V. Marenich, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, "Universal solvation model based on solute electron density and a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions," *J. Phys. Chem. B*, **113** (2009) 6378-96. DOI: 10.1021/jp810292n
23. ORIGINLAB. Origin. B.m.: Northampton, MA, nedatováno
24. Sherrill, C. David. Counterpoise Correction and Basis Set Superposition Error. School of chemistry and biochemistry, Georgia Institute of Technology. **2010**. dostupné na adrese: <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/cp.pdf>
25. Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K., "VMD - Visual Molecular Dynamics", *J. Molec. Graphics*, **1996**, vol. 14, pp. 33-38
26. JACKSON, Virgil E., Keith E. GUTOWSKI a David A. DIXON, Density Functional Theory Study of the Complexation of the Uranyl Dication with Anionic Phosphate Ligands with and without Water Molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2013**(117), 8939-8957. DOI: 10.1021/ic0348547
27. SCHNEIDER, Bohdan, Martin KABELÁČ a Pavel HOBZA, Geometry of the Phosphate Group and Its Interactions with Metal Cations in Crystals and ab Initio Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*. **1996**(118), 12207-12217. DOI: 10.1021/ja9621152
28. KLÄHN, Marco, Gerald MATHIAS, Carsten KÖTTING, Marco NONELLA, Jürgen SCHLITTER, Klaus GERWERT a Paul TAVAN, IR Spectra of Phosphate Ions in Aqueous Solution: Predictions of a DFT/MM Approach Compared with Observations. *Journal of Physical Chemistry A*. **2004**(108), 6186-6194. DOI: 10.1021/jp048617g

29. PRIBIL, ANDREAS B., THOMAS S. HOFER, BERNHARD R. RANDOLF a BERND M. RODE, Structure and Dynamics of Phosphate Ion in Aqueous Solution: An Ab Initio QMCF MD Study. *Journal of Computational Chemistry*. **2008**(29), 2330-2334. DOI: 10.1002/jcc.20968.
30. VONDELE, Joost Vande, Philipp TRÖSTER, Paul TAVAN a Gerald MATHIAS, Vibrational Spectra of Phosphate Ions in Aqueous Solution Probed by First-Principles Molecular Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2012**(116), 2466–2474. DOI: 10.1021/jp211783z
31. SMIECHOWSKI, Maciej, Emilia GOJŁO a Janusz STANGRET, *Systematic Study of Hydration Patterns of Phosphoric(V) Acid and Its Mono-, Di-, and Tripotassium Salts in Aqueous Solution*. **2009**(113), 7650–7661/7650. DOI: 10.1021/jp810195h
32. COLSON, Anny-Odile, Brent BESLER a Michael D. SEVILLA, Ab Initio Molecular Orbital Calculations on DNA Radical Ions. 3. Ionization Potentials and Ionization Sites in Components of the DNA Sugar Phosphate Backbone. *The Journal of Physical Chemistry*. **1993**(97), 8092-8097. DOI: 10.1021/j100132a045
33. KIM,, Sook Kyung, N. Jiten SINGH, Soo Jeong KIM, Heon Gon KIM, Jung Kyung KIM, Jung Woo LEE, Kwang S. KIM a Juyoung YOON, New Fluorescent Photoinduced Electron Transfer Chemosensor for the Recognition of H₂PO₄⁻. *American Chemical Society*. **2003**(5), 2083–2086. DOI: 10.1021/ol034498w.
34. LIU, B., S. BRØNDSTED NIELSEN a P. HVELPLUND, Collision-Induced Dissociation of Hydrated Adenosine Monophosphate Nucleotide Ions: Protection of the Ion in Water Nanoclusters. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*. **2006**(97), 133401-1 - 133401-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.133401.
35. PATHAK, Arup Kumar, Stepwise Hydration of Phosphate Anion: A Microscopic Theory Connecting Domain of Instability and Stability. *International Journal of Quantum Chemistry*. **2015**(115), 413-418. DOI: 10.1002/qua.24816.

