

MASARYKOVA UNIVERZITA  
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA  
ÚSTAV CHEMIE

## **Bakalářská práce**

Brno 2016

Petra Hrozková





MASARYKOVA UNIVERZITA  
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA  
ÚSTAV CHEMIE

---



# **Studium vlivu koordinačního prostředí atomů Si a P na tvorbu SiO<sub>6</sub> center metodami EHT a DFT**

Bakalářská práce

**Petra Hrozková**

Vedoucí práce: doc. Mgr. M. Munzarová Dr. rer. nat

Brno 2016

## Bibliografický záznam

**Autor:** Petra Hrozková  
Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita  
Ústav chemie

**Název práce:** Studium vlivu koordinačního prostředí atomů  
Si a P na tvorbu  $\text{SiO}_6$  center metodami EHT a  
DFT

**Studijní program:** Chemie

**Obor:** Chemie

**Vedoucí práce:** doc. Mgr. M. Munzarová Dr. rer. nat

**Akademický rok:** 2015/2016

**Počet stran:** 33

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

## Bibliographic record

**Author:** Petra Hrozková  
Faculty of Science, Masaryk University  
Department of Mathematics and Statistics

**Title of Thesis:** A combined EHT/DFT study of Si and P co-ordination environment influence on the creation of SiO<sub>6</sub> centers

**Degree Programme:** Chemistry

**Field of study:** Chemistry

**Supervisor:** doc. Mgr. M. Munzarová Dr. rer. nat

**Academic Year:** 2015/2016

**Number of Pages:** 33

**Keywords:** keyword1, keyword2, ...

## **Abstrakt**

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

## **Abstract**

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





*Místo tohoto listu vložte kopii oficiálního podepsaného zadání práce.*



## **Poděkování**

This is the acknowledgement for my thesis, which can span multiple paragraphs.



## **Prohlášení**

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

Brno, 24. května 2016

---

Podpis autora



# Obsah

1	Úvod . . . . .	1
2	Teoretická část . . . . .	5
2.1	Vlnová funkce a Schrödingerova rovnice . . . . .	6
2.1.1	Hypervalence . . . . .	8
2.1.2	Teorie molekulových orbitalů . . . . .	8
2.2	Metody kvantové chemie . . . . .	8
2.3	Rozšířená Hückelova metoda . . . . .	9
2.4	Metoda funkcionálu hustoty . . . . .	10
2.4.1	Principy . . . . .	11
2.4.2	DFT v praxi . . . . .	11
2.5	Báze v ab initio výpočtech . . . . .	13
3	Výpočetní část . . . . .	15
3.1	Struktury získané metodou EHT . . . . .	15
3.1.1	Molekula $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . . . . .	15
3.1.2	Molekula $\text{Si}(\text{OH})_3\text{CH}_3$ . . . . .	16
3.1.3	Molekula $\text{H}_6\text{SiO}_6$ . . . . .	24
	Literatura . . . . .	31
A	An appendix . . . . .	33





## Seznam tabulek

- 3.1 Výsledné mísení orbitalů pro  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  16
- 3.2 Výsledné mísení orbitalů pro  $\text{Si}(\text{OH})_3\text{CH}_3$  17
- 3.3 Výsledné mísení orbitalů pro  $\text{H}_6\text{SiO}_6$  26



## Seznam obrázků

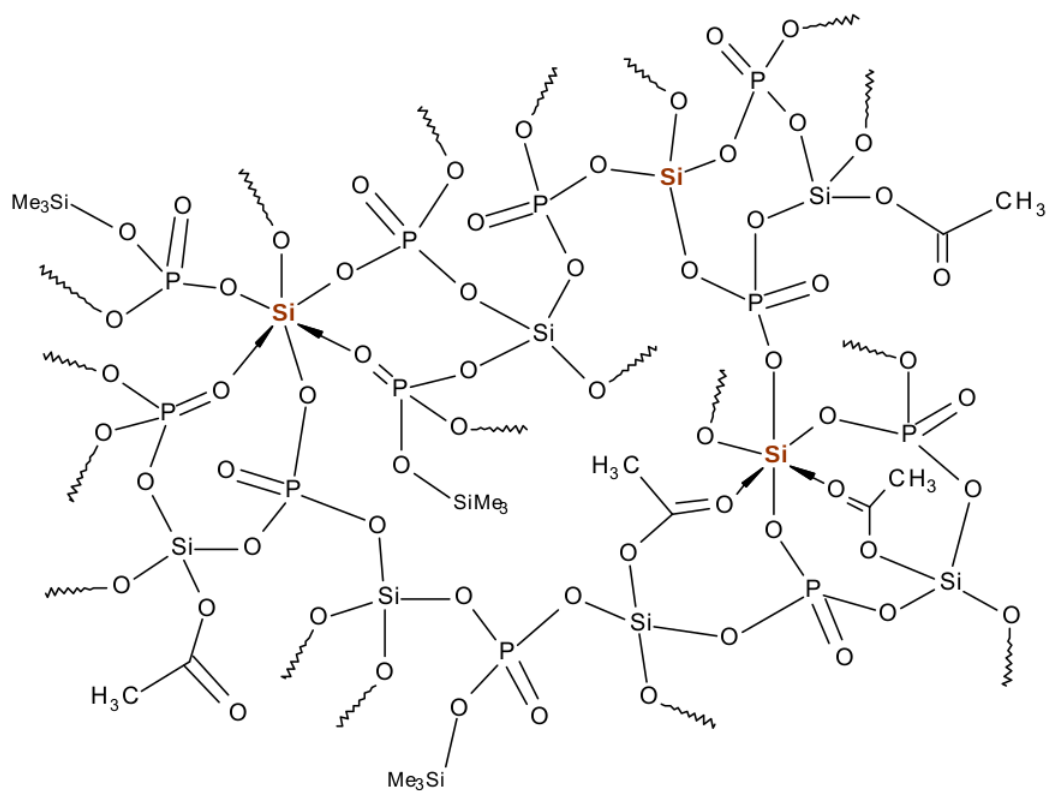
1.1	Silikofosfátová síť. [1]	1
1.2	Prostředí kolem Si. [1]	2
1.3	Prostředí kolem Si. [1]	3
2.1	Schéma post-Hartree-Fockových teorií, $n^m$ je škálování vzhledem k velikosti systému [5].	9
3.1	Optimalizovaná struktura $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .	15
3.2	MO 1 pro $\langle 22   26 \rangle$ , $\langle 7   26 \rangle$ z tabulky 3.1.	16
3.3	MO 20 pro $\langle 22   26 \rangle$ , $\langle 7   26 \rangle$ z tabulky 3.1.	17
3.4	MO 24 pro $\langle 22   26 \rangle$ , $\langle 7   26 \rangle$ z tabulky 3.1.	17
3.5	MO 4 pro $\langle 11   21 \rangle$ , $\langle 19   21 \rangle$ z tabulky 3.1.	18
3.6	MO 16 pro $\langle 11   21 \rangle$ , $\langle 19   21 \rangle$ z tabulky 3.1.	18
3.7	MO 21 pro $\langle 11   21 \rangle$ , $\langle 19   21 \rangle$ z tabulky 3.1.	19
3.8	MO 2 pro $\langle 15   22 \rangle$ , $\langle 18   22 \rangle$ z tabulky 3.1.	19
3.9	MO 19 pro $\langle 15   22 \rangle$ , $\langle 18   22 \rangle$ z tabulky 3.1.	20
3.10	MO 22 pro $\langle 15   22 \rangle$ , $\langle 18   22 \rangle$ z tabulky 3.1.	20
3.11	Optimalizovaná struktura $\text{Si}(\text{OH})_3\text{CH}_3$ .	21
3.12	MO 3 pro $\langle 22   26 \rangle$ , $\langle 7   26 \rangle$ z tabulky 3.2	21
3.13	MO 11 pro $\langle 22   26 \rangle$ , $\langle 7   26 \rangle$ z tabulky 3.2.	22
3.14	MO 26 pro $\langle 22   26 \rangle$ , $\langle 7   26 \rangle$ z tabulky 3.2.	22
3.15	MO 11 pro $\langle 7   25 \rangle$ z tabulky 3.2	23
3.16	MO 5 pro $\langle 7   25 \rangle$ z tabulky 3.2.	23
3.17	MO 2 pro $\langle 21   23 \rangle$ z tabulky 3.2	24
3.18	MO 25 pro $\langle 21   23 \rangle$ z tabulky 3.2.	24
3.19	MO 4 pro $\langle 20   24 \rangle$ z tabulky 3.2	25
3.20	MO 24 pro $\langle 20   24 \rangle$ z tabulky 3.2.	25
3.21	MO 1 pro $\langle 30   34 \rangle$ , $\langle 24   34 \rangle$ z tabulky 3.3	26
3.22	MO 28 pro $\langle 30   34 \rangle$ , $\langle 24   34 \rangle$ z tabulky 3.3	26
3.23	MO 34 pro $\langle 30   34 \rangle$ , $\langle 24   34 \rangle$ z tabulky 3.3	27
3.24	MO 3 pro $\langle 21   32 \rangle$ , $\langle 28   32 \rangle$ z tabulky 3.3	27
3.25	MO 26 pro $\langle 21   32 \rangle$ , $\langle 28   32 \rangle$ z tabulky 3.3	28
3.26	MO 32 pro $\langle 21   32 \rangle$ , $\langle 28   32 \rangle$ z tabulky 3.3	28
3.27	MO 2 pro $\langle 22   33 \rangle$ z tabulky 3.3	29



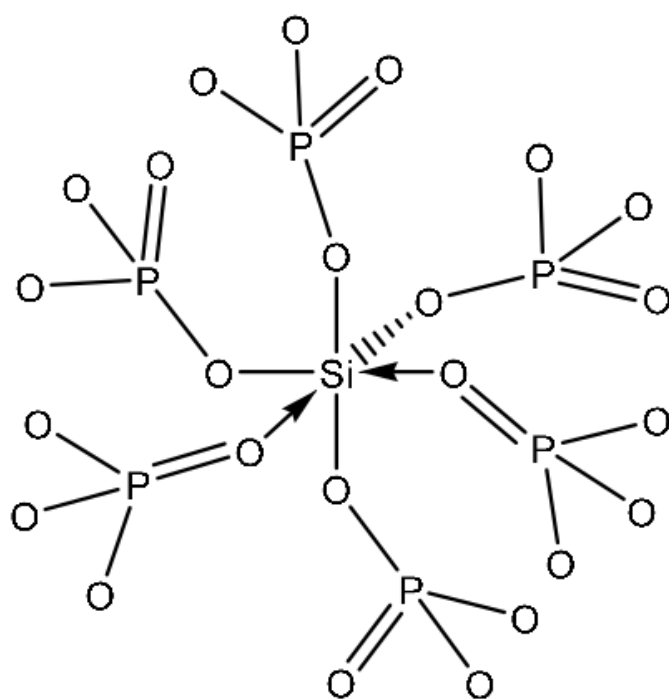
# 1 Úvod

Motivace experimentální práci Mgr. Aleše Stýskalíka PhD.

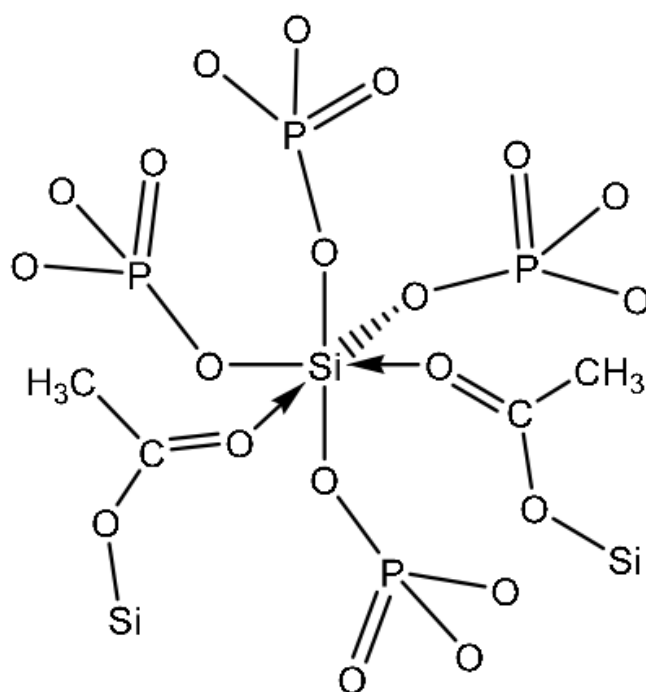
Obrázek 1.1: Silikofosfátová síť. [1]



Obrázek 1.2: Prostředí kolem Si. [1]



Obrázek 1.3: Prostředí kolem Si. [1]







## 2 Teoretická část

Znalosti o chemické vazbě jsou klíčovou schopností pro každý experiment. S touto znalostí je možno předpokládat průběh experimentu a částečně i strukturu. S chemickou vazbou jsou neoddělitelně spojeny atomy. Počátky atomové teorie datujeme v letech 430-310 př.n.l v Řecku. Autorem je Démokritos, který předpokládal, že hmota je stvořena z malých, dále nedělitelných částí. Počátky molekulové struktury jsou v 18.století, kdy John Dalton použil atomovou teorii k vysvětlení chemických reakcí. Zároveň formuloval zákon stálých poměr slučovacíh a zákon stálých poměrů násobných. V roce 1852 se objevuje myšlenka valence elektronů, která ovšem není kompletní do objevení elektronu 1897 Thomsonem.

Lewis jako první nahlížel na chemickou vazbu jako párování elektronů. [2]

Asi největší přínos do teorie chemické vazby měl zrod kvantové mechaniky. Zpočátku se jednalo pouze o popis elektronů v atomu vodíku. S pokrokem v matematice, výpočetní technice a fyzice se z toho časem široké spektrum metod, které více či méně dobře popisují chemickou vazbu.

První kvantověmechanický popis zavedl Heitler a London ve své teorii valenčních vazeb (Valence Bond Theory, VB). Teorie navazuje na myšlenku sdílení elektronových páru od Lewise. Ústřední myšlenkou jsou vazebné orbitály, kdy největší elektronová hustota je na spojnici dvou sousedních atomů. Spojením dvou atomových orbitalů vzniká vazebný orbital. Tomuto popisu se vymyká například uhlík, proto byl vymyšlen koncept hybridizace. Hlavní myšlenkou je, že dojde k spojení orbitalů, které jsou si blízké v energii. Vzniknou tak rovnocenné hybridní orbitály. [2]

Nedostatky VB teorie se pokusila řešit teorie molekulových orbitalů, MO. Ta nahlíží na molekulu podobně jako na atom, vytváří koncept molekulových orbitalů. Elektronová hustota je delokalizována přes všechny atomy.[2]

## 2.1 Vlnová funkce a Schrödingerova rovnice

Vlastnosti chemických molekul určují především elektrony. Ve 20. století již bylo známo, že elektrony se svým chováním vymykají představám klasické mechaniky. Na počátku 20. století bylo popsáno chování černého tělesa, fotoelektrického jevu a představám, že svět není spojitý. Myšlenka, že svět je tvořen z diskrétních částí vedla k vzniku kvantové mechaniky. U jejího zrodu stál třeba W. Heisenberg, E. Schrödinger a P. A. M. Dirac. V běžné mechanice je systém možné přesně popsat polohou a hybností, díky těmto veličinám lze předvídat i pohyb budoucí. V kvantové mechanice je základem Schrödingerova rovnice 2.1, diferenciální rovnice druhého řádu, která v sobě obsahuje veškerou informaci o systému.[3]

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

$\hat{H}$  je Hamiltonián, operátor, který reprezentuje energii systému.  $E$  je energie, vlastní hodnota Hamiltoniánu.  $\Psi$  je vlnová funkce, která v sobě ukrývá celou informaci o systému. Hamiltonián se skládá ze dvou částí, operátoru kinetické a potenciální energie.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.2)$$

$\hat{T}$  reprezentuje kinetickou energii,  $\hat{V}$  je potenciální energie. Výraz pro kinetickou energii  $\hat{T}$ , který v sobě zahrnuje všechny částice systému.

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum \frac{1}{m_i} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (2.3)$$

$\hbar$  je Planckova konstanta<sup>1</sup>,  $m_i$  je hmotnost  $i$ -té částice. Výraz pro potenciální energii  $\hat{V}$  je coulombovská interakce mezi částicemi.

$$\hat{V} = \sum_{i < j} \sum \left( \frac{e_i e_j}{r_{i,j}} \right) \quad (2.4)$$

Pro chemické účely postačí stacionární Schrödingerova rovnice, která v sobě nezahrnuje čas.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{d^2\psi}{d\vec{r}^2} + V(\vec{r})\psi = E\psi \quad (2.5)$$

---

1.  $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Vlnovou funkci lze získat řešením Schrödingerovy rovnice 2.5. Přesto exaktní řešení existuje pouze pro atom vodíku a další exotické atomy, které mají jeden elektron a jeden proton. Základním přístupem je separace pohybu elektronů od pohybu jader kvůli velkým rozdílům v hmotnosti těchto částic. Rozložení elektronů je tak závislé pouze na poloze elektronu, nikoli na rychlosti. Separace problému na dva samostatně řešitelné přístupy se nazývá Born-Oppenheimerova aproximace nebo adiabatická aproximace. [4] Řešením rovnice 2.5 pro atom vodíku získáme energii a orbitaly, jednoelektronovou funkci. Orbital je matematický prostor, kde se elektron vyskytuje s nejvyšší pravděpodobností. Fyzikální význam má pouze  $|\Psi|^2$ . V atomech se nachází atomové orbitaly.

Přidáním elektronů do víceelektronového atomu se v rovnici objeví vzájemné působení elektronů a rovnice se stává analyticky neřešitelnou. Zde přichází na řadu numerické a přibližné metody. První způsob řešení elektronů v atomech je model neinteragujících elektronů, které se pohybují nezávisle na sobě. Tato aproximace pochopitelně nemá pro chemii význam, lze ji použít v ojedinělých případech pro ionty. Pro popis atomů s více elektrony lze použít již zmíněné atomové orbitaly. Příslušnou vlnovou funkci pro atom s více elektrony lze zapsat součin jednoelektronových funkcí. Vyjádření víceelektronové vlnové funkce jako součin jednoelektronových funkcí navrhl Hartree. Základ jeho metody je přístup, že elektron interaguje s průměrným polem ostatních elektronů. V základu je navržena hrubá vlnová funkce, která je pomocí variačního počtu vylepšována, až je nalezena vlnová funkce, která poskytuje nejnižší energii.

$$\psi_{AO} = 1s(1) \quad (2.6)$$

$$\psi_{MO} = 1s(1) \cdot 2s(1) \quad (2.7)$$

Všechny orbitaly musí být vzájemně orthogonální a normalizované.

$$S_{ii} = \int \psi_i * \psi_i dx dy dz = 1 \quad \wedge \quad S_{ij} = \int \psi_i * \psi_j dx dy dz = 0 \quad (2.8)$$

V tomto přístupu jsou ovšem elektrony číslovány a není dodržena antisymetrie vlnové funkce (Pauliho princip). [4]

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1) \quad (2.9)$$

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

Každá jedoelektronová funkce má prostorou a spinovou část, tzv. spinoorbital. Pro mnohaelektronové atomy už je nutno spin vzít v úvahu. Antisymetrii a spin lze do výsledné vlnové funkce zahrnout s pomocí Slaterova determinantu, SD, který má obecný tvar 2.10. SD zaručuje antisymetrii vlnové funkce vůči výměně polohových nebo spinových souřadnic.  $\psi_i$  je jedoelektronová vlnová funkce,  $s_j$  jsou elektrony,  $\sqrt{N!}$  je normalizační faktor.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \dots & \psi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \dots & \psi_{n/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n)\alpha(n) & \psi_1(n)\beta(n) & \psi_2(n)\alpha(n) & \dots & \psi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

Jedoelektronové funkce, ze kterých je tvořena mnohaelektronová funkce, tvoří prostor úplných bazí. Základní typem jsou Slaterovy báze a gaussovske báze. (více v kapitole 2.5)

### 2.1.1 Hypervalence

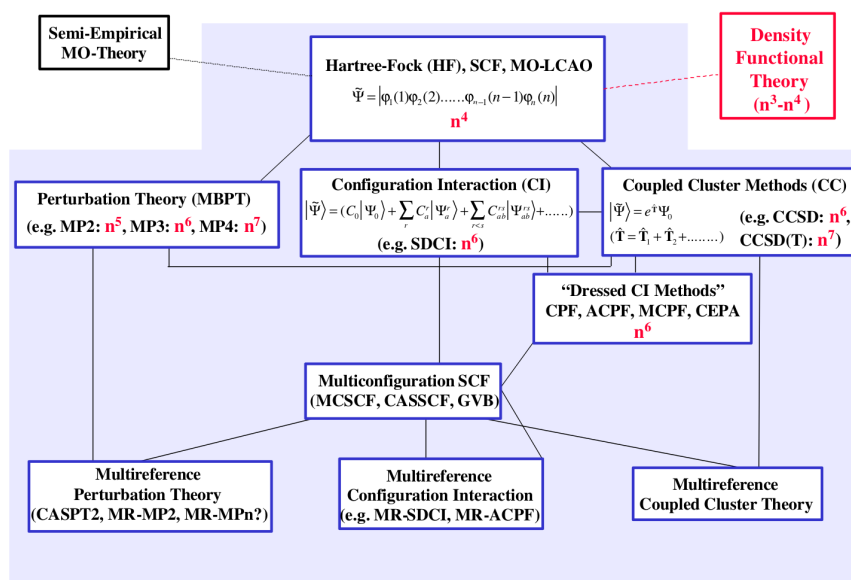
### 2.1.2 Teorie molekulových orbitalů

## 2.2 Metody kvantové chemie

Metody výpočetní chemie lze ve stručnosti shrnout na *Ab initio* metody, semi-empirické metody a DFT metody. *Ab initio* metody řeší Schröfingrovu rovnici bez použití parametrů z experimentálních dat. Vzájemnou souvislost a podobnost metody vystihuje schéma na obrázku 2.1. Metody QM vychází z řešení stacionární Schrödingerovy rovnice 2.5. Semiempirické metody řeší Schrödingerovu rovnici pouze částečně, některé parametry jsou dodány z experimentů.

Základní aproximací je Born-Oppenheimerova aproximace a zapsání vlnové funkce jako Slaterův determinant pomocí atomových orbitalů. Z tohoto základu vznikla Hartree, která navíc uvažuje elektron v průměrném poli zbylých elektronů. Zde pomocí variačního přístupu hledá nejvhodnější energii. Antysymetrii vlnové funkce zajistí SD a Fockovy rovnice, proto Hartree-Fockova metoda. Samotný HF přístup v sobě neobsahuje korelaci pohybu elektronů. Tento faktor je tam možno vložit

Obrázek 2.1: Schéma post-Hartree-Fockových teorií,  $n^m$  je škálování vzhledem k velikosti systému [5].



dodatečně pomocí tradičních *ab initio* metod Many-Body Perturbation theory (MBPT), konfigurační interakce (configuration interaction, CI) nebo spřažené klastry (coupled cluster methods, CC). Škálování těchto metod je uvedeno na obrázku 2.1. Tyto metody jsou přesné, ale výpočetně velice náročné proto nejsou vhodné pro příliš velké systémy. Řešením je použití teorie funkcionálu hustoty (The Density Functional theory, DFT) nebo Rozšířenou Hückelovu metodu (The Extended Hückle theory, EHT).

## 2.3 Rozšířená Hückelova metoda

EHT se řadí mezi semiempirické metody, které pro výpočet energie používají klasický *ab initio* přístup, pouze jsou některé parametry vzaty z experimentu. Tím se snižuje výpočetní náročnost. Přes její jednoduchost dává dobré kvalitativní výsledky především v oblasti molekulových orbitalů. EHT navazuje na Hückelův přístup, který platil pro konjugované systémy. EHT může být použita i pro systémy se  $\sigma$

vazbami. Na rozvoji teorie se podílel Roald Hoffman. [6] Základem metody je sekulární rovnice, která je známá již z metody MO-LCAO. (viz. sekulární rovnice v metody MO-LCAO). EHT poskytuje jednoduché řešení členu  $H_{ij}$  pomocí vzorce 2.12 a empirických parametrů.  $S_{ij}$  je překryvový integrál,  $E$  je hledaná energie.

$$E = \begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1j} - ES_{1j} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2j} - ES_{2j} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{i1} - ES_{i1} & H_{i2} - ES_{i2} & \dots & H_{ij} - ES_{ij} \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

$$H_{ij} = KS_{ij} \left( \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \right) \quad (2.12)$$

kde  $K$  si parametr, jehož hodnota byla R. Hoffmannem stanovena na 1,75.

## 2.4 Metoda funkcionálu hustoty

DFT metody jsou založeny na vztahu mezi elektronovou hustotou a celkovou energií systému, teorie funkcionální <sup>2</sup> hustoty. Elektronová hustota  $\rho(\mathbf{r})$  je pravděpodobnost, že v nějakém bodě prostoru nalezneme nějaký elektron. Výhodou tohoto přístupu je, že elektronová hustota je funkcí pouze tří prostorových souřadnic. Tento výpočetní model byl objeven už v roce 1920, pro chemii začal mít význam až v 60. letech 20. století. Výpočetně podobně náročná jako HF, ale přesnější, obsahují korelační energii.

V roce 1964 uveřejnili Koch a Hohenberg dva teoremy, které ukázaly, že energie základního stavu a další vlastnosti jsou jednoznačně určeny elektronovou hustotou. Energie je funkcionál elektronové hustoty. [7]

---

2. Funkcionál je operátor, který zobrazuje z prostoru funkcí do množiny obecně komplexních čísel

### 2.4.1 Principy

První Hohenberg- Kohn teorém

Pro libovolný systém interagujících elektronů je externí potenciál v ext jednoznačně určen elektronovou hustotou (až na konstantu)

Druhý Hohenberg-Kohn teorém

Druhý teorém je postaven na variačním principu. [8] Předpokládejme, že danému externímu potenciálu  $V$  ext přísluší elektronová hustota  $\rho_0$ . Pak pro jakoukoli jinou elektronovou hustotu  $\rho$  0 bude platit

$$E[\rho_0] < E[\rho'] \quad (2.13)$$

Druhý teorém je přístup, jakým způsobem hledat správný funkcionál.

Kohn-Shamovy rovnice

Při hledání vhodného funkcionálu je zásadní problém zahrnout kinetickou energii elektronů, klasickou coulombickou interakci mezi elektrony a dále korelační a výměnné efekty. Kinetickou energii lze započítat jako součet kinetické energie jednotlivých elektronů popsaných jedoelektronovou funkcí. Součet  $E_{kin}$  pro jednotlivé elektrony poskytnou celkovou kinetickou energii 2.14. [9]

$$E_{kin} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \varphi \Delta_i \varphi d\vec{r}_i \quad (2.14)$$

### 2.4.2 DFT v praxi

Výběr vhodného funkcionálu je nelehký úkol. Funkcionály mohou být obecně rozděleny na tři kategorie. Aproximace lokální hustoty (Local Density Approximation, LDA), metoda zobecněného gradientu (Generalized Gradient Approximation, GGA) a poté hybridní funkcionály. [9]

Aproximace lokální hustoty

LDA funkcionály vychází z modelu homogenního elektronového plynu, kdy máme v celém systému konstantní elektronovou hustotu.[9] V

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

---

základu se jedná o *ab initio* přístup, přesto má pro chemii využití pouze pro valenční elektrony. Často totiž v molekulách není pravidelná distribuce elektronové hustoty. Prostor lze rozdělit na jednotky objemu a elektronovou hustotu sčítat přes objem podle rovnice.

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.15)$$

Tvar  $\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$  je výměnně-korelační energie pro jeden elektron, která může být rozdělena na výměnnou a korelační část.

$$\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (2.16)$$

Výměnný člen lze zapsat analyticky, známy pod názvem Slaterův výměnný člen, značen S.

$$\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (2.17)$$

Korelační energii lze zavést metodou VWN (auto rVosko, Wilky a Nuisar) pomocí numerických výpočtů. Vylepšením je spinově závislá aproximace lokální hustoty, která zavádí elektrony se spinem  $\alpha$  a  $\beta$ .

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.18)$$

[8]

Metoda zobecněného gradientu

GGA funkcionál vychází z aproximace lokální hustoty, která je dále vylepšována. Jedna z možností je použít **gradient elektronové hustoty**  $\nabla\rho(\vec{r})$ . [8]

Hybridní funkcionály

Přístup kombinuje HF vzorec pro výpočet energie ( [dát odkaz](#)) a výměnné funkcionály. Do této kategorie patří nejznámější funkcionál **B3LYP**.

$$E_{ex}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LDA} + a_0 E_x^{exact} + a_x^{B88} + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c^{LYP} \quad (2.19)$$



$a_0$ ,  $a_x$  a  $a_c$  jsou nastavitelné parametry. **B3LYP** má 20% podíl výměnné energie. [9]

Předchůdci Aproximace lokální hustoty LDA a GGA funkcionály. B3LYP<sup>3</sup> je hybridní funkcionál, který vznikl jako kombinace BLYP (GGA) a výpočtu z Kohn-Slamových orbitalů (vypočítáme část výměnné energie).

## 2.5 Báze v *ab initio* výpočtech

Množina funkcí, ze kterých jsou skládány orbitály, se nazývá báze atomových orbitalů. Pro výběr funkcí platí dvě základní pravidla. Příslušné báze funkce musí dostatečně dobře popsat vlnovou funkci, aby získané výsledky měly chemický význam. Zároveň integrály  $F_{ij}$  a  $S_{ij}$  musí být řešitelné v rozumně dlouhém čase. [6] Pro popis atomu lze použít minimální nebo rozšířenou bázi. Minimální báze obsahuje pouze funkce, které popisují orbitály obsazené v základním stavu daného atomu. Rozšířená báze obsahuje například polarizační funkce nebo difuzní funkce. Mezi základní typy bazí pro atomové orbitály jsou orbitály vodíkové typu, orbitály Slaterova typu (STOs) a gaussovské funkce. [9] Orbitály vodíkového typu mají radiální a angulární část. Orbitály vodíkového mají nevýhodu ve své složitosti a často je nutné použít numerické řešení problému. STO orbitály nemají radiální uzly a pro některé integrály neexistuje analytické řešení. STO orbitály jsou ve tvaru polynomu souřadnic a exponenciály [10]

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.20)$$

$N$  je normalizační faktor,  $Y_{l,m}$  sféricky harmonická funkce, exponent závisí na vzdálenosti od jádra. Radiální část je tvořena jako lineární kombinace STO. Především přidáváním báze funkcí STO typu enormně narůstá výpočetní čas. Alternativou jsou Gaussovské orbitály (Gaussian type orbitals, GTO).

$$\chi(r) = N r^n e^{-a(r-r_A)^2} \quad (2.21)$$

Výhodou GTO je to, že jejich součin je stále GTO a hledání  $F_{ij}$  je výpočetně nenáročné. Na rozdíl od ostatních funkcí nemají správné chování

3. vyvinut v roce 1993

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

---

na jádře. Z tohoto důvodu je báze STO orbitalů tvořena několika GTO, které jsou označovány jako primitivní Gaussovske funkce. Největší přínos GTO je rozdíl v druhé mocnině vzdálenosti v exponenciálním členu.[6]. V současné době existuje obrovské množství bazí, které lépe či hůře popisuje zvolený problém. Mezi základní báze jsou uváděny DZP, STO-3G a různé druhy 6-31G. DZP je double-zeta gassovská báze s polarizací, STO-3G jsou Slaterovy orbitály zjednodušeny jako lineární kombinace tří primitivních gaussiánů, odpovídá minimální bázi. 3-21G jsou označovány jako „split valence basics sets“. Vnitřní elektrony jsou popisovány třemi primitivními gaussiány, valenční orbitály do dvou primitivních gaussiánů a jednoho jednoduchého gaussiánu. Pro bázi 6-31G je vnitřní oblast tvořena šesti primitivními gaussiány, ostatní je obdobné jako pro 3-21G. Báze 6-21\*G je v základu obdobná, \* označuje polarizační funkci. Přidává p orbital pro vodíky a d orbitály pro těžší atomy. Symbol \*\* označuje přidání d orbitalů pro vodík. (zdroj je 3 pdf soubory z hodiny Metody kvantové chemie)

### 3 Výpočetní část

Cílem praktické výpočetní části bylo zkoumat struktury fosfokřemičitanů metodou EHT a DFT. Pro metodu EHT byly vybrány menší struktury, metodou DFT byly zkoumány větší struktury.

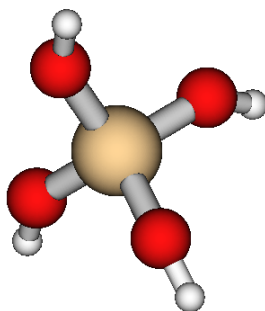
#### 3.1 Struktury získané metodou EHT

Pro popis EHT metodou byly zvoleny tři čtyř koordinované sloučeniny křemíku  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_3\text{CH}_3$  a  $\text{Si}(\text{OH})_3\text{P}(\text{OH})_2$  a jedna šestikoordinovaná sloučenina  $\text{H}_6\text{SiO}_6$ .

##### 3.1.1 Molekula $\text{H}_4\text{SiO}_4$

Základní molekula pro čtyřkoordinovaný křemík je  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , kde Si je koordinován čtyřmi kyslíky. Před výpočtem metodou EHT byla struktura optimalizována. 3.1

Obrázek 3.1: Optimalizovaná struktura  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .



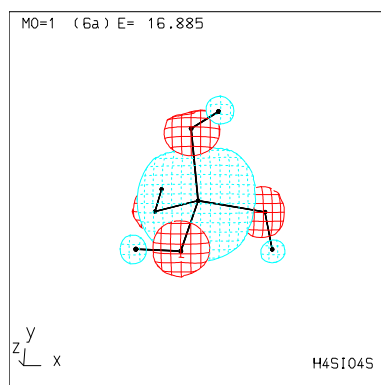
Pro fragmentové orbitály  $\langle 22 | 26 \rangle$ ,  $\langle 7 | 26 \rangle$  byly nalezeny příslušné molekulové orbitály 3.2, 3.3 a 3.4 .

Pro fragmentové orbitály  $\langle 11 | 21 \rangle$ ,  $\langle 19 | 21 \rangle$  byly nalezeny příslušné molekulové orbitály 3.5, 3.6 a 3.7 .

Pro fragmentové orbitály  $\langle 15 | 22 \rangle$ ,  $\langle 18 | 22 \rangle$  byly nalezeny příslušné molekulové orbitály 3.8, 3.9 a 3.10.

Tabulka 3.1: Výsledné mísení orbitalů pro  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ 

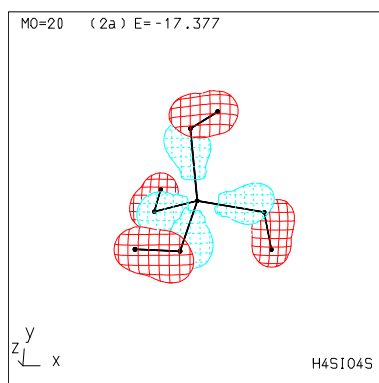
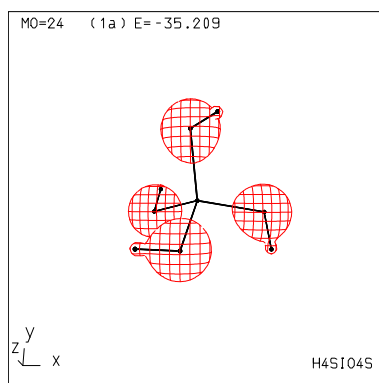
$\langle 20   24 \rangle, \langle 16   24 \rangle$		$\langle 11   21 \rangle, \langle 19   21 \rangle$		$\langle 15   22 \rangle, \langle 18   22 \rangle$	
MO	W	MO	W	MO	W
1	84%	4	67%	2	65%
20	91%	16	79%	19	97%
24	99%	21	100%	22	100%

Obrázek 3.2: MO 1 pro  $\langle 22 | 26 \rangle, \langle 7 | 26 \rangle$  z tabulky 3.1.

### 3.1.2 Molekula $\text{Si}(\text{OH})_3\text{CH}_3$

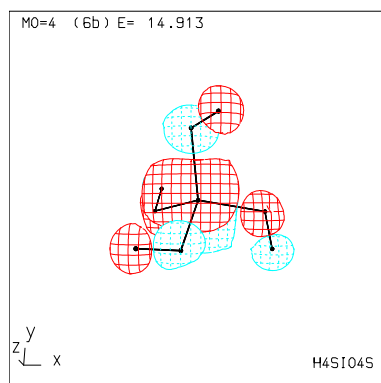
Pro fragmentové orbitály  $\langle 22 | 26 \rangle, \langle 7 | 26 \rangle$  byly nalezeny příslušné molekulové orbitály 3.12, 3.13 a 3.14.

Pro fragmentové orbitály  $\langle 7 | 25 \rangle$  byly nalezeny příslušné molekulové orbitály 3.15 a 3.16.

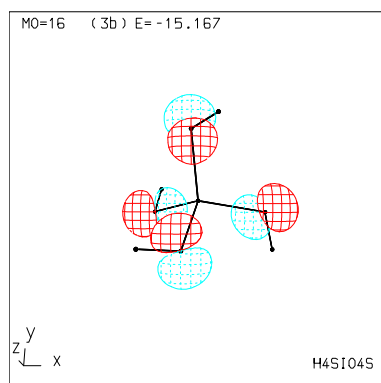
Obrázek 3.3: MO 20 pro  $\langle 22 | 26 \rangle$ ,  $\langle 7 | 26 \rangle$  z tabulky 3.1.Obrázek 3.4: MO 24 pro  $\langle 22 | 26 \rangle$ ,  $\langle 7 | 26 \rangle$  z tabulky 3.1.Tabulka 3.2: Výsledné mísení orbitalů pro  $\text{Si}(\text{OH})_3\text{CH}_3$ 

$\langle 22   26 \rangle$ , $\langle 7   26 \rangle$		$\langle 7   25 \rangle$		$\langle 21   23 \rangle$		$\langle 20   24 \rangle$	
MO	W	MO	W	MO	W	MO	W
3	46%	11	79%	25	100%	24	100 %
11	71%	5	40%	2	34%	4	58%
26	98%	-	-	-	-	-	-

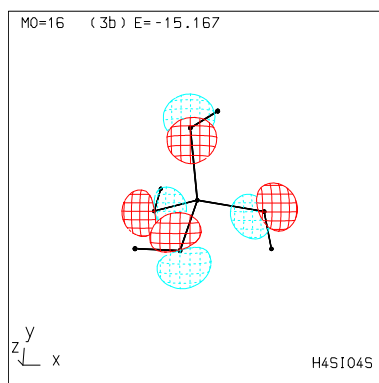
Obrázek 3.5: MO 4 pro  $\langle 11 | 21 \rangle$ ,  $\langle 19 | 21 \rangle$  z tabulky 3.1.



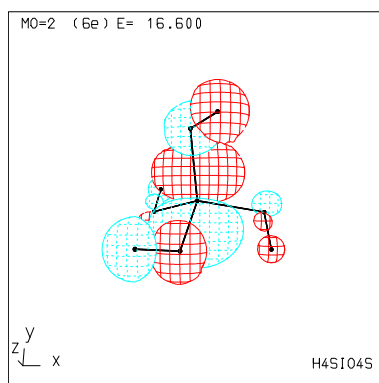
Obrázek 3.6: MO 16 pro  $\langle 11 | 21 \rangle$ ,  $\langle 19 | 21 \rangle$  z tabulky 3.1.



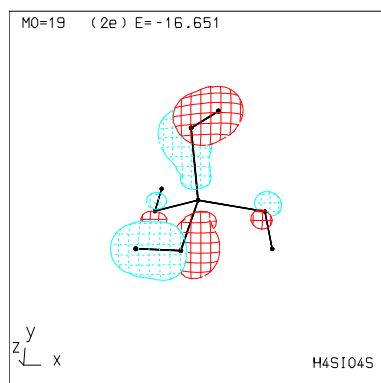
Obrázek 3.7: MO 21 pro  $\langle 11 | 21 \rangle$ ,  $\langle 19 | 21 \rangle$  z tabulky 3.1.



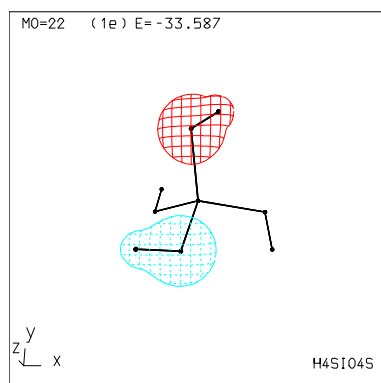
Obrázek 3.8: MO 2 pro  $\langle 15 | 22 \rangle$ ,  $\langle 18 | 22 \rangle$  z tabulky 3.1.



Obrázek 3.9: MO 19 pro  $\langle 15 | 22 \rangle$ ,  $\langle 18 | 22 \rangle$  z tabulky 3.1.

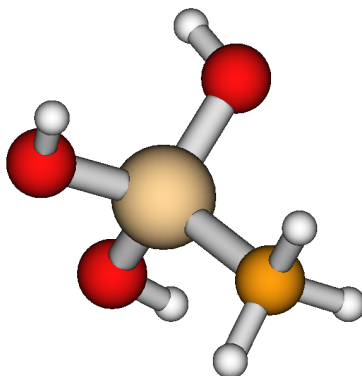


Obrázek 3.10: MO 22 pro  $\langle 15 | 22 \rangle$ ,  $\langle 18 | 22 \rangle$  z tabulky 3.1.

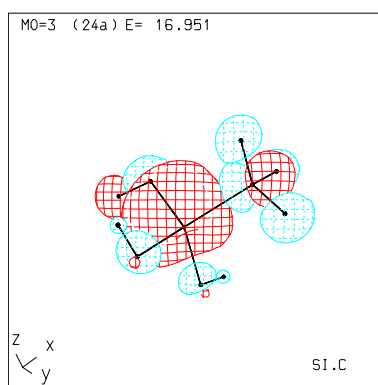




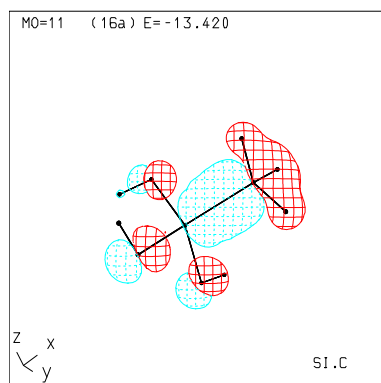
Obrázek 3.11: Optimalizovaná struktura  $\text{Si}(\text{OH})_3\text{CH}_3$ .



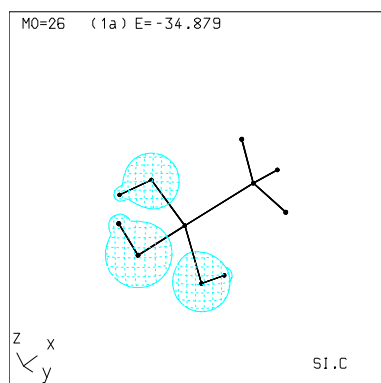
Obrázek 3.12: MO 3 pro  $\langle 22 | 26 \rangle$ ,  $\langle 7 | 26 \rangle$  z tabulky 3.2

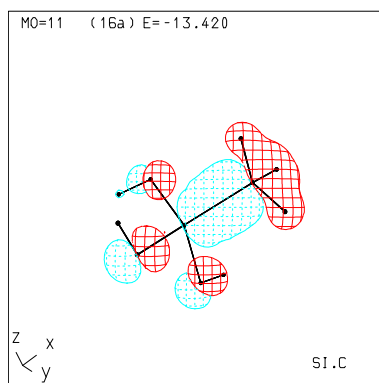
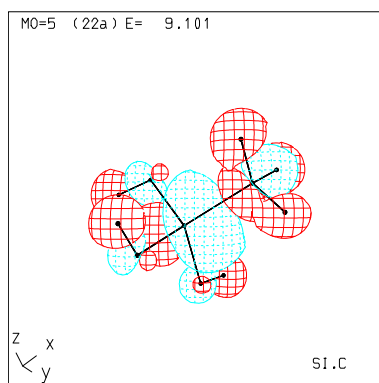


Obrázek 3.13: MO 11 pro  $\langle 22 | 26 \rangle$ ,  $\langle 7 | 26 \rangle$  z tabulky 3.2.



Obrázek 3.14: MO 26 pro  $\langle 22 | 26 \rangle$ ,  $\langle 7 | 26 \rangle$  z tabulky 3.2.

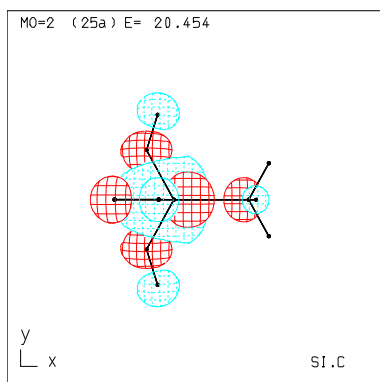


Obrázek 3.15: MO 11 pro  $\langle 7 | 25 \rangle$  z tabulky 3.2Obrázek 3.16: MO 5 pro  $\langle 7 | 25 \rangle$  z tabulky 3.2.

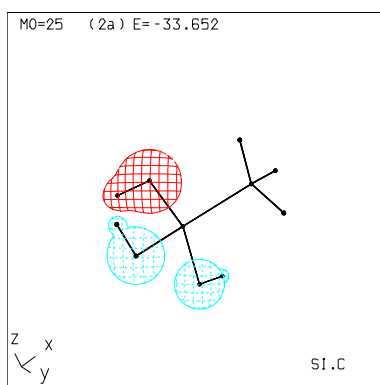
### 3. VÝPOČETNÍ ČÁST

Pro fragmentové orbitály  $\langle 21 | 23 \rangle$  byly nalezeny příslušné molekulové orbitály 3.17 a 3.18.

Obrázek 3.17: MO 2 pro  $\langle 21 | 23 \rangle$  z tabulky 3.2



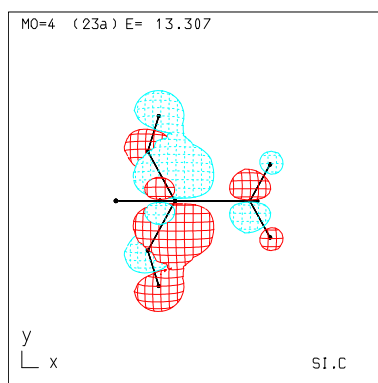
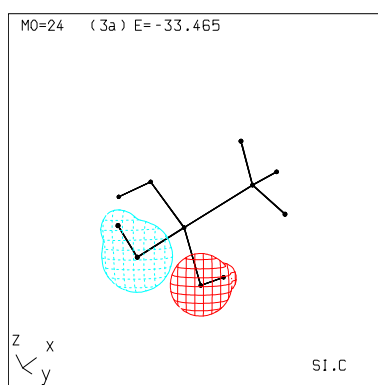
Obrázek 3.18: MO 25 pro  $\langle 21 | 23 \rangle$  z tabulky 3.2.



Pro fragmentové orbitály  $\langle 20 | 24 \rangle$  byly nalezeny příslušné molekulové orbitály 3.19 a 3.20.

#### 3.1.3 Molekula $\text{H}_6\text{SiO}_6$

Pro fragmentové orbitály  $\langle 30 | 34 \rangle$ ,  $\langle 24 | 34 \rangle$  byly nalezeny příslušné molekulové orbitály 3.21, 3.22 a 3.23 .

Obrázek 3.19: MO 4 pro  $\langle 20 | 24 \rangle$  z tabulky 3.2Obrázek 3.20: MO 24 pro  $\langle 20 | 24 \rangle$  z tabulky 3.2.

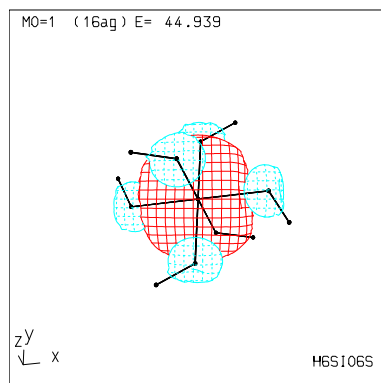
Pro fragmentové orbitály  $\langle 21 | 32 \rangle$ ,  $\langle 28 | 32 \rangle$  byly nalezeny příslušné molekulové orbitály 3.24, 3.25 a 3.26 .

Pro fragmentové orbitály  $\langle 22 | 33 \rangle$  byly nalezeny příslušné molekulové orbitály 3.27.

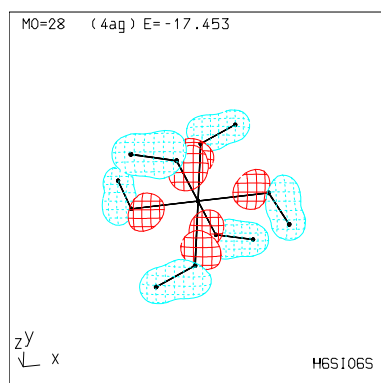
Tabulka 3.3: Výsledné mísení orbitalů pro  $\text{H}_6\text{SiO}_6$

$\langle 30   34 \rangle, \langle 24   34 \rangle$		$\langle 21   32 \rangle, \langle 28   32 \rangle$		$\langle 22   33 \rangle$	
MO	W	MO	W	MO	W
1	96%	3	86%	2	65%
28	84%	26	97%	-	-
34	100%	32	99%	-	-

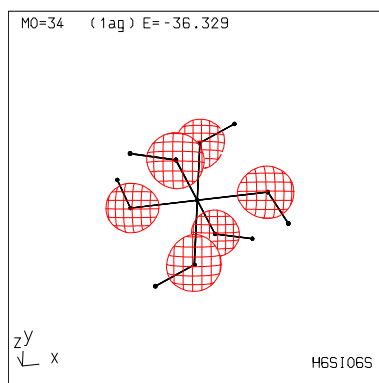
Obrázek 3.21: MO 1 pro  $\langle 30 | 34 \rangle, \langle 24 | 34 \rangle$  z tabulky 3.3



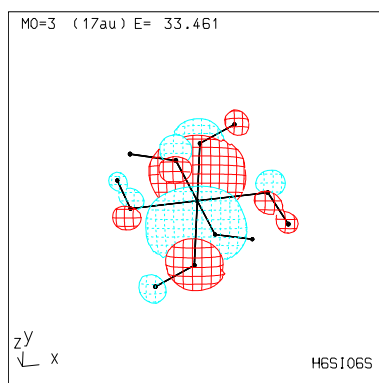
Obrázek 3.22: MO 28 pro  $\langle 30 | 34 \rangle, \langle 24 | 34 \rangle$  z tabulky 3.3



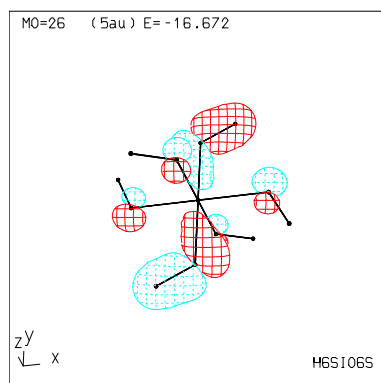
Obrázek 3.23: MO 34 pro  $\langle 30 | 34 \rangle$ ,  $\langle 24 | 34 \rangle$  z tabulky 3.3



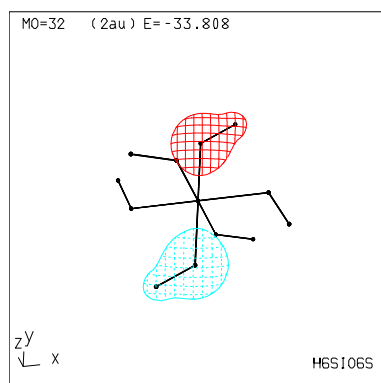
Obrázek 3.24: MO 3 pro  $\langle 21 | 32 \rangle$ ,  $\langle 28 | 32 \rangle$  z tabulky 3.3



Obrázek 3.25: MO 26 pro  $\langle 21 || 32 \rangle$ ,  $\langle 28 || 32 \rangle$  z tabulky 3.3

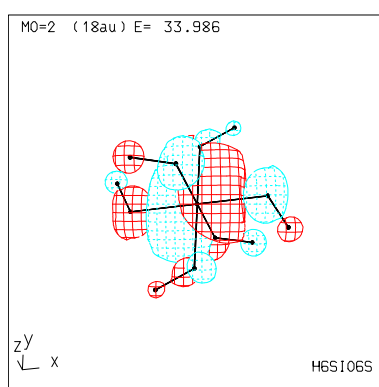


Obrázek 3.26: MO 32 pro  $\langle 21 || 32 \rangle$ ,  $\langle 28 || 32 \rangle$  z tabulky 3.3





Obrázek 3.27: MO 2 pro  $\langle 22 | | 33 \rangle$  z tabulky 3.3





## Literatura

- [1] Aleš STÝSKALÍK. „Synthesis of metallophosphate materials by nonhydrolytic methods [online]“. Disertační práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, 2015 [cit. 2016-05-01]. URL: [Dostupn%C3%A9%20z%20WWW%20%3Chhttp://is.muni.cz/th/211138/prif\\_d/%3E](http://is.muni.cz/th/211138/prif_d/%3E).
- [2] Markéta MUNZAROVÁ. „Didaktika kvalitativní teorie MO a pojem hypervalence“. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, 1996 [cit. 2016-05-01].
- [3] Rudolf Polák a Rudolf Zahradník. *Obecná chemie: Stručný úvod*. Academia-nakladatelství Akademie věd ČR, 2000.
- [4] Warren J. Hehre. *AB INITIO Molecular Orbital Theory*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, 1986. URL: [https://books.google.cz/books?id=ZHx650%5C\\_idmgC](https://books.google.cz/books?id=ZHx650%5C_idmgC).
- [5] „Hierarchie of ab initio Post-HF metod. Přetisknuto s laskavým svolením Prof. Martina Kauppa, TU Berlín.“
- [6] J.P. Lowe a K. Peterson. *Quantum Chemistry*. Elsevier Science, 2011. ISBN: 9780080470788. URL: <https://books.google.cz/books?id=00mGAwAAQBAJ>.
- [7] Andrew R. Leach. *Molecular modelling : principles and applications*. Harlow : Prentice Hall, 2001, 2001. ISBN: 0-582-38210-6. URL: <http://ezproxy.muni.cz/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&AuthType=ip,cookie,uid&db=cat02515a&AN=muc.MUB01000367636&lang=cs&site=eds-live&scope=site>.
- [8] Wolfram Koch a Max C Holthausen. *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2000.
- [9] Daniel Hollas et al. „Kvantová chemie: První cvičení“. Praha, 2014. URL: <http://ufch.vscht.cz/files/uzel/0013999/yy5LzCvJL0vUTc5Izc1M1TUqSi3LLM7MzwMA.pdf>.
- [10] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2007. ISBN: 9780470058046. URL: <https://books.google.cz/books?id=RDIG48UcZfYC>.



## **A An appendix**

Here you can insert the appendices of your thesis.