

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_6 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 SiO₆ 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: 39

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 SiO₆ centers

Degree Programme: Chemistry

Field of study: Chemistry

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

Academic Year: 2015/2016

Number of Pages: 39

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, 26. května 2016

Podpis autora

Obsah

1	Úvod	1
2	Teoretická část	5
2.1	Vlnová funkce a Schrödingerova rovnice	6
2.1.1	Hypervalence	9
2.1.2	Teorie molekulových orbitalů	9
2.2	Metody kvantové chemie	9
2.3	Rozšířená Hückelova metoda	10
2.4	Metoda funkcionálu hustoty	11
2.4.1	Principy	11
2.4.2	DFT v praxi	12
2.5	Báze v ab initio výpočtech	14
3	Výpočetní část	17
3.1	Struktury získané metodou EHT	17
3.1.1	Molekula H_4SiO_4	17
3.1.2	Molekula $\text{Si}(\text{OH})_3\text{CH}_3$	21
3.1.3	Molekula H_6SiO_6	24
3.1.4	Molekula H_6SiO_6	24
3.1.5	Molekula $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}(\text{H}_2\text{PO}_3)$	28
3.2	DFT výpočet	29
	Literatura	37
A	An appendix	39

Seznam tabulek

- 3.1 Výsledné mísení orbitalů pro H_4SiO_4 21
- 3.2 Výsledné mísení orbitalů pro $\text{Si}(\text{OH})_3\text{CH}_3$ 22
- 3.3 Výsledné mísení orbitalů pro $(\text{H}_6\text{SiO}_6)^{-2}$ 24
- 3.4 Výsledné mísení orbitalů pro $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}(\text{H}_2\text{PO}_3)$ 28
- 3.5 Výsledné porovnávní struktur 31

Seznam obrázků

1.1	Silikofosfátová síť. [7]	2
1.2	Prostředí kolem Si. [7]	3
1.3	Prostředí kolem Si. [7]	3
2.1	Schéma post-Hartree-Fockových teorií, n^m je škálování vzhledem k velikosti systému [15].	10
3.1	Optimalizovaná struktura H_4SiO_4 .	17
3.2	Interakce $\langle 22 \hat{H} 26 \rangle$, $\langle 7 \hat{H} 26 \rangle$ z tabulky 3.1.	18
3.3	Interakce $\langle 11 \hat{H} 21 \rangle$, $\langle 19 \hat{H} 21 \rangle$ z tabulky 3.1.	19
3.4	Interakce $\langle 15 \hat{H} 22 \rangle$, $\langle 18 \hat{H} 22 \rangle$ z tabulky 3.1.	20
3.5	Optimalizovaná struktura $Si(OH)_3CH_3$.	21
3.6	Interakce $\langle 22 \hat{H} 26 \rangle$, $\langle 7 \hat{H} 26 \rangle$ z tabulky 3.2.	22
3.7	Interakce $\langle 7 \hat{H} 25 \rangle$ z tabulky 3.2.	23
3.8	Interakce $\langle 21 \hat{H} 23 \rangle$ z tabulky 3.2.	24
3.9	Interakce $\langle 20 \hat{H} 24 \rangle$ z tabulky 3.2.	25
3.10	Optimalizovaná struktura H_6SiO_6 .	25
3.11	Interakce $\langle 30 \hat{H} 34 \rangle$, $\langle 24 \hat{H} 34 \rangle$ z tabulky ??.	26
3.12	Interakce $\langle 21 \hat{H} 32 \rangle$, $\langle 28 \hat{H} 32 \rangle$ z tabulky 3.3.	27
3.13	Interakce $\langle 22 \hat{H} 33 \rangle$ z tabulky 3.3.	28
3.14	Optimalizovaná struktura $H_3SiO_4(H_2PO_3)$	29
3.15	Interakce $\langle 19 \hat{H} 29 \rangle$, $\langle 15 \hat{H} 29 \rangle$, $\langle 7 \hat{H} 29 \rangle$, $\langle 22 \hat{H} 29 \rangle$ z tabulky 3.4.	30
3.16	Křemík koordinován šesti fosforečnany, propojeny SiO_4 32	
3.17	Optimalizovaná struktura $H_5SiO_5CH_3$	33
3.18	Optimalizovaná struktura $SiO_4(H_2PO_3)_4$	34
3.19	Optimalizovaná struktura $SiO_4(H_2PO_3)_4$	35
3.20	Optimalizovaná struktura $SiO_4(H_2PO_3)_4$	35

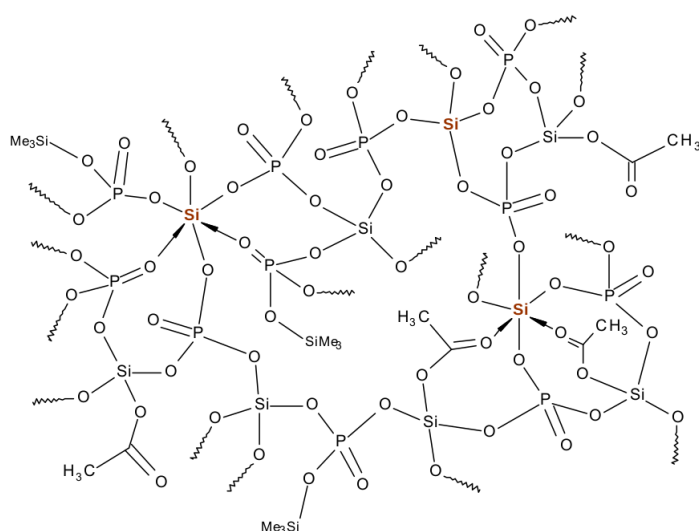
1 Úvod

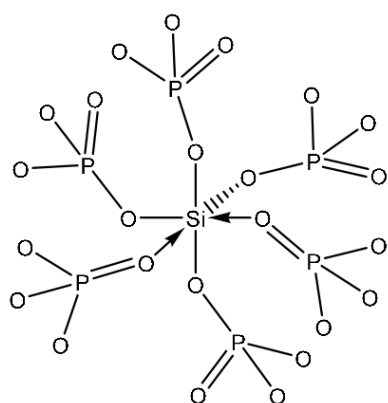
Fosfosilikátové sloučeniny mají široké využití jako pokročilé technologické materiály. Jejich stabilní Brønstedovská kyselost za zvýšené teploty je klíčovou vlastností pro využití v palivových článcích a v heterogenní katalýze.[1][2] V roce 2015 byla A. Stýskalíkem a spoluautory publikována originální syntéza mezoporózních nanokrystalických fosfosilikátů a hybridních anorganicko-organických materiálů pomocí nehydrolytických kondenzačních reakcí založených na esterové eliminaci.[3] Jako prekurzory sloužily v případě fosfosilikátů octan křemičitý a tris(trimethylsilyl)ester kyseliny fosforečné. Zatímco posledně jmenované prekurzory poskytly mikroporózní gely se strukturními jednotkami SiO_6 , zavedení organických skupin ve formě různých alkyl/arylacetoxysilanů indukovalo strukturní a stavební změny vedoucí k neporózní, hybridním silikofosfátovým sklům.[4] Tyto drastické změny vlastností byly připsány snížení zesíťovací kapacity křemíku. Organo-substituovaná křemíková centra navíc prokazovala zřejmě nedostatečnou Lewisovskou kyselost k získání hexakoordinace, neboť sterické překážky nehrály ve vzniku SiO_6 center významnější roli. Dále bylo pozorováno, že přítomnost skupin SiO_6 je spojená s přítomností mikropórů, zatímco pokud tyto skupiny absentují, tak jsou vzorky mesoporózní. Vzhledem k těmto pozorováním, jakož i obecné zajímavosti problému aktivace křemíku k tvorbě hypervalentních struktur,[5] se jeví jako užitečné studovat vliv prekurzorů na schopnost tvorby center SiO_6 také teoreticky, konkrétně metodami kvantové chemie. Ty totiž poskytují detailní charakterizaci strukturně-elektronových parametrů prekurzorů i výsledných systémů, která by mohla interpretovat tendenci k hypervalenci křemíku v konkrétním systému. Jako téma této bakalářské práce byl zvoleno studium nejjednodušších možných fosfátových prekurzorů využitých v minulosti k syntéze silikofosfátů, konkrétně molekul POCl_3 , $\text{PO}(\text{OH})_3$, a $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$. Elektronová struktura těchto systémů byla studována pomocí Rozšířené Hückelovy metody v implementaci programu C.A.C.A.O.[6]. Práce se zaměřuje na porovnání vazebných charakteristik jednotlivých sloučenin z této trojice z hlediska orbitálních interakcí, přičemž nejdůležitějšími zkoumanými semikvantitativními parametry je vzdálenost energií nejvyššího obsazeného a nejnižšího

1. Úvod

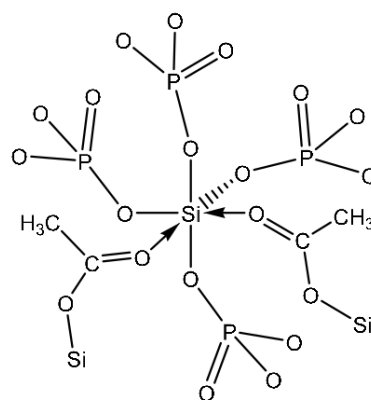
neobsazeného molekulového orbitalu (tzv. HOMO-LUMO mezera) a velikost energie odpovídající středu tohoto intervalu. Zmíněné parametry jsou totiž v rámci teorie HSAB („Hard and Soft Acids and Bases“) spojovány s charakterizací tvrdosti a měkkosti Lewisovských kyselin a bazí a jejich reaktivitou.[odkaz] Naším cílem bylo, prostřednictvím porovnání nejjednodušších možných fosfátových prekurzorů, navrhnout strategii pro porozumění elektronové struktuře složitějších prekurzorů využívaných v konkrétních syntézách, např. tris(trimethylsilyl)fosfátu využívaného v syntéze A. Stýskalíka. Z pohledu křemičitanových prekurzorů se podobnému úkolu věnuje bakalářská práce Petry Hrozkové.[odkaz]

Obrázek 1.1: Silikofosfátová síť. [7]





Obrázek 1.2: Prostředí kolem Si.
[7]



Obrázek 1.3: Prostředí kolem Si.
[7]

2 Teoretická část

Porozumění chemické vazbě mezi atomy daného systému je předpokladem pro vyčerpávající interpretaci získaných experimentálních dat. Na základě znalosti elektronové struktury je často možné také předpovědět spektroskopické vlastnosti a reaktivitu dané molekuly. Pojem chemické vazby je založen na pojmu atom. Počátky tzv. atomové teorie datujeme do období 430 – 310 př. n. l. Autorem atomové hypotézy byl řecký filozof Démokritos, který předpokládal, že hmota je stvořena z malých, dále nedělitelných částí. Tato myšlenka byla v pozdějším období alchymie potlačena. Renesance atomové teorie se datuje až do 18. století. John Dalton použil atomovou teorii k popsání průběhu chemických reakcí. Zároveň formuloval zákon stálých poměr slučovacíh a zákon stálých poměrů násobných. Od poloviny 19. století se objevují první myšlenky pojmu valence prvků. Německému chemikovi F. A. Kekulému je přisuzováno prvenství předpokladu o čtyřvaznosti uhlíku. Samotné porozumění pojmu valence však bylo možné až po objevení elektronu v roce 1897 J. J. Thomsonem. Toto období může být označeno jako předkvantové období. V roce 1905 bylo publikováno vysvětlení záření černého tělesa, což odstartovalo kvantový popis atomů a molekul. Lewis jako první nahlížel na chemickou vazbu jako na párování elektronů. [8]

Kvantový popis atomů a molekul lze obecně rozdělit na lokalizovaný a delokalizovaný. Myšlenka lokalizovaného popisu elektronů ve vazbě je starší a odpovídá představě, že mezi dvěma jádry existuje přímá spojnice, pružina. Autorem popisu chemické vazby s pomocí valenčních vazeb (Valence Bond Theory, VB) je Heitler a London. VB navazuje na myšlenku sdílení elektronových páru od Lewise. Ústřední myšlenkou jsou vazebné orbitály, kdy největší elektronová hustota je na spojnici dvou jader 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. [8]

Současně s VB se objevovala teorie molekulových orbitalů (Molecular orbital, MO). Elektronová hustota je delokalizována přes všechny atomy a představa chemické vazby jako pružinky neexistuje. [8]

Opuštění VB jako popisu chemické vazby bylo zpočátku dáno především vyšší výpočetní náročností VB, dále se ukázaly také kvantitativní nedostatky při popisu složitějších molekul. [9]

2.1 Vlnová funkce a Schrödingerova rovnice

Chemické vlastnosti molekul určuje jejich geometrická a elektronová struktura. 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 atomová spektra. Myšlenka, že svět je tvořen z diskrétních částí, kvant, vedla k vzniku kvantové mechaniky. Zlomovou myšlenkou bylo teoretické popsání záření černého tělesa, které vysvětlil Max Planck 2.1. Předpokládal, že energie se nepředává spojitě ale po přesně daných částech. Na tomto základě Albert Einstein vysvětlil podstatu fotoelektrického jevu, kdy předpokládal, že světlo je složeno z částí a ty nazval fotony. Elektromagnetické vlnění začalo mít částicovou povahu.

$$E = h\nu \quad (2.1)$$

E je energie, h je Planckova konstanta¹, ν je frekvence. Na tuto představu navázal Louis de Broglie a navrhl, když vlny mohou mít vlastnosti částic, mohou mít částice vlnové vlastnosti a navrhl rovnici vlny 2.2.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.2)$$

λ je vlnová délka, m je hmotnosti částice a v je rychlost částice. Částice a vlny mají podle rovnic 2.2 a 2.1 duální charakter. Navazující práce se týkala objasnění atomových čárových spekter, kdy atom poskytoval vždy čárová a dokonale reprodukovatelná spektra. I zde byly pomocí myšlenky kvantování později objeveny čáry i mimo viditelnou oblast. Na tyto práce později navázal E. Schrödinger, W. Heisenberg nebo P. A. M. Dirac. a kvantová teorie se začala rozvíjet. [10]

V běžné mechanice je systém možné přesně popsat polohou a hybností, díky těmto veličinám lze předvídat i pohyb budoucí. V kvantové mechanice je veškerá interpretace pravděpodobnostní. Vždy lze říci,

1. $6,626\,070\,040 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ Physical Measurement Laboratory of NIST

že se daná částice bude v nějakém prostoru v daném čase vyskytovat pouze s určitou pravděpodobností. Informaci o částici v sobě nese Schrödingerova rovnice 2.3, diferenciální rovnice druhého řádu.[11]

$$i\hbar \frac{\delta}{\delta t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.3)$$

\hat{H} je Hamiltonián, operátor, který reprezentuje kvantově mechanickou cestu k výpočtu energie systému, E je energie, vlastní hodnota Hamiltoniánu, Ψ je vlnová funkce, která v sobě ukrývá celou informaci o systému, \hbar je redukovaná Planckova konstanta. Hamiltonián se skládá ze dvou částí, operátoru kinetické a potenciální energie.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.4)$$

\hat{T} reprezentuje kinetickou energii, \hat{V} je potenciální energie. Kvantově mechanický výraz pro kinetickou energii \hat{T} je sumou jednočásticových operátorů.

$$\hat{T}_i = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum \frac{1}{m_i} \left(\frac{\delta^2}{\delta x_i^2} + \frac{\delta^2}{\delta y_i^2} + \frac{\delta^2}{\delta z_i^2} \right) \quad (2.5)$$

m_i je hmotnost $i - t$ částice. Kvantově mechanický výraz pro potenciální energii \hat{V} je coulombovská interakce mezi částicemi.

$$\hat{V} = \sum_{i < j} \sum \left(\frac{e_i e_j}{r_{i,j}} \right) \quad (2.6)$$

Pro účely této práce postačí stacionární Schrödingerova rovnice, která v sobě nezahrnuje čas 2.7.

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (2.7)$$

Vlnovou funkci Ψ lze získat řešením Schrödingerovy rovnice 2.7. Fyzikální význam má pouze $|\Psi|^2$, což vyjadřuje hustotu pravděpodobnosti výskytu elektronu. Tento matematický prostor se nazývá orbital. Exaktní řešení 2.7 existuje pouze pro atom vodíku a další exotické atomy, které mají jeden elektron a jeden proton. Při rozšíření atomu byť i jeden elektron se 2.7 stává analyticky neřešitelnou. Na řadu přichází numerické přístupy a aproximace. Pro atom s více elektrony

2. TEORETICKÁ ČÁST

lze k problému přistoupit tak, že elektrony nebudou vzájemně interagovat. Toto řešení pro chemii prakticky nemá význam, lze s tím řešit pouze speciální případy iontů. Hartree přišel na způsob řešení, kdy se elektron pohybuje časově průměrném poli ostatních jader. [12] Příslušnou vlnovou funkci pro atom s více elektrony 2.9 lze zapsat součin jednoelektronových funkcí 2.8. V základu je navržnuta hrubá vlnová funkce, která poskytuje energii vyšší než je energie základního stavu. Tato funkce 2.9 je variačním přístupem upravována, dokud není nalezena nejnižší energie.

$$\psi_{AO} = 1s(1) \quad (2.8)$$

$$\psi_{MO} = 1s(1) \cdot 2s(1) \quad (2.9)$$

Zároveň musí platit, že všechny orbitály musí být vzájemně orthogonální a normalizované.

$$S_{ii} = \int \psi_i * \psi_i dx dy dz = 1 \quad \wedge \quad S_{ij} = \int \psi_i * \psi_j dx dy dz = 0 \quad (2.10)$$

V tomto přístupu jsou ovšem není dodržena antisymetrii vlnové funkce (Pauliho princip). [12]

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1) \quad (2.11)$$

Každá jednoelektronová funkce má prostorovou a spinovou část, tzv. spin-orbital. Pro mnohaelektronové atomy už je pro správný výpočet energie vzít spin v úvahu. Antisymetrii a spin do Hartreeho metody zavedl Vladimír Aleksandrovič Fock a John Slater. Výsledkem byla Hartree-Fockova metoda self-konzistentního pole (HF-SCF), kde se funkce s nejnižší energií hledá iterativním způsobem za pomoci variačního počtu. Vlnová funkce se zapisuje pomocí Slaterova determinantu, SD, který má obecný tvar 2.12. SD zaručuje antisymetrii vlnové funkce vůči výměně polohových a spinových souřadnic. ψ_i je jednoelektronová vlnová funkce, s_j jsou elektrony, $\sqrt{N!}$ je normalizační faktor.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \dots & \psi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \dots & \psi_{n/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n)\alpha(n) & \psi_1(n)\beta(n) & \psi_2(n)\alpha(n) & \dots & \psi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

U atomů s více elektrony chemie začíná, hlavním cílem je získat znalosti o molekulách. V tomto systému se nově objevuje více než jedno jádro a systém se stává opět příliš složitý pro matematické řešení. Ve skutečnosti je proton přibližně $1800\times$ těžší než elektron, tudíž je rychlost mnohem menší, než rychlost elektronu. Situace lze zjednodušit oddělením pohybu elektronů od pohybu jader a řešit tak problémy odděleně. Přístup byl navržen jako Born–Oppenheimerova aproximace 2.13. Vlnová funkce elektronů závisí pouze na poloze jader, ne jejich rychlosti.[13] Zároveň je vlnová funkce parametricky závislá na poloze jader, pro každou geometrii jader je získána jiná vlnová funkce. Závislost energie na poloze jader se pro víceatomové molekuly nazývá hyperplocha potenciální energie. [14]

$$\Psi_{tot}(nuclei, elektrons) = \Psi(electrons) \cdot \Psi(nuclei) \quad (2.13)$$

2.1.1 Hypervalence

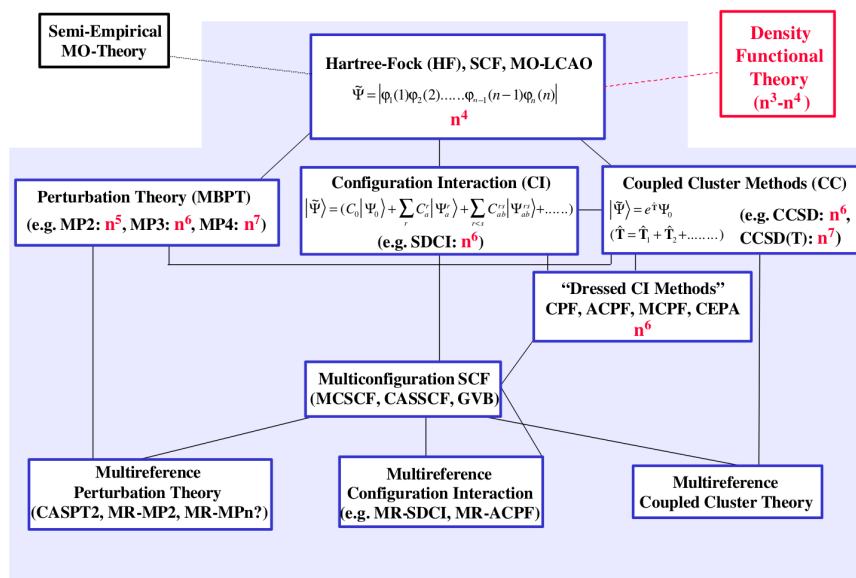
2.1.2 Teorie molekulových orbitalů

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 2.7. 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 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,

Obrázek 2.1: Schéma post-Hartree-Fockových teorií, n^m je škálování vzhledem k velikosti systému [15].



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 σ vazbami. Na rozvoji teorie se podílel Roald Hoffman. [9]

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 2.15 a empirických

parametrů. S_{ij} je překryvový integrál, E je hledaná energie.

$$E = \begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1j} - ES_{1j} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2j} - ES_{2j} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{i1} - ES_{i1} & H_{i2} - ES_{i2} & \dots & H_{ij} - ES_{ij} \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

$$H_{ij} = KS_{ij} \left(\frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \right) \quad (2.15)$$

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 ² 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. [13]

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)

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

Druhý Hohenberg-Kohn teorém

Druhý teorém je postaven na variačním principu. [16] Předpokládejme, že danému externímu potenciálu V_{ext} přísluší elektronová hustota ρ_0 . Pak pro jakoukoli jinou elektronovou hustotu $\rho \neq \rho_0$ bude platit

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (2.16)$$

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 jednoelektronovou funkcí. Součet E_{kin} pro jednotlivé elektrony poskytnou celkovou kinetickou energii 2.17. [14]

$$E_{\text{kin}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \varphi \Delta_i \varphi d\vec{r}_i \quad (2.17)$$

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. [14]

Aproximace lokální hustoty

LDA funkcionály vychází z modelu homogenního elektronového plynu, kdy máme v celém systému konstantní elektronovou hustotu. [14] V 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.

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{\text{XC}}(\rho(\vec{R})) d\vec{r} \quad (2.18)$$

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

$$\epsilon_{XC}(q(\vec{r})) = \epsilon_x(q) + \epsilon_c(q) \quad (2.19)$$

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

$$\epsilon_{XC}(q(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3q(\vec{r})}{\pi}} \quad (2.20)$$

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 α a β .

$$E_{XC}^{LSD}[q_\alpha, q_\beta] = \int q(\vec{r}) \epsilon_{XC}(q_\alpha(\vec{r}), q_\beta(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.21)$$

[16]

Metoda zobecněného gradientu

GGA funkcionál vychází z aproximace lokální hustoty, která je dále vylepšována. Jedna z možností je použít **gradient elektronové hustoty** $\nabla q(\vec{r})$. [16]

Hybridní funkcionály

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

$$E_{ex}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LDA} + a_0 E_x^{exact} + a_x^{B88} + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c^{LYP} \quad (2.22)$$

a_0 , a_x a a_c jsou nastavitelné parametry. **B3LYP** má 20% podíl výměnné energie. [14]

Předchůdci Aproximace lokální hustoty LDA a GGA funkcionály. B3LYP³ je hybridní funkcionál, který vznikl jako kombinace BLYP (GGA) a výpočtu z Kohn-Slamových orbitalů (vypočítáme část výměnné energie).

3. vyvinut v roce 1993

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. [9] Pro popis atomu lze použít minimální nebo rozšířené báze. 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 bází pro atomové orbitály jsou orbitály vodíkové typu, orbitály Slaterova typu (STOs) a gaussovské funkce. [14] 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. [17]

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.23)$$

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 funkce STO typu enormně narůstá výpočetní čas. Alternativou jsou Gaussovské orbitály (Gaussian type orbitals, GTO).

$$\chi(r) = N r^n e^{-a(r-r_A)^2} \quad (2.24)$$

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 na jádře. Z tohoto důvodu je báze STO orbitalů tvořena několika GTO, které jsou označovány jako primitivní Gaussovské funkce. Největší přínos GTO je rozdíl v druhé mocnině vzdálenosti v exponenciálním členu. [9]. V současné době existuje obrovské množství bází, které lépe či hůře popisuje zvolený problém. Mezi základní báze jsou uváděny DZP, STO-3G a různé druhy 6-31G. DZP je double-zeta gaussovská báze s polarizací, STO-3G jsou Slaterovy orbitály zjednodušeny jako lineární kombinace tří primitivních gausiánů, odpovídá minimální bázi. 3-21G jsou označovány jako „split valence basis sets“. Vnitřní

elektrony jsou popisovány tří 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.

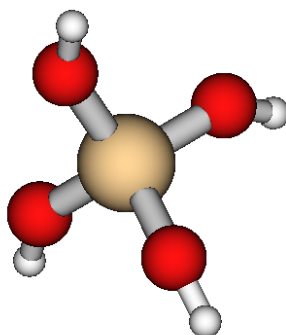
3.1 Struktury získané metodou EHT

Pro popis EHT metodou byly zvoleny tři čtyř koordinované sloučeniny křemíku H_4SiO_4 , $\text{Si}(\text{OH})_3\text{CH}_3$ a $\text{Si}(\text{OH})_3\text{P}(\text{OH})_2$ a jedna šestikoordinovaná sloučenina H_6SiO_6 .

3.1.1 Molekula H_4SiO_4

Základní molekula pro čtyřkoordinovaný křemík je H_4SiO_4 , kde Si je koordinován čtyřmi kyslíky. Před výpočtem metodou EHT byla struktura optimalizována. 3.1

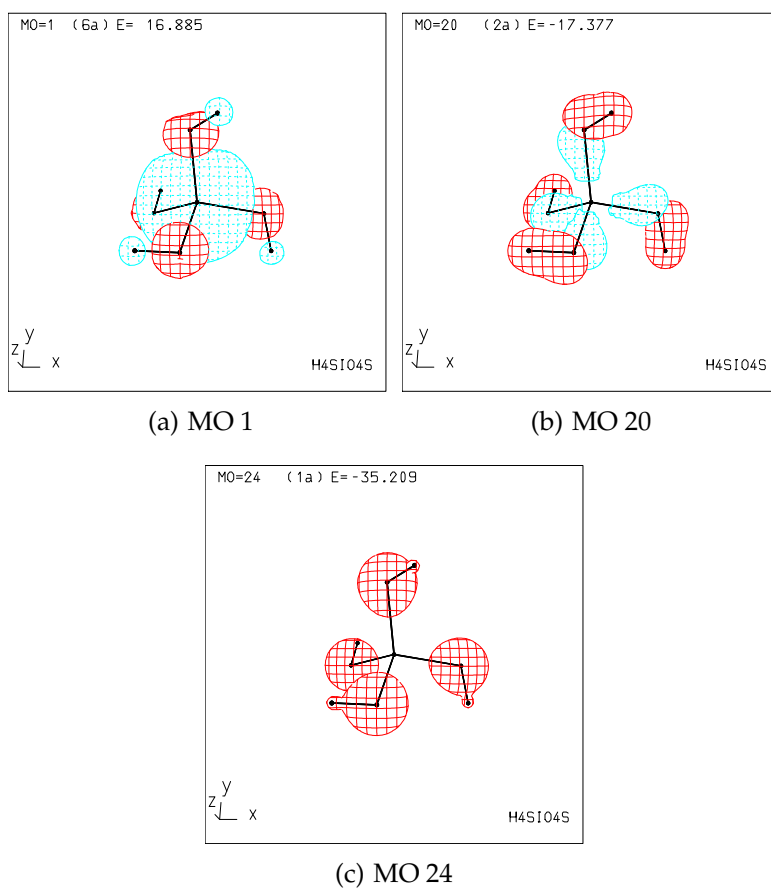
Obrázek 3.1: Optimalizovaná struktura H_4SiO_4 .



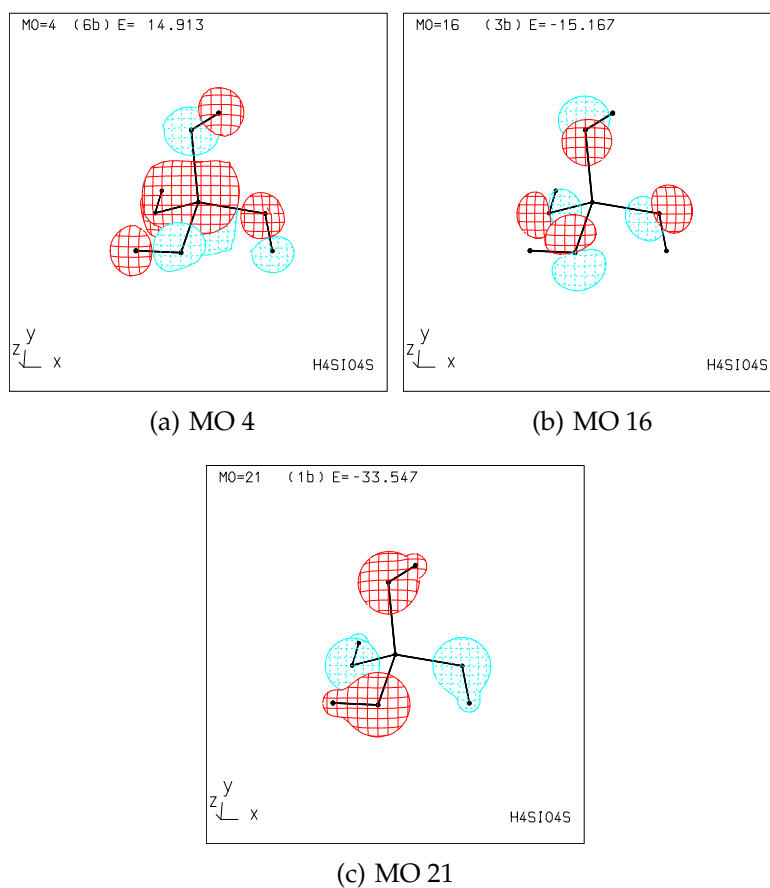
Fragmentové orbitály 7, 22 a 26 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 1, 20 a 24, znázorněných na obrázku 3.2.

Fragmentové orbitály 11, 19 a 21 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 4, 16 a 21, znázorněných na obrázku 3.3.

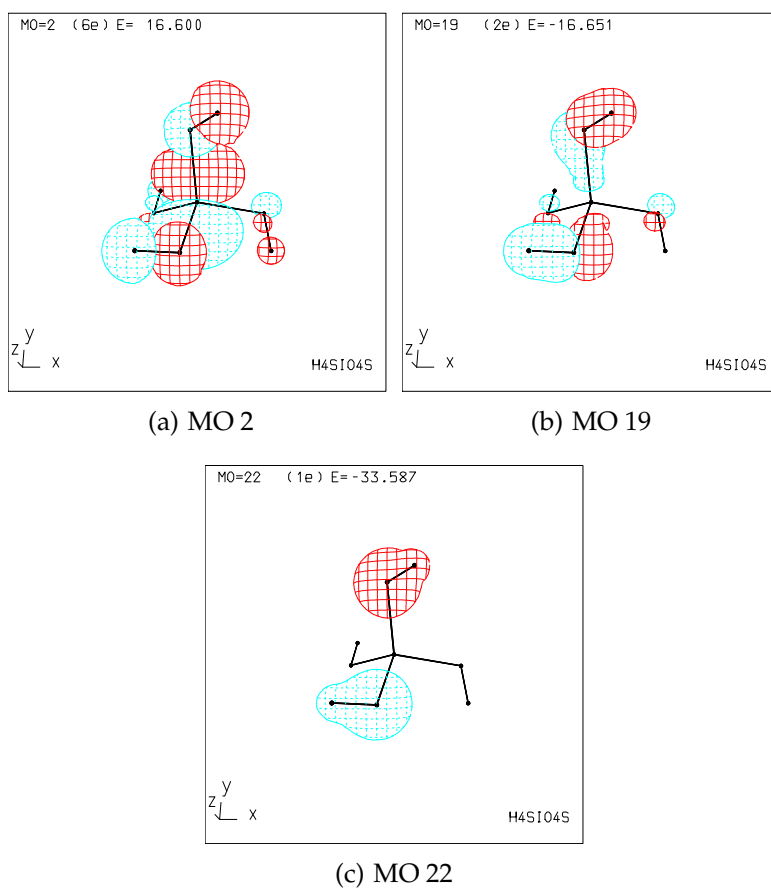
Fragmentové orbitály 15, 18 a 22 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 2, 19 a 22, znázorněných na obrázku 3.4.



Obrázek 3.2: Interakce $\langle 22 | \hat{H} | 26 \rangle$, $\langle 7 | \hat{H} | 26 \rangle$ z tabulky 3.1.



Obrázek 3.3: Interakce $\langle 11 | \hat{H} | 21 \rangle$, $\langle 19 | \hat{H} | 21 \rangle$ z tabulky 3.1.



Obrázek 3.4: Interakce $\langle 15 | \hat{H} | 22 \rangle$, $\langle 18 | \hat{H} | 22 \rangle$ z tabulky 3.1.

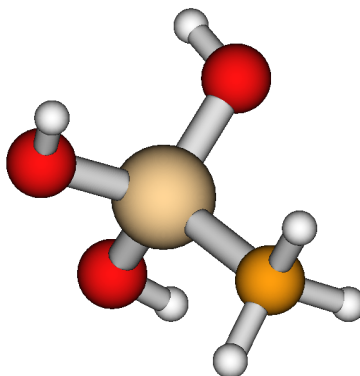
Tabulka 3.1: Výsledné mísení orbitalů pro H_4SiO_4

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

a. Molekulový orbital

b. součet procentuálních příspěvků příslušných fragmentových orbitalů do příslušného molekulového orbitalu

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

Obrázek 3.5: Optimalizovaná struktura $\text{Si}(\text{OH})_3\text{CH}_3$.

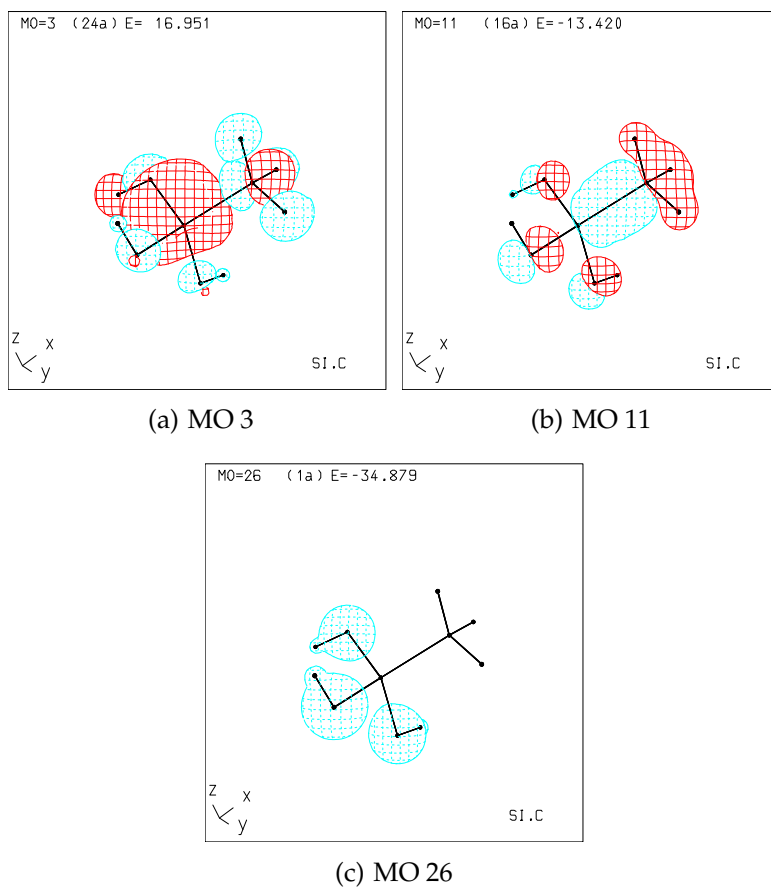
Fragmentové orbitály 7, 22 a 26 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 3, 11 a 26, znázorněných na obrázku 3.6.

Fragmentové orbitály 7 a 25 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 5 a 11, znázorněných na obrázku 3.7.

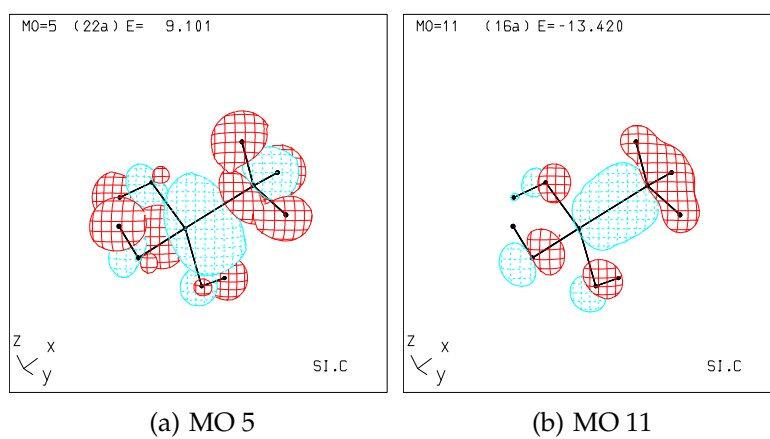
3. VÝPOČETNÍ ČÁST

Tabulka 3.2: Výsledné mísení orbitalů pro $\text{Si}(\text{OH})_3\text{CH}_3$

$\langle 22 \hat{H} 26 \rangle, \langle 7 \hat{H} 26 \rangle$		$\langle 7 \hat{H} 25 \rangle$		$\langle 21 \hat{H} 23 \rangle$		$\langle 20 \hat{H} 24 \rangle$	
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 %	-	-	-	-	-	-

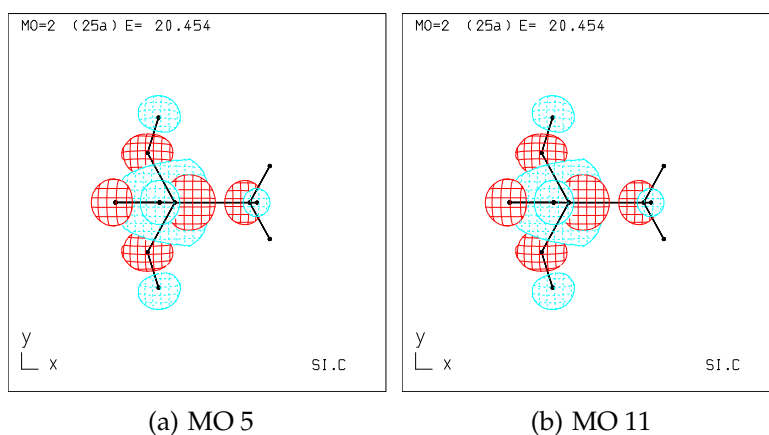


Obrázek 3.6: Interakce $\langle 22 | \hat{H} | 26 \rangle, \langle 7 | \hat{H} | 26 \rangle$ z tabulky 3.2.



Obrázek 3.7: Interakce $\langle 7 | \hat{H} | 25 \rangle$ z tabulky 3.2.

3. VÝPOČETNÍ ČÁST



Obrázek 3.8: Interakce $\langle 21 | \hat{H} | 23 \rangle$ z tabulky 3.2.

Fragmentové orbitály 21 a 23 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 2 a 25, znázorněných na obrázku 3.8.

Fragmentové orbitály 20 a 24 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 4 a 24, znázorněných na obrázku 3.9.

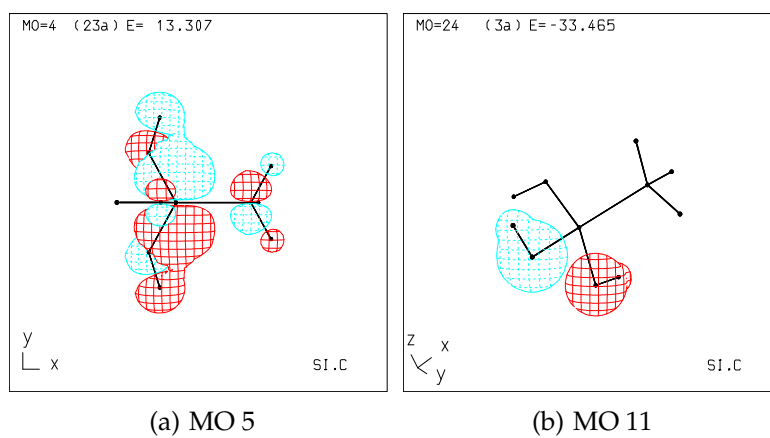
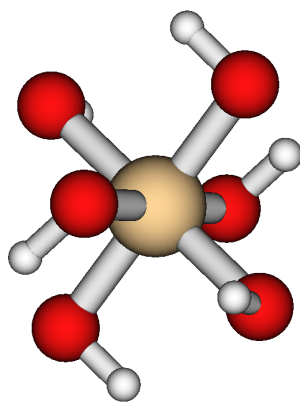
3.1.3 Molekula H_6SiO_6

3.1.4 Molekula H_6SiO_6

Tabulka 3.3: Výsledné mísení orbitalů pro $(\text{H}_6\text{SiO}_6)^{-2}$

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

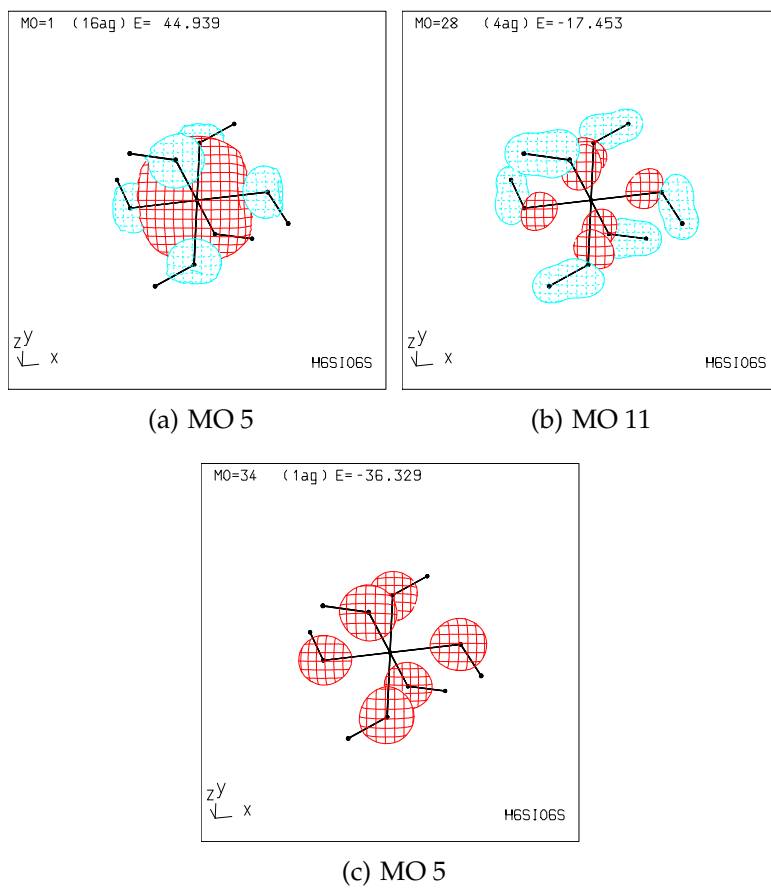
Fragmentové orbitály 24, 30 a 34 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 1, 28 a 34 znázorněných na obrázku 3.11.

Obrázek 3.9: Interakce $\langle 20 | \hat{H} | 24 \rangle$ z tabulky 3.2.Obrázek 3.10: Optimalizovaná struktura H_6SiO_6 .

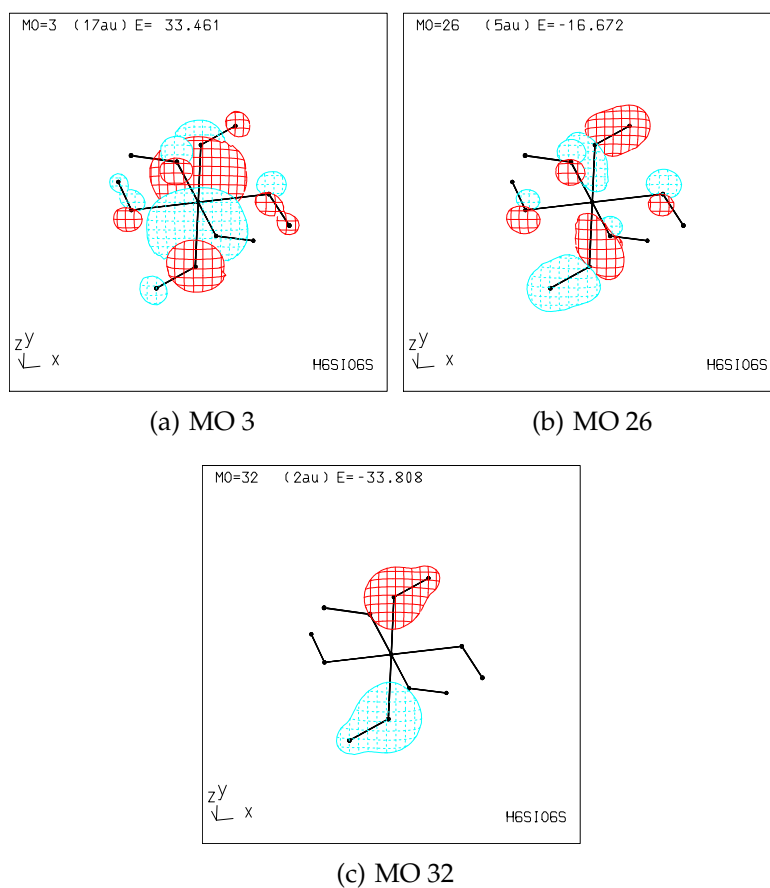
Fragmentové orbitály 21, 28 a 32 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 3, 26 a 32 znázorněných na obrázku 3.12.

Fragmentové orbitály 22 a 33 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 2 znázorněného na obrázku 3.13.

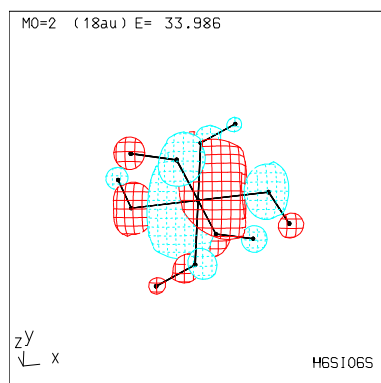
3. VÝPOČETNÍ ČÁST



Obrázek 3.11: Interakce $\langle 30 | \hat{H} | 34 \rangle$, $\langle 24 | \hat{H} | 34 \rangle$ z tabulky ??.



Obrázek 3.12: Interakce $\langle 21 | \hat{H} | 32 \rangle$, $\langle 28 | \hat{H} | 32 \rangle$ z tabulky 3.3.



(a) MO 2

Obrázek 3.13: Interakce $\langle 22 | \hat{H} | 33 \rangle$ z tabulky 3.3.

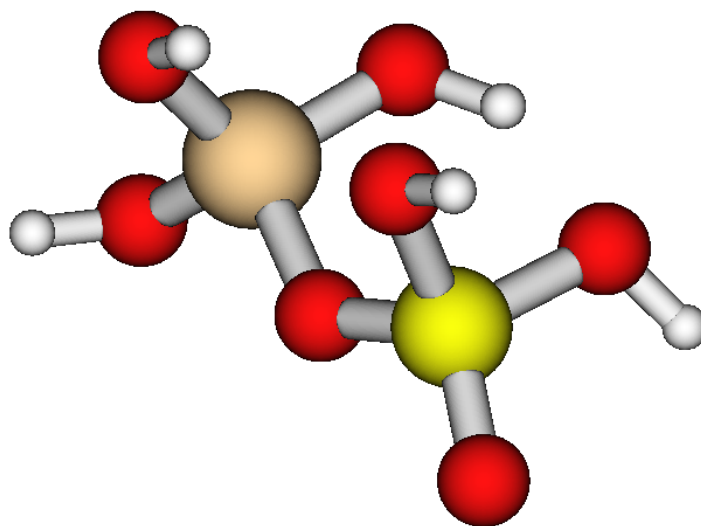
3.1.5 Molekula $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}(\text{H}_2\text{PO}_3)$

Pro molekulu $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}(\text{H}_2\text{PO}_3)$ 3.14 byla nutná oprava zvolených fragmentů vzhledem k výpočetní náročnosti. Jako fragment jedna byla zvolena část $\text{Si}(\text{OH})_3$ a fragment dva byl $\text{O}(\text{H}_2\text{PO}_3)$.

Tabulka 3.4: Výsledné mísení orbitalů pro $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}(\text{H}_2\text{PO}_3)$

$\langle 19 \hat{H} 29 \rangle, \langle 15 \hat{H} 29 \rangle, \langle 7 \hat{H} 29 \rangle, \langle 22 \hat{H} 29 \rangle$	
MO	W
4	32
14	73
30	63
35	83
41	46

Fragmentové orbitály 7, 15, 19, 22 a 29 se navzájem mísí za vzniku MO číslo 4, 14, 30, 35 a 41 znázorněných na obrázku 3.15.

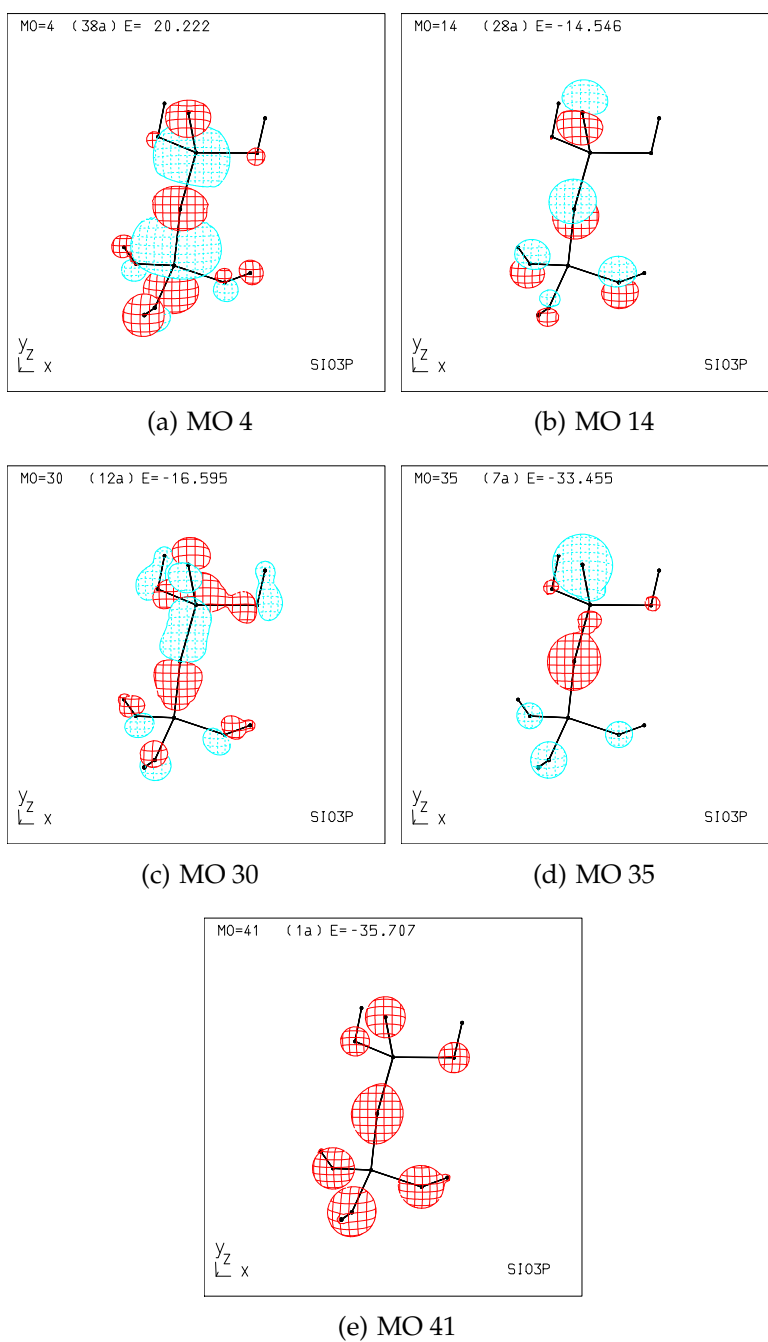
Obrázek 3.14: Optimalizovaná struktura $\text{H}_3\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{PO}_3)$ 

3.2 DFT výpočet

Pro DFT výpočty byly zvoleny molekuly, kde byl Si koordinován šesti kyslíky. Při konstrukci QM modelů molekul se zpočátku vyskytly potíže. Pro systém, kde byl křemík koordinován ve svém okolí šesti fosforečnany, docházelo k umělému vytvoření vodíkových vazeb a systém se nepodařilo optimalizovat. Z tohoto důvodu bylo nutné použít jako výchozí molekulu křemík koordinovaný šesti fosforečnany, které byly zároveň spojeny jednotkami SiO_4 , viz. obrázek 3.16. Další komplikací při optimalizaci geometrické struktury byl celkový náboj molekuly, který byl nakonec určen jako 2^- , viz. výpočet níže.



3. VÝPOČETNÍ ČÁST

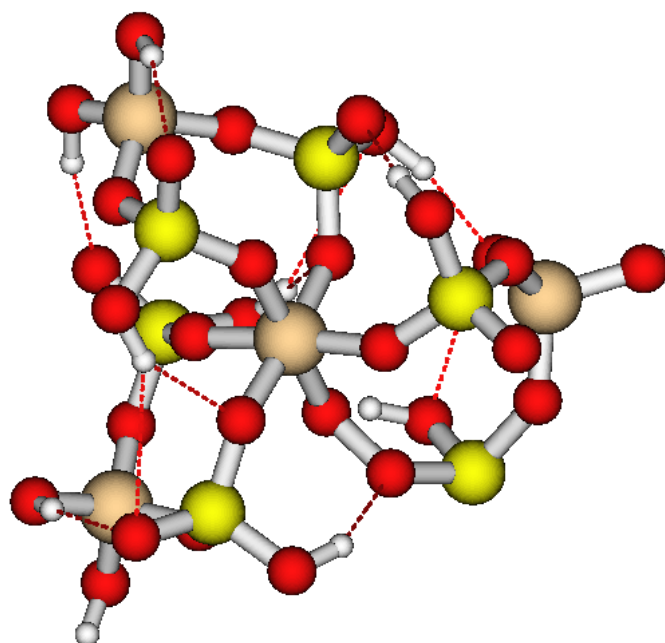


Obrázek 3.15: Interakce $\langle 19 | \hat{H} | 29 \rangle$, $\langle 15 | \hat{H} | 29 \rangle$, $\langle 7 | \hat{H} | 29 \rangle$, $\langle 22 | \hat{H} | 29 \rangle$ z tabulky 3.4.

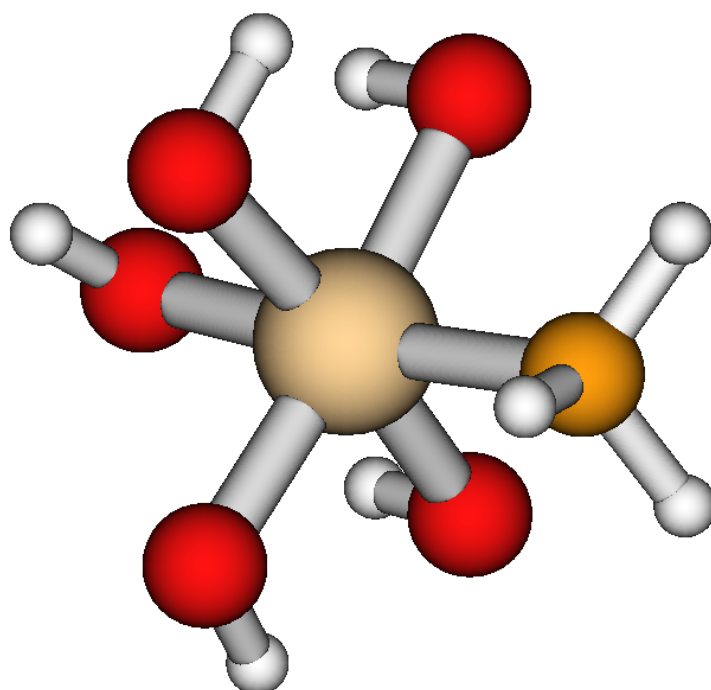
Tabulka 3.5: Výsledné porovnávní struktur

H_4SiO_4 3.1	-7,72994	1,67704	9,40698	6,05290
H_6SiO_6 3.10	3,61014	11,69682	8,08668	-15,30695
$\text{H}_3\text{SiO}_3\text{CH}_3$ 3.5	-7,74953	0,82505	8,57458	6,92448
$\text{H}_5\text{SiO}_5\text{CH}_3$ 3.17	3,88279	11,54988	7,66708	-15,43267
$\text{H}_3\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{PO}_3)$ 3.14	-8,56724	0,05987	8,62710	8,50737
$\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{PO}_3)$ 3.19	-8,08804	-0,82913	7,25891	8,91717
$\text{SiO}_6(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$				
$\text{Si}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3\text{OH}$				
$\text{Si}(\text{H}_2\text{PO}_3)_5\text{OH}$				
$\text{Si}(\text{PO}_4)_6(\text{Si}(\text{OH})_2)_6$ (IGLO) 3.16	-3,67027	4,03953	7,70980	-0,36926
$\text{Si}(\text{PO}_4)_6(\text{Si}(\text{OH})_2)_6$ (6-31G)	-3,34646	-4,57424	-1,22778	7,92069
$\text{Si}(\text{PO}_4)_6(\text{SiO}_4\text{Et}_2)_6$	-2,60848	5,10921	7,71770	-2,50073
$\text{Si}(\text{PO}_4)_4(\text{C}_2\text{CH}_3)_2(\text{Si}(\text{OH})_2)_6$	5,36609	10,46686	5,10078	-15,83295
$\text{Si}(\text{PO}_4)_4(\text{C}_2\text{CH}_3)_2(\text{Si}(\text{OH})_2)_6$ – ax a ekv ??	5,08091	10,13788	5,05697	-15,21879

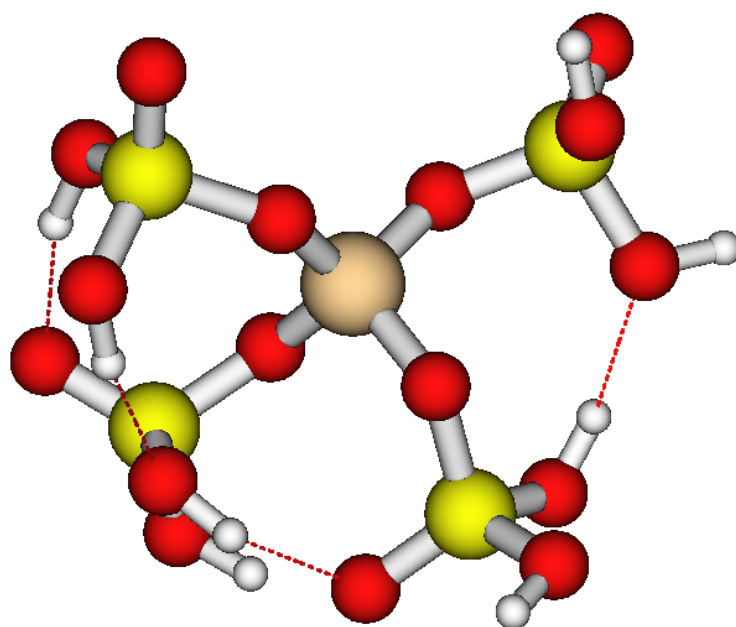
Obrázek 3.16: Křemík koordinován šesti fosforečnany, propojeny SiO_4



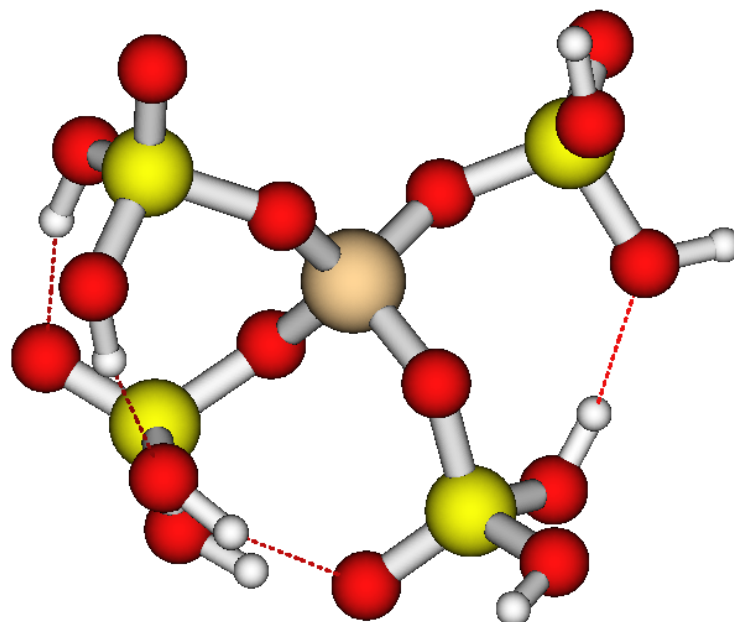
Obrázek 3.17: Optimalizovaná struktura $\text{H}_5\text{SiO}_5\text{CH}_3$



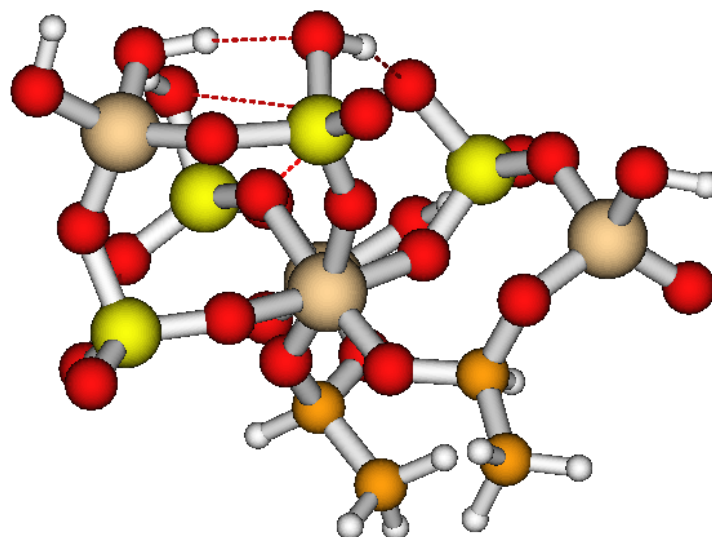
Obrázek 3.18: Optimalizovaná struktura $\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{PO}_3)_4$



Obrázek 3.19: Optimalizovaná struktura $\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{PO}_3)_4$



Obrázek 3.20: Optimalizovaná struktura $\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{PO}_3)_4$



Literatura

- [1] G. Korotcenkov. *Handbook of Gas Sensor Materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 1: Conventional Approaches*. Integrated Analytical Systems. Springer New York, 2013. ISBN: 9781461471653. URL: <https://books.google.cz/books?id=iSzhAAAAQBAJ>.
- [2] C.M. Fougret a W.F. Hölderich. „Ethylene hydration over metal phosphates impregnated with phosphoric acid“. In: *Applied Catalysis A: General* 207.1–2 (2001), s. 295–301. ISSN: 0926-860X.
- [3] Aleš Stýskalík et al. „Control of micro/mesoporosity in non-hydrolytic hybrid silicophosphate xerogels“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015). ISSN: 2050-7488.
- [4] Aleš Stýskalík et al. „Non-aqueous template-assisted synthesis of mesoporous nanocrystalline silicon orthophosphate“. In: *RSC Advances* 5 (2015). ISSN: 2046-2069.
- [5] Sebastian Rendler a Martin Oestreich. „Hypervalent silicon as a reactive site in selective bond-forming processes“. In: *Synthesis* 11 (2005), s. 1727–1747.
- [6] C. Mealli. „MO theory made visible“. In: *Journal of Chemical Education* 5 (1990), s. 399.
- [7] Aleš STÝSKALÍK. „Synthesis of metallophosphate materials by nonhydrolytic methods [online]“. Disertační práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, 2015 [cit. 2016-05-01]. URL: http://is.muni.cz/th/211138/prif_d/.
- [8] Markéta BAUCHNEROVÁ. „Didaktika kvalitativní teorie MO a pojem hypervalence“. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, 1996 [cit. 2016-05-01].
- [9] J.P. Lowe a K. Peterson. *Quantum Chemistry*. Elsevier Science, 2011. ISBN: 9780080470788. URL: <https://books.google.cz/books?id=00mGAwAAQBAJ>.
- [10] Jan Celý. *Základy kvantové mechaniky pro chemiky: I.Principy*. Brno, Rektorát UJEP, 1981.
- [11] Rudolf Polák a Rudolf Zahradník. *Obecná chemie: Stručný úvod*. Academia-nakladatelství Akademie věd ČR, 2000.

LITERATURA

- [12] Warren J. Hehre. *AB INITIO Molecular Orbital Theory*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, 1986. URL: https://books.google.cz/books?id=ZHx650%5C_idmgC.
- [13] 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>.
- [14] Daniel Hollas et al. „Kvantová chemie: První cvičení“. Praha, 2014. URL: <http://ufch.vscht.cz/files/uzel/0013999/yy5LzCvJL0vUTc5Izc1M1TUqSi3LLM7MzwMA.pdf>.
- [15] „Hierarchie of ab initio Post-HF metod. Přetisknuto s laskavým svolením Prof. Martina Kauppa, TU Berlín.“
- [16] Wolfram Koch a Max C Holthausen. *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2000.
- [17] 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.