

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 SiO₆ 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: 19

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: 19

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, 18. 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
	Literatura	17
A	An appendix	19

Seznam tabulek

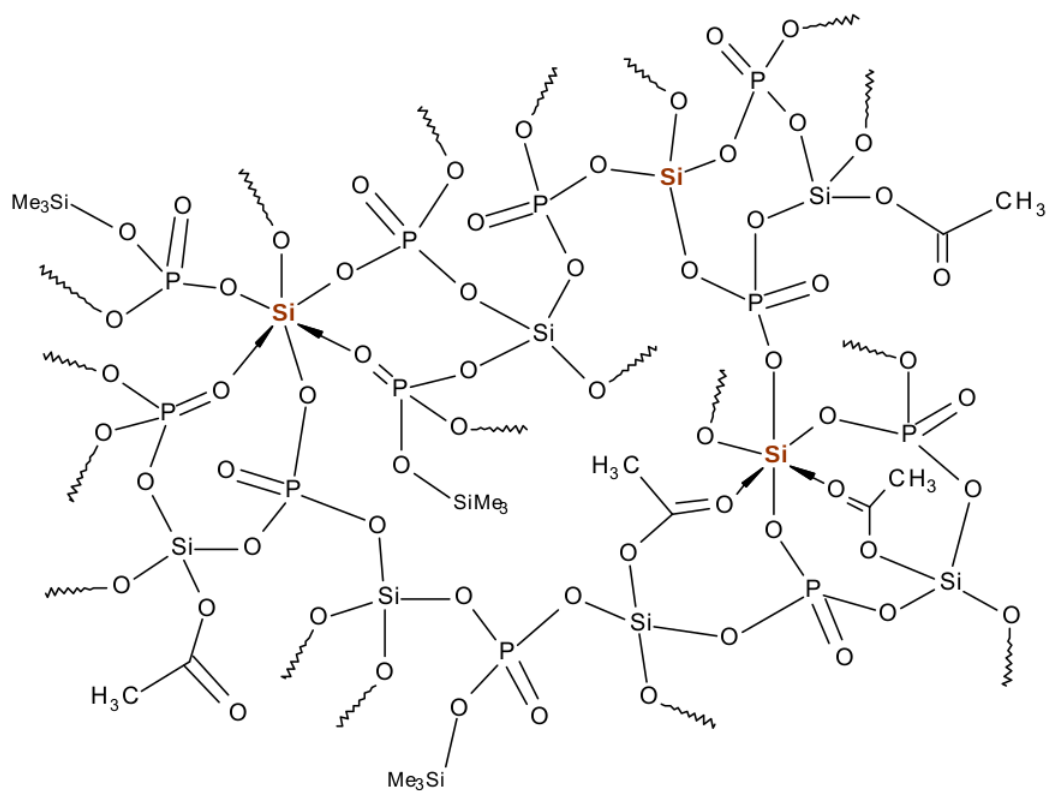
Seznam obrázků

- 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

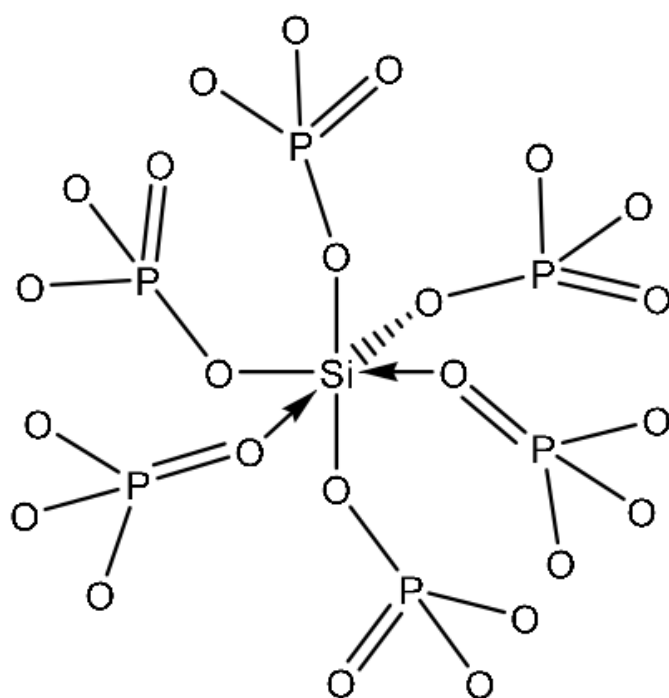
1 Úvod

Motivace experimentální práci Mgr. Aleše Stýskalíka PhD.

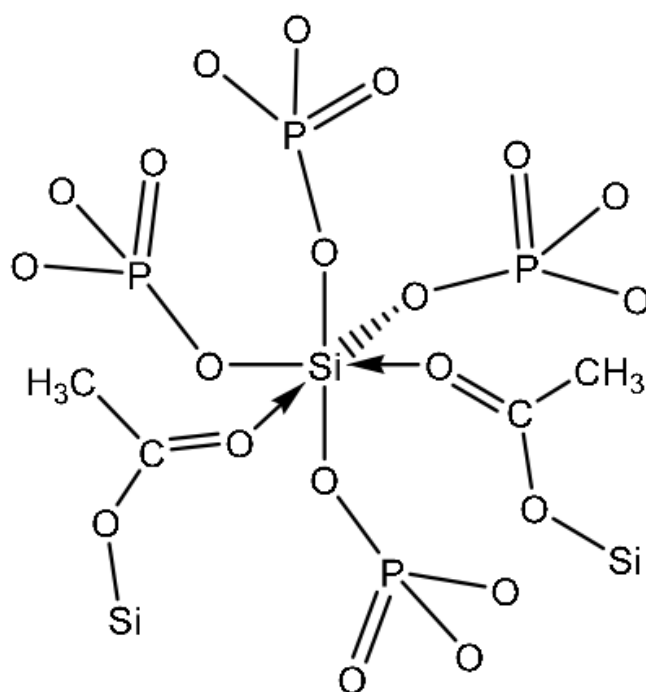
Obrázek 1.1: Silikofosfátová síť. [1]



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. Ψ 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 konstanta¹, 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.

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

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 prostorovou a spinovou část, tzv. spinorbital. 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. ψ_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

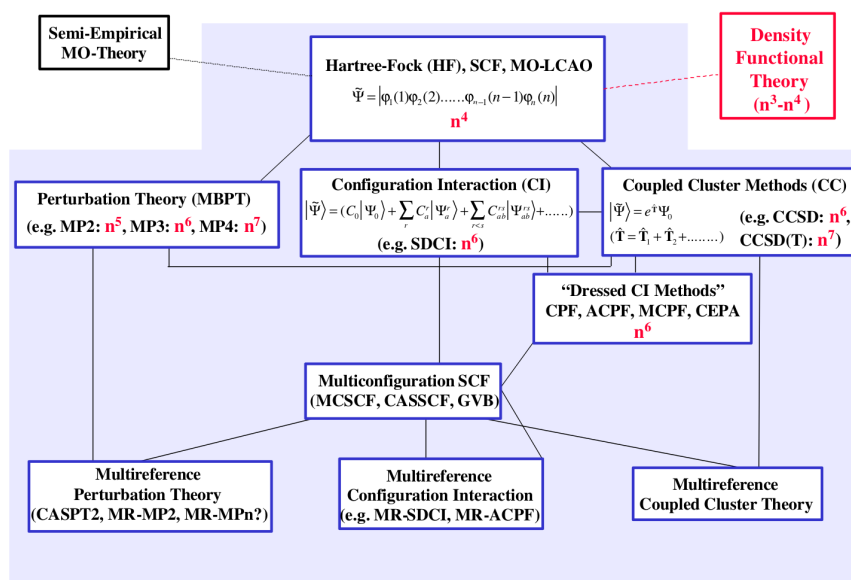
2.1.2 Teorie molekulových orbitalů

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 Schrödingerovu 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. Antisymetrii 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 σ

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 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 teorémy, 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 ρ_0 . Pak pro jakoukoli jinou elektronovou hustotu $\rho \neq \rho_0$ 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 α a β .

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

[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. B3LYP³ je hybridní funkcionál, který vznikl jako kombinace BLYP (GGA) a výpočtu z Kohn-Shamových 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 bazové 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] Mezi základní typy bazí pro atomové orbitály jsou orbitály vodíkové typu, orbitály Slaterova typu (STOs) a gaussovske 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. Především přidáváním bazových funkcí STO typu enormně narůstá výpočetní čas. Alternativou jsou funkce gaussovského typu. Výhodou gaussovských funkcí je to, že jejich součin je stále gaussovská funkce a hledání F_{ij} je výpočetně nenáročné. Na rozdíl od ostatních funkcí nemají správné chování na jádře. Z tohoto důvodu je báze STO orbitalů nahrazena několika gaussovskými funkcemi. [6]

3. vyvinut v roce 1993

3 Výpočetní část

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%3Chttp://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.
- [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>.

A An appendix

Here you can insert the appendices of your thesis.