

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: 37

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 ₆ centers
Degree Programme:	Chemistry
Field of study:	Chemistry
Supervisor:	doc. Mgr. M. Munzarová Dr. rer. nat
Academic Year:	2015/2016
Number of Pages:	37
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, 25. 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	10
2.4	Metoda funkcionálu hustoty	10
2.4.1	Principy	11
2.4.2	DFT v praxi	12
2.5	Báze v ab initio výpočtech	13
3	Výpočetní část	15
3.1	Struktury získané metodou EHT	15
3.1.1	Molekula H_4SiO_4	15
3.1.2	Molekula $\text{Si}(\text{OH})_3\text{CH}_3$	16
3.1.3	Molekula H_6SiO_6	25
3.1.4	Molekula $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}(\text{H}_2\text{PO}_3)$	26
3.2	DFT výpočet	28
	Literatura	35
A	An appendix	37

Seznam tabulek

- 3.1 Výsledné mísení orbitalů pro H_4SiO_4 16
- 3.2 Výsledné mísení orbitalů pro $\text{Si}(\text{OH})_3\text{CH}_3$ 16
- 3.3 Výsledné mísení orbitalů pro H_6SiO_6 27
- 3.4 Výsledné mísení orbitalů pro H_6SiO_6 27

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 [12]. 9
- 3.1 Optimalizovaná struktura H_4SiO_4 . 15
- 3.2 MO 1 po interakci $\langle 22 | \hat{H} | 26 \rangle$, $\langle 7 | \hat{H} | 26 \rangle$ z tabulky 3.1. 17
- 3.3 MO 20 po interakci $\langle 22 | \hat{H} | 26 \rangle$, $\langle 7 | \hat{H} | 26 \rangle$ z tabulky 3.1. 17
- 3.4 MO 24 po interakci $\langle 22 | \hat{H} | 26 \rangle$, $\langle 7 | \hat{H} | 26 \rangle$ z tabulky 3.1. 18
- 3.5 MO 4 po interakci $\langle 11 | \hat{H} | 21 \rangle$, $\langle 19 | \hat{H} | 21 \rangle$ z tabulky 3.1. 18
- 3.6 MO 16 po interakci $\langle 11 | \hat{H} | 21 \rangle$, $\langle 19 | \hat{H} | 21 \rangle$ z tabulky 3.1. 19
- 3.7 MO 21 po interakci $\langle 11 | \hat{H} | 21 \rangle$, $\langle 19 | \hat{H} | 21 \rangle$ z tabulky 3.1. 19
- 3.8 MO 2 po interakci $\langle 15 | \hat{H} | 22 \rangle$, $\langle 18 | \hat{H} | 22 \rangle$ z tabulky 3.1. 20
- 3.9 MO 19 po interakci $\langle 15 | \hat{H} | 22 \rangle$, $\langle 18 | \hat{H} | 22 \rangle$ z tabulky 3.1. 20
- 3.10 MO 22 po interakci $\langle 15 | \hat{H} | 22 \rangle$, $\langle 18 | \hat{H} | 22 \rangle$ z tabulky 3.1. 21
- 3.11 Optimalizovaná struktura $\text{Si}(\text{OH})_3\text{CH}_3$. 21
- 3.12 MO 3 po interakci $\langle 22 | \hat{H} | 26 \rangle$, $\langle 7 | \hat{H} | 26 \rangle$ z tabulky 3.2 22
- 3.13 MO 11 po interakci $\langle 22 | \hat{H} | 26 \rangle$, $\langle 7 | \hat{H} | 26 \rangle$ z tabulky 3.2. 22
- 3.14 MO 26 po interakci $\langle 22 | \hat{H} | 26 \rangle$, $\langle 7 | \hat{H} | 26 \rangle$ z tabulky 3.2. 23
- 3.15 MO 11 po interakci $\langle 7 | \hat{H} | 25 \rangle$ z tabulky 3.2 23
- 3.16 MO 5 po interakci $\langle 7 | \hat{H} | 25 \rangle$ z tabulky 3.2. 24
- 3.17 MO 2 po interakci $\langle 21 | \hat{H} | 23 \rangle$ z tabulky 3.2 25
- 3.18 MO 25 po interakci $\langle 21 | \hat{H} | 23 \rangle$ z tabulky 3.2. 25

- 3.19 MO 4 po interakci $\langle 20 | \hat{H} | 24 \rangle$ z tabulky 3.2 26
- 3.20 MO 24 po interakci $\langle 20 | \hat{H} | 24 \rangle$ z tabulky 3.2. 26
- 3.21 MO 1 po interakci $\langle 30 | \hat{H} | 34 \rangle, \langle 24 | \hat{H} | 34 \rangle$ z tabulky 3.3 28
- 3.22 MO 28 po interakci $\langle 30 | \hat{H} | 34 \rangle, \langle 24 | \hat{H} | 34 \rangle$ z tabulky 3.3 28
- 3.23 MO 34 po interakci $\langle 30 | \hat{H} | 34 \rangle, \langle 24 | \hat{H} | 34 \rangle$ z tabulky 3.3 29
- 3.24 MO 3 po interakci $\langle 21 | \hat{H} | 32 \rangle, \langle 28 | \hat{H} | 32 \rangle$ z tabulky 3.3 29
- 3.25 MO 26 po interakci $\langle 21 | \hat{H} | 32 \rangle, \langle 28 | \hat{H} | 32 \rangle$ z tabulky 3.3 30
- 3.26 MO 32 po interakci $\langle 21 | \hat{H} | 32 \rangle, \langle 28 | \hat{H} | 32 \rangle$ z tabulky 3.3 30
- 3.27 MO 2 po interakci $\langle 22 | \hat{H} | 33 \rangle$ z tabulky 3.3 31
- 3.28 MO 4 po interakci $\langle 19 | \hat{H} | 29 \rangle, \langle 15 | \hat{H} | 29 \rangle, \langle 7 | \hat{H} | 29 \rangle, \langle 22 | \hat{H} | 29 \rangle$ z tabulky 3.4 31
- 3.29 MO 14 po interakci $\langle 19 | \hat{H} | 29 \rangle, \langle 15 | \hat{H} | 29 \rangle, \langle 7 | \hat{H} | 29 \rangle, \langle 22 | \hat{H} | 29 \rangle$ z tabulky 3.4 32
- 3.30 MO 30 po interakci $\langle 19 | \hat{H} | 29 \rangle, \langle 15 | \hat{H} | 29 \rangle, \langle 7 | \hat{H} | 29 \rangle, \langle 22 | \hat{H} | 29 \rangle$ z tabulky 3.4 32
- 3.31 MO 35 po interakci $\langle 19 | \hat{H} | 29 \rangle, \langle 15 | \hat{H} | 29 \rangle, \langle 7 | \hat{H} | 29 \rangle, \langle 22 | \hat{H} | 29 \rangle$ z tabulky 3.4 33
- 3.32 MO 41 po interakci $\langle 19 | \hat{H} | 29 \rangle, \langle 15 | \hat{H} | 29 \rangle, \langle 7 | \hat{H} | 29 \rangle, \langle 22 | \hat{H} | 29 \rangle$ z tabulky 3.4 33

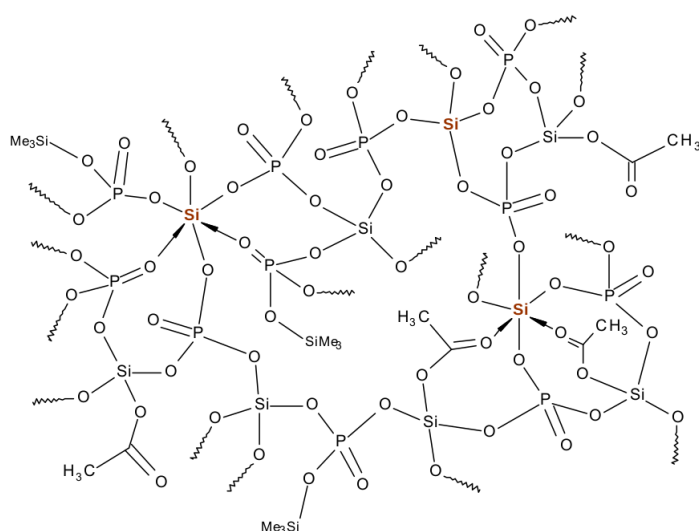
1 Úvod

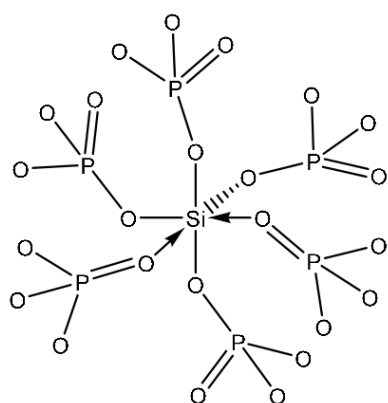
Fosfosilikátové sloučeniny mají široké využití jako pokročilé technologické materiály. Jejich stabilní Brønstedovská kyselost za zvýšené teploty je klíčovou vlastností pro využití v palivových článcích a v heterogenní katalýze.[1][2] V roce 2015 byla A. Stýskalíkem a spoluautory publikována originální 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

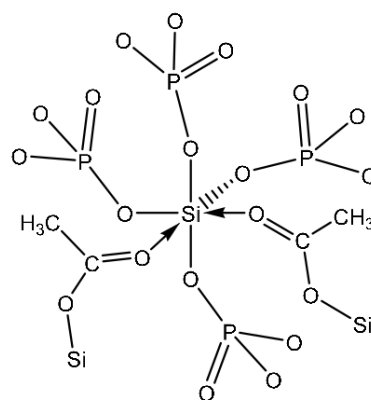
neobsazeného molekulového orbitalu (tzv. HOMO-LUMO mezera) a velikost energie odpovídající středu tohoto intervalu. Zmíněné parametry jsou totiž v rámci teorie HSAB („Hard and Soft Acids and Bases“) spojovány s charakterizací tvrdosti a měkkosti Lewisovských kyselin a bazí a jejich reaktivitou.[odkaz] 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 diskretních 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.

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

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 2.2, diferenciální rovnice druhého řádu, která v sobě obsahuje veškerou informaci o systému.[10]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

\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.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.3)$$

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

$$\hat{T} = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (2.4)$$

\hbar je Planckova konstanta¹, m_i je hmotnost i -té částice. Výraz pro potenciální energii \hat{V} je coulombovská interakce mezi částicemi.

$$\hat{V} = \sum_{i < j} \sum \left(\frac{e_i e_j}{r_{i,j}} \right) \quad (2.5)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{d^2\psi}{d\vec{r}^2} + V(\vec{r})\psi = E\psi \quad (2.6)$$

Vlnovou funkci lze získat řešením Schrödingerovy rovnice 2.6. 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. [11] Řešením rovnice 2.6 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 navrhována hrubá vlnová funkce, která je

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

2. TEORETICKÁ ČÁST

pomocí variačního počtu vylepšována, až je nalezena vlnová funkce, která poskytuje nejnižší energii.

$$\psi_{AO} = 1s(1) \quad (2.7)$$

$$\psi_{MO} = 1s(1) \cdot 2s(1) \quad (2.8)$$

Všechny orbitály musí být vzájemně orthogonální a normalizované.

$$S_{ii} = \int \psi_i * \psi_i dx dy dz = 1 \quad \wedge \quad S_{ij} = \int \psi_i * \psi_j dx dy dz = 0 \quad (2.9)$$

V tomto přístupu jsou ovšem elektrony číslovány a není dodržena antisymetrie vlnové funkce (Pauliho princip). [11]

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1) \quad (2.10)$$

Každá jednoelektronová 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 2.11. SD zaručuje antisymetrii vlnové funkce vůči výměně polohových nebo spinových souřadnic. ψ_i je jednoelektronová vlnová funkce, s_j jsou elektrony, $\sqrt{N!}$ je normalizační faktor.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \dots & \psi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \dots & \psi_{n/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n)\alpha(n) & \psi_1(n)\beta(n) & \psi_2(n)\alpha(n) & \dots & \psi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

Jednoelektronové 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

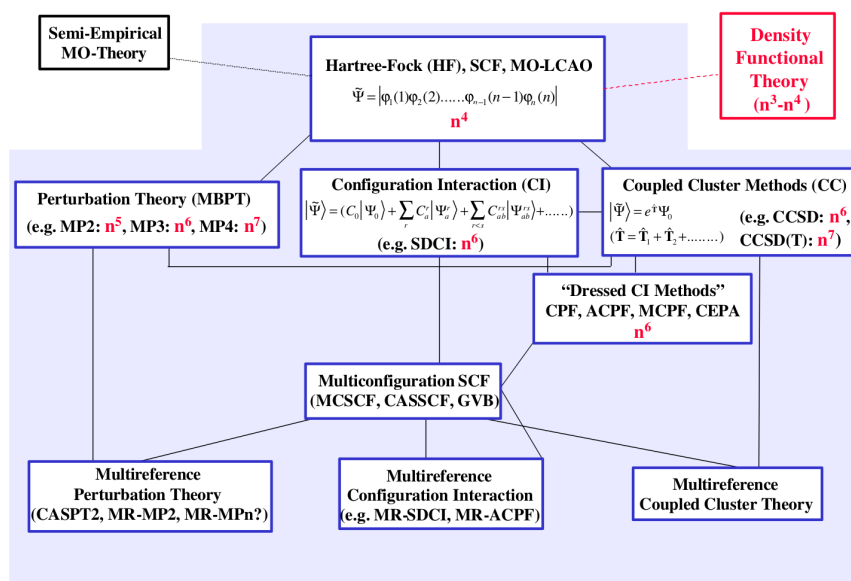
2.1.2 Teorie molekulových orbitalů

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 Schröfingrov

Obrázek 2.1: Schéma post-Hartree-Fockových teorií, n^m je škálování vzhledem k velikosti systému [12].



rovnice 2.6. Semiempirické metody řeší Schröfingrovu 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, 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 2.13 a empirických parametrů. S_{ij} je překryvový integrál, E je hledaná energie.

$$E = \begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1j} - ES_{1j} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2j} - ES_{2j} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{i1} - ES_{i1} & H_{i2} - ES_{i2} & \dots & H_{ij} - ES_{ij} \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

$$H_{ij} = KS_{ij} \left(\frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \right) \quad (2.13)$$

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 pravděpodobnosti, že v nějakém bodě prostoru nalezneme nějaký elektron. Výhodou tohoto přístupu je, že elektronová

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

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 funkcional 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)

Druhý Hohenberg-Kohn teorém

Druhý teorém je postaven na variačním principu. [14] Předpokládejme, že danému externímu potenciálu V_{ext} přísluší elektronová hustota ρ_0 . Pak pro jakoukoli jinou elektronovou hustotu ρ bude platit

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (2.14)$$

Druhý teorém je přístup, jakým způsobem hledat správný funkcional.

Kohn-Shamovy rovnice

Při hledání vhodného funkcionalu 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 2.15. [15]

$$E_{kin} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \varphi \Delta_i \varphi d\vec{r}_i \quad (2.15)$$

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. [15]

Aproximace lokální hustoty

LDA funkcionály vychází z modelu homogenního elektronového plynu, kdy máme v celém systému konstantní elektronovou hustotu. [15] 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.

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.16)$$

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

$$\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (2.17)$$

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

$$\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (2.18)$$

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 .

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.19)$$

[14]

Metoda zobecněného gradientu

GGA funkcionál vychází z aproximace lokální hustoty, která je dále vylepšována. Jedna z možností je použít **gradient elektronové hustoty** $\nabla \rho(\vec{r})$. [14]

Hybridní funkcionály

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

$$E_{ex}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LDA} + a_0E_x^{exact} + a_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_c^{LYP} \quad (2.20)$$

a_0 , a_x a a_c jsou nastavitelné parametry. **B3LYP** má 20% podíl výměnné energie. [15]

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).

2.5 Báze v *ab initio* výpočtech

Množina funkcí, ze kterých jsou skládány orbitály, se nazývá bazí 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. [9] 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 gaussovske funkce. [15] 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

3. vyvinut v roce 1993

radiální uzly a pro některé integrály neexistuje analytické řešení. STO orbitály jsou ve tvaru polynomu souřadnic a exponenciály [16]

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.21)$$

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 bázevých funkcí STO typu enormně narůstá výpočetní čas. Alternativou jsou Gaussovske orbitály (Gaussian type orbitals, GTO).

$$\chi(r) = N r^n e^{-a(r-r_A)^2} \quad (2.22)$$

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 Gaussovske funkce. Největší přínos GTO je rozdíl v druhé mocnině vzdálenosti v exponenciálním členu. [9]. 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 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 basics sets“. Vnitřní elektrony jsou popisovány třemi primitivními gausiány, valenční orbitály do dvou primitivních gausiánů a jednoho jednoduchého gausiánu. Pro bázi 6-31G je vnitřní oblast tvořena šesti primitivními gausiány, 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.

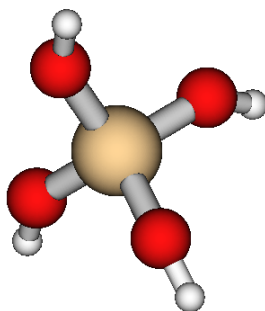
3.1 Struktury získané metodou EHT

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 .



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

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

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

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

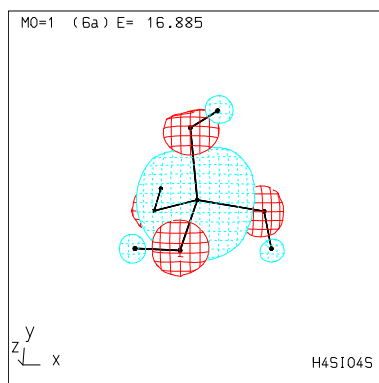
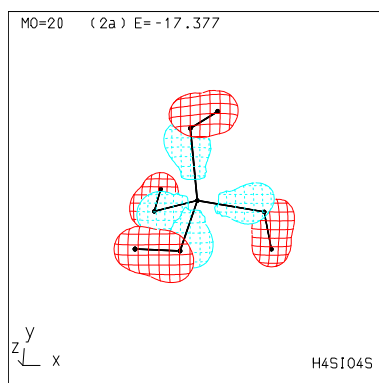
3.1.2 Molekula $\text{Si}(\text{OH})_3\text{CH}_3$

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

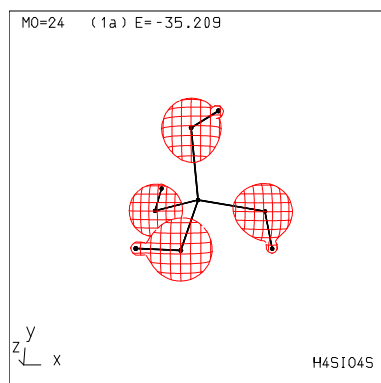
$\langle 22 \hat{H} 26 \rangle, \langle 7 \hat{H} 26 \rangle$		$\langle 7 \hat{H} 25 \rangle$		$\langle 21 \hat{H} 23 \rangle$		$\langle 20 \hat{H} 24 \rangle$	
MO	W	MO	W	MO	W	MO	W
3	46%	11	79%	25	100%	24	100 %
11	71%	5	40%	2	34%	4	58%
26	98%	-	-	-	-	-	-

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

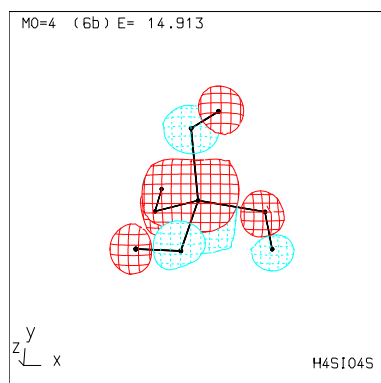
Pro fragmentové orbitály $\langle 7 | \hat{H} | 25 \rangle$ byly nalezeny příslušné molekulové orbitály 3.15 a 3.16.

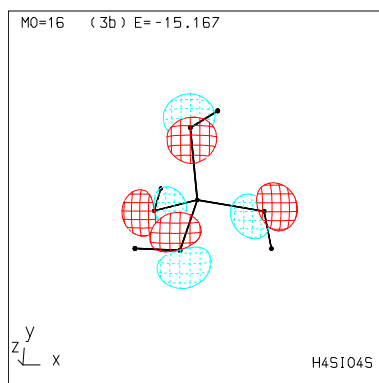
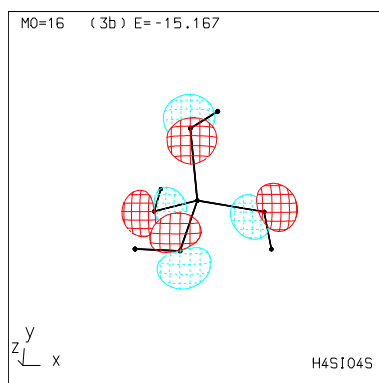
Obrázek 3.2: MO 1 po interakci $\langle 22 | \hat{H} | 26 \rangle$, $\langle 7 | \hat{H} | 26 \rangle$ z tabulky 3.1.Obrázek 3.3: MO 20 po interakci $\langle 22 | \hat{H} | 26 \rangle$, $\langle 7 | \hat{H} | 26 \rangle$ z tabulky 3.1.

Obrázek 3.4: MO 24 po interakci $\langle 22 | \hat{H} | 26 \rangle$, $\langle 7 | \hat{H} | 26 \rangle$ z tabulky 3.1.

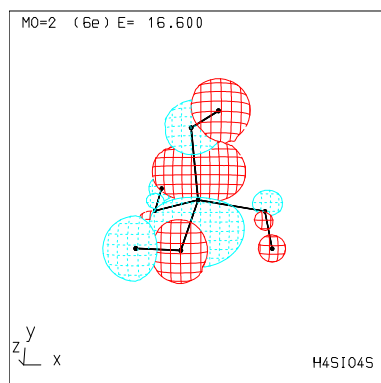


Obrázek 3.5: MO 4 po interakci $\langle 11 | \hat{H} | 21 \rangle$, $\langle 19 | \hat{H} | 21 \rangle$ z tabulky 3.1.

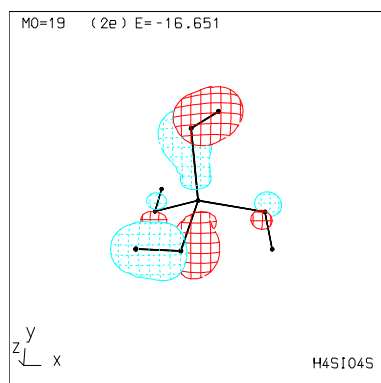


Obrázek 3.6: MO 16 po interakci $\langle 11 | \hat{H} | 21 \rangle$, $\langle 19 | \hat{H} | 21 \rangle$ z tabulky 3.1.Obrázek 3.7: MO 21 po interakci $\langle 11 | \hat{H} | 21 \rangle$, $\langle 19 | \hat{H} | 21 \rangle$ z tabulky 3.1.

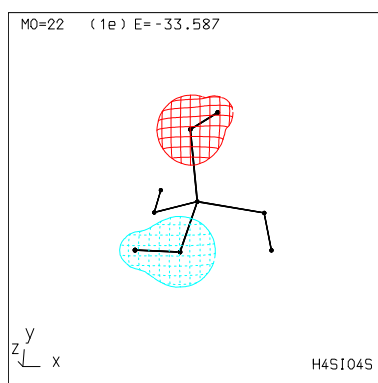
Obrázek 3.8: MO 2 po interakci $\langle 15 | \hat{H} | 22 \rangle$, $\langle 18 | \hat{H} | 22 \rangle$ z tabulky 3.1.



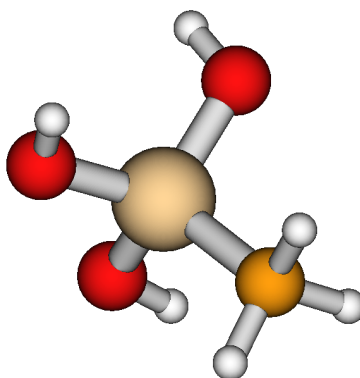
Obrázek 3.9: MO 19 po interakci $\langle 15 | \hat{H} | 22 \rangle$, $\langle 18 | \hat{H} | 22 \rangle$ z tabulky 3.1.



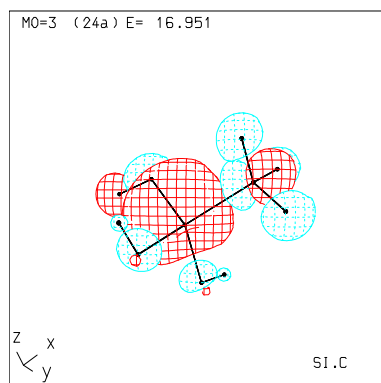
Obrázek 3.10: MO 22 po interakci $\langle 15 | \hat{H} | 22 \rangle$, $\langle 18 | \hat{H} | 22 \rangle$ z tabulky 3.1.



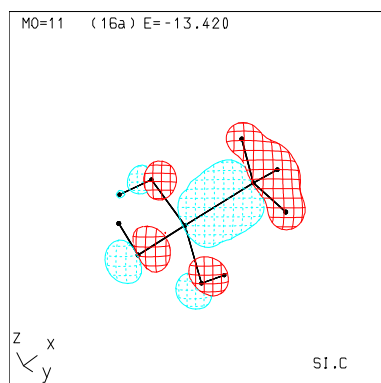
Obrázek 3.11: Optimalizovaná struktura $\text{Si}(\text{OH})_3\text{CH}_3$.

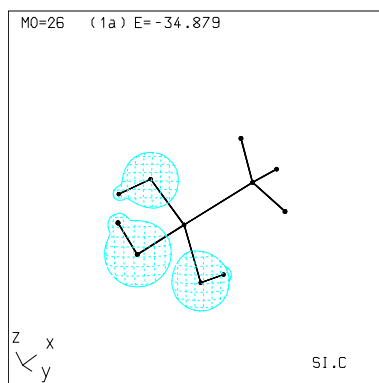
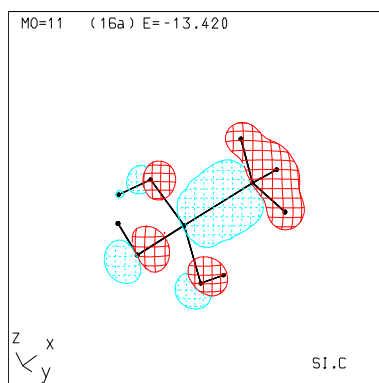


Obrázek 3.12: MO 3 po interakci $\langle 22 | \hat{H} | 26 \rangle$, $\langle 7 | \hat{H} | 26 \rangle$ z tabulky 3.2

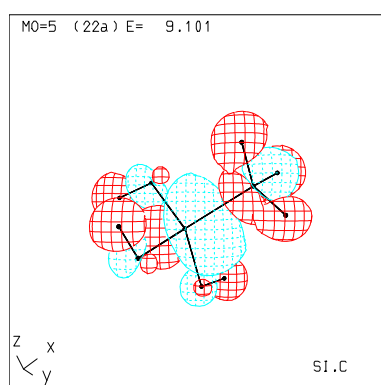


Obrázek 3.13: MO 11 po interakci $\langle 22 | \hat{H} | 26 \rangle$, $\langle 7 | \hat{H} | 26 \rangle$ z tabulky 3.2.



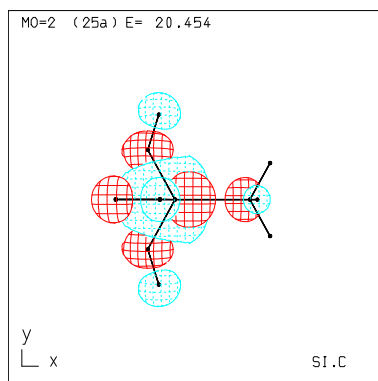
Obrázek 3.14: MO 26 po interakci $\langle 22 | \hat{H} | 26 \rangle$, $\langle 7 | \hat{H} | 26 \rangle$ z tabulky 3.2.Obrázek 3.15: MO 11 po interakci $\langle 7 | \hat{H} | 25 \rangle$ z tabulky 3.2

Obrázek 3.16: MO 5 po interakci $\langle 7 | \hat{H} | 25 \rangle$ z tabulky 3.2.

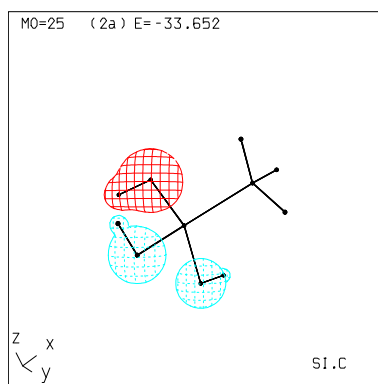


Pro fragmentové orbitály $\langle 21 | \hat{H} | 23 \rangle$ byly nalezeny příslušné molekulové orbitály 3.17 a 3.18.

Obrázek 3.17: MO 2 po interakci $\langle 21 | \hat{H} | 23 \rangle$ z tabulky 3.2



Obrázek 3.18: MO 25 po interakci $\langle 21 | \hat{H} | 23 \rangle$ z tabulky 3.2.

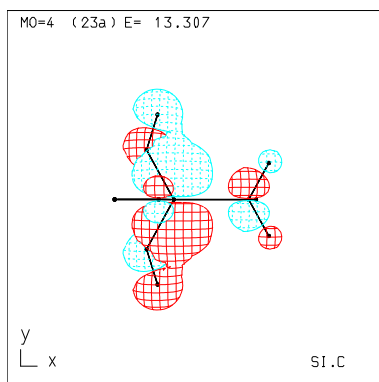


Pro fragmentové orbitály $\langle 20 | \hat{H} | 24 \rangle$ byly nalezeny příslušné molekulové orbitály 3.19 a 3.20.

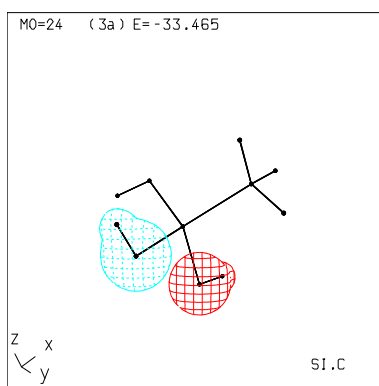
3.1.3 Molekula H_6SiO_6

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

Obrázek 3.19: MO 4 po interakci $\langle 20 | \hat{H} | 24 \rangle$ z tabulky 3.2



Obrázek 3.20: MO 24 po interakci $\langle 20 | \hat{H} | 24 \rangle$ z tabulky 3.2.



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

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

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

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

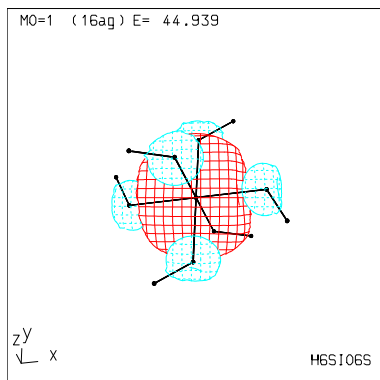
Tabulka 3.3: Výsledné mísení orbitalů pro H_6SiO_6

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

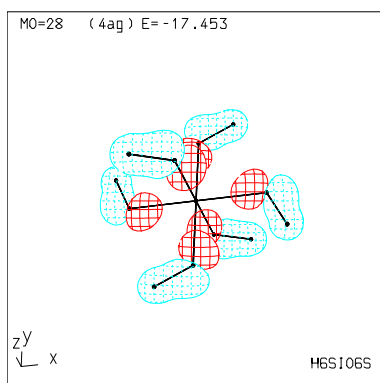
Tabulka 3.4: Výsledné mísení orbitalů pro H_6SiO_6

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

Obrázek 3.21: MO 1 po interakci $\langle 30 | \hat{H} | 34 \rangle$, $\langle 24 | \hat{H} | 34 \rangle$ z tabulky 3.3

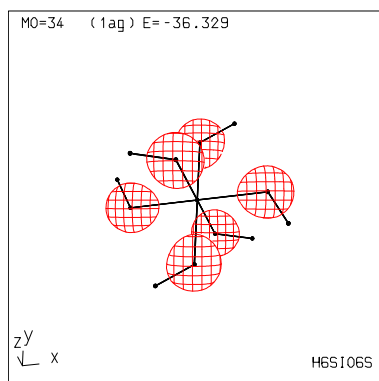
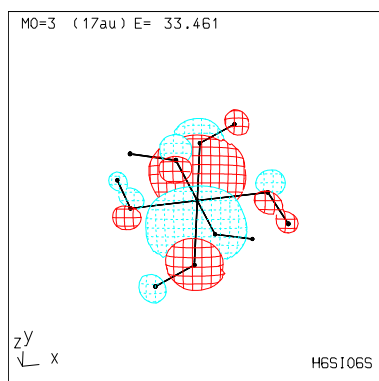


Obrázek 3.22: MO 28 po interakci $\langle 30 | \hat{H} | 34 \rangle$, $\langle 24 | \hat{H} | 34 \rangle$ z tabulky 3.3

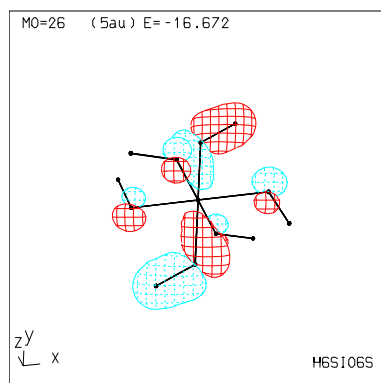


3.2 DFT výpočet

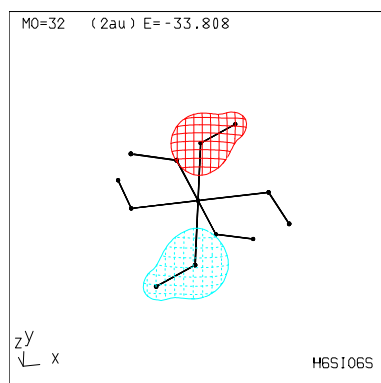
Pro DFT výpočty byly zvoleny molekuly, kde byl Si koordinován šesti kyslíky.

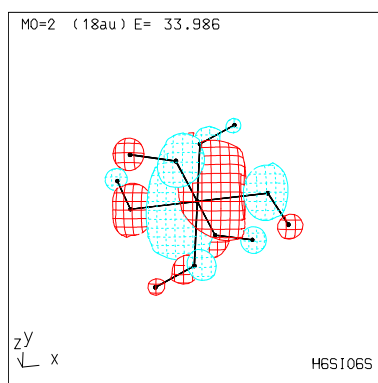
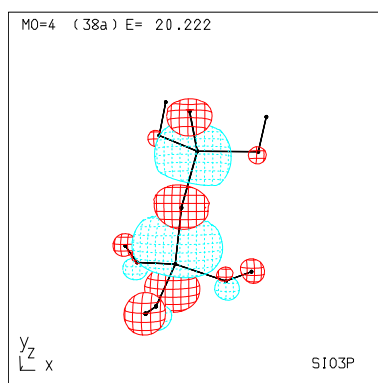
Obrázek 3.23: MO 34 po interakci $\langle 30 | \hat{H} | 34 \rangle$, $\langle 24 | \hat{H} | 34 \rangle$ z tabulky 3.3Obrázek 3.24: MO 3 po interakci $\langle 21 | \hat{H} | 32 \rangle$, $\langle 28 | \hat{H} | 32 \rangle$ z tabulky 3.3

Obrázek 3.25: MO 26 po interakci $\langle 21 | \hat{H} | 32 \rangle$, $\langle 28 | \hat{H} | 32 \rangle$ z tabulky 3.3

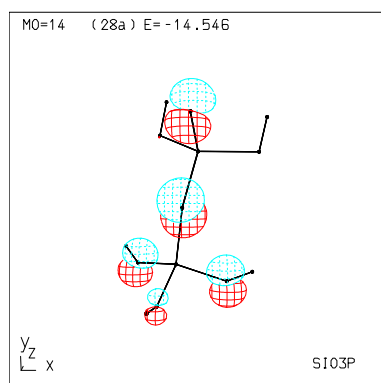


Obrázek 3.26: MO 32 po interakci $\langle 21 | \hat{H} | 32 \rangle$, $\langle 28 | \hat{H} | 32 \rangle$ z tabulky 3.3

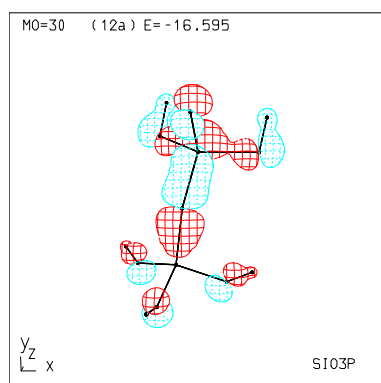


Obrázek 3.27: MO 2 po interakci $\langle 22 | \hat{H} | 33 \rangle$ z tabulky 3.3Obrázek 3.28: MO 4 po interakci $\langle 19 | \hat{H} | 29 \rangle$, $\langle 15 | \hat{H} | 29 \rangle$, $\langle 7 | \hat{H} | 29 \rangle$, $\langle 22 | \hat{H} | 29 \rangle$ z tabulky 3.4

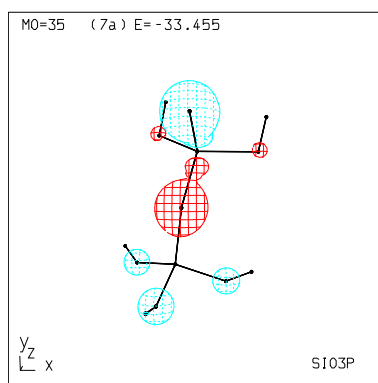
Obrázek 3.29: MO 14 po interakci $\langle 19 | \hat{H} | 29 \rangle$, $\langle 15 | \hat{H} | 29 \rangle$, $\langle 7 | \hat{H} | 29 \rangle$, $\langle 22 | \hat{H} | 29 \rangle$ z tabulky 3.4



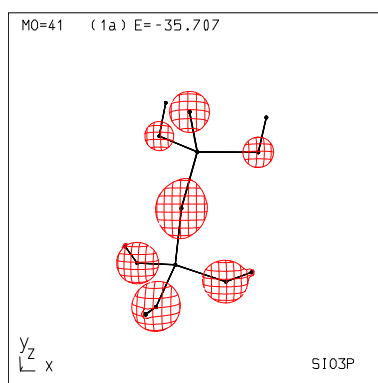
Obrázek 3.30: MO 30 po interakci $\langle 19 | \hat{H} | 29 \rangle$, $\langle 15 | \hat{H} | 29 \rangle$, $\langle 7 | \hat{H} | 29 \rangle$, $\langle 22 | \hat{H} | 29 \rangle$ z tabulky 3.4



Obrázek 3.31: MO 35 po interakci $\langle 19 | \hat{H} | 29 \rangle$, $\langle 15 | \hat{H} | 29 \rangle$, $\langle 7 | \hat{H} | 29 \rangle$, $\langle 22 | \hat{H} | 29 \rangle$ z tabulky 3.4



Obrázek 3.32: MO 41 po interakci $\langle 19 | \hat{H} | 29 \rangle$, $\langle 15 | \hat{H} | 29 \rangle$, $\langle 7 | \hat{H} | 29 \rangle$, $\langle 22 | \hat{H} | 29 \rangle$ z tabulky 3.4



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: [Dostupn%C3%A9%20z%20WWW%20%3Chhttp://is.muni.cz/th/211138/prif_d/%3E](http://is.muni.cz/th/211138/prif_d/%3E).
- [8] Markéta MUNZAROVÁ. „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] Rudolf Polák a Rudolf Zahradník. *Obecná chemie: Stručný úvod*. Academia-nakladatelství Akademie věd ČR, 2000.
- [11] Warren J. Hehre. *AB INITIO Molecular Orbital Theory*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, 1986. URL: https://books.google.cz/books?id=ZHx650%5C_idmgC.

LITERATURA

- [12] „Hierarchie of ab initio Post-HF metod. Přetisknuto s laskavým svolením Prof. Martina Kauppa, TU Berlín.“
- [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] Wolfram Koch a Max C Holthausen. *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2000.
- [15] Daniel Hollas et al. „Kvantová chemie: První cvičení“. Praha, 2014. URL: <http://ufch.vscht.cz/files/uzel/0013999/yy5LzCvJL0vUTc5Izc1M1TUqSi3LLM7MzwMA.pdf>.
- [16] 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.