

Chemická struktura B

Elektronová struktura molekul

Lubomír Rulíšek, Martin Srnec

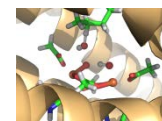
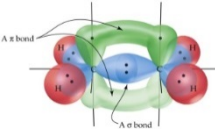
rulisek@uochb.cas.cz; srnec@jh-inst.cas.cz



ÚOCHB ^{AV}_{ČR}
IOCB PRAGUE



(2016/17: pondělí CH3 8:10–9:40, CH3 9:50–10:35)



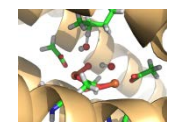
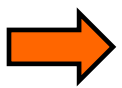
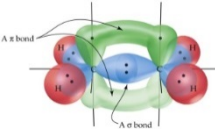
Syllabus (stručný, detailní syllabus níže)

Část 1: základy kvantové chemie

- Tajemný a „neu(po)chopitelný“ svět kvantové mechaniky?
- Formální struktura kvantové mechaniky: postuláty kvantové mechaniky, vlnová funkce, operátory, princip korespondence
- Základní modelové systémy: částice v jámě, harmonický oscilátor, atom vodíku
- Molekulová symetrie, moment hybnosti, elektronové stavy
- Teorie chemické vazby, molekulové orbitály
- Kvantově-chemické metody (metody vlnové funkce, metody funkcionálu hustoty)

Část 2: spektroskopie

- Obecné principy a klasifikace spektroskopických metod
- Elektronová spektroskopie – NIR/vis/UV/X-ray/g (2 přednášky)
- Vibrační spektroskopie : IČ, Ramanova a rezonanční Ramanova spektroskopie
- NMR a EPR spektroskopie
- Výpočetní teoretická chemie – molekulové modelování



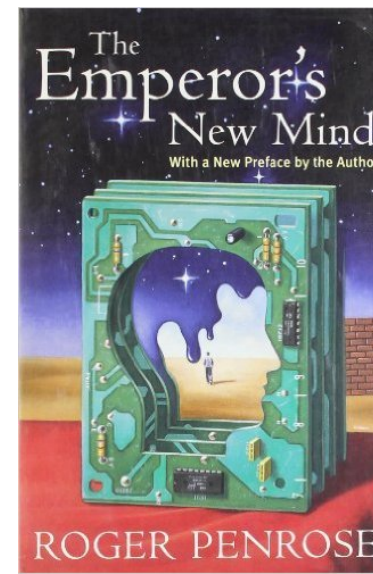
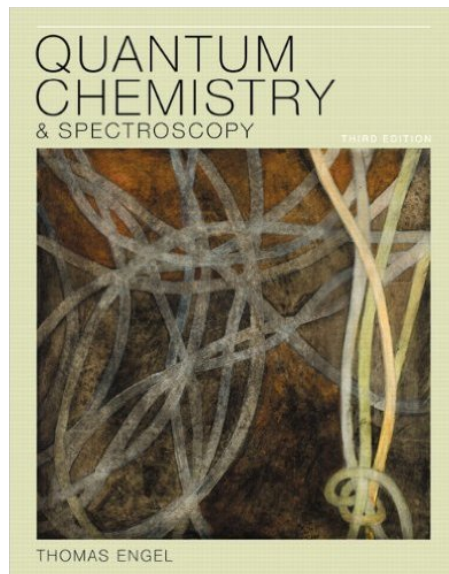
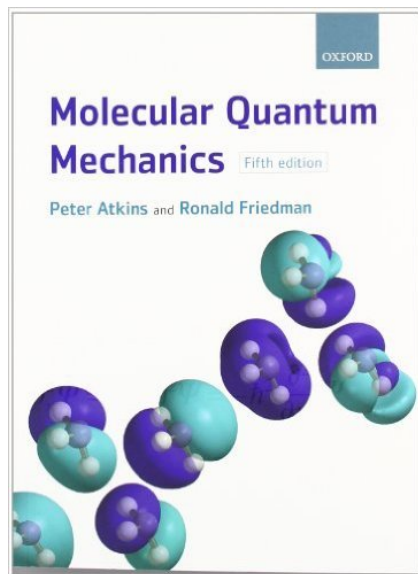
Doporučená literatura

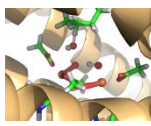
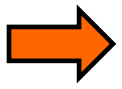
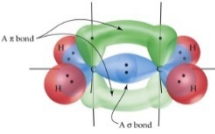
Thomas Engel: Quantum Chemistry and Spectroscopy (3rd Edition)

Peter W. Atkins: Molecular Quantum Mechanics (5th Edition)

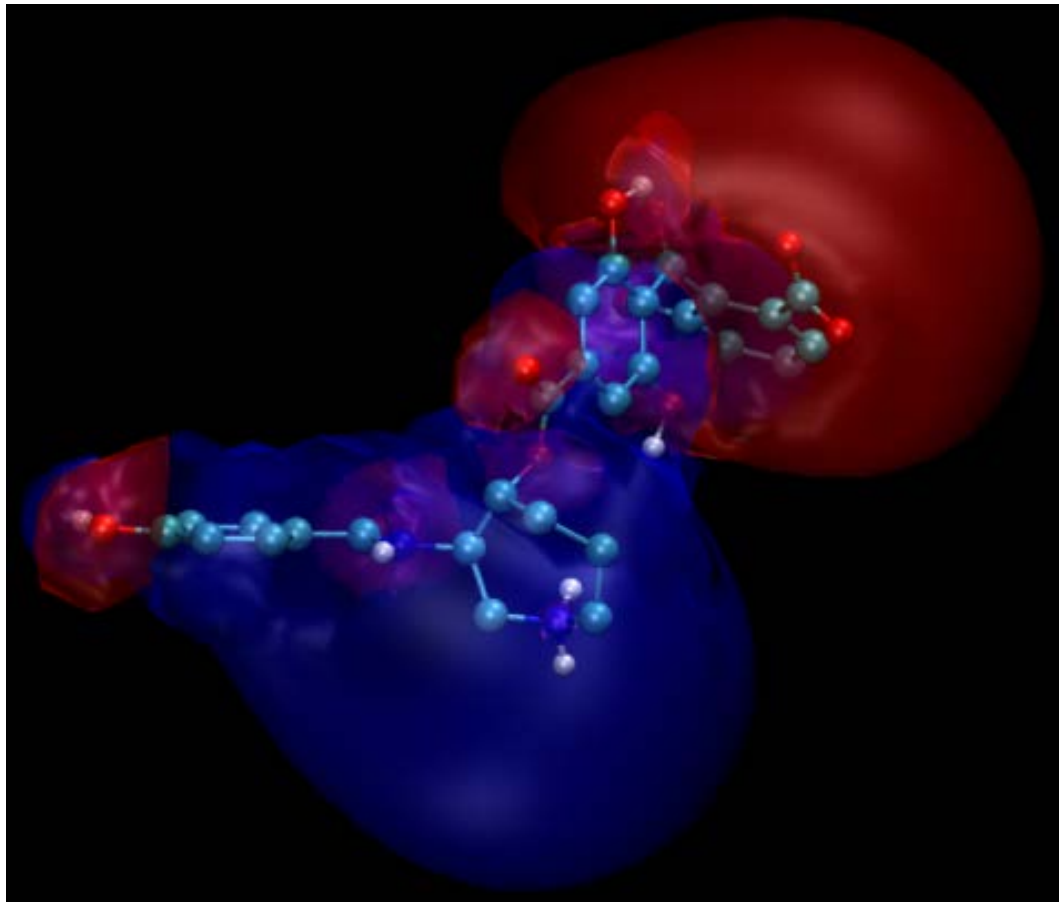
Roger Penrose: The Emperor's New Mind

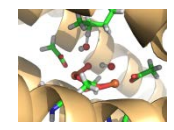
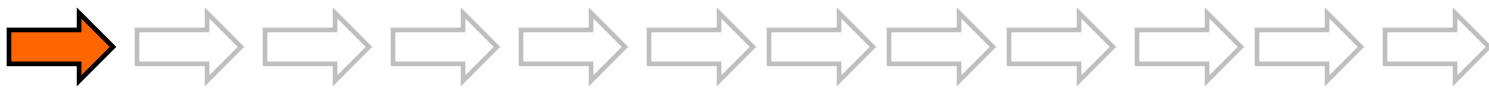
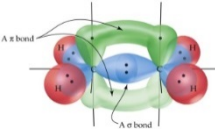
Jiří Fišer, Petr Nachtigall: Chemická struktura (skripta)





Tajemný a „neu(po)chopitelný“ svět kvantové mechaniky?

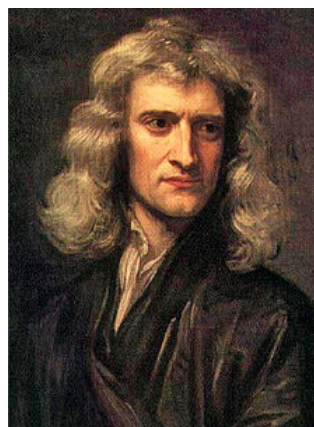
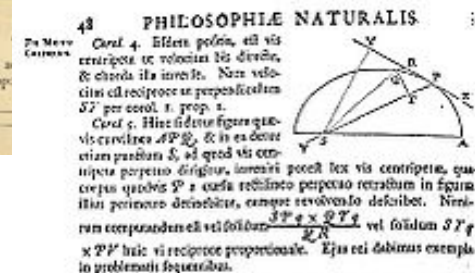
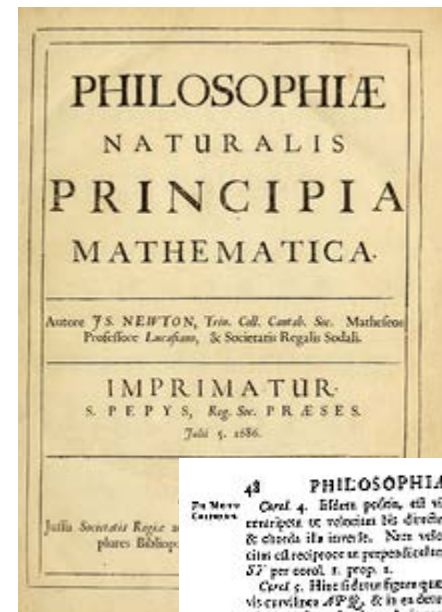




Historie klasické mechaniky



Galileo Galilei (1564-1642)



Sir Isaac Newton (1642-1727)

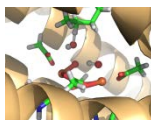
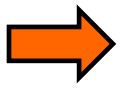
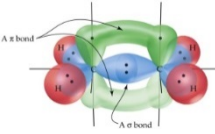
Tři pohybové zákony

Zákon setrvačnosti

Zákon síly

Zákon akce a reakce

1687 - *Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica*



Historie klasické mechaniky

1738 - **Daniel Bernoulli**: fluid flow in *Hydrodynamica*

1739 - **Leonhard Euler** solves the ordinary differential equation for a forced harmonic oscillator and notices the resonance phenomenon

1776 - **John Smeaton** publishes a paper on experiments relating power, work, momentum and kinetic energy, and supporting the conservation of energy

1788 - **Joseph Louis Lagrange** presents Lagrange's equations of motion in *Mécanique Analytique*

1789 - **Antoine Lavoisier** states the law of conservation of mass

1813 - **Peter Ewart** supports the idea of the conservation of energy in his paper *On the measure of moving force*

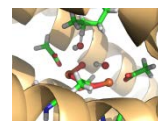
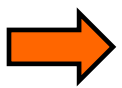
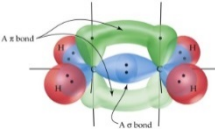
1834 - **Carl Jacobi** discovers his uniformly rotating self-gravitating ellipsoids

1835 - **William Hamilton** states Hamilton's canonical equations of motion

1835 - **Gaspard Coriolis** examines theoretically the mechanical efficiency of waterwheels, and deduces the Coriolis effect.

1842 - **Christian Doppler** proposes the Doppler effect

1847 - **Hermann von Helmholtz** formally states the law of conservation of energy



Porozumění struktury atomů a molekul

1803 John Dalton introduces atomic ideas into chemistry and states that matter is composed of atoms of different weights

1805 (approximate time) **Thomas Young** conducts the double-slit experiment with light

1811 Amedeo Avogadro claims that equal volumes of gases should contain equal numbers of molecules

1832 Michael Faraday states his laws of electrolysis

1871 Dmitri Mendeleev systematically examines the periodic table and predicts the existence of gallium, scandium, and germanium

1873 Johannes van der Waals introduces the idea of weak attractive forces between molecules

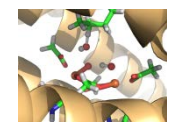
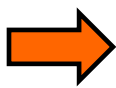
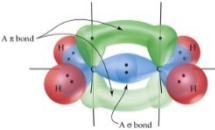
1885 Johann Balmer finds a mathematical expression for observed hydrogen line wavelengths

1887 Heinrich Hertz discovers the photoelectric effect

1894 Lord Rayleigh and William Ramsay discover argon by spectroscopically analyzing the gas left over after nitrogen and oxygen are removed from air

1896 Pieter Zeeman studies the splitting of sodium D lines when sodium is held in a flame between strong magnetic poles

1897 Emil Wiechert, Walter Kaufmann and J.J. Thomson discover the electron

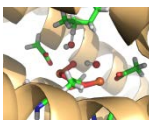
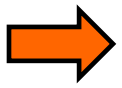
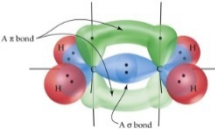


Maxwellovy rovnice (James Clerk Maxwell, 1865)

Name	Differential form	Integral form
Gauss's law	$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$	$\oiint_{\partial V} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A} = \frac{Q(V)}{\epsilon_0}$
Gauss's law for magnetism	$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$	$\oiint_{\partial V} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A} = 0$
Maxwell–Faraday equation (Faraday's law of induction)	$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$	$\oint_{\partial S} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = -\frac{\partial \Phi_{B,S}}{\partial t}$
Ampère's circuital law (with Maxwell's correction)	$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$	$\oint_{\partial S} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \mu_0 I_S + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \Phi_{E,S}}{\partial t}$

Coulombův zákon

$$\mathbf{F}_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} qQ(\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_Q)/r^3, \quad F_e = \frac{|qQ|}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$



Filosofický pohled na kvantovou teorii

„Klasická“ fyzika:

- objektivní svět (Newton, Maxwell, Einstein), jehož jsme součástí, neovlivněn naší přítomností
- deterministický vývoj

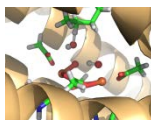
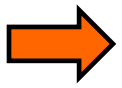
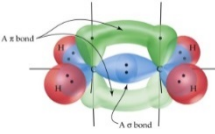
Kvantová teorie:

- deterministický vývoj **x** pravděpodobnosti měření, princip neurčitosti, atp...
- pravděpodobnosti vznikají v záhadném procesu, kdy se potkávají kvantový a klasický svět

Důsledkem kvantové povahy světa je existence pevných látek, barva látek, chemické přeměny, tání a tuhnutí látek, dědičnost, ...

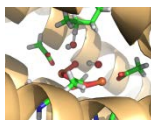
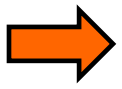
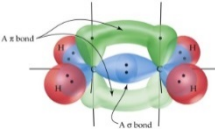
„**Smíření se**“ s kvantovou teorií: jednou z nejzáhadnějších a nejpřesnějších fyzikálních teorií

- *shoda naměřeného a vypočítaného g-faktoru elektronu lepší než $1 : 10^{12}$*
- *nelze ji pochopit na základě naší zkušenosti z makrosvěta*
- *vede k paradoxům, nemá jednoznačnou interpretaci*
- *není úplná, nevíme jak ji spojit s gravitací*



Počátky kvantové teorie (mechaniky): problémy s klasickou mechanikou

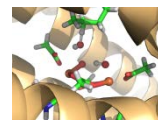
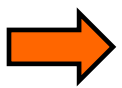
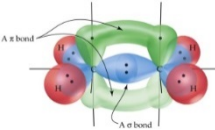
- Koexistence částic a polí
- Stabilita klasického modelu atomu (Rutherford, 1911)
- Spektrální čáry atomů
- Tepelné kapacity
- Fotoelektrický jev
- Záření absolutně černého tělesa (ultrafialová katastrofa)
- Dvojtěřbinový experiment



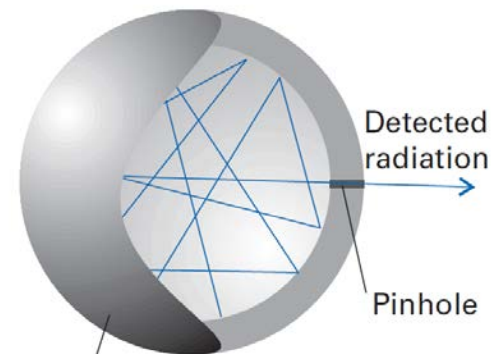
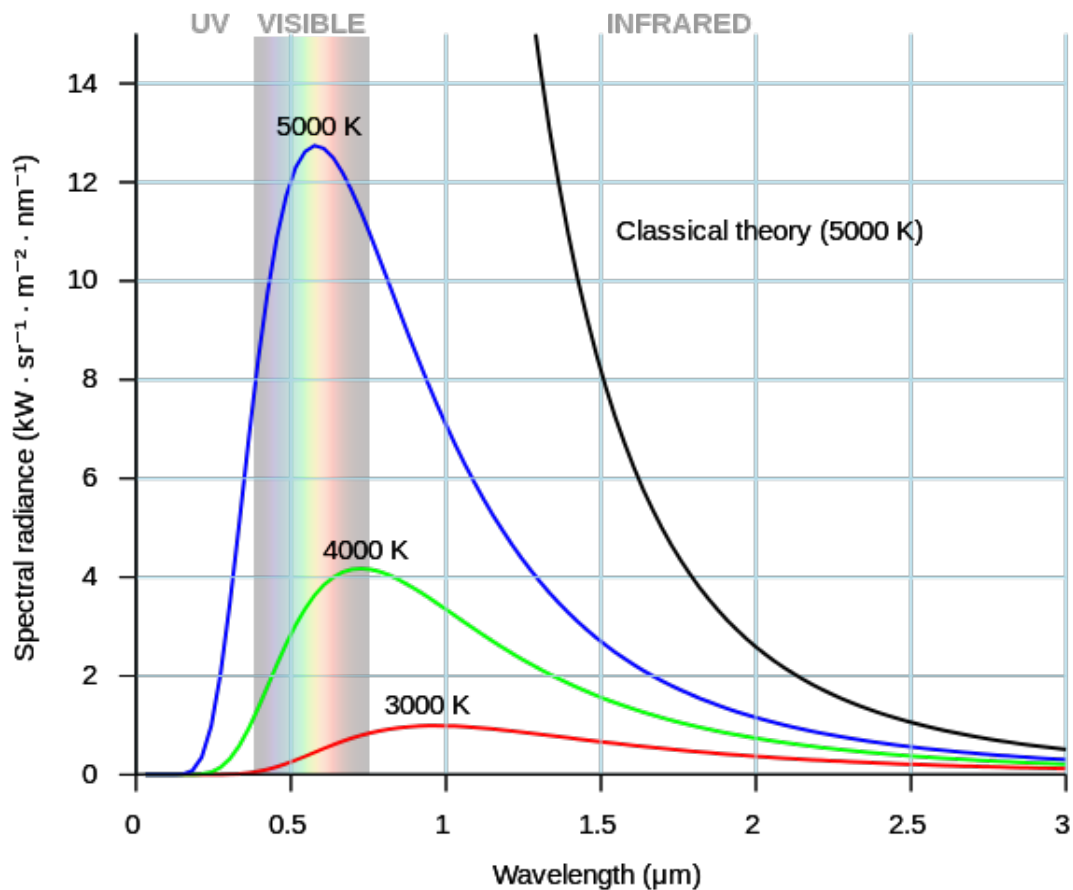
Záření absolutně černého tělesa



The temperature of a Pāhoehoe lava flow can be estimated by observing its color. The result agrees well with measured temperatures of lava flows at about 1000 to 1200 °C



Záření absolutně černého tělesa



Wienův posunovací zákon

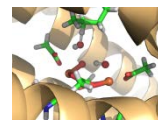
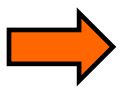
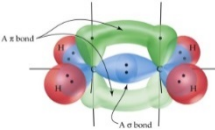
$$\lambda_{max} = \frac{b}{T}$$

Rayleighův-Jeansův zákon (klasická fyzika)

$$d\mathcal{E}(\lambda) = \rho(\lambda) d\lambda \quad \rho(\lambda) = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}$$

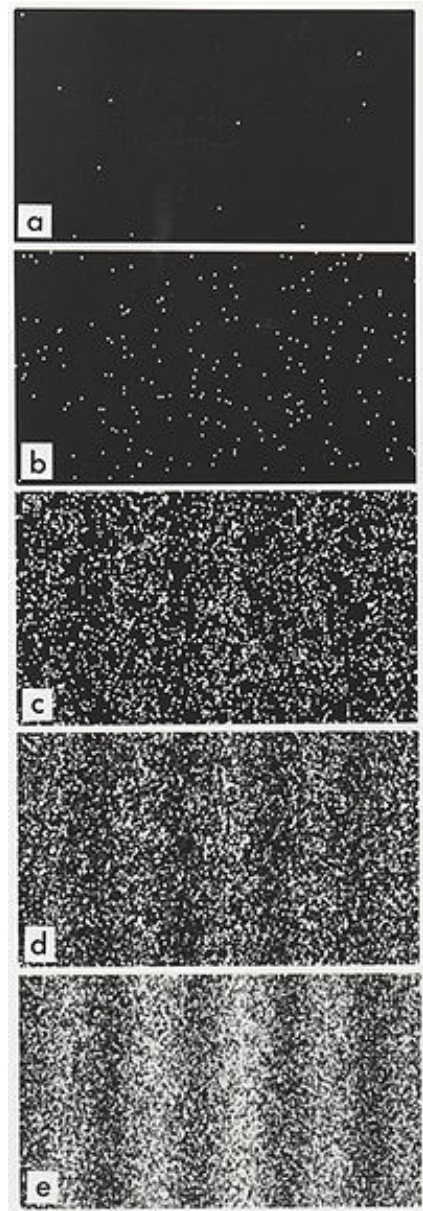
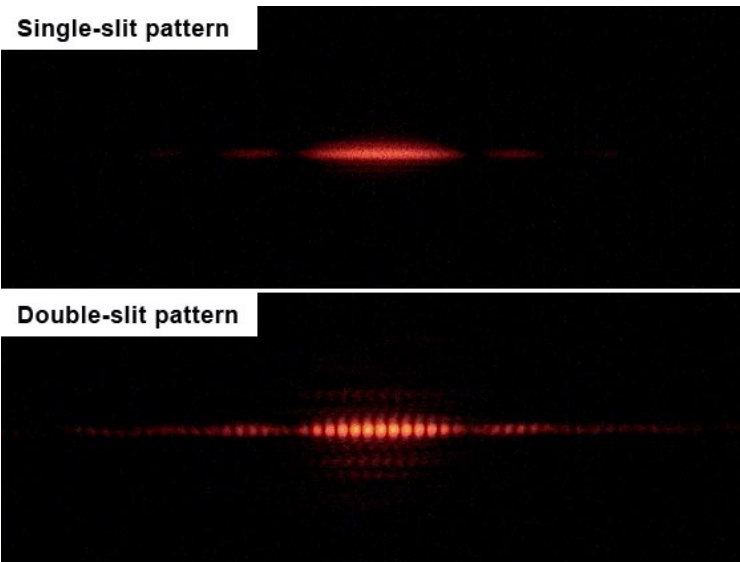
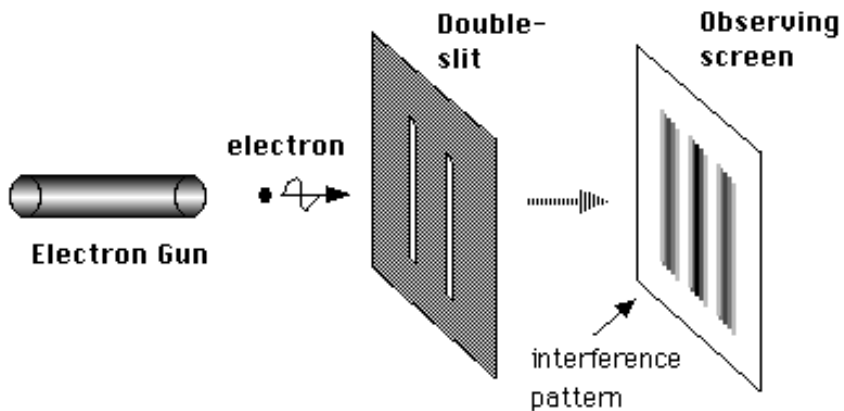
Planckův vyzařovací zákon

Elektromagnetické pole je **kvantované**, $E = h\nu \Rightarrow \rho(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{e^{-hc/\lambda kT}}{1 - e^{-hc/\lambda kT}}$



Dvojtěrbínový experiment

(světlo Young, 1801, *elektrony*, Davisson-Germer 1923-1927)



Elektrony dopadající na „obrazovku“ v průběhu experimentu

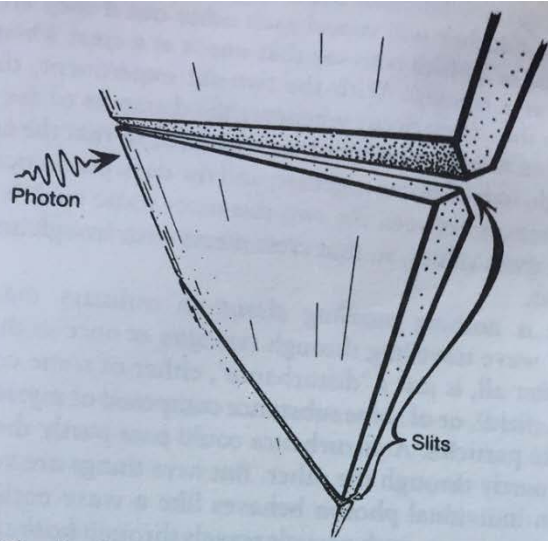
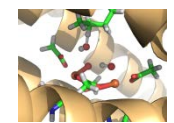
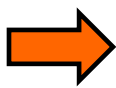
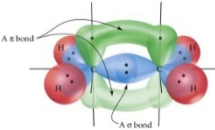


Fig. 6.6. The slits from the photon's point of view! How can it make any difference to it whether the second slit, some 300 'photon sizes' away, is open or closed?

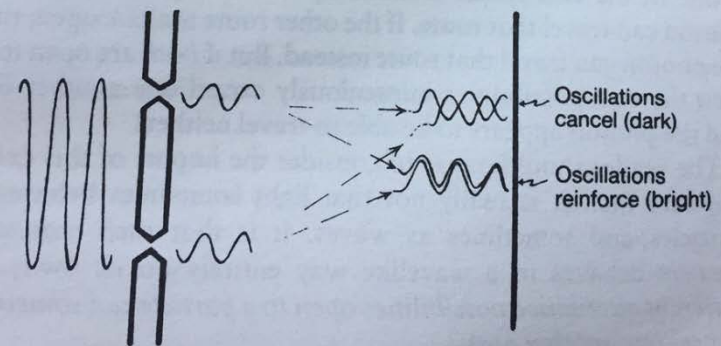


Fig. 6.7. With a purely wave picture we can understand the pattern of bright and dark bands at the screen (although not the discreteness) in terms of interference of waves.

Otvor štěrby: 0.001 mm

„velikost“ fotonu: $5 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 0.0005 \text{ mm}$

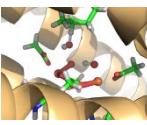
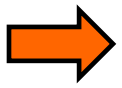
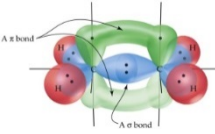
Vzdálenost štěrbin: 0.15 mm

Každý z fotonů (elektronů, fullerenů, ...??) se chová jako vlna i jako částice

Foton se rozpůlí? NE!

AMPLITUDY PRAVDĚPODOBNOTI

$w \times \text{'alternativa A'} + z \times \text{'alternativa B'}$

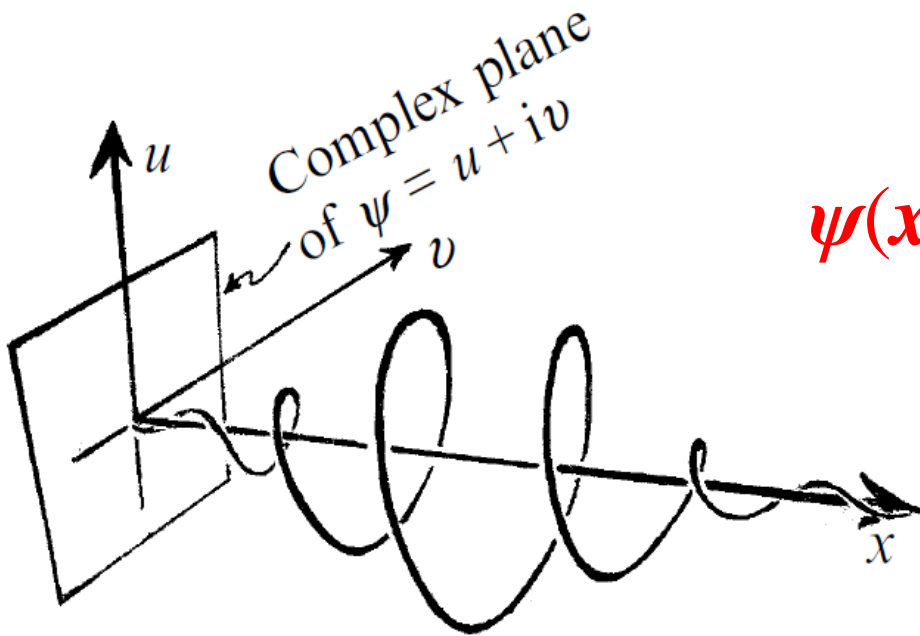


Kvantový stav částice

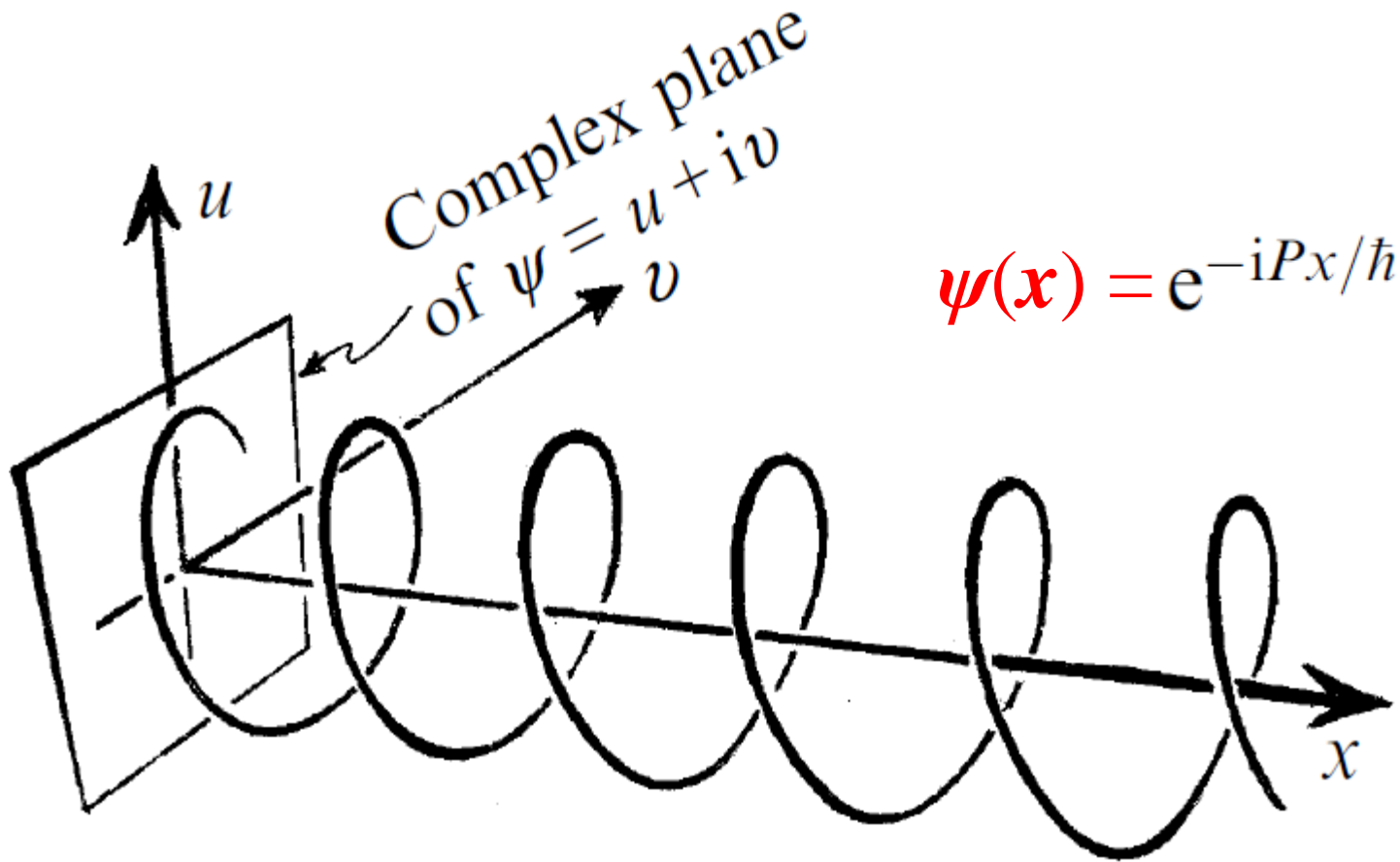
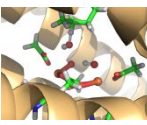
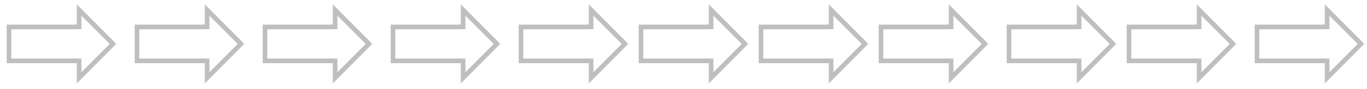
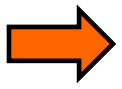
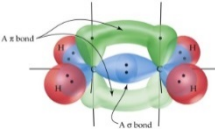
(Stavový vektor, vlnová funkce, amplitudy pravděpodobnosti)

Klasický stav částice (\mathbf{x} , \mathbf{p})

Kvantově, každá pozice částice musí mít alternativu: $\psi(\mathbf{x})$ nebo $|\psi\rangle$ nebo $\langle\psi|$
 „pravděpodobnost“ nalezení částice v pozici \mathbf{x} je $|\psi(\mathbf{x})|^2$



$$\psi(x) = e^{-A^2 x^2} e^{-iPx/\hbar}$$



$$\psi(x) = e^{-iPx/\hbar}$$

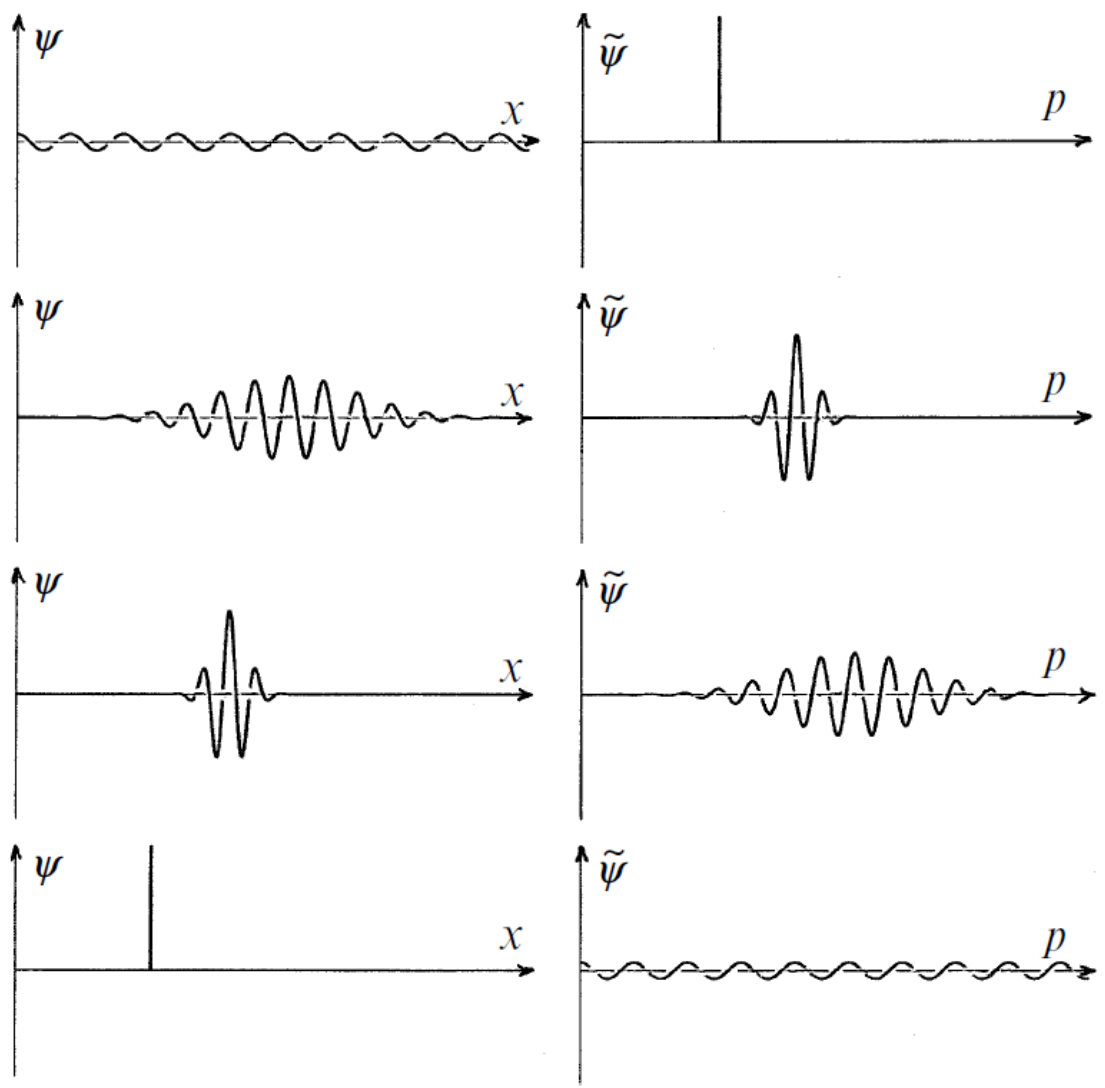
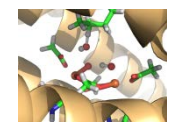
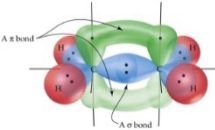
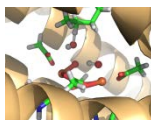
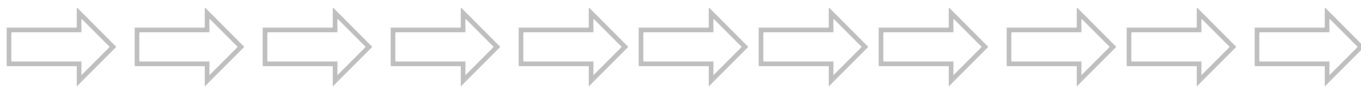
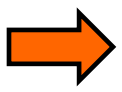
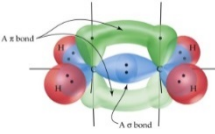
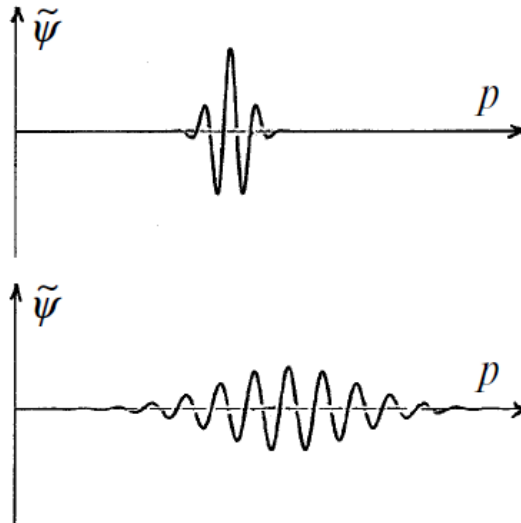
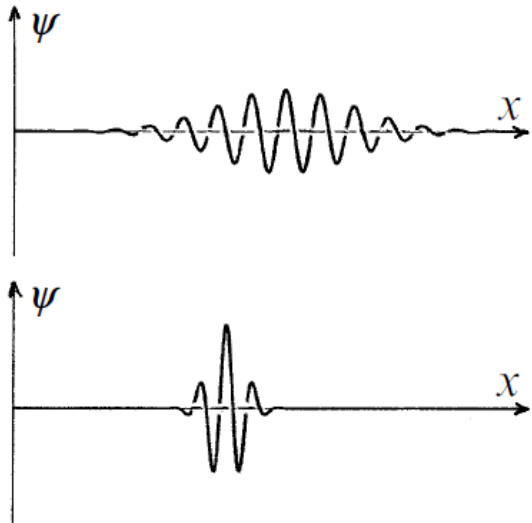


Fig. 21.10 Position-space pictures of wavefunctions ψ are on the left, with corresponding momentum-space pictures of $\tilde{\psi}$ on the right. The top pair depict a momentum state and the bottom pair, a position state. The two between them depict wave packets. The Heisenberg uncertainty relation is illustrated by the greater spread in position being accompanied by a smaller spread in momentum and *vice versa*.



Heisenbergův princip neurčitosti

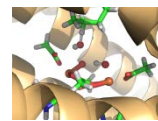
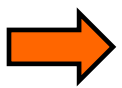
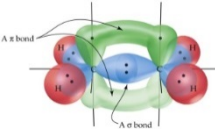
$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$



Vlnový balík (wave packet)

Nejlepší aproximace ke klasické částici?

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

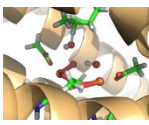
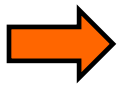
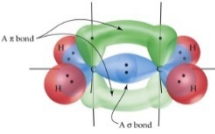


Schrödingerova rovnice (1925-1926)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle$$

Schrödingerova rovnice – časově nezávislá

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$



Je tedy kvantová mechanika deterministická?

Mějme proces **U**, tj. vývoj systému (vlnové funkce) v čase

Měření = „zvětšení“ kvantových efektů na klasickou úroveň, procedura **R**,
pravděpodobnosti $|\psi(\mathbf{x})|^2$

R... redukce stavového vektoru, kolaps vlnové funkce

U... Deterministické, zanechává kvantové superpozice, je spojitě

R... Nedeterministické, porušuje kvantové superpozice, je nespojitě

U+R nutné k interpretaci kvantové mechaniky

Není žádné dané pravidlo, kdy má být použito **R** (místo **U**). Co znamená měření?
Proč a kdy amplitudy pravděpodobnosti se stanou pravděpodobnostmi? Může být
„klasická úroveň“ pochopena kvantově-mechanicky?

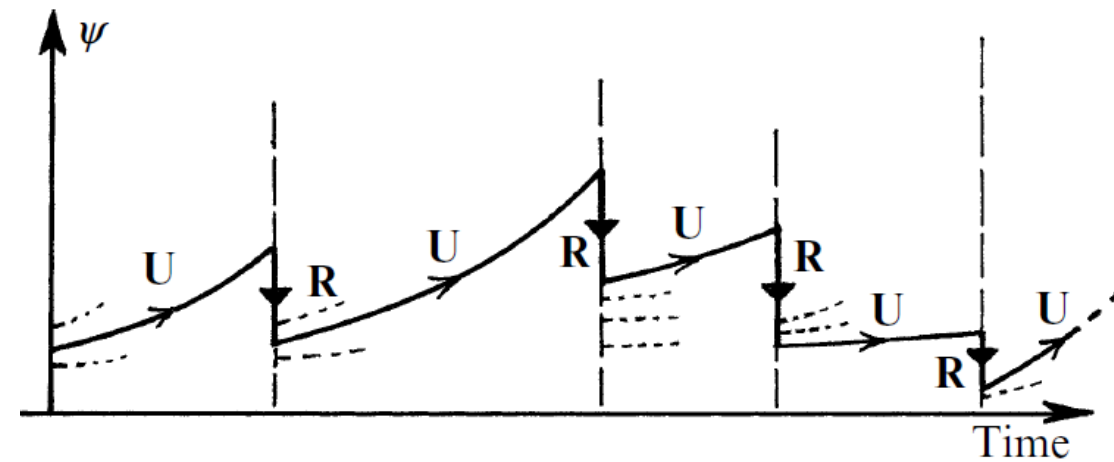
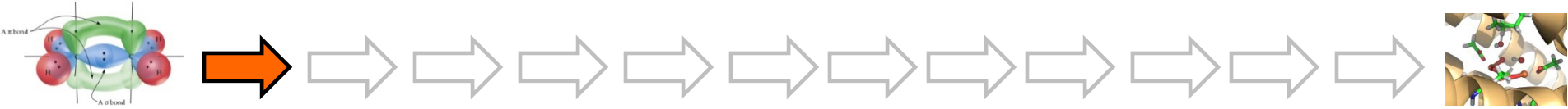
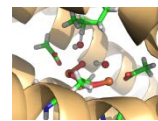
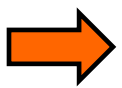
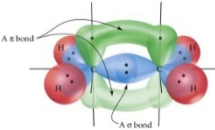
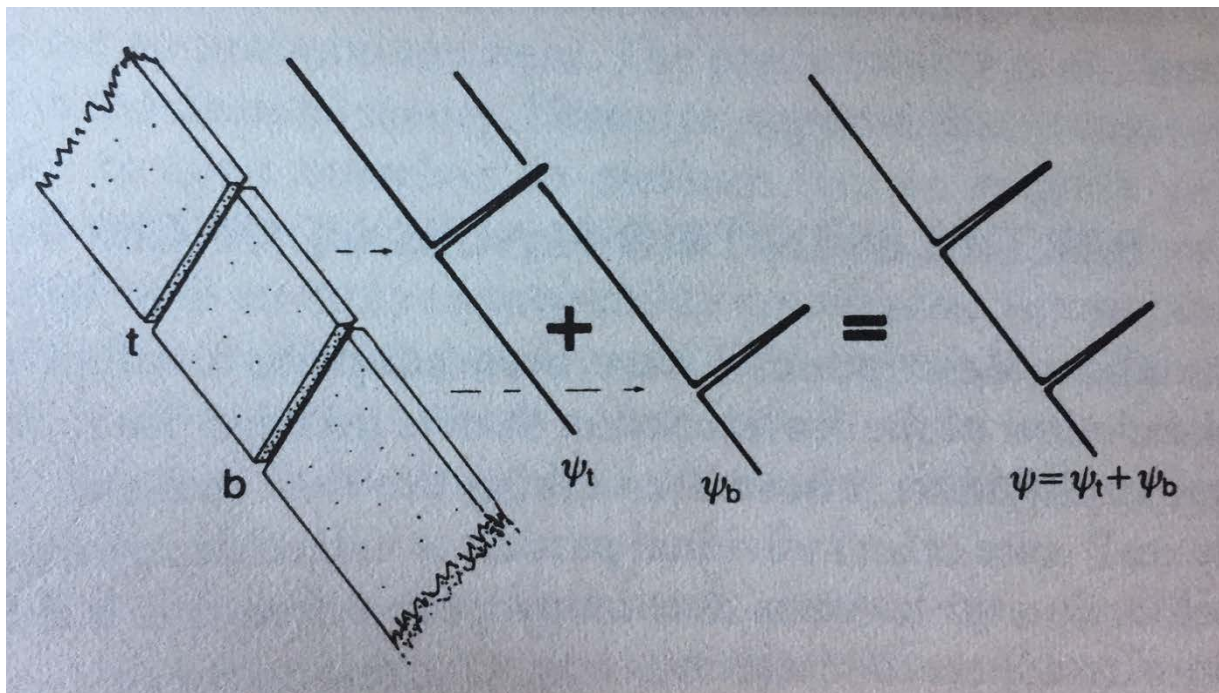


Fig. 22.1 The time-evolution of the state ψ for a physical system, according to accepted tenets of quantum mechanics, alternates between two completely different procedures: unitary (Schrödinger) evolution \mathbf{U} (continuous, deterministic) and state reduction \mathbf{R} (discontinuous, probabilistic).



Částice na dvou místech najednou?

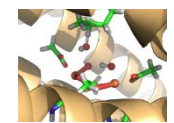
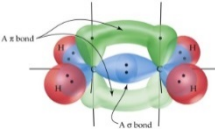


$$\psi = \psi_t + \psi_b$$

$$\psi = \psi_t - \psi_b$$

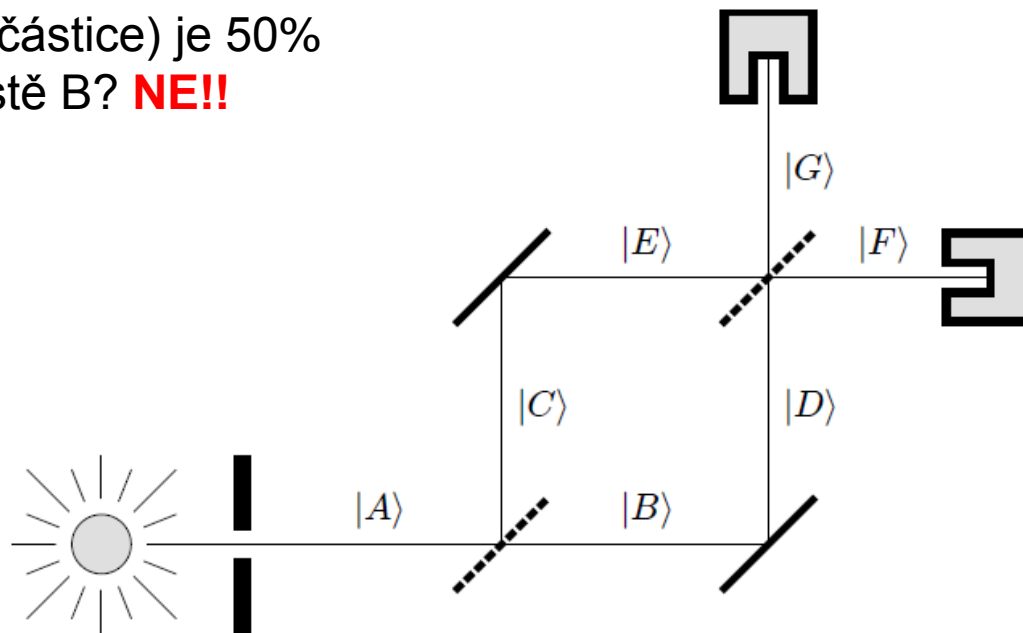
$$\psi = \psi_t + i\psi_b$$

V principu existují měření, která mohou odlišit tyto 3 alternativy



Superpozice stavů

Můžeme říct, že foton(částice) je 50% v místě A, a 50% v místě B? **NE!!**



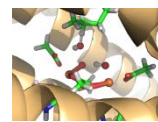
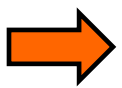
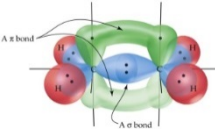
- o detektory (třeba fotonásobiče) F a G

$$|A\rangle \rightarrow |B\rangle + i|C\rangle, |B\rangle \rightarrow i|D\rangle, |C\rangle \rightarrow i|E\rangle$$

$$|D\rangle \rightarrow |G\rangle + i|F\rangle, |E\rangle \rightarrow |F\rangle + i|G\rangle$$

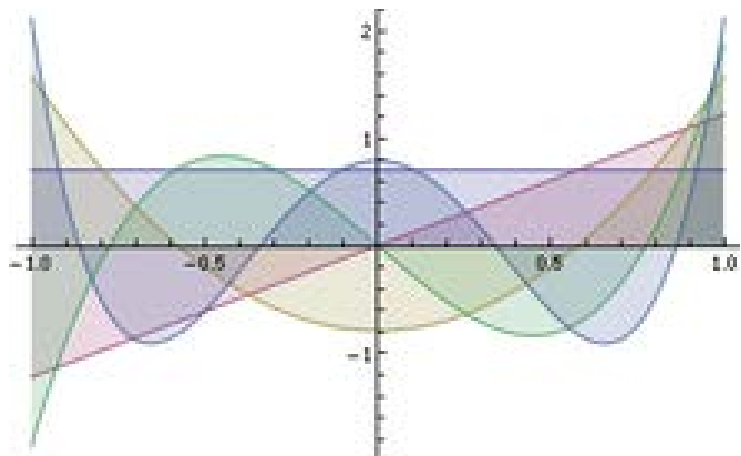
a tedy po dosazení $|A\rangle \rightarrow -2|F\rangle$, což je *stejný* stav jako $|F\rangle$

- o foton vždy skončí v detektoru F

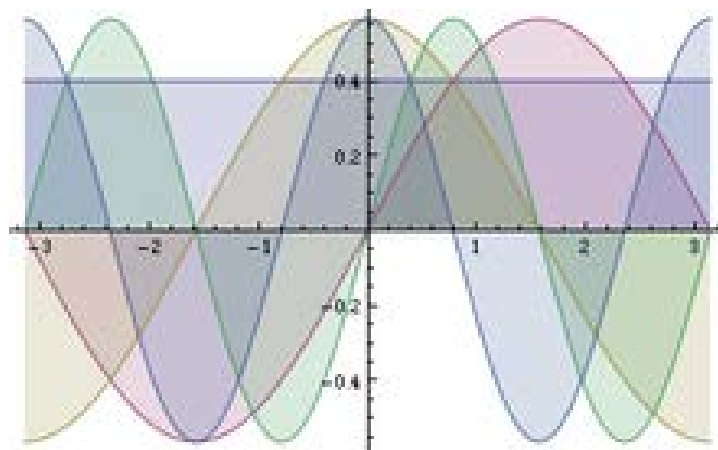


Hilbertův prostor

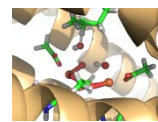
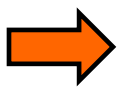
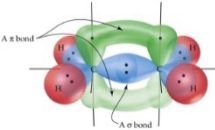
Matematická struktura (vektorový prostor) s **metrikou**,
 Příkladem je tzv. $L^2(a,b)$ prostor, jeho prvky jsou funkce, mírou
 je tzv. Lebesgueův integrál, jímž se definuje „míra“.



Prvních 5 prvků ortonormální báze
 prostoru $L^2(-1,1)$ složené z
 Legendreových polynomů.

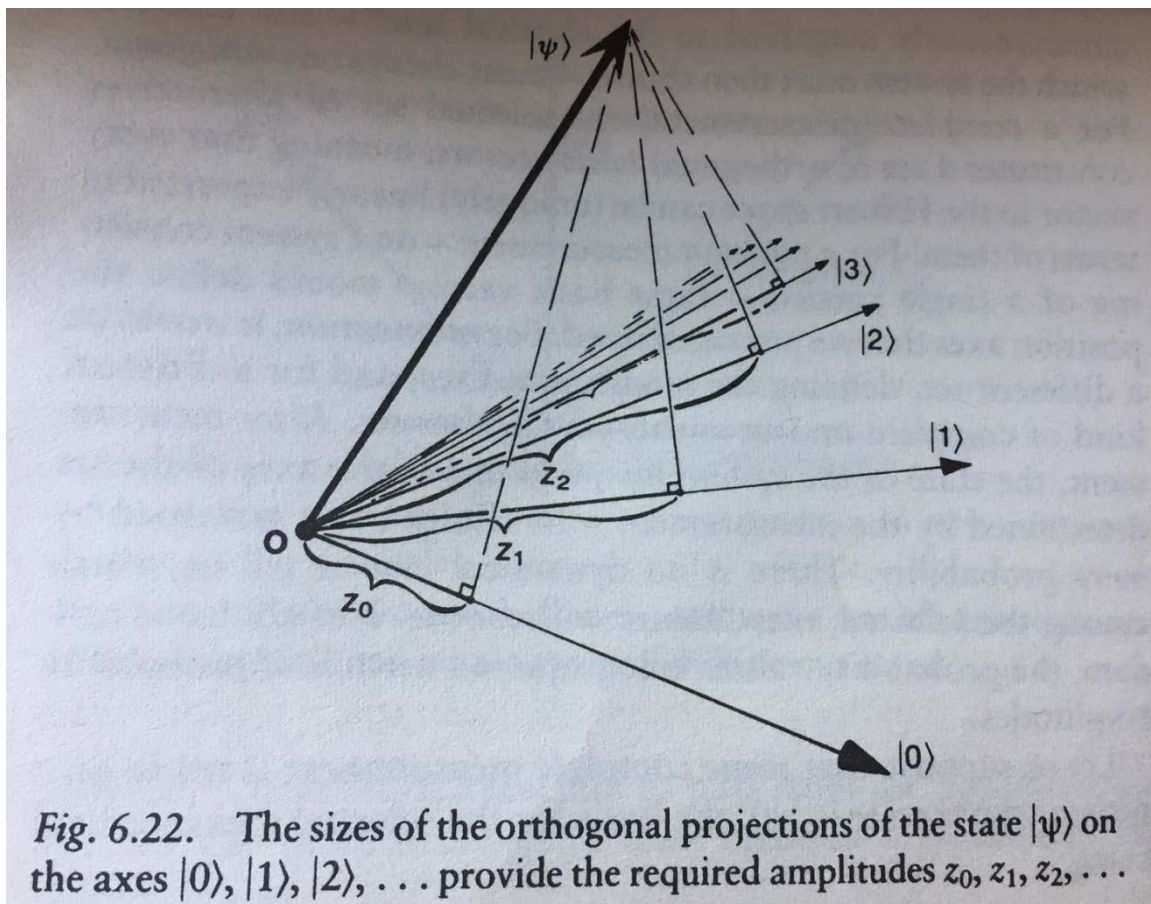


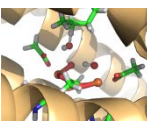
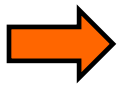
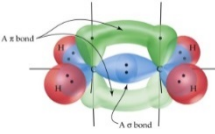
Prvních 5 prvků trigonometrické
 ortonormální báze prostoru $L^2(-\pi,\pi)$.



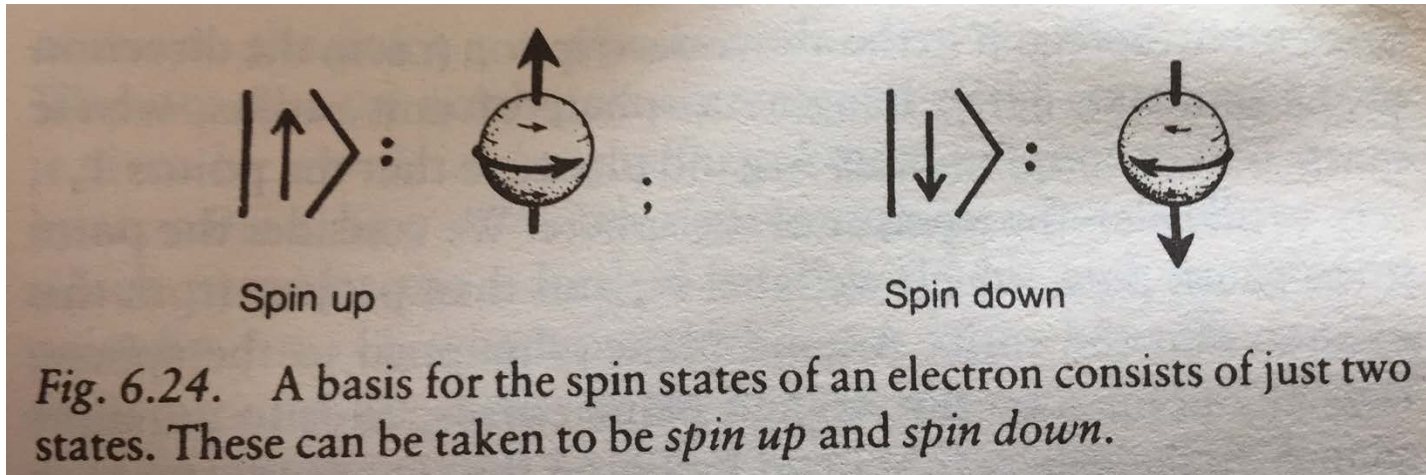
Hilbertův prostor a měření

Bázové funkce, ortonormalita, ortogonalita, výsledky měření (úplné měření je často nemožné, častěji YES/NO typ měření...)

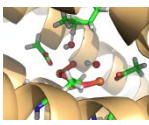
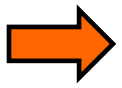
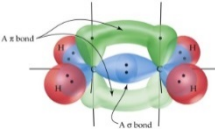




Spin

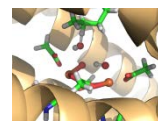
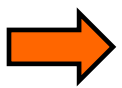
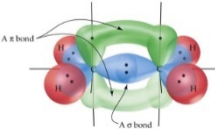


- Nejkvantovější ze všech vlastností
- „otáčení“ samotné kvantové částice
- Spin má většina částic v přírodě, je pro danou částici stejný a neměnný, pouze směr se mění (bosony, fermiony)
- Fermiony (elektrony, protony, neutrony): spin $\frac{\hbar}{2}$, Hilbertův prostor pro spin je pouze dvojdimenzionální (up, down, alpha, beta)
- Bosony (foton): spin \hbar , polarizace
- Objekty s větším spinem: $n \frac{\hbar}{2}$, ($(n+1)$ -stavový kvantový systém)



Vícečásticové systémy

- $|\Psi\rangle = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n)$
- Částice (elektrony, protony) jsou identické – rys kvantové mechaniky
- Pro fermiony (elektrony)
$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$$
- Pro bosony (fotony, atomová jádra)
$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$$
- Pauliho vylučovací princip: žádné fermiony nemohou být ve stejném stavu
- Nemůžeme říci, že jeden elektron je zde, a druhý tam, jde vždy o pár elektronů...



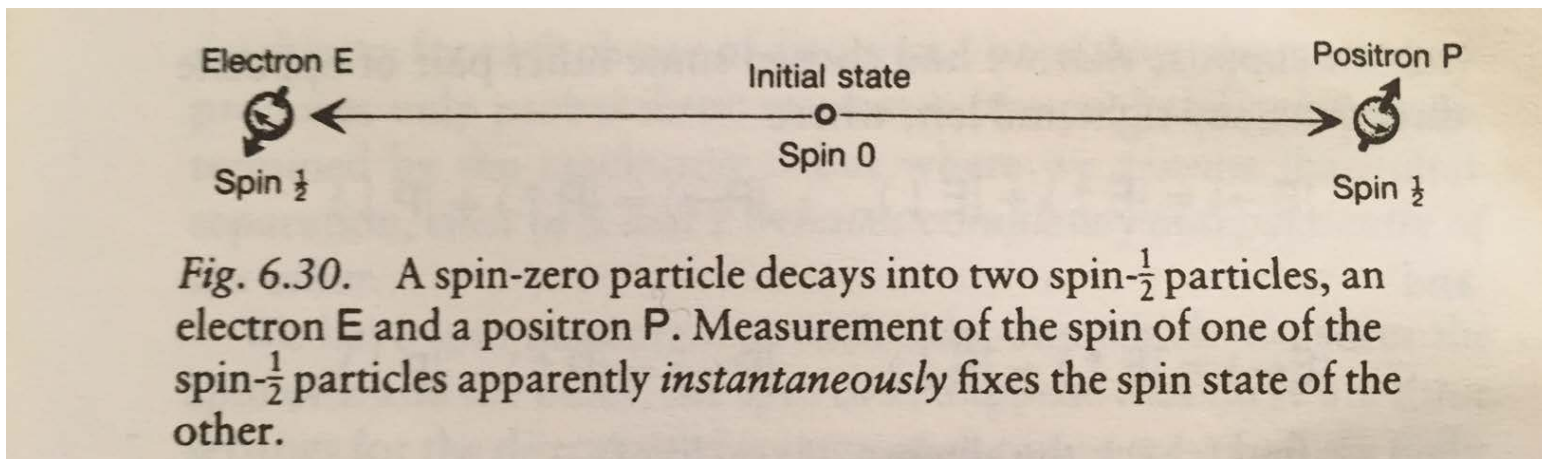
Einsteinův-Podolského-Rosenův paradox

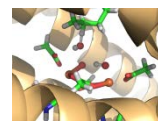
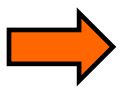
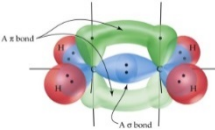
Dopis AE Maxovi Bornovi (1926): *Quantum mechanics is very impressive. But an inner voice tells me that it is not yet the real thing. The theory produces a good deal but hardly brings us closer to the secret of the Old One. I am at all events convinced that He does not play dice.*

Skryté proměnné (např. de Broglieho Bohmův model, 1952, 1956)??

Může být teorie se skrytými proměnnými konzistentní s veškerými pozorováními kvantové fyziky? Ano, ale pouze tehdy, když skryté proměnné ovlivňují (okamžitě!) jakékoliv jiné části systému

EPR myšlenkový paradox





Schrödingerova kočka

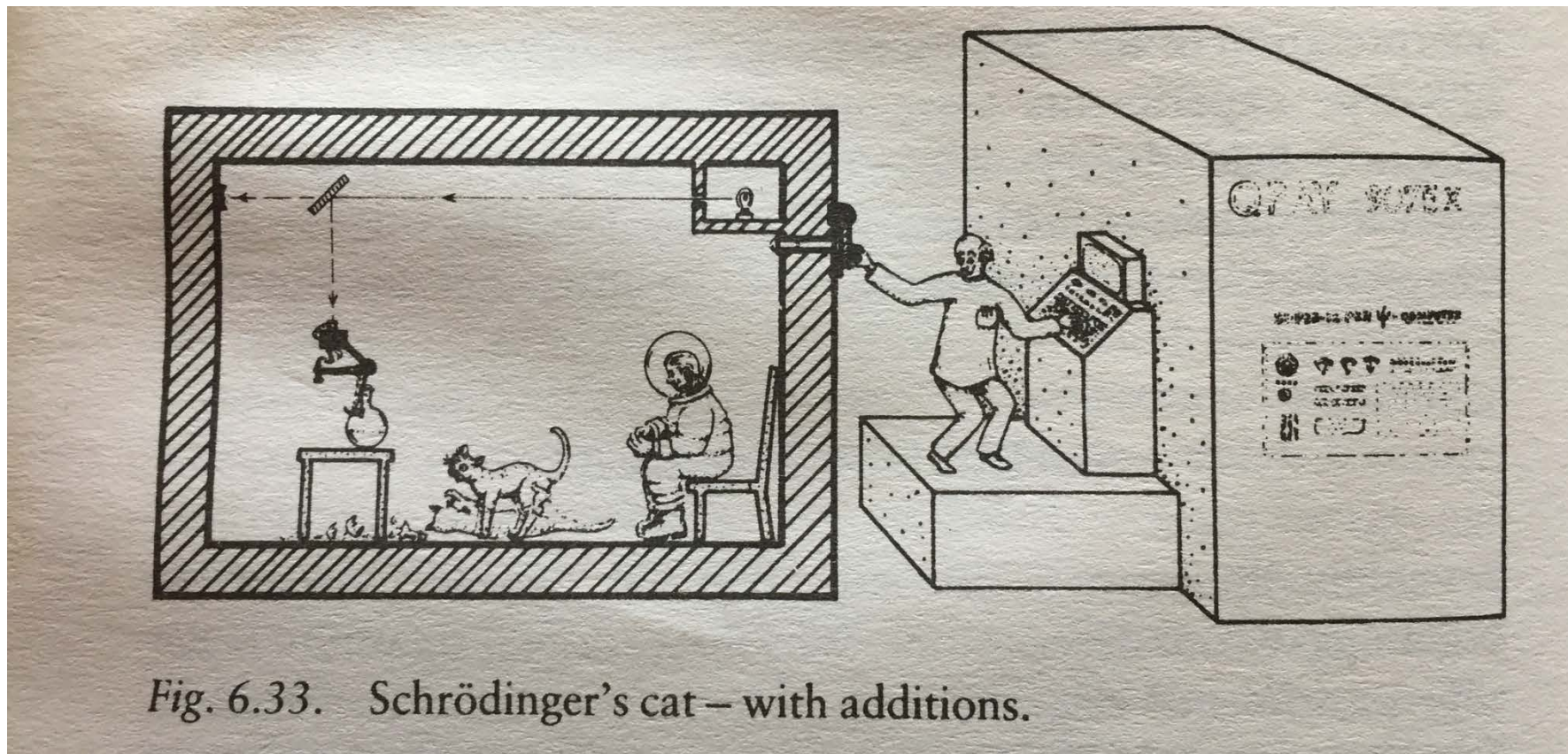
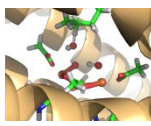
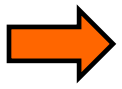
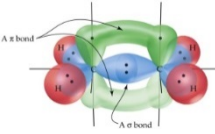


Fig. 6.33. Schrödinger's cat – with additions.

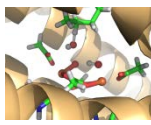
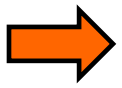
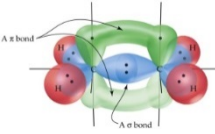
$$|\psi_{cat}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|mrtvá\rangle + |živá\rangle)$$



Fifth Solvay International Conference on Electrons and Photons, 1927



Left-to right: **Top row:** A. Piccard, E. Henriot, P. Ehrenfest, Ed. Herzen, Th. De Donder, E. Schrödinger, E. Verschaffelt, W. Pauli, W. Heisenberg, R.H. Fowler, Léon Brillouin. **Middle:** P. Debye, M. Knudsen, W.L. Bragg, H.A. Kramers, P.A.M. Dirac, A.H. Compton, Louis de Broglie, Max Born, Niels Bohr. **Front row:** I. Langmuir, Max Planck, Marie Curie, H.A. Lorentz, A. Einstein, P. Langevin, Ch. E. Guye, C.T.R. Wilson, O.W. Richardson.



Historie kvantové mechaniky (fyziky, chemie) - shrnutí

1900 – Max Planck black-body radiation (experimentally discovered 1862)

1905 (Annus Mirabilis)– Albert Einstein - the photoelectric effect (reported in 1887 by Heinrich Hertz)

1912 – Henri Poincaré publishes an influential mathematical argument in support of the essential nature of energy quanta.

1922 – Arthur Compton - Compton effect or Compton scattering, demonstrates the particle concept of electromagnetic radiation.

1922 – Bohr updates his model of the atom presaging orbital theory.

1923 – Louis de Broglie extends wave–particle duality to particles, postulating that electrons in motion are associated with waves. He predicts that the wavelengths are given by Planck's constant h divided by the momentum of the $mv = p$ of the electron: $\lambda = h / mv = h / p$

1924 – Wolfgang Pauli outlines the "Pauli exclusion principle"

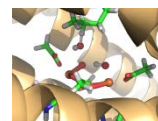
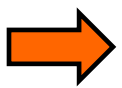
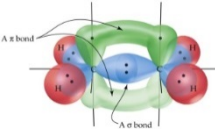
1925 – George Uhlenbeck and Samuel Goudsmit- electron spin.

1925 – Friedrich Hund outlines Hund's rule of Maximum Multiplicity

1925 – Werner Heisenberg, Max Born, and Pascual Jordan develops the matrix mechanics formulation of Quantum Mechanics.

1926 – Oskar Klein and Walter Gordon state their relativistic quantum wave equation, later called the Klein–Gordon equation.

1926 – Erwin Schrödinger - "wave equation" also introduces the Hamiltonian operator in quantum mechanics.



1927 – Werner Heisenberg formulates the quantum uncertainty principle.

1927 – Max Born develops the Copenhagen interpretation of the probabilistic nature of wavefunctions.

1927 – Born and J. Robert Oppenheimer introduce the Born–Oppenheimer approximation, which allows the quick approximation of the energy and wavefunctions of smaller molecules.

1927 – Walter Heitler and Fritz London introduce the concepts of valence bond theory and apply it to the hydrogen molecule.

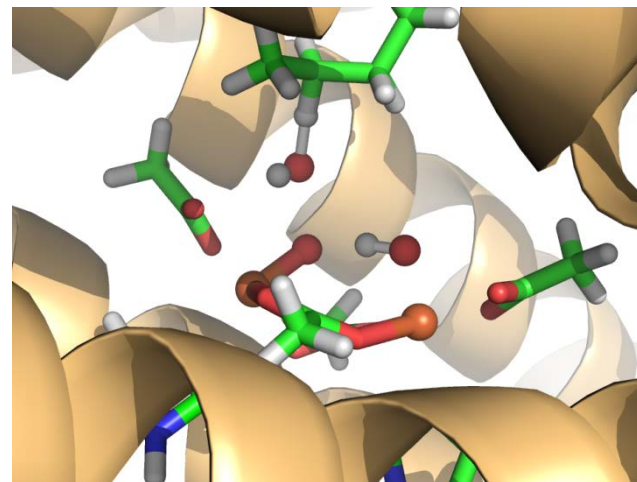
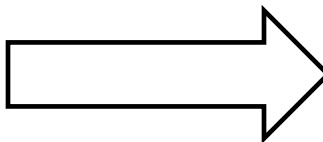
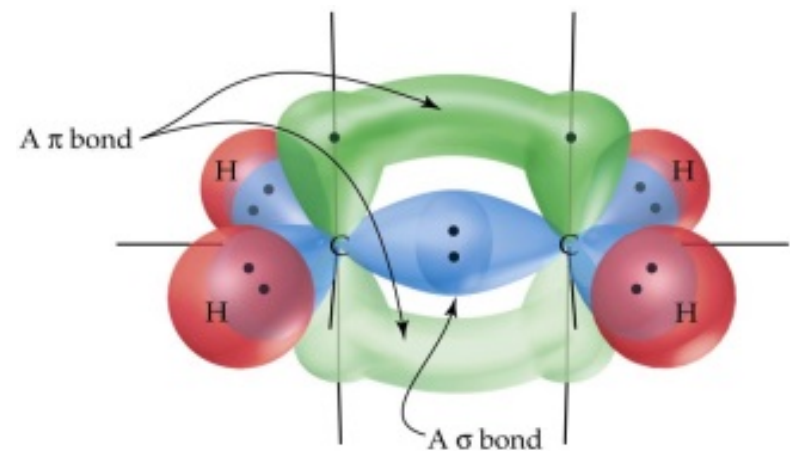
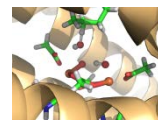
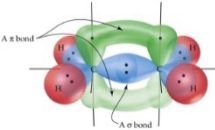
1927 – Thomas and Fermi develop the Thomas–Fermi model for a gas in a box.

1927 – Dirac states his relativistic electron quantum wave equation, the Dirac equation.

1927 – Walter Heitler uses Schrödinger's wave equation to show how two hydrogen atom wavefunctions join together, with plus, minus, and exchange terms, to form a covalent bond.

1927 – Robert Mulliken works, in coordination with Hund, to develop a molecular orbital theory: σ bond, π bond, and δ bond.

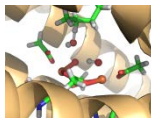
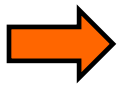
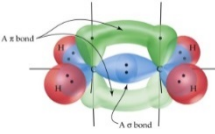
1928 – Linus Pauling outlines the nature of the chemical bond: uses Heitler's quantum mechanical covalent bond model; "resonance" (1931)



Chemická struktura B

Elektronová struktura molekul

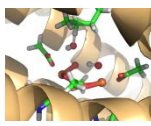
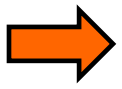
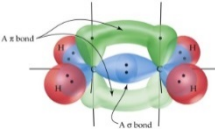
Cvičení 1: kvíz, komplexní čísla, motivační úlohy
ze základů kvantové mechaniky



Historie kvantové mechaniky

?	?
?	?
?	?
?	?
?	?

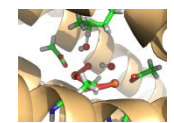
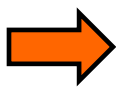
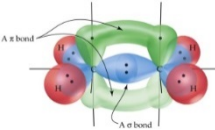




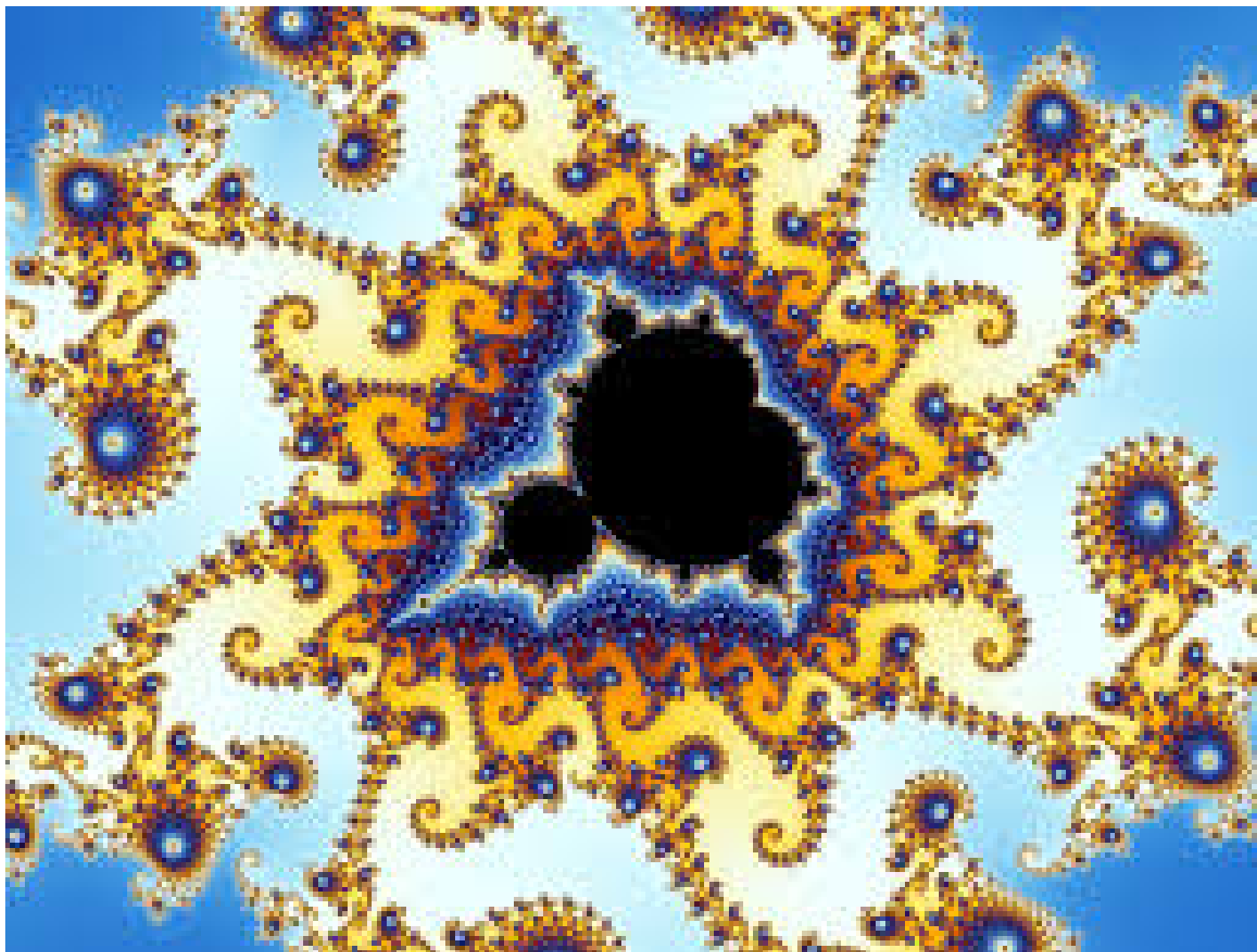
Historie kvantové mechaniky

Max Planck	Albert Einstein
Niels Bohr	Louis de Broglie
Max Born	Paul Dirac
Werner Heisenberg	Wolfgang Pauli
Erwin Schrödinger	Richard Feynman





Mandelbrotova množina



I. Část Chemické Struktury B :
Základy molekulové kvantové mechaniky = Syllabus

Přednáška I: Tajemný a „nepochopitelný“ svět kvantové mechaniky (cca 20 slidů, cca 10 minuta 2 slidy na každý bod níže)

- **Fyzikální svět do konce 19. století: klasická mechanika, Maxwellova teorie elektromagnetického pole**
- **Problémy s klasickou fyzikou (experimentální pozorování):**
ko-existence částic a polí, „kolaps“ klasického modelu atomu, atomová spektra, záření černého tělesa
- **Počátky kvantové teorie (teorie kvantové mechaniky):**
Planckův vyzařovací zákon, Bohrov model atomu, dvojštěrbínový experiment (Young, Davisson-Germer), fotoelektrický jev
- **Amplitudy pravděpodobnosti, pravděpodobnost, a kvantový stav částice**
kvantové vs. klasické objekty
- **Heisenbergův princip neurčitosti**
- **Je kvantová mechanika deterministická?**
vývoj systému vs. měření
- **Hilbertův prostor**
- **Spin elektronu**
nejkvantovější ze všech veličin?
- **Paradoxy kvantové mechaniky**
EPR (Einstein-Podolsky-Rosen), Schrödingerova kočka
- **Schrödingerova rovnice, Diracova rovnice, zmínka o kvantové elektrodymanice**

I. Část Chemické Struktury B :
Základy molekulové kvantové mechaniky = Syllabus

Přednáška II: Formální struktura kvantové mechaniky: postuláty kvantové mechaniky, vlnová funkce, operátory (cca 20 slidů)

- **Fázový prostor (klasická mechanika), Hilbertův prostor (kvantová mechanika)**
matematické ukotvení kvantové mechaniky
- **Operátory v kvantové mechanice:**
vlastní hodnoty, vlastní funkce, reprezentace, komutační relace, konstrukce operátorů, integrály, Hermitovské operátory, Hamiltonián
- **Postuláty kvantové mechaniky**
vlnová funkce a její vlastnosti
- **Schrödingerova rovnice**
časově závislá, časově nezávislá
- **Heisenbergův princip neurčitosti**
- **Matice v kvantové mechanice**

I. Část Chemické Struktury B :
Základy molekulové kvantové mechaniky = Syllabus

Přednáška III: Základní modelové systémy: částice v jámě, harmonický oscilátor, atom vodíku (cca 20 slidů, cca 10 minuta 2 slidy na každý bod níže)

→ **Vlnová funkce**

opakování, jedno- vs. vícečásticová vlnová funkce, povaha fermionů, Pauliho vylučovací princip, vlastnosti vlnové funkce, Bornova interpretace

→ **Schrödingerova rovnice**

opakování, obecné poznámky ke SchR, kvalitativní řešení, kvantování, průchod částic skrz bariéry

→ **Základní úlohy kvantové mechaniky: 1. Částice v krabici**

řešení SchR, povaha řešení, degenerace

→ **Základní úlohy kvantové mechaniky: 2. Harmonický oscilátor**

řešení SchR, povaha řešení, degenerace, klasické přiblížení

→ **Základní úlohy kvantové mechaniky: 3. Atom vodíku**

částice na kruhu, částice na kouli, atomové orbitaly

I. Část Chemické Struktury B :
Základy molekulové kvantové mechaniky = Syllabus

Přednáška IV: Moment hybnosti, molekulová symetrie, elektronové stavy (cca 20 slidů)

→ **Moment hybnosti**

význam momentu hybnosti pro chemickou strukturu, komutační relace, pozorovatelné veličiny, vlastní hodnoty

→ **Spin**

→ **Moment hybnosti složených systémů**

celkový moment hybnosti, povolené hodnoty momentu hybnosti, skládání momentů hybnosti

→ **Symetrie objektů:**

operace symetrie, prvky symetrie, definice grupy, bodové grupy symetrie, klasifikace molekul, využití symetrie v kvantové chemii

→ **Elektronové stavy**

„dobrá“ kvantová čísla, klasifikace elektronových stavů, termy

I. Část Chemické Struktury B :
Základy molekulové kvantové mechaniky = Syllabus

Přednáška V: Úvod do molekulové struktury, teorie chemické vazby, molekulové orbitaly (cca 20 slidů)

→ **Řešení SchR pro víceelektronové systémy (atomy a molekuly):**

Bornova-Oppenheimerova aproximace

→ **Teorie molekulových orbitalů:**

MO-LCAO rozvoj, molekula vodíku, dvojjádrové molekuly, víceatomové molekuly, konjugované π -systémy, teorie ligandového pole

→ **Chemická vazba, interakce molekul**

populační analýza, řád vazby, druhy chemických vazeb, mezimolekulové interakce

I. Část Chemické Struktury B :
Základy molekulové kvantové mechaniky = Syllabus

Přednáška VI: Kvantově-chemické metody (metody vlnové funkce, metody funkcionálu hustoty)
(cca 20 slidů)

→ **Hartreeho-Fockova metoda**

Slaterův determinant, náznak odvození HF rovnic, metoda self-consistent field

→ **Semiempirické metody**

→ **Poruchové a variační metody**

Variační teorém, naznačení

→ **Zmínka o „přesných“ metodách kvantové chemie**

korelační energie, systémy s uzavřenými a otevřenými slupkami, vícereferenční systémy

→ **Metody funkcionálu hustoty**

→ **Ukázka kvantově-chemických výpočtů**

II. Část Chemické Struktury B : Molekulová Spektroskopie

Časový plán: celkem 6x1.5 hod = 9 hod

Přednáška VII: Obecné principy a klasifikace spektroskopických metod

Přednáška VIII: Elektronová spektroskopie – NIR/vis/UV/X-ray/ γ

Přednáška IX: Elektronová spektroskopie – NIR/vis/UV/X-ray/ γ

Přednáška X: Vibrační spektroskopie : IČ, Ramanova a rezonanční Ramanova spektroskopie

Přednáška XI: NMR a EPR spektroskopie

Přednáška XII: Výpočetní teoretická chemie – molekulové modelování

II. Část Chemické Struktury B : Molekulová Spektroskopie = Syllabus

Přednáška VII: Obecné principy a klasifikace spektroskopických metod (cca 20 slidů)

→ **Třídění spektroskopií podle použitých fotonových energií**

→ **Třídění spektroskopií podle různých kategorií:**

a) podle mechanismu interakce fotonu s atomem/molekulou (absorpce/emise, rozptyl, *difrakce*, stáčení polarizace; jedno vs. dvoufotonové procesy, apod); *či jiných částic (neutron, elektron)*

b) podle molekulových vlastností, které jsou sondovány (vibrace, rotace, rovibrace, elektronová struktura základního/excitovaného stavu, jaderná struktura a její interakce s elektronovou strukturou)

c) podle chemického/fyzikálního prostředí, ve kterém molekuly studujeme (plynná/kapalná/pevná fáze/matrice; přítomnost silného vnějšího magnetického/elektrického pole)

→ **Základní principy** - Pozorovatelné veličiny vs. obecné principy kvantové/statistické mechaniky:

a) Poloha pásu vs. energická separace základního a excitovaného stavu (energie vázaných stavů)

b) Intenzita pásu vs. pravděpodobnost přechodu; transitní dipolový moment ; výběrová pravidla

c) Přirozená šířka pásu vs. Heisenbergův princip neurčitosti (např: doba života excitovaného stavu)

d) Teplotní závislost spekter

→ **Přehled specifických molekulových vlastností**, které je možné různými spektroskopiemi studovat

→ **Pro tento kurz vybrané spektroskopie a jejich význam pro biochemii**

Přednáška VIII-IX: Elektronová spektroskopie – NIR/vis/UV/X-ray/ γ (cca 20 slidů)

→ **Základní vs. excitovaný elektronový stav**

(změna elektronová konfigurace – rozložení elektronové hustoty; konečná doba života excitovaného stavu, povrch potenciální energie [PES] základního vs. excitovaného stavu – vertikální přechody: separace pohybu elektronů od pohybu jader – Born-Oppenheimerova aproximace)

→ **Franckův-Condonův princip** : vibrační struktura elektronového pásu (vibronické spektrum)

– distribuce intenzity spektra : Poissonova distribuce) ; *rozšíření Herzberg-Teller aprox.*

→ **Koncept molekulových orbitalů** a spojitost se spektroskopií: příklady; limity (CI, SOC)

→ **Typy absorpčních přechodů**: elektrické dipol. přechody; magnetické dipol. přechody; elektr.kvadrupol. intenzity; příklady

→ **Specifické typy elektronových přechodů** (excitace s přenosem náboje [LMCT; MLCT etc]; d-d/intervalenční přechody; excitace se změnou spinového stavu; excitace z vnitřních slupek; Rydbergovy excitace)

→ **Jablonskiho diagram**: zářivé/nezářivé procesy; symetricky/spinově dovolené/zakázané přechody; mezisystémový přechod časová škála procesů; absorpce vs. spontání emise: fluorescence / fosforescence

→ **Elektronové přechody: fotochemie vs. fotofyzika:**

příklad fotosyntéza vs. “obraný mechanismus” DNA vůči UV poškození

→ Příklady elektronových spektroskopií a spekter:

15
min

a) Absorpční spektroskopie (intenzita pásu; síla oscilátoru) / příklad přechodu kde dovolený i zakázaný přechod – aby byl vidět rozdíl ve tvaru/šířce pásu); Isobestický bod

15
min

b) Fluorescenční spektroskopie (např. Fluorescent resonance energy transfer (FRET)): princip a uvést 1-2 příklady

30
min

c) *ORD*, lineární/cirkulární dichroismus (CD) a magnetický cirkulární dichroismus (MCD): princip a uvést 1-2 příklady

20
min

d) XAS/XES/*XANES*/EXAFS/*RIXS* spektroskopie : princip a uvést 1-2 příklady; např. XES kofaktoru v nitrogenáze a určení karbidu jako centálního atomu

10
min

e) Fotoelektronová spektroskopie: princip a uvést 1-2 příklady

Přednáška X: Vibrační spektroskopie : Infračervená a Ramanova a rezonanční Ramanova spektroskopie (cca 20 slidů)

35
min

- **Molekulová vibrace v diatomiku** - základní teorie; harmonická (HO) aproximace; výběrová pravidla isotopový efekt; odchylky od HO (anharmonicitu, spřažení s rotací [centrifugální deformace]... Příklad
- **Molekulové vibrace v polyatomiku**: časová škála molekulových vibrací; počet stupňů volnosti = vibračních módů; energie nulového bodu; symetrie molekul a vibračních módů

35
min

- **Fyzikální principy IČ spektroskopie**
(principy; spektra příklady: kombinační pásy, overtóny; isotop. posuny)
- **Realizace a varianty IČ**
 - a) FTIR: "Fourier Transformed Infrared Spect." – princip / příklad ; zajímavost (Starkův jev)
 - b) VCD – spíše zajímavost
- **Fyzikální principy Ramanovy spektroskopie**
(Ramanův jev; Rayleighův jev – zajímavost- modrá obloha; teplotní závislost Stokes/anti-Stokes; ROA – spíše zajímavost)

20
min

- **Komplementární povaha IČ a Ramanovy spektroskopie** (výběrová pravidla)
- **rezonanční Ramanova spektroskopie** – princip, význam excitovaného elektronového stavu / příklad ; RR profil

Přednáška XI: NMR spektroskopie a zmínka o EPR (cca 20 slidů)

- 40 min → **Spin/magnetický moment, interakce s magnetickým polem** (*a vliv jeho orientace*)
fyzikální podstata, která stojí za jednotlivými členy spinového hamiltoniánu (ZFS, Zeemanův jev)
- **Magnetická rezonance** (energetické rozdíly v EPR vs. NMR ; výběrová pravidla; Boltzmann/relaxace)
- **NMR** : efektivní magnetické pole; chemický posun; třídění jader: stejná jádra v chemicky ekvivalentním prostředí apod; jemné (spin-spin) interakce/štěpení
- Pascalův trojúhelník
- 20 min → **^1H NMR** : příklady
- **^{13}C NMR** : příklad
- **Paramagnetická NMR** : příklad užití v medicíně (okysličená vs. neokysličená krev – skeny mozku)
- 15 min → **EPR** : jemné elektron-spin/jádro-spin interakce – štěpení; **příklady**
- 15 min → **EPR paramagnetických látek** – zmínka; anisotropie Zeemanova štěpení) ; ukázka
- **Pulzová EPR (EPR kombinované s NMR)** – zmínka; ENDOR/ESEEM – ukázka ; v čem výhoda

Přednáška XII: Výpočetní teoretická chemie – molekulové modelování (cca 10-15 slidů)

25
min

→ **Metody kvantové chemie (metody QM) :**

přibližná řešení mnoha-elektronové Schrödingerovy rovnice: (časová/bezčasová ; nerelativistická/relativistická) => energie molekul v různých elektronových stavech (a jejich vývoj s časem); molekulové vlastnosti (možnost korelovat se spektroskopií) -- **příklady**

15
min

→ **Metody nekvantové teoretické chemie (metody MM):**

metoda silového pole “force field method” ; molekulová dynamika kombin. s metodou silového pole - **příklad**

40
min

→ **Reaktivita :** koncept hyperploch potenciální energie a významných bodů na hyperploše; propojení potenciální energie s volnou energií (úloha pro statistickou termodynamiku); teorie transitního stavu vs. rychlostní konstanty; KIE; řešení reakčních mechanismů – **příklady.**

10
min

→ **Velké systémy : QM/MM : výpočetní enzymologie**