

# OBSAH

1. ÚVODNÍ POZNÁMKA . . . . .	9
2. DŮLEŽITÉ POJMY A POMŮCKY . . . . .	11
2.1. Symetrie . . . . .	11
2.2. Korelační diagram . . . . .	23
2.2.1. Konstrukce korelačních diagramů . . . . .	23
2.2.2. Pravidlo nekřížení („Noncrossing rule“) . . . . .	27
2.3. Interakční diagram a komponentová analýza . . . . .	31
2.3.1. Konstrukce interakčního diagramu . . . . .	31
2.3.2. Komponentová analýza . . . . .	33
2.3.3. Poznámka k pojmu interakce . . . . .	41
2.4. Odhad velikosti překryvu a interakce mezi orbitaly . . . . .	43
2.5. Jak zobrazovat orbitaly . . . . .	52
2.6. Kvantitativní výpočet charakteristik reakcí . . . . .	55
2.6.1. Výpočet rychlostních konstant: Teorie aktivovaného komplexu . . . . .	55
2.6.2. Výpočet partičních funkcí . . . . .	58
2.6.3. Výpočet hlavních momentů setrvačnosti . . . . .	60
2.6.4. Výpočet reakční cesty . . . . .	61
2.6.5. Názvoslovná poznámka k pojům reakční cesta a reakční koordináta . . . . .	62
2.7. Wilsonova vibrační analýza (analýza FG). . . . .	64
3. ZADÁNÍ A ŘEŠENÍ ÚLOH . . . . .	66
3.1. Struktura agregátů čtyř atomů vodíku . . . . .	66
3.2. Cykloadice: reakce dvou molekul ethylenu . . . . .	79
3.3. Adice molekuly bromu na ethylen . . . . .	84
3.4. Analýza struktury sirného ylidu a charakter vazby C—S . . . . .	98
3.5. Analýza struktury karbenového organokovového komplexu. . . . .	110
3.6. Možné struktury organokovového komplexu a přechody mezi nimi . . . . .	114
3.6.1. ( $\eta$ -acenaftylen)-( $\eta$ -cyklopentadienyl) manganný komplex . . . . .	114
3.6.2. Komplexy kationtu a aniontu ( $\eta$ -cyklopentadienyl)-( $\eta$ -pentalen) železa . . . . .	120

3.7.	Jednoduchá ilustrace variačního a poruchového výpočtu . . . . .	123
3.7.1.	Variační výpočet energie se zkusmou vlnovou funkcí ve tvaru lineární kombinace přibližných řešení (lineární variační problém) . . . . .	123
3.7.2.	Variační výpočet energie se zkusmou vlnovou funkcí s variačním parametrem (nelineární variační problém) a poruchový výpočet . . . . .	125
3.8.	Výpočet vibračních frekvencí molekuly vody . . . . .	134
3.9.	Vibrace slabého mezimolekulového komplexu . . . . .	141
3.10.	Kvantitativní studie izomerace kyanovodíku na isokyanovodík: výpočet rychlostních konstant, rovnovážné konstanty a části reakční cesty . . . . .	142
3.10.1.	Zadání a obecné schéma řešení úlohy . . . . .	142
3.10.2.	Výpočet momentů setrvačnosti a rotačních partičních funkcí pro HCN, HNC a aktivovaný komplex . . . . .	145
3.10.3.	Výpočet vibračních frekvencí a vibračních partičních funkcí pro HCN, HNC a aktivovaný komplex . . . . .	149
3.10.4.	Výpočet aktivačních energií, rychlostních konstant, korekcí na tunelování a rovnovážné konstanty . . . . .	162
3.10.5.	Výpočet reakční cesty . . . . .	165
4.	DODATKY . . . . .	174
4.1.	Základní pojmy a vztahy z teorie grup . . . . .	174
4.2.	Schéma k určení bodové grupy . . . . .	177
4.3.	Tabulky charakterů některých bodových grup . . . . .	179
4.4.	Parametry metody EHT . . . . .	186
4.5.	Fyzikální konstanty a převodní faktory . . . . .	189
5.	LITERATURA . . . . .	190
6.	REJSTRÍK . . . . .	191