

# Obsah

<b>1 Historický nástin kvantové mechaniky</b>	<b>9</b>
1.1 Částice a vlny . . . . .	9
1.2 Experimenty, které změnilly svět . . . . .	11
1.2.1 Záření absolutně černého tělesa . . . . .	12
1.2.2 Teorie fotoelektrického jevu . . . . .	13
1.2.3 Spektrum atomu vodíku . . . . .	16
1.2.4 Další experimenty . . . . .	17
1.3 Dualismus vln a částic . . . . .	17
1.4 Pohybové rovnice kvantově-mechanických částic: Schrödingerova rovnice .	19
1.5 Bornova interpretace vlnové funkce . . . . .	20
1.6 Časově závislá Schrödingerova rovnice . . . . .	21
1.7 Relace neurčitosti . . . . .	23
<b>2 Operátory v kvantové mechanice</b>	<b>26</b>
2.1 Co je operátor . . . . .	26
2.2 Operace s operátory . . . . .	28
2.3 Hermitovské operátory . . . . .	32
2.4 Maticová reprezentace operátorů . . . . .	34
<b>3 Axiomy kvantové mechaniky</b>	<b>36</b>
3.1 Přehled postulátů . . . . .	36
3.2 Kvantová mechanika pro systém o více částicích . . . . .	38
<b>4 Několik jednoduchých případů</b>	<b>40</b>
4.1 Částice v nekonečně hluboké potenciálové jámě . . . . .	40
4.2 Částice v jámě konečné velikosti a pravoúhlá bariéra . . . . .	46
4.3 Harmonický oscilátor . . . . .	49
<b>5 Rotační pohyb v kvantové mechanice</b>	<b>54</b>
5.1 Pohyb částice po kružnici . . . . .	54
5.2 Rotace částice ve třech rozměrech . . . . .	57
5.2.1 Operátor momentu hybnosti . . . . .	58
5.2.2 Komutační relace operátoru momentu hybnosti . . . . .	59
5.2.3 Jaký můžeme naměřit moment hybnosti? . . . . .	60
5.2.4 Energie rotující částice . . . . .	62
<b>6 Pohyb dvou částic</b>	<b>65</b>
6.1 Metoda separace proměnných . . . . .	65
6.2 Pohyb svázaných částic a radiální Schrödingerova rovnice . . . . .	67
6.2.1 Oddělení pohybu těžiště . . . . .	67
6.2.2 Schrödingerova rovnice pro částice s centrálním potenciálem . . . . .	69
<b>7 Atom vodíku</b>	<b>71</b>
7.1 Spektrum energií . . . . .	71
7.2 Vlnové funkce pro atom vodíku . . . . .	76
7.3 Zeemanův jev . . . . .	81



<b>8 Elektronový spin</b>	<b>83</b>
8.1 Sternův–Gerlachův experiment . . . . .	83
8.2 Spin v kvantové mechanice . . . . .	85
8.3 Spin v magnetickém poli . . . . .	87
<b>9 Přibližné metody</b>	<b>90</b>
9.1 Variační princip . . . . .	90
9.1.1 Variační princip v kvantové mechanice . . . . .	90
9.1.2 Lineární variační funkcionál . . . . .	93
9.2 Poruchová teorie . . . . .	95
<b>10 Víceelektronové atomy a Pauliho princip</b>	<b>100</b>
10.1 Atom helia . . . . .	100
10.1.1 Výpočet elektronové energie atomu helia poruchovým přístupem . . . . .	102
10.1.2 Výpočet elektronové energie atomu helia variačním přístupem . . . . .	103
10.2 Atomy o více než dvou elektronech . . . . .	104
10.3 Antisymetrie vlnové funkce a Pauliho vylučovací princip . . . . .	104
<b>11 Hartreeho a Hartreeho–Fockova metoda</b>	<b>110</b>
11.1 Roothanovy rovnice . . . . .	117
11.2 Báze atomových orbitalů . . . . .	117
<b>12 Periodický zákon pohledem kvantové teorie</b>	<b>120</b>
12.1 Sčítání momentu hybnosti a atomové termy . . . . .	123
12.1.1 Hundova pravidla . . . . .	126
<b>13 Kvantová teorie molekul</b>	<b>129</b>
13.1 Molekulový hamiltonián . . . . .	129
13.2 Bornova–Oppenheimerova aproximace . . . . .	130
13.2.1 Bornova–Oppenheimerova aproximace: První pohled . . . . .	130
13.2.2 Bornova–Oppenheimerova aproximace: Odvození . . . . .	133
13.2.3 Meze platnosti Bornovy–Oppenheimerovy aproximace . . . . .	135
<b>14 Pohyb atomů v molekulách: Vibrace, rotace a translace</b>	<b>137</b>
14.1 Vibrace a rotace dvouatomových molekul . . . . .	137
14.2 Vibrační a rotační spektroskopie . . . . .	140
14.3 Vibrace a rotace víceatomových molekul . . . . .	143
<b>15 Elektronová struktura molekul</b>	<b>148</b>
15.1 Jednoelektronové molekuly: Ion molekuly vodíku . . . . .	148
15.1.1 Molekulové orbitály excitovaných stavů . . . . .	152
15.1.2 Klasifikace molekulových orbitalů a elektronové termy . . . . .	153
15.2 Víceelektronové molekuly: Od molekuly vodíku dále . . . . .	155
15.2.1 Molekulové orbitály dvouatomových molekul . . . . .	158
15.2.2 Skládání momentu hybnosti v dvouatomových molekulách, molekulové termy . . . . .	160
15.3 Molekulové orbitály víceatomových molekul . . . . .	161



<b>16</b>	<b><i>Ab initio</i> metody</b>	<b>164</b>
16.1	Hartreeho–Fockova metoda a korelační energie . . . . .	164
16.2	Jdeme na korelaci poruchově: Møllerova–Plessetova metoda . . . . .	170
16.3	Jdeme na korelaci variačně: Metoda konfigurační interakce . . . . .	171
16.4	Jdeme na korelaci chytře: Metoda spřažených klastrů . . . . .	173
16.5	Multireferenční metody . . . . .	175
<b>17</b>	<b>Teorie funkcionálu hustoty</b>	<b>179</b>
17.1	Hohenbergovy–Kohnovy teorémy . . . . .	181
17.2	Kohnovy–Shamovy rovnice . . . . .	184
17.3	Teorie funkcionálu hustoty v kvantové chemii . . . . .	186
17.3.1	Aproximace lokální hustoty . . . . .	187
17.3.2	GGA funkcionály . . . . .	188
17.4	Hybridní funkcionály . . . . .	188
17.4.1	Moderní funkcionály . . . . .	189
<b>18</b>	<b>Semiempirické přístupy</b>	<b>191</b>
18.1	Hückelova metoda . . . . .	191
18.1.1	Vlnové funkce v rámci HMO . . . . .	194
18.1.2	Aplikace HMO: Výpočet excitační energie . . . . .	195
18.1.3	Aplikace HMO: Výpočet delokalizační energie . . . . .	196
18.1.4	Stabilita konjugovaných cyklů a aromaticita . . . . .	196
18.2	Rozšířená Hückelova metoda . . . . .	198
18.3	Modernější semiempirické metody . . . . .	198
<b>19</b>	<b>Vlastnosti molekul</b>	<b>200</b>
19.1	Elektrické vlastnosti molekul . . . . .	200
19.2	Parciální náboje atomů . . . . .	203
<b>20</b>	<b>Mezimolekulové interakce</b>	<b>206</b>
20.1	Klasické (elektrostatické) interakce . . . . .	206
20.2	Kvantové interakce . . . . .	207
20.3	<i>Ab initio</i> výpočty slabých mezimolekulových interakcí . . . . .	210
20.3.1	Poruchový výpočet: Symetricky adaptovaná poruchová teorie . . . . .	211
20.3.2	Supramolekulární přístup . . . . .	212
<b>21</b>	<b>Modelování kapalných fází a roztoků</b>	<b>214</b>
21.1	Atomární přístup k solvataci . . . . .	214
21.1.1	QM/MM metody . . . . .	218
21.2	Implicitní modely solvatace . . . . .	218
<b>22</b>	<b>Elektronově excitované stavy</b>	<b>222</b>
22.1	Absorpce a emise světla: Dovolené a zakázané přechody . . . . .	223
22.2	<i>Ab initio</i> výpočty elektronově-excitovaných stavů . . . . .	227



<b>23 Molekulová symetrie</b>	<b>231</b>
23.1 Prvky symetrie, operace symetrie a bodové grupy . . . . .	231
23.2 Symetrie a teorie grup . . . . .	235
23.3 Využití symetrie v kvantové chemii . . . . .	245
23.3.1 Klasifikace molekulových orbitalů . . . . .	245
23.3.2 Korelační diagramy víceatomových molekul . . . . .	245
23.3.3 Walshovy diagramy . . . . .	247
23.3.4 Které integrály budou nenulové? . . . . .	248
23.3.5 Výběrová pravidla . . . . .	250
<b>24 Relativistické efekty</b>	<b>251</b>
24.1 Relativistické efekty v chemii . . . . .	254
24.2 Kvantově-chemické výpočty relativistických efektů . . . . .	256
<b>25 Kvantová chemie pevné fáze</b>	<b>259</b>
25.1 Mřížková energie krystalů . . . . .	259
25.2 Elektrony v krystalech: Energetické pásy . . . . .	263
25.2.1 Model volných elektronů . . . . .	263
25.2.2 Pokročilejší modely: Elektrony cítí ionty . . . . .	265
25.2.3 Kvantově-chemické výpočty pro krystaly . . . . .	270
25.3 Vibrace atomů v krystalech . . . . .	270
<b>26 Kvantová chemie v praxi</b>	<b>272</b>
26.1 Můj první výpočet . . . . .	272
26.2 Co můžeme kvantově-chemickými programy vypočítat? . . . . .	277
<b>27 Co číst dále?</b>	<b>280</b>
<b>28 Dodatky</b>	<b>282</b>
28.1 Komplexní čísla . . . . .	282
28.1.1 Odvození Eulerova vzorce . . . . .	285
28.2 Prostory funkcí . . . . .	285
28.3 Schrödingerova rovnice pro volnou částici . . . . .	287
28.4 Vlastní čísla momentu hybnosti pomocí operátorové techniky . . . . .	288
28.5 Variační formulace kvantové mechaniky . . . . .	290
28.6 Fockovy rovnice: Odvození . . . . .	291
28.7 Slaterova–Condonova pravidla . . . . .	293