

Od rovnice k experimentu a zase zpátky

Tereza Uhlíková

14.10.2025

Kdo jsem

Tereza Uhlíková $\Rightarrow$ Skupina Teoretické Spektroskopie A277

<https://web.vscht.cz/~uhlikovt/>

Co dělá teorie na analytické chemii?

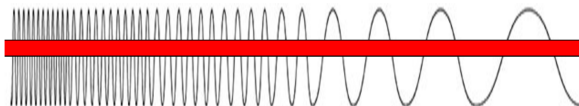
- řeší **strukturu** molekul v analytických vzorcích
- řeší **interakce** molekul v analytických vzorcích
- řeší **reakce** molekul v analytických vzorcích

poskytuje teorii/modely pro analýzu spekter

$\Rightarrow$ kvantově chemicky modeluje spektra

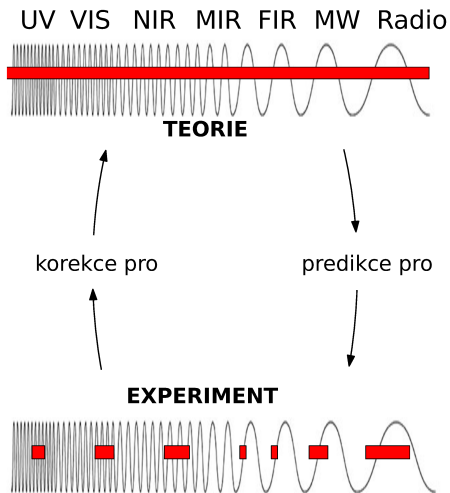
$\Rightarrow$ teoreticky objasňuje nejasnosti v experimentálních spektrech

UV VIS NIR MIR FIR MW Radio

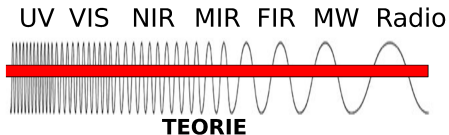


TEORIE

Synergie teorie a experimentu



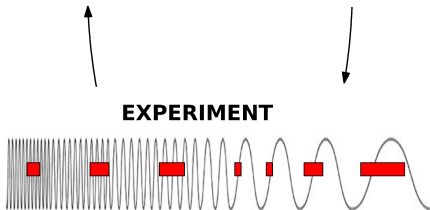
Synergie teorie a experimentu



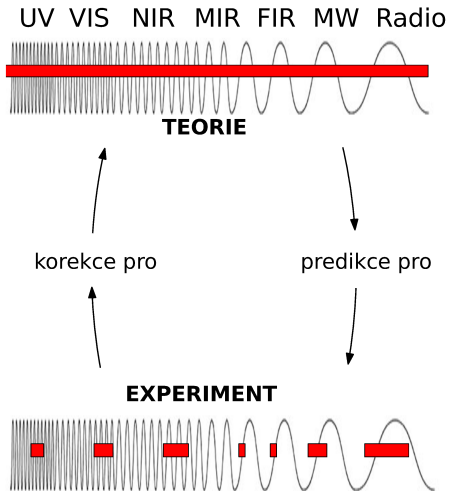
korekce pro

predikce pro

**GLOBÁLNÍ
PŘESNÁ
SPEKTRA**

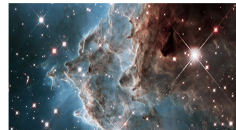


Synergie teorie a experimentu



**GLOBÁLNÍ
PŘESNÁ
SPEKTRA**

Analýza



Co bude dnes

- Spektrum
- Hamiltonián
- Na jakých principech jsou založeny teoretické modely: vlnová funkce, Schrödingerova rovnice
- Potenciální hyperplocha - struktura molekul
- Příklady z mé praxe: analýza mimozemských světů, reaktivita radikálů, kreativní věda (umění pojmenovat pohyb uvnitř krystalů)

a to vše díky kvantové mechanice

nebo-li **“od rovnice k experimentu a zase zpátky”**

Kde se budeme pohybovat: velikost, energie, teorie, jednotky

Velikosti ve Vesmíru

<https://scaleofuniverse.com/en>

100–200 Ym (Yotta = 10^{24}) poloměr pozorovatelného Vesmíru

270 Em (Exa = 10^{18}) vzdálenost ke středu Mléčné dráhy

11,8 Tm (Tera = 10^{12}) průměr oběžné dráhy Pluta

1,39 Gm (Giga = 10^9) průměr Slunce

12,8 Mm (Mega = 10^6) průměr Země

8,84 km (kilo = 10^3) výška Mount Everestu

1,8 m výška člověka

167 mm (mili = 10^{-3}) vlnová délka GSM

30 mm *Craseonycteris thonglongyai*, nejmenší savec

4 mm lidské embryo 28 dní

$\approx 10\ \mu\text{m}$ (micro = 10^{-6}) velikost lidské buňky

$\approx 100\ \text{nm}$ (nano = 10^{-9}) velikost viru

14 nm velikost linie v CPU

1 nm vzdálenost molekul C_{60} v krystalu

106 pm (pico = 10^{-12}) průměr atomu H v základním stavu

11,6 fm (femto = 10^{-15}) průměr jádra ^{238}U

1,6 fm velikost protonu

$1,62 \cdot 10^{-35}\text{m}$ Planckova délka dále vzdálenost ztrácí smysl

Energie ve Vesmíru

10^{70} klidová energie Vesmíru

10^{41} klidová energie Země

$1,3 \cdot 10^{34}$ J energie vyzářená Sluncem za rok

$2,7 \cdot 10^{33}$ J kinetická energie rotace Země ko

$5,5 \cdot 10^{24}$ J energie ze Slunce dopadající na Zemi za rok

$6,1 \cdot 10^9$ J energie získaná spálením 1 barelu ropy, energie blesku

$\sim 7 \cdot 10^6$ J denní příjem energie člověka

$1,7 \cdot 10^4$ J metabolicky využitelná energie v 1 g cukru

51 J OMG částice

10^{-5} energie mávnutí křídel hmyzu

$3,2 \cdot 10^{-11}$ J energie uvolněná při rozštěpení jádra ^{235}U

$8,2 \cdot 10^{-14}$ J klidová energie elektronu

$1,6 \cdot 10^{-19}$ J ≈ 1 eV energie fotonů viditelného záření

10^{-22} energie fotonů reliktního záření $\tilde{\nu} \approx 5 \text{ cm}^{-1}$

$1,5 \cdot 10^{-23}$ J $\langle E_k \rangle$ molekul v mlhovině Bumerang ($T \approx 0,7 \text{ K}$)

10^{-27} energie fotonů rádiových vln

$3 \cdot 10^{-31}$ J $\langle E_k \rangle$ molekul při nejnižší dosažené teplotě

foton s energií E má frekvenci $\nu = E/h$ a vlnovou délku (ve vakuu) $\lambda = hc/E$
(vlnčet $\tilde{\nu} \equiv hc/E$), v prostředí s indexem lomu n pak λ/n

Základní konstanty Vesmíru

Rychlost světla ve vakuu (c): Tato konstanta definuje maximální rychlost, kterou se může šířit jakákoli informace nebo energie.

Její hodnota je přesně $299\,792\,458\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Gravitační konstanta (G): Určuje sílu gravitačního přitažlivosti mezi dvěma tělesy.

Její hodnota je přibližně $6,6742\cdot 10^{-11}\text{ m}^3\text{s}^{-2}\text{kg}^{-1}$.

Planckova konstanta (h): Základní konstanta kvantové teorie, která spojuje energii fotonu s jeho frekvencí a definuje kvanta energie.

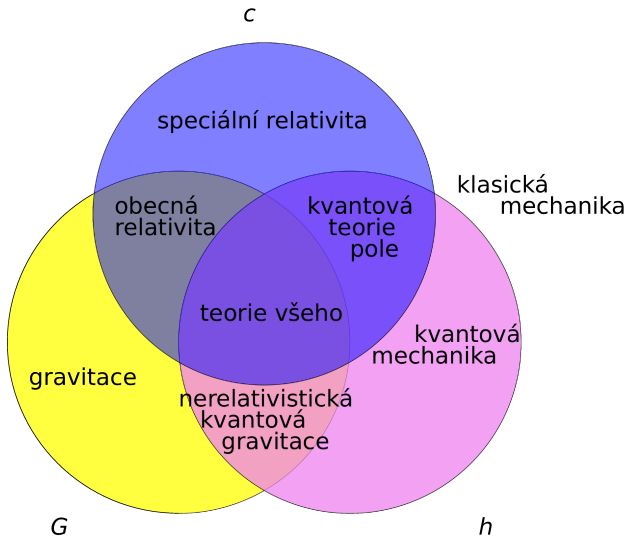
Její hodnota je přesně $6,62607015\cdot 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$.

Elementární náboj (e): Náboj protonu $= 1,6021892\cdot 10^{-19}\text{ C}$

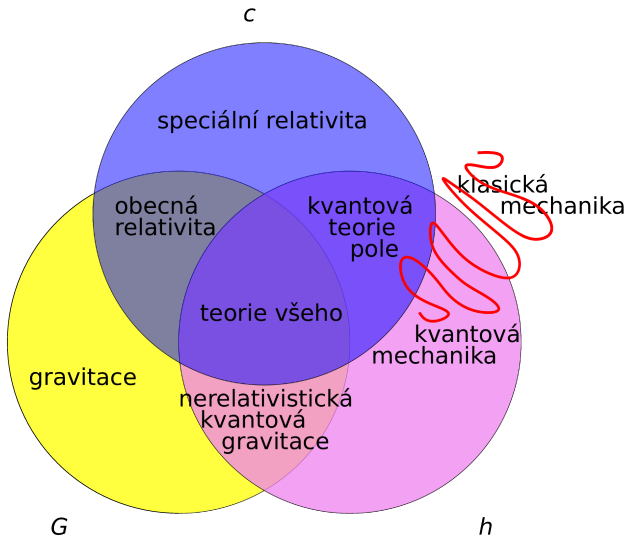
Skupinová práce

Jaké znáte fyzikální teorie?

Fyzikální teorie



Teorie k popisu struktury molekul

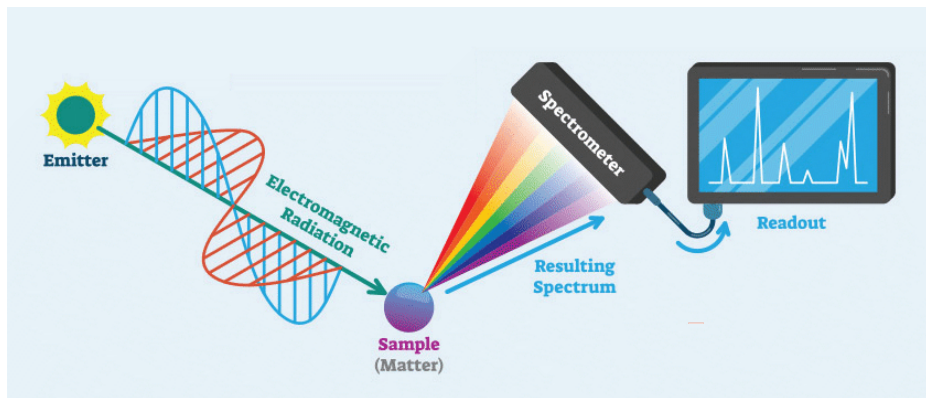


Spektroskopie

Skupinová práce

Pokuste se definovat pojem spektroskopie.

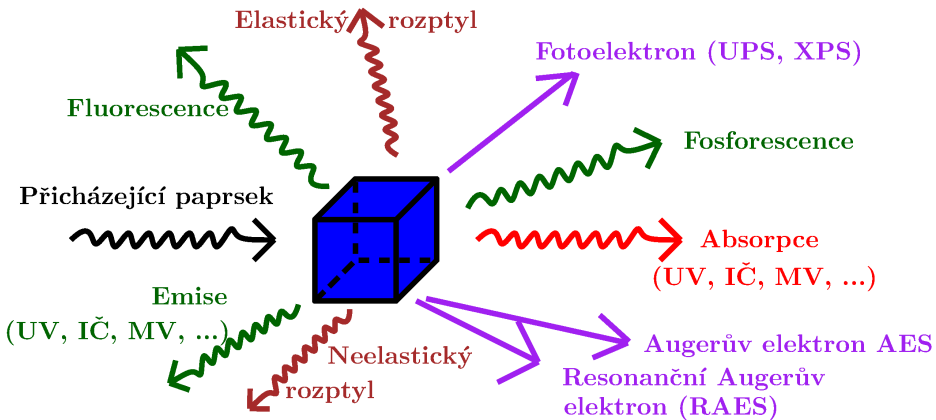
Spektroskopie v analýze



Spektroskopie

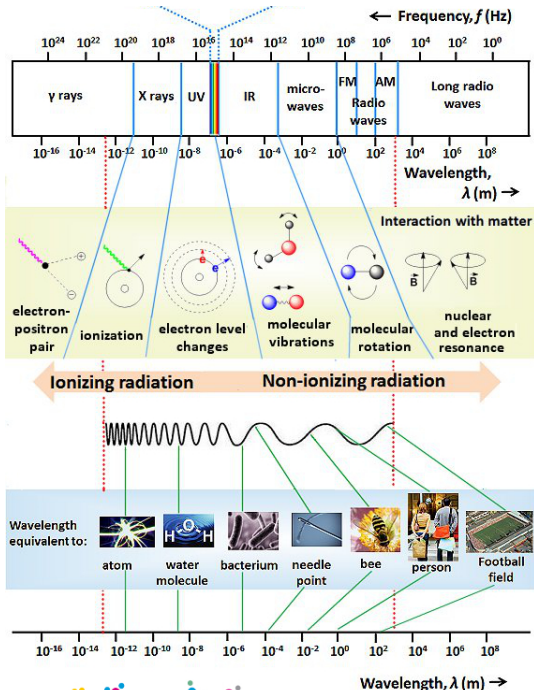
Nauka o interakci hmoty a záření.

Co všechno se může stát s elektromagnetickým zářením když dopadne na hmotu:



Skupinová práce

Jaké znáte druhy Elektromagnetického záření?



Skupinová práce

Co je to spektrum?

Spektrum

Spektrum je široká škála podobných věcí nebo vlastností.

Isaac Newton v 17. století - spektrum je rozsah pozorovaných barev, když je bílé světlo lámáno hranolem.



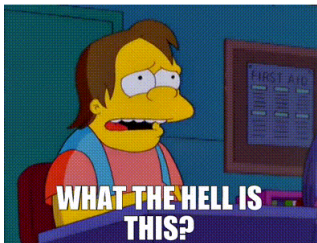
Spektrum

Spektrum je široká škála podobných věcí nebo vlastností.

Isaac Newton v 17. století - spektrum je rozsah pozorovaných barev, když je bílé světlo lámáno hranolem.

matematicky - spektrum matice je množina vlastních hodnot matice

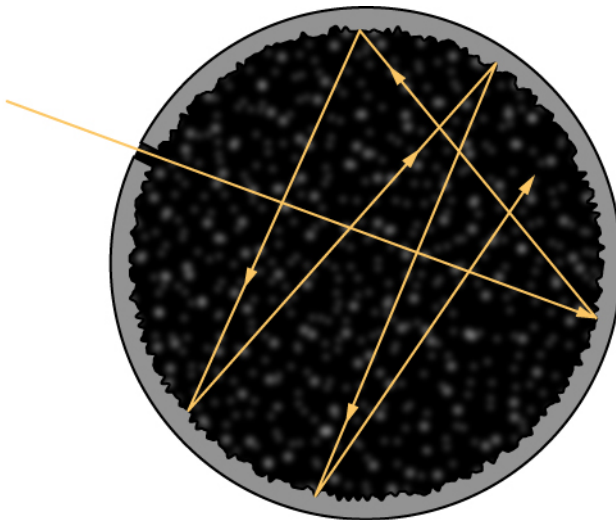
kvantově mechanicky - vlastní hodnoty Hamiltoniánu z řešení Schrödingerovy rovnice



Proč vznikla kvantová mechanika a Schrödingerova rovnice

Absolutně černé těleso

Gustav Kirchhoff 1862 - ideální těleso, které **pohlcuje veškeré záření** všech vlnových délek, dopadající na jeho povrch

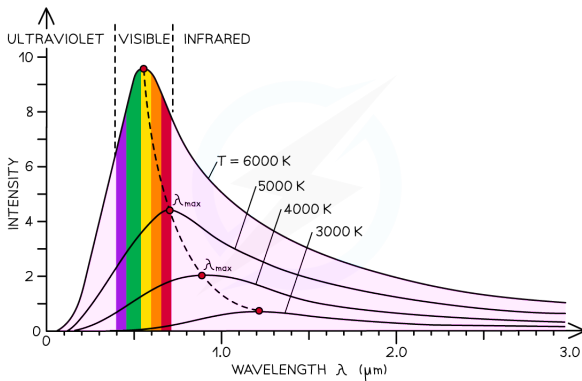


Absolutně černé těleso

Gustav Kirchhoff 1862 - ideální těleso, které **pohlcuje veškeré záření** všech vlnových délek, dopadající na jeho povrch &&

ideální zářič - ze všech možných těles o stejné teplotě vysílá největší možné množství zářivé energie. **Celkové množství energie a rozložení intenzity** záření podle vlnových délek závisí jen na jeho **teplotě**.

Záření Slunce $T = 5800 \text{ K}$, reliktní záření $T = 2,7 \text{ K}$.



Copyright © Save My Exams. All Rights Reserved

Něco je špatně?!

- ⇒ Klasická fyzika předpovídá nekonečnou energii při krátkých vlnových délkách pro záření absolutně černého tělesa.
- ⇒ Elektrony nejsou vyráženy ze vzorku kontinuálně, ale pouze při překročení prahové frekvence. Navíc nezávisle na intenzitě záření.
- ⇒ Atomy nevyzařují světlo kontinuálně, ale pouze na určitých vlnových délkách.
- ⇒ Elektrony známe jako částice vytvářejí interferenční a difrakční obrazce jako vlny.
- ⇒ Bohrova teorie funguje jen pro vodík (nezohledňuje vzájemné působení mezi více elektrony).

Záření černého tělesa a ultrafialová katastrofa (1900)

Problém: klasická fyzika předpovídá nekonečnou energii při krátkých vlnových délkách.

Řešení: Max Planck navrhl energii v kvantech $E = nh\nu$.

Fotoelektrický jev (1905)

Problém: elektrony jsou vyraženy pouze při překročení prahové frekvence, nezávisle na intenzitě.

Řešení: Albert Einstein navrhl částice světla – fotony.

Atomová spektra a Bohrova teorie (1885–1913)

Problém: atomy vyzařují světlo na určitých vlnových délkách.

Řešení: Niels Bohr navrhl kvantované dráhy elektronů.

Vlnově-částicový dualismus (1924)

Problém: Jak je možné, že i elektrony mohou vytvářet interferenční a difrakční obrazce jako vlna světla.

Řešení: Louis de Broglie navrhl vlnové vlastnosti hmoty.

Schrödingerova rovnice (1926)

Problém: Bohrova teorie funguje jen pro vodík.

Řešení: Erwin Schrödinger navrhl vlnovou rovnici $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$

Schrödingerova rovnice

Časově nezávislá Schrödingerova rovnice: $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$

V kvantové mechanice je Hamiltonián $\hat{H}$ systému operátor odpovídající celkové energii tohoto systému, zahrnující jak kinetickou, tak potenciální energii. Jeho spektrum, tedy energetické spektrum systému nebo jeho sada vlastních hodnot energie, představuje množinu možných výsledků, které lze získat měřením celkové energie systému.

kvantově mechanicky - vlastní hodnoty Hamiltoniánu z řešení Schrödingerovy rovnice

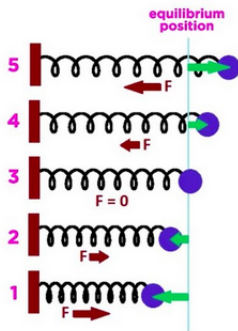
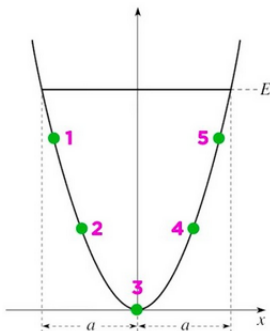
Schrödingerova rovnice zjednodušeně

1. Celková energie (kinetická + potenciální):

$$\text{Kinetická energie} + \text{Potenciální energie} = E$$

2. Klasická fyzika: zákon zachování energie - příklad Harmonický oscilátor

$$p + V(x) = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 = E$$



Schrödingerova rovnice zjednodušeně

1. Celková energie (kinetická + potenciální):

$$\text{Kinetická energie} + \text{Potenciální energie} = E$$

2. Klasická fyzika: zákon zachování energie - příklad Harmonický oscilátor

$$p + V(x) = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 = E$$

3. Kvantová fyzika - operátory: Přejít fyzikálních veličin na operátory:

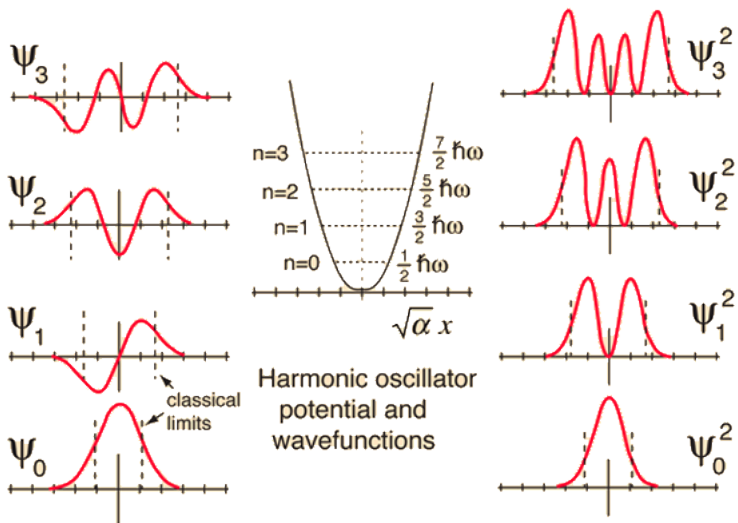
$$\hat{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{x} \rightarrow x$$

Hamiltonián pro harmonický oscilátor (tedy vibrace v dvoutatomové molekule):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

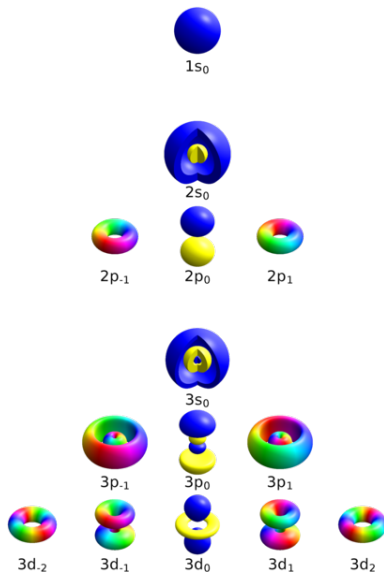
Dosadíme do Schrödingerovy rovnice: $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ a řešením získáme

Vlastní hodnoty a vlnové funkce - vibrační

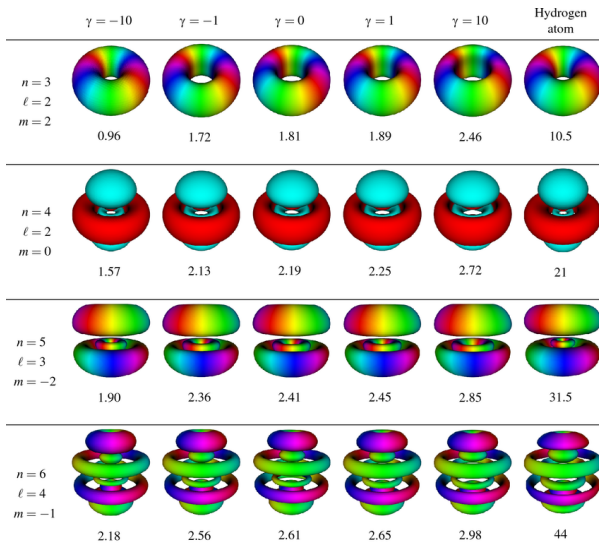


Vlastní vlnové funkce - elektron v at. vodíku

změníme-li $\hat{H}$ na operátor popisující energii elektronu v atomu vodíku



Vlastní vlnové funkce



Fajn - známe Hamiltonián!

Spektrum

Fajn - známe Hamiltonián! Ale čo je to to spektrum?

Spektrum

Fajn - známe Hamiltonián! Ale co je to to spektrum?
kvantově mechanicky - vlastní hodnoty Hamiltoniánu z řešení
Schrödingerovy rovnice

Přirovnání $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$



Přirovnání $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$



H = modrá

**výsledná aproximativní
vlastní hodnota**



**velmi aproximativní
vl. fce.**

**velmi
aproximativní H**

H = modrá a červená

méně aproximativní vlastní hodnoty



složitější H

složitější
vlastní fce



H = modrá a červená a všechny jejich kombinace



přesný Hamiltonián

....pohled okolo sebe...

Jedna rovnice pro různé spektroskopie?

Časově nezávislá Schrödingerova rovnice: $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$

Různý $\hat{H}$ = různé vlastní funkce = různé pozorovatelné vlastnosti = různé spektroskopie = různé aproximace

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{el}} + \hat{H}_{\text{vib}} + \hat{H}_{\text{rot}} + \hat{H}_{\text{so}} + \hat{H}_{\text{ss}} + \hat{H}_{\text{sr}} + \hat{H}_{\text{fs}} + \hat{H}_{\text{hfs}} + \hat{H}_{\text{rel}} + \dots$$

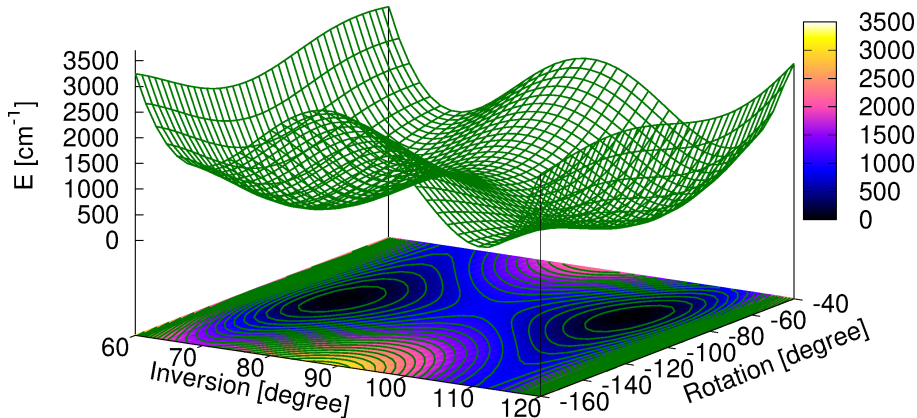
$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r})$$

$\hat{T}$ - operátor kinetické energie

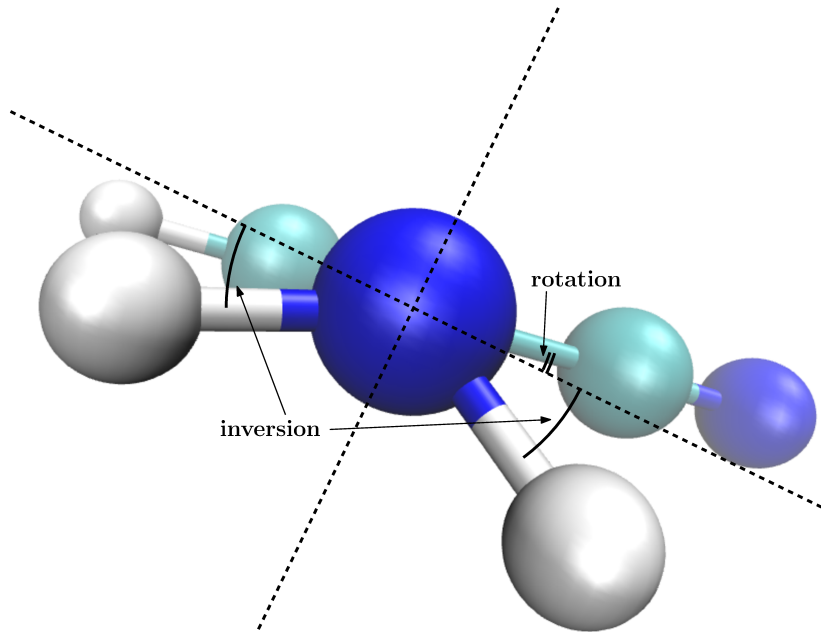
$\hat{V}$ - operátor potenciální energie $\Rightarrow$ závislost energie molekuly na vnitřních souřadnicích $\Rightarrow$ globální minimum, odpovídá základní struktuře molekuly

PES - potential energy surface

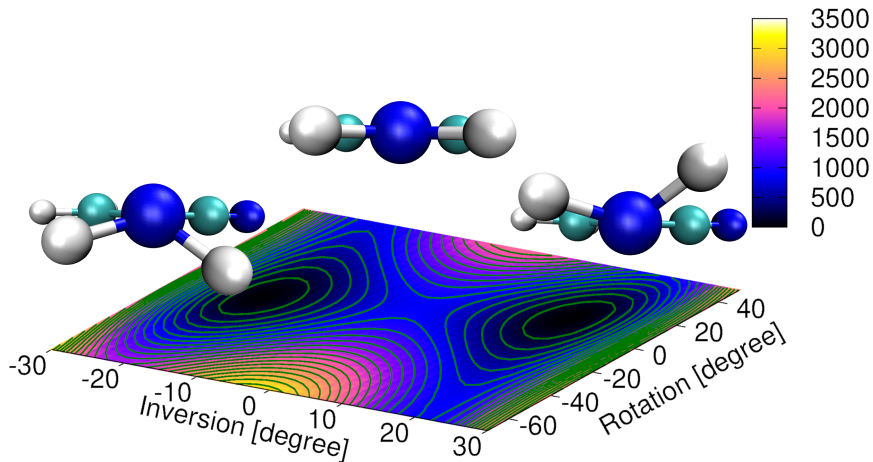
PES - potential energy surface



Vnitřní souřadnice - 2-aminopropenenitrile



PES a Základní struktura molekuly



Spektrum - shnutí

Každý stav hmoty je popsán vlnovou funkcí Ψ_i , která je řešením

Schrödingerovy rovnice: $\hat{H}|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle$

$\hat{H}$ je Hamiltonián (operátor energie systému),

E_i jsou vlastní hodnoty – tedy energie kvantových stavů,

Ψ_i jsou vlastní stavy (vlnové funkce).

Soubor těchto energií E_i tvoří energetické spektrum systému.

Spektrum pozorované = rozdíly energií mezi stavy

Experimentálně nepozorujeme samotné hladiny, ale přechody mezi nimi.

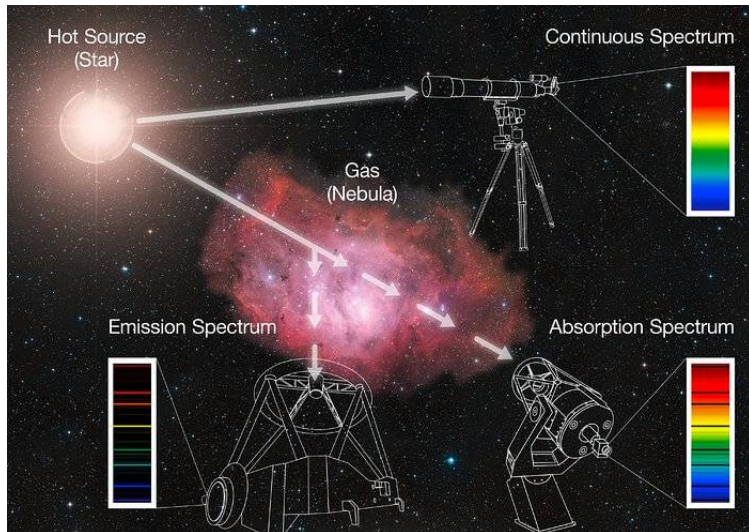
Když systém absorbuje nebo vyzáří foton o energii: $h\nu = E_f - E_i$ objeví se čára ve spektru.

Absorpční spektrum → přechody z nižší hladiny na vyšší

Emisní spektrum → přechody z vyšší na nižší

Takže linie spektra odpovídají rozdílům energií kvantových stavů.

Absorpční, Emisní, černé těleso



Intenzity čar - tranzitní momenty

Přechod mezi hladinami nenastává pouze proto, že tam ty hladiny jsou!

Zda přechod nastane, závisí na pravděpodobnosti přechodu, dané tranzitním dipólovým momentem: $d_{if} = \langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle$

$\hat{\mu}$ je operátor přechodu. Pokud je $d_{if} \neq 0$, přechod je povolený a objeví se ve spektru.

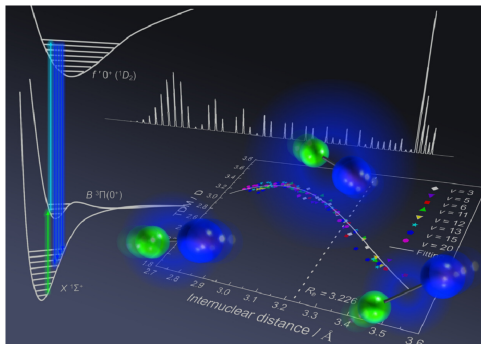
$\Rightarrow$ Intenzita čáry v experimentu je úměrná $|d_{if}|^2$.

Stejně jako jsme měli $\hat{H}$ zapůsobí a vzniknout hladiny energií

$\hat{\mu}$ zapůsobí a vznikne čára ve spektru.

Intenzity čar - tranzitní momenty

Electronic transition dipole moment function of the $f'0^+(^1D_2) \rightarrow X^1\Sigma^+$ transition of ICl
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107992>



Typy spekter podle povahy přechodů

$$d_{if} = \langle \Psi_i | \text{operator} | \Psi_f \rangle$$

Všechny spektroskopické metody (IR, UV-VIS, Raman, NMR, EPR. . .) jsou z tohoto pohledu různé typy přechodů mezi stavy:

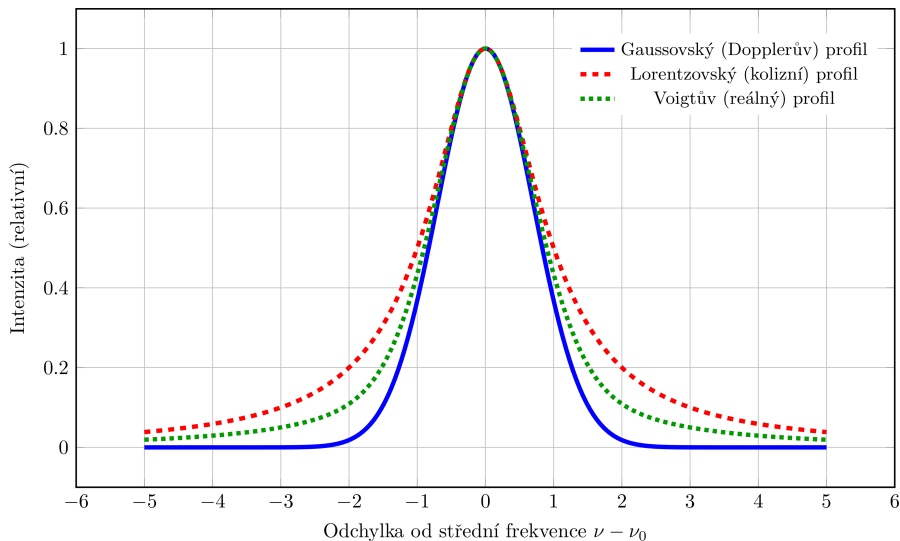
Typ přechodu	Operátor	Oblast spektra	Co popisuje
Elektronový	tranzitní $\hat{\mu}$	UV-VIS	elektronické excitace
Vibrační	změna $\hat{\mu}, \hat{\alpha}$	IČ	kmity molekuly
Rotační	$\hat{\mu}$	MW	rotace molekuly

Shrnutí II:

Kvantově-mechanická veličina	Co pozorujeme
Energetické hladiny E_i	Možné stavy systému
Rozdíly energií $E_f - E_i$	Poloha píků ve spektru
Tranzitní momenty d_{fi}	Intenzita píků
Symetrie a výběrová pravidla	Povolené a zakázané přechody

Spektrum je mapa energií a pravděpodobností přechodů mezi kvantovými stavy systému.

Spektrální čára a její rozšíření



Spektrální čára a její rozšíření

Typ rozšíření	Příčina / mechanismus	Poznámky
Přirozené	Omezená doba života excitovaného stavu	Vyplývá z Heisenbergova principu neurčitosti. Úzké čáry.
Dopplerovo	Tepelný pohyb částic (relativní rychlost vůči pozorovateli)	Závisí na teplotě T . a hmotnosti částic m .
Kolizní (tlakové)	Interakce mezi částicemi při excitaci nebo emisi	Lorentzovský profil. Významné při vyšších tlacích.
Starkovo	Působení elektrických polí na energetické hladiny	Rozštěpení hladin úměrné intenzitě pole. Důležité v plazmách.
Zeemanovo	Působení magnetických polí na energetické hladiny	Rozštěpení hladin úměrné intenzitě pole.
Instrumentální	Omezené rozlišení spektrometru (optika, šterbina)	Obvykle Gaussovský profil, nutná dekonvoluce při analýze.

Používané jednotky

Oblast Jednotka	Vlnová délka (nm)	Vlnčet (cm^{-1})	Frekvence (GHz)	Energie (eV)
Rádiové vlny	$10^9\text{--}10^{17}$	$10^{-2}\text{--}10^{-10}$	$<0,3$	$1,2\cdot 10^{-6}\text{--}1,2\cdot 10^{-14}$
Mikrovlny	$10^6\text{--}10^9$	$10\text{--}0,01$	$300\text{--}0,3$	$1,2\cdot 10^{-3}\text{--}1,2\cdot 10^{-6}$
Terahertzové	$2,5\cdot 10^4\text{--}10^6$	$400\text{--}10$	$12000\text{--}300$	$0,05\text{--}0,001$
Infračervené	$2500\text{--}25\,000$	$4000\text{--}400$	$1,2\cdot 10^5\text{--}12000$	$0,50\text{--}0,05$
Blízké IČ	$780\text{--}2500$	$14\,493\text{--}3333$	$3,8\cdot 10^5\text{--}1,2\cdot 10^5$	$1,6\text{--}0,50$
Viditelné	$360\text{--}780$	$27\,778\text{--}12\,821$	$8,3\cdot 10^5\text{--}3,8\cdot 10^5$	$3,4\text{--}1,6$
Ultrafialové	$190\text{--}360$	$52\,632\text{--}27\,778$	$1,6\cdot 10^6\text{--}8,3\cdot 10^6$	$6,5\text{--}3,4$
Tvrdé UV	$10\text{--}190$	$10^6\text{--}5,26\cdot 10^4$	$1,6\cdot 10^7\text{--}1,6\cdot 10^6$	$124\text{--}6,5$
Rentgenové záření	$0,01\text{--}10$	$10^9\text{--}10^6$	$3,0\cdot 10^{10}\text{--}3,0\cdot 10^7$	$124\cdot 10^3\text{--}124$
Gama záření	$<0,01$	$> 10^9$	$> 3\cdot 10^{10}$	$> 124\cdot 10^3$

Používané jednotky - MW, radio

Oblast Jednotka	Vlnová délka (nm)	Vlnčet (cm^{-1})	Frekvence (GHz)	Energie (eV)
Rádiové vlny	$10^9\text{--}10^{17}$	$10^{-2}\text{--}10^{-10}$	$<0,3$	$1,2\cdot 10^{-6}\text{--}1,2\cdot 10^{-14}$
Mikrovlny	$10^6\text{--}10^9$	$10\text{--}0,01$	$300\text{--}0,3$	$1,2\cdot 10^{-3}\text{--}1,2\cdot 10^{-6}$
Terahertzové	$2,5\cdot 10^4\text{--}10^6$	$400\text{--}10$	$12000\text{--}300$	$0,05\text{--}0,001$
Infračervené	$2500\text{--}25\,000$	$4000\text{--}400$	$1,2\cdot 10^5\text{--}12000$	$0,50\text{--}0,05$
Blízké IČ	$780\text{--}2500$	$14\,493\text{--}3333$	$3,8\cdot 10^5\text{--}1,2\cdot 10^5$	$1,6\text{--}0,50$
Viditelné	$360\text{--}780$	$27\,778\text{--}12\,821$	$8,3\cdot 10^5\text{--}3,8\cdot 10^5$	$3,4\text{--}1,6$
Ultrafialové	$190\text{--}360$	$52\,632\text{--}27\,778$	$1,6\cdot 10^6\text{--}8,3\cdot 10^6$	$6,5\text{--}3,4$
Tvrdé UV	$10\text{--}190$	$10^6\text{--}5,26\cdot 10^4$	$1,6\cdot 10^7\text{--}1,6\cdot 10^6$	$124\text{--}6,5$
Rentgenové záření	$0,01\text{--}10$	$10^9\text{--}10^6$	$3,0\cdot 10^{10}\text{--}3,0\cdot 10^7$	$124\cdot 10^3\text{--}124$
Gama záření	$<0,01$	$> 10^9$	$> 3\cdot 10^{10}$	$> 124\cdot 10^3$

Používané jednotky - IČ

Oblast Jednotka	Vlnová délka (nm)	Vlnčet (cm^{-1})	Frekvence (GHz)	Energie (eV)
Rádiové vlny	$10^9\text{--}10^{17}$	$10^{-2}\text{--}10^{-10}$	$<0,3$	$1,2\cdot 10^{-6}\text{--}1,2\cdot 10^{-14}$
Mikrovlny	$10^6\text{--}10^9$	$10\text{--}0,01$	$300\text{--}0,3$	$1,2\cdot 10^{-3}\text{--}1,2\cdot 10^{-6}$
Terahertzové	$2,5\cdot 10^4\text{--}10^6$	$400\text{--}10$	$12000\text{--}300$	$0,05\text{--}0,001$
Infračervené	$2500\text{--}25\,000$	$4000\text{--}400$	$1,2\cdot 10^5\text{--}12000$	$0,50\text{--}0,05$
Blízké IČ	$780\text{--}2500$	$14\,493\text{--}3333$	$3,8\cdot 10^5\text{--}1,2\cdot 10^5$	$1,6\text{--}0,50$
Viditelné	$360\text{--}780$	$27\,778\text{--}12\,821$	$8,3\cdot 10^5\text{--}3,8\cdot 10^5$	$3,4\text{--}1,6$
Ultrafialové	$190\text{--}360$	$52\,632\text{--}27\,778$	$1,6\cdot 10^6\text{--}8,3\cdot 10^6$	$6,5\text{--}3,4$
Tvrdé UV	$10\text{--}190$	$10^6\text{--}5,26\cdot 10^4$	$1,6\cdot 10^7\text{--}1,6\cdot 10^6$	$124\text{--}6,5$
Rentgenové záření	$0,01\text{--}10$	$10^9\text{--}10^6$	$3,0\cdot 10^{10}\text{--}3,0\cdot 10^7$	$124\cdot 10^3\text{--}124$
Gama záření	$<0,01$	$> 10^9$	$> 3\cdot 10^{10}$	$> 124\cdot 10^3$

Používané jednotky - UV-VIS

Oblast Jednotka	Vlnová délka (nm)	Vlnčet (cm^{-1})	Frekvence (GHz)	Energie (eV)
Rádiové vlny	$10^9\text{--}10^{17}$	$10^{-2}\text{--}10^{-10}$	$<0,3$	$1,2\cdot 10^{-6}\text{--}1,2\cdot 10^{-14}$
Mikrovlny	$10^6\text{--}10^9$	$10\text{--}0,01$	$300\text{--}0,3$	$1,2\cdot 10^{-3}\text{--}1,2\cdot 10^{-6}$
Terahertzové	$2,5\cdot 10^4\text{--}10^6$	$400\text{--}10$	$12000\text{--}300$	$0,05\text{--}0,001$
Infračervené	$2500\text{--}25\,000$	$4000\text{--}400$	$1,2\cdot 10^5\text{--}12000$	$0,50\text{--}0,05$
Blízké IČ	$780\text{--}2500$	$14\,493\text{--}3333$	$3,8\cdot 10^5\text{--}1,2\cdot 10^5$	$1,6\text{--}0,50$
Viditelné	$360\text{--}780$	$27\,778\text{--}12\,821$	$8,3\cdot 10^5\text{--}3,8\cdot 10^5$	$3,4\text{--}1,6$
Ultrafialové	$190\text{--}360$	$52\,632\text{--}27\,778$	$1,6\cdot 10^6\text{--}8,3\cdot 10^6$	$6,5\text{--}3,4$
Tvrdé UV	$10\text{--}190$	$10^6\text{--}5,26\cdot 10^4$	$1,6\cdot 10^7\text{--}1,6\cdot 10^6$	$124\text{--}6,5$
Rentgenové záření	$0,01\text{--}10$	$10^9\text{--}10^6$	$3,0\cdot 10^{10}\text{--}3,0\cdot 10^7$	$124\cdot 10^3\text{--}124$
Gama záření	$<0,01$	$> 10^9$	$> 3\cdot 10^{10}$	$> 124\cdot 10^3$

Používané jednotky - X-ray, Gamma

Oblast Jednotka	Vlnová délka (nm)	Vlnčet (cm^{-1})	Frekvence (GHz)	Energie (eV)
Rádiové vlny	$10^9\text{--}10^{17}$	$10^{-2}\text{--}10^{-10}$	$<0,3$	$1,2\cdot 10^{-6}\text{--}1,2\cdot 10^{-14}$
Mikrovlny	$10^6\text{--}10^9$	$10\text{--}0,01$	$300\text{--}0,3$	$1,2\cdot 10^{-3}\text{--}1,2\cdot 10^{-6}$
Terahertzové	$2,5\cdot 10^4\text{--}10^6$	$400\text{--}10$	$12000\text{--}300$	$0,05\text{--}0,001$
Infračervené	$2500\text{--}25\,000$	$4000\text{--}400$	$1,2\cdot 10^5\text{--}12000$	$0,50\text{--}0,05$
Blízké IČ	$780\text{--}2500$	$14\,493\text{--}3333$	$3,8\cdot 10^5\text{--}1,2\cdot 10^5$	$1,6\text{--}0,50$
Viditelné	$360\text{--}780$	$27\,778\text{--}12\,821$	$8,3\cdot 10^5\text{--}3,8\cdot 10^5$	$3,4\text{--}1,6$
Ultrafialové	$190\text{--}360$	$52\,632\text{--}27\,778$	$1,6\cdot 10^6\text{--}8,3\cdot 10^6$	$6,5\text{--}3,4$
Tvrdé UV	$10\text{--}190$	$10^6\text{--}5,26\cdot 10^4$	$1,6\cdot 10^7\text{--}1,6\cdot 10^6$	$124\text{--}6,5$
Rentgenové záření	$0,01\text{--}10$	$10^9\text{--}10^6$	$3,0\cdot 10^{10}\text{--}3,0\cdot 10^7$	$124\cdot 10^3\text{--}124$
Gama záření	$<0,01$	$> 10^9$	$> 3\cdot 10^{10}$	$> 124\cdot 10^3$

Co už víme:

- 1 Co je to spektrum.
- 2 Jak ho spočítáme pomocí kvantové mechaniky.
- 3 Čím je způsobeno rozšíření nebo štěpení čar ve spektru.

⇒ Můžeme přejít k praxi :-)

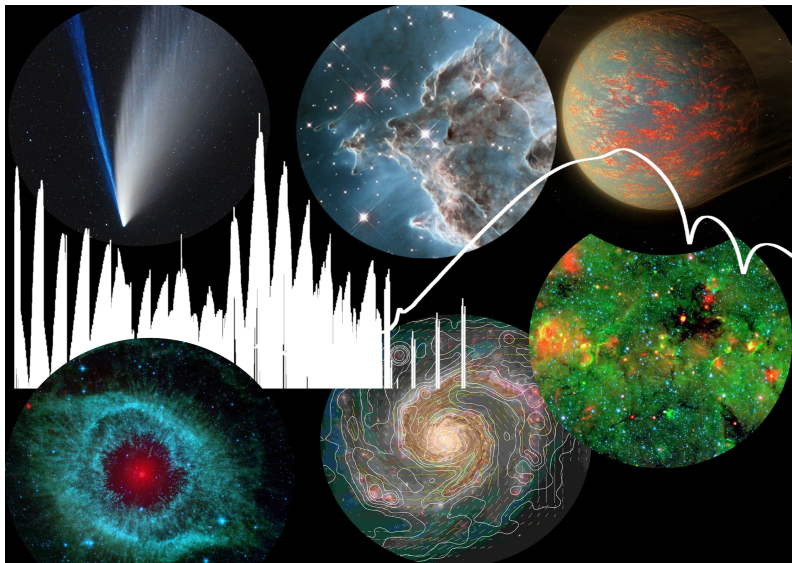
- 1 Analýze spekter z vesmíru
- 2 Řešení struktury a stability nebezpečných atmosférických radikálů
- 3 Identifikaci padělků na základě rozlišení struktur polymorfů

Analýza vesmíru



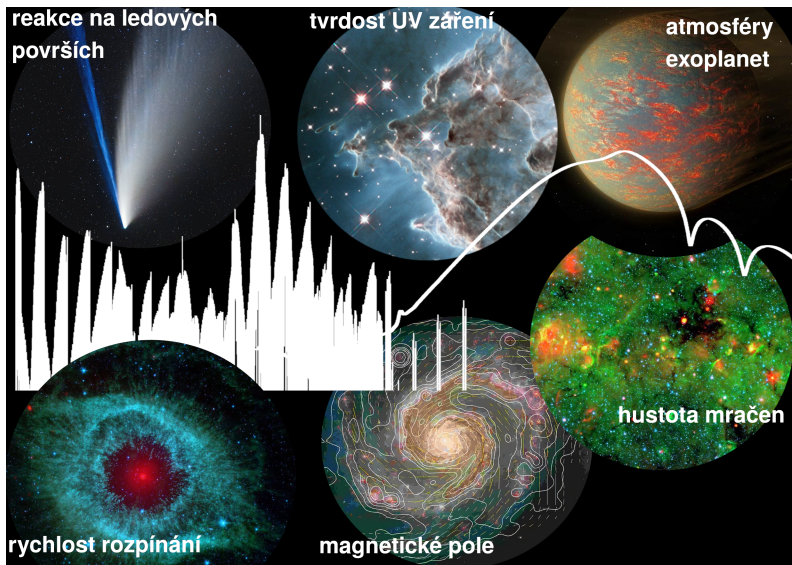
Analýza vesmíru

Jak se liší chemicko-fyzikální podmínky v různém prostředí?



Analýza vesmíru

teplota, tlak, hustota, pohyb, magnetické pole, rozpínání...

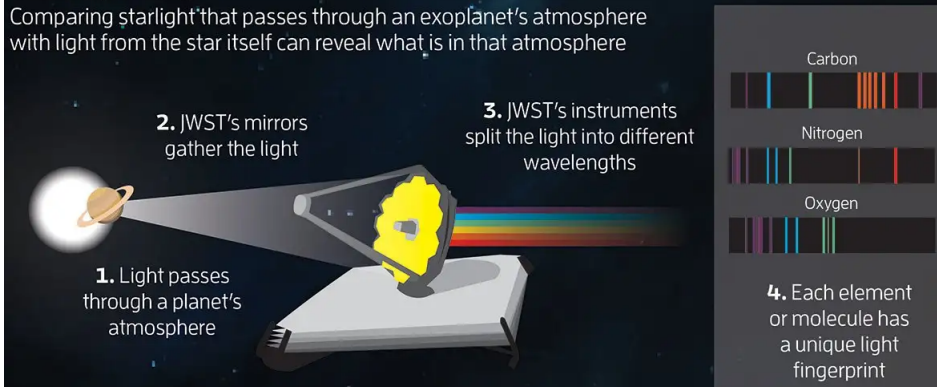


Jak byste získali spektrum exoplanet?

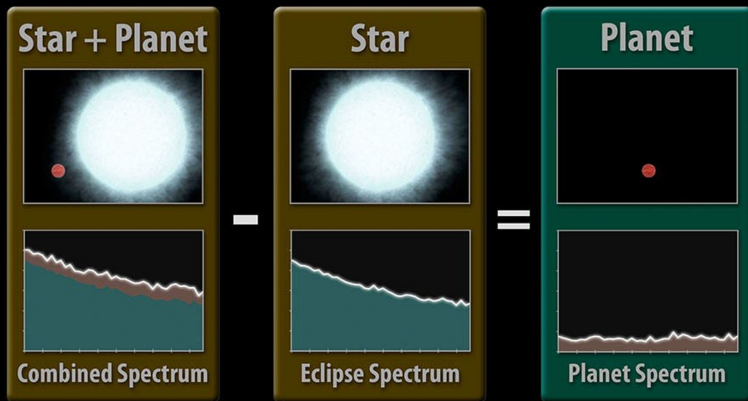
Studium exoplanet

Cloud spotting

Comparing starlight that passes through an exoplanet's atmosphere with light from the star itself can reveal what is in that atmosphere



Získávání spekter exoplanet

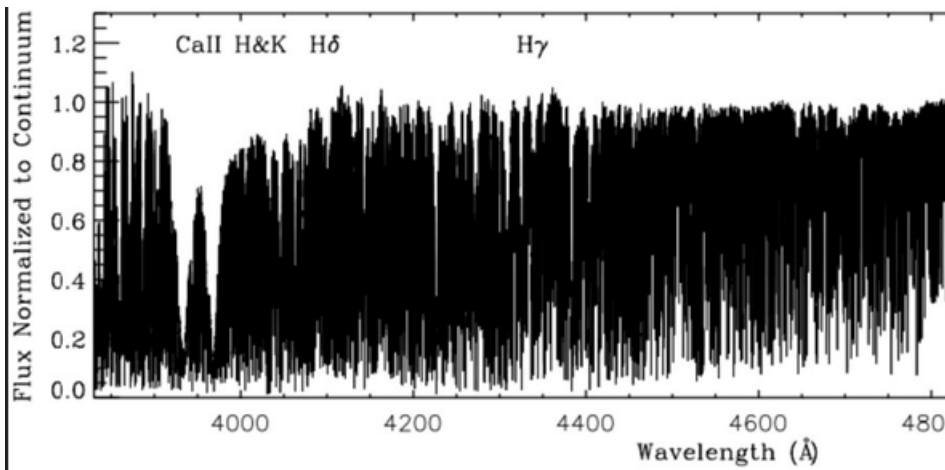


Isolating a Planet's Spectrum

Proxima Centauri



Experimentální spektrum hvězdy



Analýza = přiřazení (každého) pásu ve spektru danému přechodu dané molekuly.

Analýza spektra



Analýza spektra = pojmenovávání linií

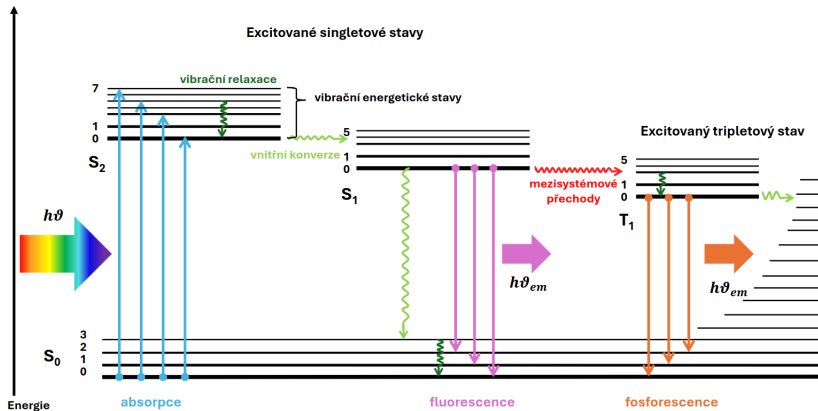
Měřené spektrum = přechod mezi vlastními hodnotami $\hat{H}$

teoretický model $\Rightarrow$ známe $\hat{H} \Rightarrow$ vypočítáme vlastní hodnoty $\Rightarrow$ můžeme odvodit spektrum $\Rightarrow$ víme jaké molekuly jsou na vzdálených planetách $\Rightarrow$ víme jaké jsou tam podmínky

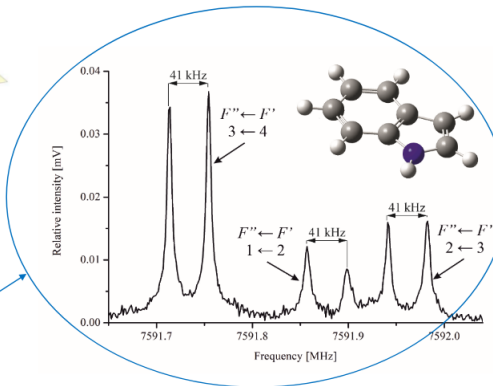
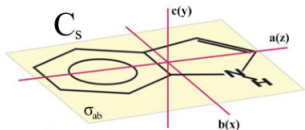
$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{el}} + \hat{H}_{\text{vib}} + \hat{H}_{\text{rot}} + \hat{H}_{\text{so}} + \hat{H}_{\text{ss}} + \hat{H}_{\text{sr}} + \hat{H}_{\text{fs}} + \hat{H}_{\text{hfs}} + \hat{H}_{\text{rel}} + \dots$$

každý $\hat{H}$ je charakterizován svým (jedním či více) kvantovými čísly $\Rightarrow$ tím i energie stavů (přechodů) jsou charakterizovány danými kvantovými čísly

Molekulární spektroskopie



Ukázka rozlišení FTMW spektrometru – detekce jemných interakcí

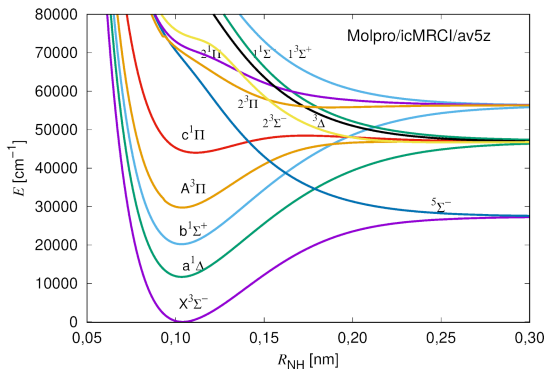


© Patrik Kania

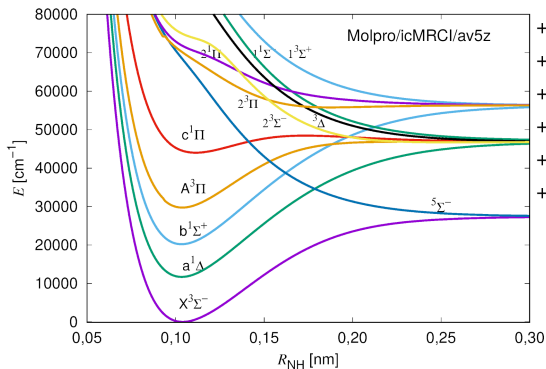
Rotační přechod indolu $J''_{K-1K+1} \leftarrow J'_{K-1K+1} = 2_{1,2} \leftarrow 3_{1,3}$

a jeho kvadrupólové hyperjemné komponenty

Diatomika - potenciálové křivky elektronových stavů

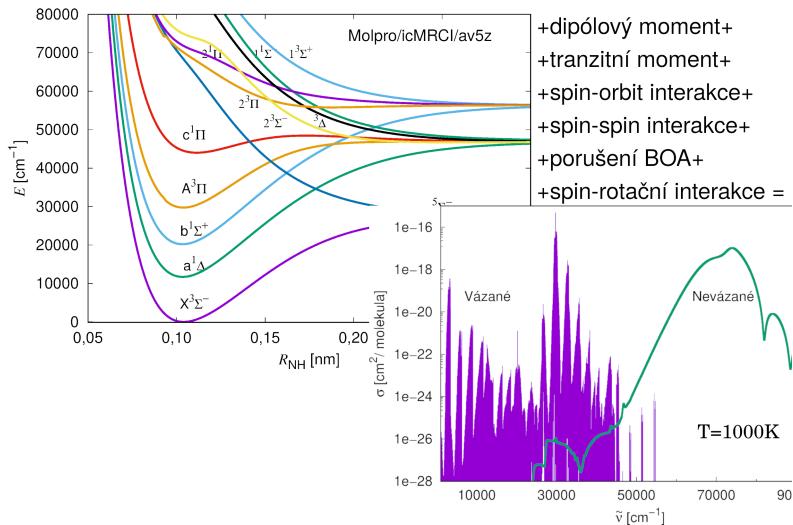


Diatomika - PECs + části H

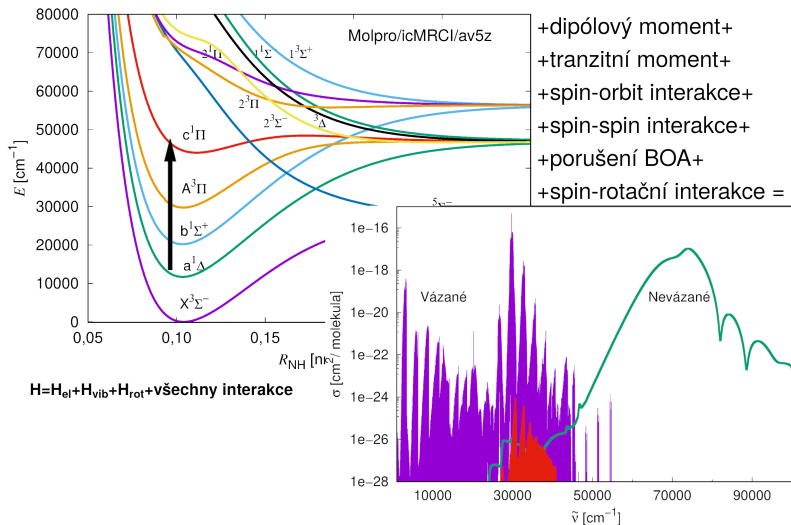


+dipólový moment+
+tranzitní moment+
+spin-orbit interakce+
+spin-spin interakce+
+porušení BOA+
+spin-rotační interakce =

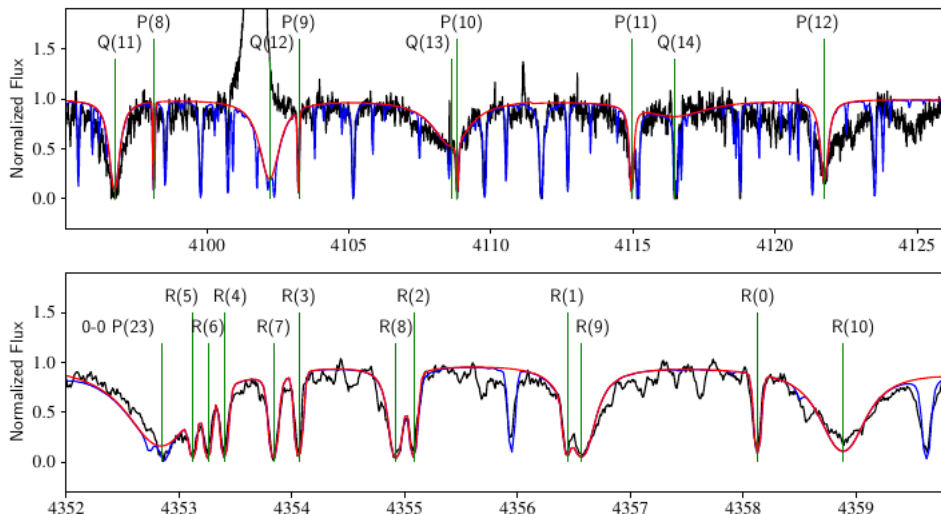
Diatomika - vypočítané spektrum



Diatomika - konkrétní přechod



Identifikace AIH v Proxima Cen



AIH proxima <https://doi.org/10.1093/mnras/stac2588>

Co už víme:

- 1 Co je to spektrum.
- 2 Jak ho spočítáme pomocí kvantové mechaniky.
- 3 Čím je způsobeno rozšíření nebo štěpení čar ve spektru.

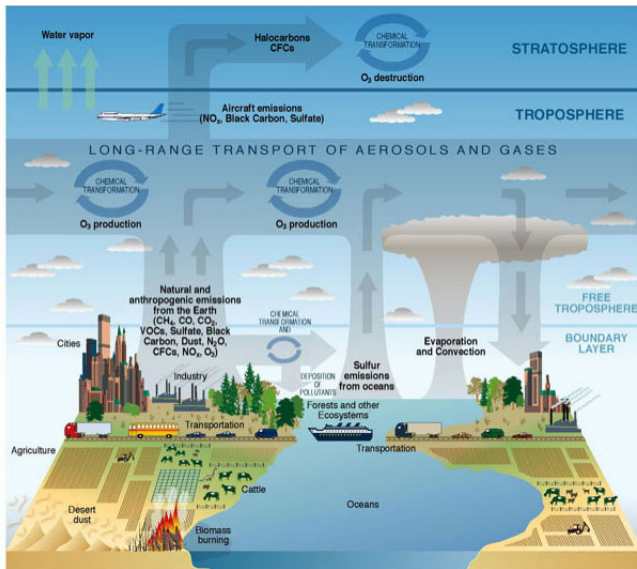
⇒ Můžeme přejít k praxi :-)

- 1 Analýza spekter z vesmíru
- 2 **Řešení struktury a stability nebezpečných atmosférických radikálů**
- 3 Identifikaci padělků na základě rozlišení struktur polymorfů

Analýza polutantů

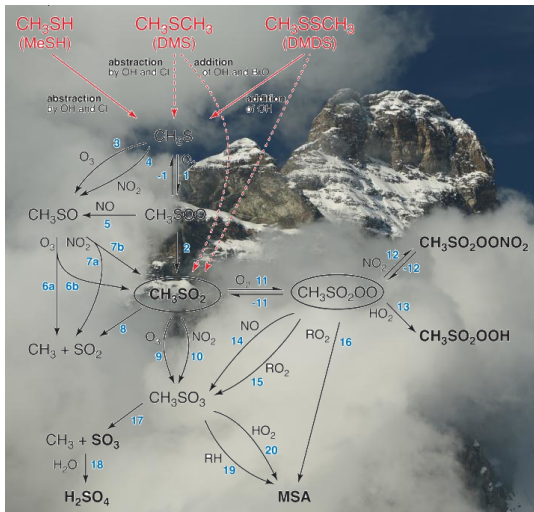
Co se děje v atmosféře?

Aneb struktura, stabilita a reaktivnost volných radiálů.



Co se děje v atmosféře?

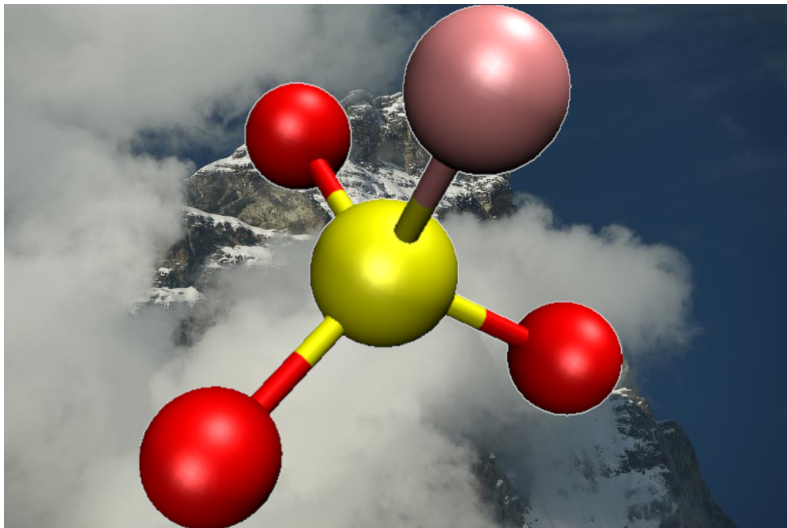
Aneb struktura, stabilita a reaktivnost volných radiálů.



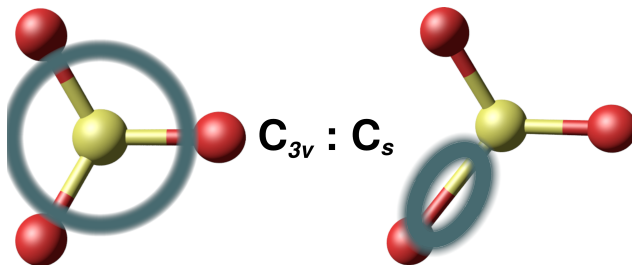
Reakce převzata z: T. Berndt *et al.*, Nat. Commun. **14** (2023) 4849

Radikál $\text{FSO}_3\cdot$

Správná struktura $\Rightarrow$ správná reaktivita volných radikálů

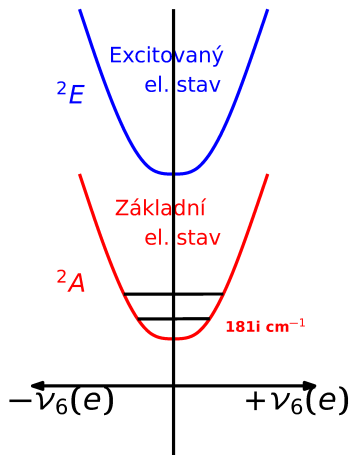


Kde se nachází volný elektron v systému FSO_3 ?



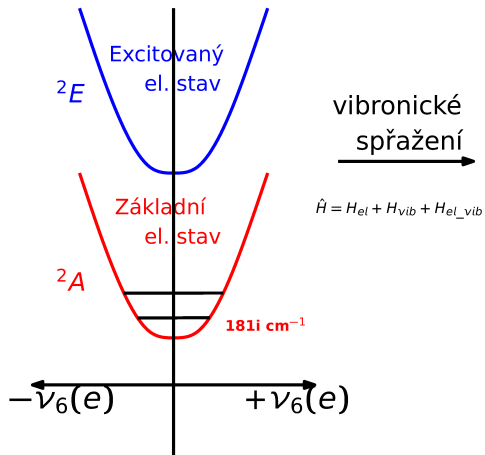
Jak řešit delokalizovaný elektron?

Pouze $\hat{H} = \hat{H}_{\text{el}} + \hat{H}_{\text{vib}}$ dá špatný výsledek. $E = 181i \text{ cm}^{-1}!!!$

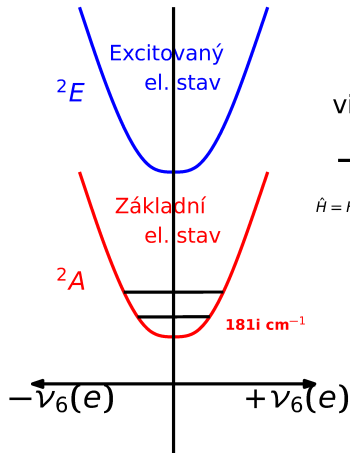


Řešením je vibronické spřažení

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{el}} + \hat{H}_{\text{vib}} + \hat{H}_{\text{elvib}}$$

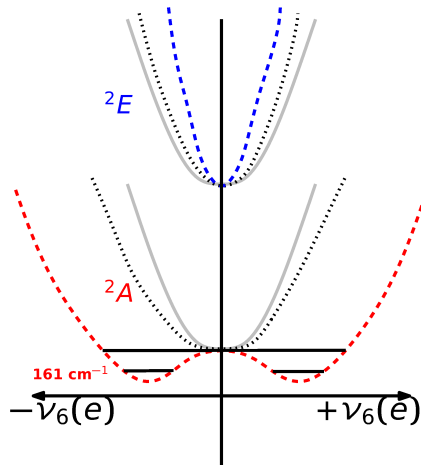


Vibronické spřažení $\Rightarrow$ deformace PES

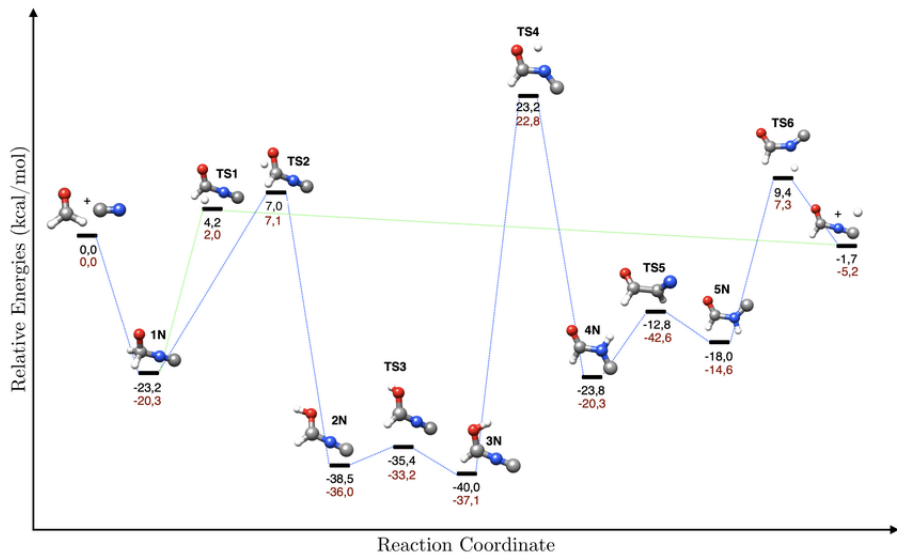


vibronické
spřažení

$$\hat{H} = H_{el} + H_{vib} + H_{el_vib}$$



Reakční cesty



Francesca Tonolo et al 2020 ApJ 900 85 DOI 10.3847/1538-4357/aba628

Co už víme:

- 1 Co je to spektrum.
- 2 Jak ho spočítáme pomocí kvantové mechaniky.
- 3 Čím je způsobeno rozšíření nebo štěpení čar ve spektru.

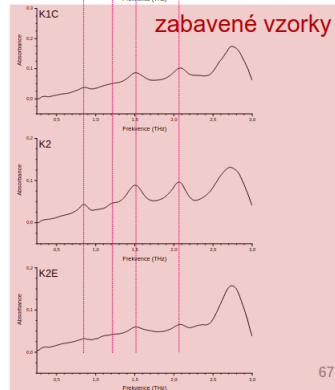
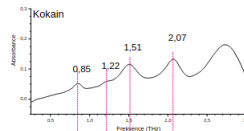
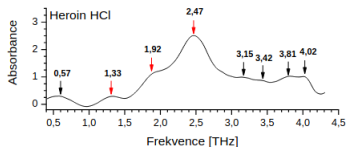
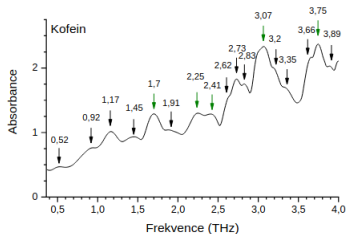
⇒ Můžeme přejít k praxi :-)

- 1 Aanalýze spekter z vesmíru
- 2 Řešení struktury a stability nebezpečných atmosférických radikálů
- 3 **Identifikaci padělků na základě rozlišení struktur polymorfů**

Analýza pevných látek (léčiv a drog)

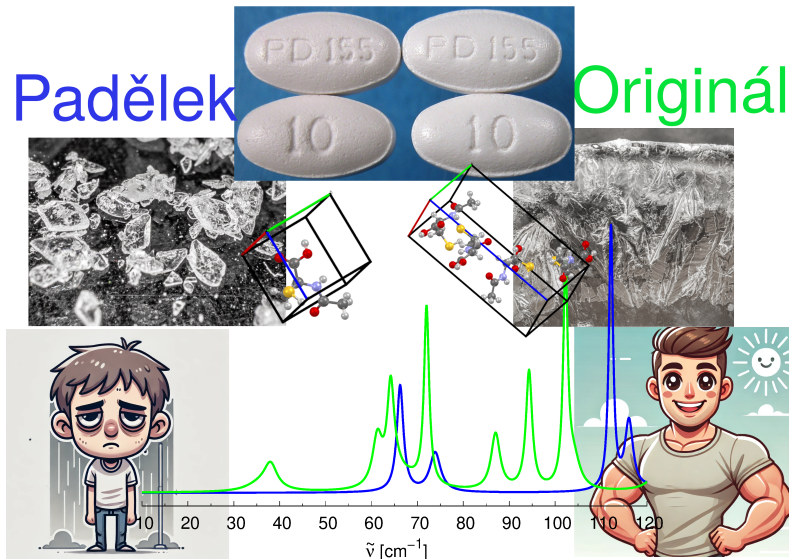
Kvalitativní analýza - screening

- ukázka analýzy návykových látek



Padělek

Originál



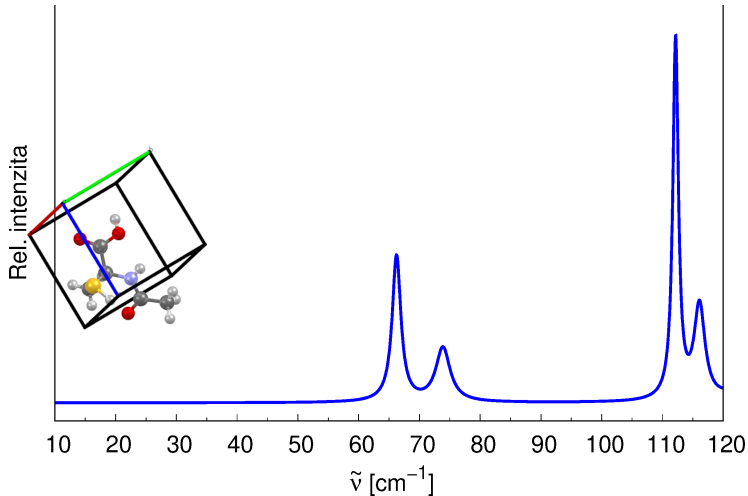
Rozpoznávání padělků = Rozpoznávání polymorfů

Polymorfie (dříve mnohotvarost) je schopnost látek krystalovat ve více krystalových strukturách. Konkrétní krystalovou strukturu polymorfní látky nazýváme **polymorf**.

$\hat{H}$ se liší v potenciální energii nejstabilnější struktury pro daný polymorf.

optimalizace geometrie molekuly $\Rightarrow$ nalezení nejstabilnější struktury (energetického minima na PES) $\Rightarrow$ řešení Schrödingerovy rovnice $\Rightarrow$ získání příslušných energetických hladin $\Rightarrow$ simulace spektra

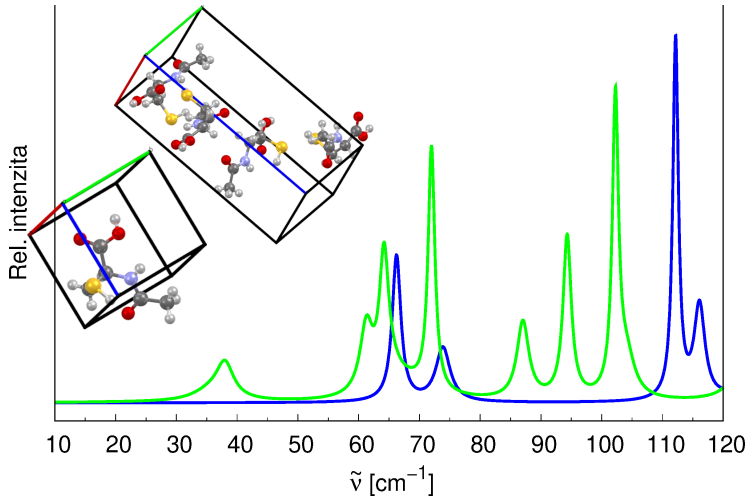
N-acetylcystein polymorfní forma I



N-acetylcystein Forma I

Program: Crystal17; Metoda: B3LYP-D3/TZVP

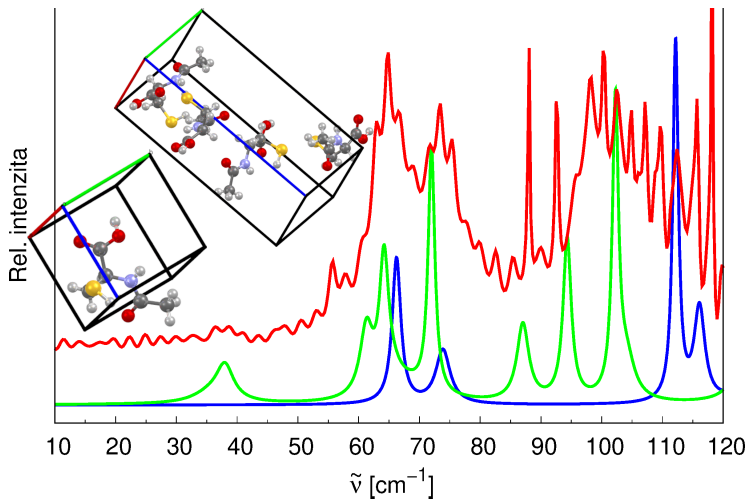
N-acetylcystein polymorfní forma II



N-acetylcystein forma I a forma II

Program: Crystal17; Metoda: B3LYP-D3/TZVP

Změna ve spektru $\Rightarrow$ jiný původ



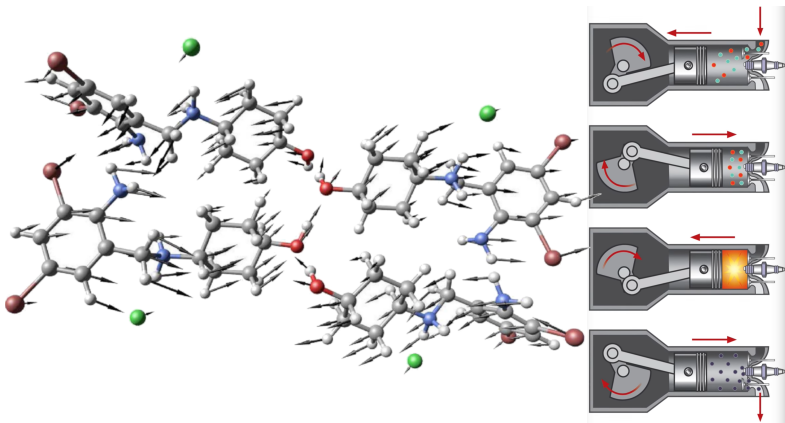
přístroj: TPS Flextra 300 (TeraView Ltd.) $T = 103\text{ K}$

Tableta: 30% N-acetylcystein + polyetylen; Crystal17; B3LYP-D3/TZVP

Na závěr simulace složitějších vibrací:

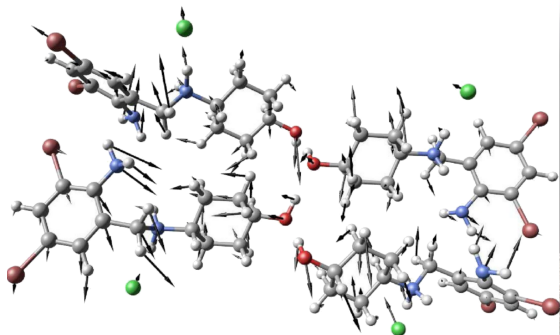
Popis vibračních modů

Pístový - planar shuttle piston



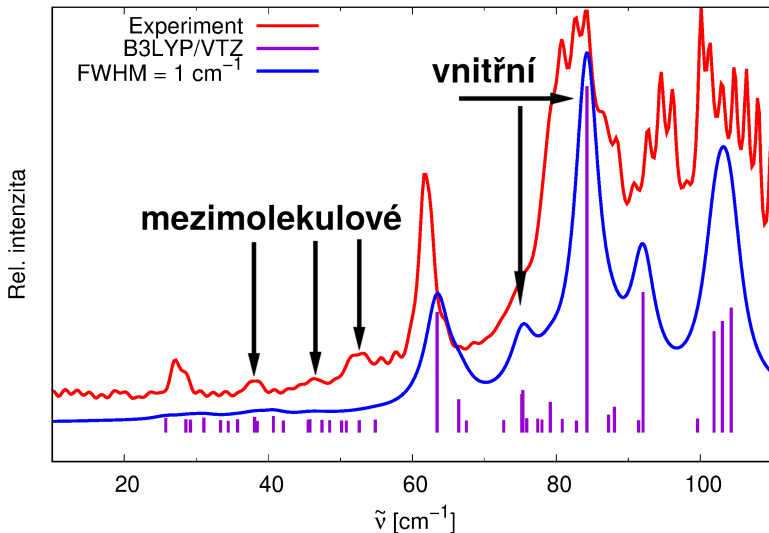
Popis vibračních modů

Pídalkový - inching



Mezimolekulové vibrační módy

Protože známe $\hat{H}$ můžeme přiřadit jednotlivé čáry ve spektru jejich vibračním módům



Jak odpovíte...

Co je to foton?

Co je to spektrum?

Co je to Hamiltonián?

Jak vzniká spektrum?

Co je to černé těleso?

Jaký je rozdíl mezi spektry čárovými a pásovými?

Jevy ovlivňující vzhled linie ve spektru?

Co je to potenciálová křivka?

Jak PES souvisí se strukturou molekuly?

Jak se získávají spektra exoplanet?

Čím je zvláštní struktura radikálů?

Co způsobí vibronická interakce?

Čím se liší polymorfy?

Čím se liší charakteristické vibrace v Mlč a THz oblasti spektra?

Jaké jsou rozdíly ve spektrech molekul v plynu a v krystalu?

https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_gravity
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=27487197>
<https://science.nasa.gov/resource/isolating-a-planets-spectrum/>
<https://www.saraseager.com/exoplanet-atmospheres/>
https://images.newscientist.com/wp-content/uploads/2022/11/07122944/SEI_132623591.jpg
<https://www.eso.org/public/czechrepublic/images/eso1629b/>
<https://doi.org/10.48550/arXiv.2211.11756>
<https://www.labxchange.org/library/items/lb:LabXchange:07fad00a:html:1>
 Vytvořeno za použití NASA fotografií
<https://www.nbcnews.com/news/world/artist-looking-needle-haystack-literally-n248476>
 tablety: <https://www.pbs.org/wgbh/nova/article/uncovering-counterfeit-medicines/>
 ilustrace: Chatgpt.com verze 3.5. DALL-e
<https://www.nature.com/articles/s41467-023-43818-7>
<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/hosc5.html>
https://www.clipartmax.com/download/m2H7i8N4d3H7i8d3_single-electron-orbitals-for-hydrogen-like-atoms-with-quantum-number-l-3/
 T. Uhlíková *et al.*, ChemSel**8**(2023) e202300632
<https://physicsfeed.com/post/spectroscopy-its-use-and-working/>
http://aldebaran.feld.cvut.cz/vyuka/fyzika_2/min/zareni_absolutne_cerneho_telesa.pdf
<https://www.youtube.com/watch?v=SuAO9hr1-yg>
<https://steemit.com/steemstem/@wilians/the-ultraviolet-catastrophe>
https://it.wikipedia.org/wiki/Catastrofe_ultravioletta
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107992>