

## Úloha III.S ... kvanta orbitalů

10 bodů; průměr 10,53; řešilo 47 studentů

1. Podobně jako v seriálu vytvořte pomocí Hückelovy metody matici hamiltoniánu pro molekulu cyklobutadienu a ověřte, že její vlastní čísla jsou  $\alpha + 2\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha - 2\beta$ . Načrtněte do diagramu, jaké jsou energie vzniklých orbitalů a jak by je obsadily elektrony. (4b)

*Bonus:* Jaký je zásadní rozdíl v charakteru těchto orbitalů a jejich obsazení oproti molekule benzenu, kterou jsme si ukázali v seriálu? Jaké to má pro molekulu cyklobutadienu důsledky? (2b)

2. Zkuste se vrátit k molekule betakarotenu a znovu spočítat, na jaké vlnové délce by měla absorbovat, tentokrát pomocí Hückelovy metody. Kolik by musel být parametr  $\beta$ , aby vyšla experimentální hodnota?

*Alternativa* Pokud narazíte na problém s diagonalizací hamiltoniánu, proveďte úlohu s molekulou hexa-1,3,5-trienu. Experimentální hodnota absorpce je v tomto případě na vlnové délce 250 nm. (4b)

3. Co se stane s molekulou (stačí taková, která má jen jednoduché vazby), pokud pomocí UV světla excitujeme elektron ze  $\sigma$  do  $\sigma^*$  orbitalu? (2b)

*Mikuláš znovu naděloval, tentokrát dokonce skoro ve správnou roční dobu.*

1. Pro molekulu cyklobutadienu vytvoříme matici hamiltoniánu podle stejných pravidel jako pro benzen. Výsledkem bude velmi podobná matice, jen zmenšená na  $4 \times 4$ .

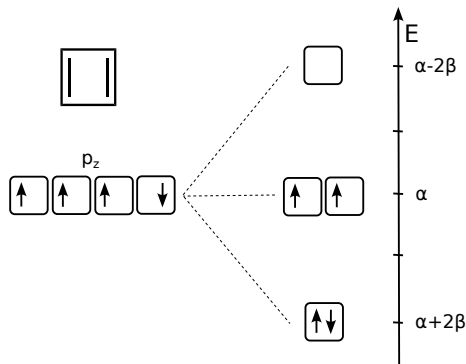
$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Tu rozložíme stejně jako v seriálu na

$$\alpha \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Vlastní čísla druhé z matic jsou 0, 0, 2, -2. Tím pádem vlastní čísla celé matice hamiltoniánu budou  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha + 2\beta$ ,  $\alpha - 2\beta$ . (Moc se omlouvám za chybu v zadání, na kterou nás upozornil jeden z řešitelů.) Máme 4 orbitály, do kterých je potřeba umístit 4 elektrony. První dva jsou jasné, ty obsadíme do nejnižší hladiny s energií  $\alpha + 2\beta$ . (Parametry  $\alpha$  i  $\beta$  jsou záporné.) Zbylé dva elektrony jsou složitější. Ty musíme obsadit do dvou orbitalů, které mají stejnou energii  $\alpha$ . Na úrovni Hückelova modelu je jedno, jak tyto orbitály obsadíme, tedy jestli oba elektrony dáme do jednoho z orbitalů, nebo zda každý orbital obsadíme jedním elektronem. Pokud ale chceme započítat vlivy jako je odpuzování mezi elektrony, které v Hückelově modelu zanedbáváme, musíme elektrony obsadit podle Hundových pravidel. Umístíme tedy po jednom elektronu do každého orbitalu tak, aby spiny obou elektronů mířily stejným směrem. Obsazenost orbitalů bude vypadat jako na obrázku.

Hlavní rozdíl oproti molekule benzenu je, že na nejvyšší obsazené hladině máme ve 2 orbitalech o stejné energii jen dva elektrony (není plně obsazená). To má zásadní důsledky. Především nedojde ke stejné stabilizaci delokalizovaných  $\pi$  orbitalů jako u molekuly benzenu, cyklobutadien se proto nechová jako aromatické uhlovodíky. Dokonce existuje



pravidlo, které říká, že pro to, aby byl cyklický uhlovodík aromatický, musí mít  $4n + 2$   $\pi$ -elektronů, kde  $n$  je přirozené číslo. Zároveň existuje taková deformace geometrie molekuly, která sníží energii jednoho z orbitalů na úkor zvýšení energie toho druhého. To se v tomto případě vyplatí, jelikož můžeme obsadit dvěma elektrony ten orbital se sníženou energií a mít nižší celkovou energii. Ve skutečnosti tedy molekula cyklobutadienu není čtvercová, ale má tvar obdélníku.

2. Hamiltonián pro betakaroten, vzhledem k tomu, že máme 22 atomů uhlíku v konjugovaném systému, bude matice  $22 \times 22$ . Její tvar je i přes velikost jednoduchý:

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & & 0 & 0 & 0 \\ & \vdots & & \ddots & & \vdots & \\ 0 & 0 & 0 & & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & 0 & & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}.$$

Diagonalizací Hamiltoniánu dostaneme celkem 22 vlastních čísel. Podstatná jsou pro nás jen 11. a 12. v pořadí při seřazení podle velikosti, protože odpovídají orbitalům, mezi kterými elektron při excitaci přeskakuje. Energie těchto orbitalů jsou  $\alpha + 0,136\beta$  a  $\alpha - 0,136\beta$ . Energie přechodu bude tedy  $-0,272\beta$ . Pokud dosadíme hodnotu  $\beta = -3 \text{ eV}$ , dostaneme energii přechodu přibližně  $0,816 \text{ eV}$ , což odpovídá vlnové délce  $1520 \text{ nm}$ . To je ještě horší výsledek než který jsme získali v minulém díle z nekonečné potenciálové jámy, která nám dala  $1240 \text{ nm}$ . Abychom dostali experimentální hodnotu  $450 \text{ nm}$ , která odpovídá energii přechodu  $2,76 \text{ eV}$ , muselo by  $\beta$  mít hodnotu  $-10,15 \text{ eV}$ . Takto velké fluktuační  $\beta$  v závislosti na tom, co počítáme, indikují, že Hückelova metoda je občas příliš drastická aproximace na to, abychom dostali přesné hodnoty.

Pokud pracujeme s molekulou hexa-1,3,5-trienem, pak místo toho diagonalizujeme Hamil-

tonián

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

a dostaneme energie odpovídajících hladin  $\alpha + 0,445\beta$  a  $\alpha - 0,445\beta$ . Energie přechodu pak bude  $-0,89\beta$  a s  $\beta = -3\text{ eV}$  nám vyjde vlnová délka 464 nm. Pokud bychom chtěli experimentální vlnovou délku, potřebovali bychom  $\beta$  o hodnotě  $-5,57\text{ eV}$ .

3. Pokud excitujeme elektron z  $\sigma$  do  $\sigma^*$  orbitalu, musíme si uvědomit, co se stane s energií. Elektron v  $\sigma$  orbitalu bude mít sice nižší energii oproti situaci, kdy by atomy ve vazbě byly nekonečně vzdáleny, penalizace za druhý elektron v  $\sigma^*$  orbitalu však bude vyšší. I celková energie molekuly proto bude vyšší, než kdyby oba atomy ve vazbě byly nekonečně vzdáleny. Vyplatí se jí proto postupným zvyšováním vzdálenosti atomů ve vazbě „sklouznout“ do stavu s nižší energií, a dojde tak k rozpadu celé molekuly na dvě části. Molekula by sice mohla vyzářit foton a vrátit se do původního stavu s oběma elektrony ve vazebném orbitalu, vyzařování fotonu ale probíhá na mnohem delších časových škálách než geometrické změny, molekula to před svým rozpadem „nestihne“. Toto je důvod, proč je záření s fotony o vysoké energii (UV, Röntgenovo a  $\gamma$ ) tak škodlivé. Dokáže ničit molekuly, včetně těch v našem těle. (Je nutné ale poznamenat, že lidské tělo je náchylné především na poškození DNA, na což stačí excitace z  $\pi$  do  $\pi^*$ , které pak způsobí chemické vazby mezi molekulami dvou různých bází, což naruší strukturu DNA natolik, že ji tělo neumí opravit.)

*Mikuláš Matoušek*  
mikulas@fykos.cz

---

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.  
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.