

## Riešenia 1. kola letnej časti

### 1.1 Polarizujúca téma

**Zadanie.** Laserový lúč má polarizáciu (elektrického poľa) opísanú 2-zložkovým vektorom v báze ( $\leftrightarrow$ ,  $\updownarrow$ ):

$$E = \begin{pmatrix} E_{\leftrightarrow} \\ E_{\updownarrow} \end{pmatrix}.$$

Vstupnú lineárnu polarizáciu viete pripraviť pod uhlom  $\theta$  vzhľadom na  $\leftrightarrow$  ako

$$E_{in}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix}.$$

Zapečatená optická „čierna skrinka“ pôsobí na vektor polarizácie  $E_{in}$ . Je lineárna a bezstratová (nemení celkovú intenzitu), ale môže spôsobiť fázové posuny, takže zložky môžu byť komplexné. Za skrinkou meriate intenzity pomocou ideálnych polarizátorov, ktoré prepúšťajú iba  $\leftrightarrow$  alebo  $\updownarrow$ :

$$I_{\leftrightarrow} = |E_{out,\leftrightarrow}|^2, \quad I_{\updownarrow} = |E_{out,\updownarrow}|^2.$$

**Experimentálne výsledky:**

- Vstup  $\theta = 0^\circ$ :  $I_{\leftrightarrow} = \frac{1}{4}$ ,  $I_{\updownarrow} = \frac{3}{4}$
- Vstup  $\theta = 90^\circ$ :  $I_{\leftrightarrow} = \frac{3}{4}$ ,  $I_{\updownarrow} = \frac{1}{4}$
- Vstup  $\theta = 45^\circ$ :  $I_{\leftrightarrow} = \frac{1}{2}$ ,  $I_{\updownarrow} = \frac{1}{2}$
- Vstup  $\theta = -45^\circ$ :  $I_{\leftrightarrow} = \frac{1}{2}$ ,  $I_{\updownarrow} = \frac{1}{2}$

**Zadanie**

1. Zdôvodnite, prečo linearita znamená, že existuje  $2 \times 2$  matica  $M$  taká, že  $E_{out} = M \cdot E_{in}$ .
2. Ukážte, čo z podmienky bezstratovosti plynie pre maticu  $M$ .
3. Pomocou experimentálnych výsledkov nájdite jednu explicitnú maticu  $M$ , ktorá je s nimi konzistentná.
4. Spravte predpoveď pre  $I_{\leftrightarrow}$  a  $I_{\updownarrow}$  pre vstup  $\theta = 30^\circ$ .
5. Vysvetlite, prečo žiadna čisto reálna matica nerieši podúlohu 3.

**Riešenie.** (Autor riešenia: Dominik)

opravuje Dominik ([dominikrist@gmail.com](mailto:dominikrist@gmail.com))

**Podúloha 1 (2 body)**

Optickej skrinke zodpovedá nejaká (vo všeobecnosti komplexná) funkcia  $F : \mathbb{C}^2 \rightarrow \mathbb{C}^2$  taká, že  $\mathbf{E}_{\text{out}} = F(\mathbf{E}_{\text{in}})$ . Linearita  $F$  znamená, že pre ľubovoľné vektory  $\mathbf{a}, \mathbf{b} \in \mathbb{C}^2$  a skalár  $\lambda \in \mathbb{C}$  platí

$$F(\mathbf{a} + \lambda \mathbf{b}) = F(\mathbf{a}) + \lambda F(\mathbf{b}). \quad (1.1)$$

Pre  $\mathbf{v} = (x, y)^T = x(1, 0)^T + y(0, 1)^T$  potom platí

$$F(\mathbf{v}) = F \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = xF \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + yF \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = x \begin{pmatrix} a \\ c \end{pmatrix} + y \begin{pmatrix} b \\ d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = M\mathbf{v}, \quad (1.2)$$

kde  $a, b, c, d \in \mathbb{C}$ .

**Podúloha 2 (2 body)**

Bezstratovosť znamená, že celková intenzita (a teda aj energia) sa zachováva

$$|\mathbf{E}_{\text{out}}|^2 = \mathbf{E}_{\text{out}}^\dagger \mathbf{E}_{\text{out}} = (M\mathbf{E}_{\text{in}})^\dagger (M\mathbf{E}_{\text{in}}) = \mathbf{E}_{\text{in}}^\dagger M^\dagger M \mathbf{E}_{\text{in}} \stackrel{!}{=} \mathbf{E}_{\text{in}}^\dagger \mathbf{E}_{\text{in}}, \quad (1.3)$$

kde  $M^\dagger = (M^T)^*$  označuje transponovanú a komplexne združenú maticu. Odtiaľ vyplýva

$$M^\dagger M = I \quad (1.4)$$

alebo v komponentoch

$$|a|^2 + |c|^2 = 1, \quad |b|^2 + |d|^2 = 1, \quad ab^* + cd^* = 0. \quad (1.5)$$

Maticu, ktorá spĺňa tieto podmienky, nazývame unitárna. Unitárne matice hrajú dôležitú úlohu v kvantovej mechanike.

**Podúloha 3 (3 body)**

Nájdeme všetky. Na základe experimentálnych dát treba určiť komplexné čísla  $a, b, c, d$ . Pre výstupný vektor  $\mathbf{E}_{\text{out}}$  platí

$$\mathbf{E}_{\text{out}} = M\mathbf{E}_{\text{in}} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \cos \theta + b \sin \theta \\ c \cos \theta + d \sin \theta \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

odkiaľ dostávame výstupné intenzity

$$I_{\leftrightarrow} = |a \cos \theta + b \sin \theta|^2, \quad I_{\uparrow} = |c \cos \theta + d \sin \theta|^2. \quad (1.7)$$

V prvom experimente máme  $\theta = 0$ , takže dostávame podmienky

$$\frac{1}{4} = |a|^2, \quad \frac{3}{4} = |c|^2 \implies |a| = \frac{1}{2}, \quad |c| = \frac{\sqrt{3}}{2} \implies a = \frac{1}{2}e^{i\alpha}, \quad c = \frac{\sqrt{3}}{2}e^{i\gamma}. \quad (1.8)$$

Z druhého experimentu ( $\theta = \frac{\pi}{2}$ ) máme

$$|b| = \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad |d| = \frac{1}{2} \implies b = \frac{\sqrt{3}}{2}e^{i\beta}, \quad d = \frac{1}{2}e^{i\delta}. \quad (1.9)$$

Z tretieho a štvrtého experimentu ( $\theta = \pm \frac{\pi}{4}$ ) dostávame z  $I_{\leftrightarrow} = \frac{1}{2}$

$$1 = |a \pm b|^2 = |a|^2 + |b|^2 \pm 2\Re(ab^*) = 1 \pm 2\Re(ab^*) \implies \Re(ab^*) = 0 \quad (1.10)$$

a podobne pre  $I_{\updownarrow} = \frac{1}{2}$

$$1 = |c \pm d|^2 = |c|^2 + |d|^2 \pm 2\Re(cd^*) = 1 \pm 2\Re(cd^*) \implies \Re(cd^*) = 0 \quad (1.11)$$

takže  $ab^*$  a  $cd^*$  sú čisto imaginárne čísla a – ako hovorí tretia podmienka v (1.5) – s opačným znamienkom. Z toho vyplýva, že fázy  $\beta, \delta$  sú určené fázami  $\alpha, \gamma$ :

$$b = si \frac{\sqrt{3}}{2} e^{i\alpha}, \quad d = -si \frac{1}{2} e^{i\gamma}, \quad (1.12)$$

kde  $s = \pm 1$ . A teda najvšeobecnejšia unitárna matica konzistentná s dátami má tvar

$$M = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} e^{i\alpha} & si \frac{\sqrt{3}}{2} e^{i\alpha} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} e^{i\gamma} & -si \frac{1}{2} e^{i\gamma} \end{pmatrix}. \quad (1.13)$$

#### Podúloha 4 (1 bod)

Pre  $\theta = \frac{\pi}{6}$  máme

$$I_{\leftrightarrow} = \left| a \frac{\sqrt{3}}{2} + b \frac{1}{2} \right|^2 = \frac{3}{16} |1 \pm i|^2 = \frac{3}{8}, \quad (1.14)$$

$$I_{\updownarrow} = 1 - I_{\leftrightarrow} = \frac{5}{8}.$$

#### Podúloha 5 (1 bod)

Z (1.13) priamo vidíme, že nedokážeme zvoliť  $\alpha, \gamma$  tak, aby  $M$  bola reálna matica. Ešte inak, ak by komponenty  $M$  boli reálne čísla, potom z (1.10) vidíme, že  $ab = 0$ , čo je v spore s  $|a| \cdot |b| = \frac{\sqrt{3}}{4}$ .

## 1.2 Elektrizujúci zážitok

**Zadanie.** Lego strelil časticu s nábojom  $q$  a hmotnosťou  $m$  do homogénneho statického elektromagnetického poľa. Elektrické pole  $\mathbf{E}$ , magnetické pole  $\mathbf{B}$  a počiatočná rýchlosť  $\mathbf{v}_0$  sú všetky na seba kolmé vektory. Popíšte trajektóriu častice v závislosti od parametrov. Na čo sa dá takýto systém použiť?

**Riešenie.** (Autor riešenia: **Lego**)

opravuje **Lego** ([simon.pajger@trojsten.sk](mailto:simon.pajger@trojsten.sk))

Keďže sila od magnetického poľa je kolmá k vektoru  $\mathbf{B}$ , zatiaľ čo sila od elektrického poľa ide v smere  $\mathbf{E}$ , vektor zrýchlenia náboja bude ležať v rovine kolmej k  $\mathbf{B}$ . A keďže jeho počiatočná rýchlosť tiež leží v tejto rovine, bude sa pohybovať iba v tejto rovine. Označme si teda pôvodný smer náboja ako smer  $x$  a smer elektrického poľa

ako smer  $y$ . Zadanie nešpecifikuje orientáciu  $\mathbf{B}$  voči tejto rovine, tak si ju zvolíme napríklad tak, že bude platiť

$$F_x = qv_y B \quad (2.1)$$

$$F_y = -qv_x B + qE. \quad (2.2)$$

A v oboch smeroch samozrejme platí, že  $a = F/m$ , kde zároveň  $a = \dot{v}$

$$\dot{v}_x = \frac{q}{m} B v_y \quad (2.3)$$

$$\dot{v}_y = \frac{q}{m} (E - B v_x). \quad (2.4)$$

Sústavu diferenciálnych rovníc vyriešime tak, že druhú z nich zderivujeme podľa času, čím dostanem

$$\ddot{v}_y = -\frac{q}{m} B \dot{v}_x, \quad (2.5)$$

kde za  $\dot{v}_x$  môžeme dosadiť z prvej rovnice a dostávame rovnicu pre  $v_y$

$$\ddot{v}_y = -\left(\frac{q}{m} B\right)^2 v_y, \quad (2.6)$$

čo je rovnica lineárneho harmonického oscilátora s uhlovou frekvenciou  $\omega = qB/m$ . Zatiaľ nevieme, aká bude amplitúda tejto rýchlosti, avšak vieme, že na začiatku bola rýchlosť náboja v smere  $x$  (tak sme si smer  $x$  definovali), čiže  $v_y(0) = 0$  a teda môžeme písať

$$v_y(t) = V \sin\left(\frac{q}{m} B t\right), \quad (2.7)$$

pričom to, do ktorej strany sa náboj vychýli najprv, sa schová do znamienka  $V$ . Teraz už len spätne dosadíme do druhej z diferenciálnych rovníc

$$V \frac{q}{m} B \cos\left(\frac{q}{m} B t\right) = \frac{q}{m} (E - B v_x(t)) \quad (2.8)$$

$$v_x(t) = \frac{E}{B} - V \cos\left(\frac{q}{m} B t\right). \quad (2.9)$$

Máme zadané, že  $v_x(0) = v_0$ , to môžeme dosadiť a vyjadriť z toho parameter  $V$

$$v_0 = \frac{E}{B} - V \rightarrow V = \frac{E}{B} - v_0, \quad (2.10)$$

takže rýchlosť v závislosti od času bude

$$v_x(t) = \frac{E}{B} - \left(\frac{E}{B} - v_0\right) \cos\left(\frac{q}{m} B t\right) \quad (2.11)$$

$$v_y(t) = \left(\frac{E}{B} - v_0\right) \sin\left(\frac{q}{m} B t\right). \quad (2.12)$$

Dalo by sa povedať, že vektor rýchlosti "rotuje" po kružnici so stredom v  $(E/B, 0)$  a polomerom  $E/B - v_0$ .

Polohu častice v čase zistíme tak, že zintegrujeme jej rýchlosť

$$x(t) = \frac{E}{B}t - \left(\frac{E}{B} - v_0\right) \frac{m}{Bq} \sin\left(\frac{q}{m}Bt\right) \quad (2.13)$$

$$y(t) = -\left(\frac{E}{B} - v_0\right) \frac{m}{Bq} \cos\left(\frac{q}{m}Bt\right). \quad (2.14)$$

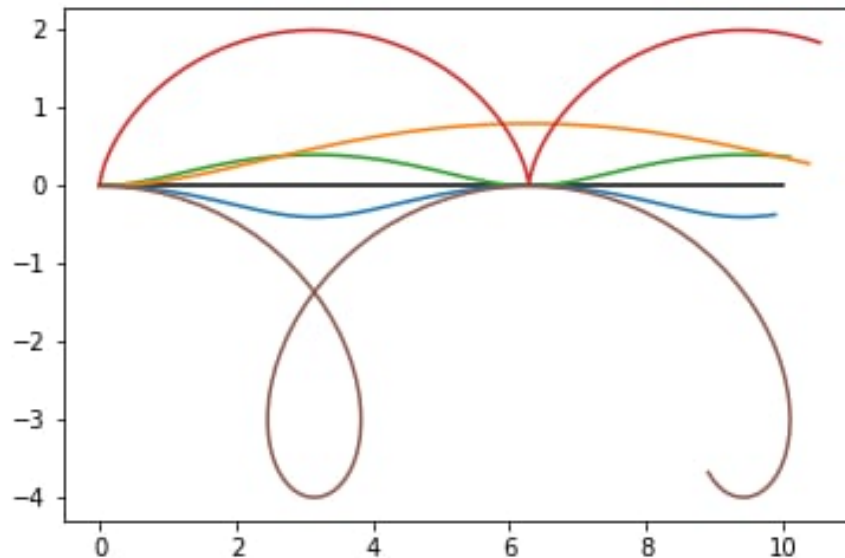
Ak by sme chceli, aby častica začínala v bode  $(0, 0)$  tak potom dostaneme

$$y(t) = \left(\frac{E}{B} - v_0\right) \frac{m}{Bq} \left(1 - \cos\left(\frac{q}{m}Bt\right)\right). \quad (2.15)$$

V skratke si pohyb môžeme rozložiť na pohyb rýchlosťou  $E/B$  v smere osi  $x$  a na rotáciu po kružnici s polomerom

$$r = \left(\frac{E}{B} - v_0\right) \frac{m}{Bq}. \quad (2.16)$$

Takáto konfigurácia sa dá použiť ako filter, ktorý vyberie len častice s jednou rýchlosťou, konkrétne sa veľmi podobá na "Wien filter" (neplieš si s "Wiener filter"). Ak strelíme zväzok častíc do takéhoto poľa, častice s rýchlosťou  $E/B$  pôjdu rovno, pretože elektrická a magnetická sila sa odčítajú a častice s inou rýchlosťou budú týmto poľom vychýlené. Lenže zdá sa mi, že väčšina vysvetlení, s ktorými sa človek bežne stretne, za a) potichu ignoruje fakt, že po vychýlení jedným smerom začne zas pole tlačiť častice opačným smerom, za b) tým pádom nevie poriadne vysvetliť, ako to, že nejaké častice prejdu (lebo šanca, že by nejaká častica trafila rýchlosť  $E/B$  dokonale presne, je limitne nulová).



Obrázok 2.1: Trajektória hmotných bodov začínajúcich z  $(0,0)$  v časovom intervale  $t \in (0,10)$ . Pole je  $E = 1, B = 1$ , čierna trajektória značí riešenie pre  $q = 1, m = 1, v_0 = 1$ . Nasledujúce trajektórie sa od čiernej líšia len v jednom parametri: hnedá je pre rýchlosť  $v_0 = 3$ , modrá pre  $v_0 = 1.2$ , zelená pre  $v_0 = 0.8$ , červená pre  $v_0 = 0$ . Nakoniec oranžová je pre rýchlosť  $v_0 = 0.8$  a hmotnosť  $m = 2$ .

Na základe toho, čo sme si spočítali, vieme presne na toto odpovedať. Predstavme si, že filter má dve rovnobežné steny vzdialené od seba  $d$  (čo by zároveň mohli byť steny kondenzátora, ktorý vytvára to homogénne elektrické pole). Ak nejaká z častíc narazí do jednej z tých stien, tak sa zastaví a bude uzemnená. Náš zväzok častíc teda strelíme do roviny presne medzi stenami filtra. Potom častica s počiatočnou rýchlosťou  $v_0$  bude voči tejto rovine vychýlená maximálne o

$$\Delta y = 2r = 2 \left( \frac{E}{B} - v_0 \right) \frac{m}{Bq}, \quad (2.17)$$

tu je podstatné si uvedomiť, že častica bude "kmitať" len na jednu stranu od tej stredovej roviny, preto sa od nej nevychýli o  $r$ , ale o  $2r$ . No a keďže vzdialenosť nevychýlenej trajektórie od steny filtra je  $d/2$ , preletia častice, pre ktoré  $|2r| < d/2$ , čiže

$$\left| \frac{E}{B} - v_0 \right| < d \frac{Bq}{4m}. \quad (2.18)$$

Jasne teda vidíme, že filter prepúšťa interval rýchlostí okolo tej požadovanej, pričom šírka toho intervalu sa dá ovplyvniť či už vzdialenosťou stien alebo intenzitou polí.

Dodal by som, že z uhla pohľadu fyziky plazmy, je toto úloha na tzv. "E cross B drift". Ide o to, že v oblasti s takto skríženým elektrickým a magnetickým poľom všetky častice (bez ohľadu na náboj, hmotnosť a počiatočnú rýchlosť) driftujú priemernou rýchlosťou  $E/B$  v smere kolmom k týmto poľom. Všetky vzorce potrebné pre túto úlohu ide vygoogliť, akurát je treba a) veľmi dobre googliť, b) vyznať sa v tom, ako sú tie výsledky zapísané. Za seba naprí-

klad môžem povedať, že na to, že na vyriešenie úlohy vlastne stačilo do vzorcov pre "cyclotron motion" dosadiť za  $v_{\perp} = E/B - v_0$ , som prišiel jedine tak, že som si úlohu spočítal a spätne moje výsledky porovnal s rovnicami, čo som našiel. A z riešení mi pripadá, že pre väčšinu z vás bolo počítanie tiež tá ľahšia a istejšia cesta, čo ma celkom teší.

### 1.3 Pozriem — vidím (alebo aj nie)

#### Zadanie.

#### Rýchlokurz kvantovej fyziky

#### Stav v kvantovej fyzike

V kvantovej fyzike je stav elektrónu úplne popísaný vlnovou funkciou  $\Psi(\mathbf{r})$ , čo je komplexná funkcia závislá na polohe elektrónu v priestore  $\mathbf{r}$ .

V atómoch a molekulách sa môžeme obmedziť a povoliť elektrónu sa nachádzať iba na konkrétnych atómoch. Ak je poloha atómu  $\mathbf{r}_i$ , tak je stav elektrónu v molekule popísaný vlnovou funkciou

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \Psi_{\mathbf{r}_i}, \quad (3.1)$$

kde  $N$  je počet atómov a  $c_i$  sú koeficienty. Tieto koeficienty sa dajú napísať ako  $N$ -rozmerný vektor  $\Psi = (c_1, c_2, \dots, c_N)$ .

Druhá mocnina absolútnej hodnoty koeficientu  $|c_i|^2 = p_i$  má fyzikálny význam pravdepodobnosti výskytu elektrónu v atóme s polohou  $\mathbf{r}_i$ . Preto, ak spočítame pravdepodobnosti cez všetky atómy, tak dostaneme celkovú pravdepodobnosť výskytu elektrónu niekde vo svete, čo je práve 1.

$$\sum_i^N |c_i|^2 = 1. \quad (3.2)$$

#### Systém v kvantovej fyzike

V kvantovej fyzike je fyzikálny systém úplne popísaný maticou energie, ktorá sa volá Hamiltonián  $H$ . Ak má systém  $N$  možných nezávislých stavov ( $N$  možných atómov, kde sa elektrón môže nachádzať), tak je Hamiltonián matica s rozmermi  $N \times N$ . Každý prvok matice  $H_{ij}$  určuje interakčnú energiu medzi stavom atómu s polohou  $\mathbf{r}_i$  a stavom atómu s polohou  $\mathbf{r}_j$ . Jediné stabilné stavy, v ktorých sa elektrón vo fyzikálnom systéme môže nachádzať, sú vlastné stavy Hamiltoniánu. Sú to riešenia maticovej rovnice

$$H\Psi_j = E_j\Psi_j, \quad (3.3)$$

kde  $\Psi_j = (c_{j,1}, c_{j,2}, \dots, c_{j,N})$  sú vlastné vektory (vlastné stavy), ktorých hodnota energie  $E_j$  je vlastná hodnota.

Vlastné stavy majú zopár vlastností:

- Matica s rozmermi  $N \times N$  má  $N$  vlastných stavov (rôzne stavy môžu mať aj rovnakú vlastnú hodnotu).

- Vlastné stavy sú na seba kolmé vo význame sumy cez všetky atómy

$$\sum_m^N c_{i,m}^* c_{j,m} = \begin{cases} 1 & \text{pre } i = j \\ 0 & \text{pre } i \neq j \end{cases} \quad (3.4)$$

- Elektrón sa snaží byť vo vlastnom stave s najnižšou energiou. Vlastný stav s najnižšou energiou  $E_0$  (vlastná hodnota) sa volá základný stav.

### Viac elektrónov

Ak máme v systéme viac ako jeden elektrón, tak postupujeme podľa výstavbového princípu:

1. Vlastné stavy sa postupne obsadzujú podľa vlastnej energie. Od najnižšej energie po najvyššiu.
2. V jednom stave môžu byť maximálne 2 elektróny.

### Prechody

Keď máme elektrónový systém v základnom stave, tak môže absorbovať svetlo. Musia byť však splnené všetky tieto podmienky:

1. Pri absorpcii jedného fotónu zmení stav iba jeden elektrón.
2. Elektrón môže preskočiť iba do neobsadených stavov (stavy, kde je 0 alebo 1 elektrón).
3. Energia fotónu  $E_\gamma$  musí presne zodpovedať rozdielu energií stavov  $E_\gamma = E_j - E_i$ .
4. Vektor prechodu  $\mathbf{R}_{i,j}$  medzi stavmi musí byť nenulový

$$\mathbf{R}_{i,j} = \sum_m^N \mathbf{r}_m c_{i,m}^* c_{j,m}, \quad (3.5)$$

kde  $\mathbf{r}_m$  je vektor polohy  $m$ -tého atómu.

Intenzita prechodu  $I$  je daná vzťahom

$$I = \frac{2}{3} E_\gamma |\mathbf{R}_{i,j}|^2 \quad (3.6)$$

### Zadanie

Organické molekuly, ktoré majú konjugované dvojité väzby (to znamená, že sa strieda dvojitá a jednoduchá väzba medzi uhlíkmi), sa dajú zjednodušene popísať týmto modelom:

- Každý uhlík, ktorý má na sebe dvojitú väzbu, prispieva jedným elektrónom.
- Tieto elektróny sa môžu nachádzať iba na uhlíkoch s dvojitou väzbou.

- Hamiltonián elektrónov v tomto systéme sa dá popísať ako

$$H_{i,j} = \begin{cases} \alpha & \text{pre } i = j \\ \beta & \text{ak uhlíky } i \text{ a } j \text{ sú susedné} \\ 0 & \text{ostatné prípady} \end{cases} \quad (3.7)$$

1. Aký dlhý reťazec konjugovaných dvojitych väzieb potrebujeme, aby sme dostali látku oražovej farby? Porovnajete s dĺžkou reťazca  $\beta$ -katorénu.
2. Predpovedajte farbu benzénu, azulénu a tetracénu. Porovnajete so skutočnou farbou týchto látok.

Na hľadanie vlastných stavov a energií môžete používať výpočtovú techniku. Použite hodnotu  $\beta = 2,5 \text{ eV}$ . Predpokladajte planárnu geometriu molekúl, rovnaké vzdialenosti susedných uhlíkov  $a$ , pravidelné  $n$ -uholníky a pre  $\beta$ -karotén priamy cik-cak reťazec konjugovaných väzieb s väzbovým uhlom  $120^\circ$ . Model skúma iba systém elektrónov v konjugovaných väzbách.

Nápoveda: Najprv nájdite vlastné stavy, potom základný stav systému, nakoniec povolené prechody.

**Riešenie.** (Autor riešenia: **Jakub**)

opravuje **Jakub** ([jakub.kocak@trojsten.sk](mailto:jakub.kocak@trojsten.sk))

Táto úloha slúži ako ochutnávka toho, ako kvantová mechanika popisuje javy v chémii. Celá teória aj s príkladmi by vystačila na jeden až dva semestre, preto sme vybrali iba jeden jednoduchý model z tejto teórie (aj ten nás trochu potrápi). Tento model sa volá Hückelova metóda a najlepšie popisuje molekuly s konjugovanými dvojitymi väzbami. Na záver úlohy sa dozvieme, ktoré všetky aproximácie sme použili a o čo komplikovanejší je reálny svet.

Aby sme našli prechody stavov molekúl a ich spektrá, tak v kvantovej mechanike je postup vždy rovnaký:

1. Zostavíme Hamiltonián systému.
2. Nájdeme vlastné stavy Hamiltoniánu a zoradíme ich podľa ich vlastných hodnôt (teda energie).
3. Začneme zaplňať stavy elektrónmi od najnižšej energie, 2 elektróny na 1 energetickú hladinu, až kým neminieme všetky elektróny.
4. Vyberieme možné jednoelektrónové prechody (z obsadenej hladiny do nezaplnenej hladiny).
5. Pre skúmané prechody vypočítame intenzitu prechodu.
6. Intenzívne prechody zodpovedajú vlnovým dĺžkam svetla, ktoré bude ľahko absorbované. Komplementárna farba k tým zodpovedá farbe, ktorú nakoniec vidíme (ktorá nie je absorbovaná, ale sa odrazí).

## Vlastné stavy a vlastné hodnoty

Než začneme, musíme sa pozrieť na vlastné stavy (v chémii sa nazývajú aj orbitály) a ich vlastné hodnoty (tiež aj vlastné energie). V zadaní sme ich spomenuli, ale nepovedali sme, ako ich nájdeme. Pre konkrétnu maticu  $H$  hľadáme vektor  $\Psi_j$  a číslo  $E_j$ , pre ktoré platí

$$H\Psi_j = E_j\Psi_j. \quad (3.8)$$

Ak si na pravej strane pridáme jednotkovú maticu  $I$  a presunieme na druhú stranu, tak dostaneme

$$(H - E_j I)\Psi_j = 0. \quad (3.9)$$

Vlastné vektory sú vždy nenulové vektory, takže vieme, že sú to také špeciálne vektory, kedy matica  $(H - E_j I)$  po ich vynásobení dá nulu. Ak by matica  $(H - E_j I)$  mala inverznú maticu, tak ňou iba vynásobíme obe strany a dostali by sme, že vektor  $\Psi_j$  je nulový vektor. To je v rozpore s tým, že vlastné vektory sú nenulové, takže matica  $(H - E_j I)$  nemôže mať inverznú maticu a teda je singularná. To je ekvivalent toho, že jej determinant je nula.

$$\det(H - EI) = 0 \quad (3.10)$$

Všimnime si, že dostali sme rovnicu pre hodnoty  $E_j$ . Pre  $N \times N$  rozmernú maticu  $H$  dostávame polynóm  $N$ -tého stupňa (nazýva sa charakteristický polynóm). A podľa základnej vety algebry, každý polynóm  $N$ -tého stupňa má práve  $N$  koreňov (musíme zaradiť aj viacnásobnosť koreňov). Preto má matica práve  $N$  vlastných čísel a tomu zodpovedajúcich  $N$  vlastných stavov.

Ak teda nájdeme korene tohto polynómu, tak nájdeme aj vlastné hodnoty  $E_j$  (celá množina vlastných hodnôt sa volá spektrum). Ak dosadíme do pôvodnej maticovej rovnice konkrétnu vlastnú hodnotu, tak vyriešením maticovej rovnice nájdeme riešenie  $\Psi_j$ . Všimnime si, že ak nájdeme riešenie  $\Psi_j$ , tak aj  $c\Psi_j$  je riešenie rovnice. Preto sa volí taká konštanta  $c$ , aby platilo, že norma týchto vektorov je 1 (pozri zadanie úlohy a rovnicu o kolmosti).

Všimnime si ešte jednu vec: Ak k matici  $H$  pripočítame konštantný násobok jednotkovej matice  $aI$ , tak o takú hodnotu sa posunú všetky riešenia  $E_j$  a nebude to mať vplyv na vlastné vektory

$$\det(H + aI - E'I) = 0 \implies \det(H - (E' - a)I) = 0 \implies E'_j = E_j + a. \quad (3.11)$$

Pre nás to znamená, že konštanta  $\alpha$  iba posúva celé naše spektrum vlastných hodnôt hore alebo dole, ale neovplyvňuje poradie vlastných hodnôt. A keďže pre prechody je dôležitý iba rozdiel medzi vlastnými hodnotami, tak môžeme bez ujmy na všeobecnosti uvažovať  $\alpha = 0$  a ostáva nám iba jedna konštanta  $\beta$ .

Všimnime si ešte druhú vec: Ak maticu  $H$  vynásobíme konštantou  $b$ , tak o rovnakú hodnotu sa vynásobia aj všetky riešenia  $E_j$  a nebude to mať vplyv na vlastné vektory

$$\det(bH - E'I) = 0 \implies \det(H - E'/bI) = 0 \implies E'_j = bE_j. \quad (3.12)$$

Pre nás to znamená, že konštanta  $\beta$  iba škáluje spektrum vlastných hodnôt. Vystačíme si teda iba s hľadaním vlastných hodnôt a vlastných stavov pre matice, ktoré majú nuly a jednotky. Pre molekuly v zadaní potrebujeme matice veľkosti  $22 \times 22$ ,  $6 \times 6$ ,  $10 \times 10$  a  $18 \times 18$ , čomu by zodpovedali polynómy daného stupňa. Vo všeobecnosti však platí, že pri hľadaní riešení polynómov so všeobecnými koeficientami neexistujú uzavreté vzťahy pre korene od piateho stupňa. Preto si budeme musieť vystačiť s výpočtovou technikou. Môžete použiť napríklad [online solver](#) alebo môžete použiť dostupné knižnice (napr. v Python-e knižnica `numpy`, `numpy.linalg` a funkcie `eig` alebo `eigh`). Uvádzame príklad kódu, ktorým nájdeme vlastné čísla a vlastné vektory.

```
import numpy as np

n = 6
A = np.zeros((n, n))

for i in range(n - 1):
    A[i, i + 1] = 1
    A[i + 1, i] = 1
```

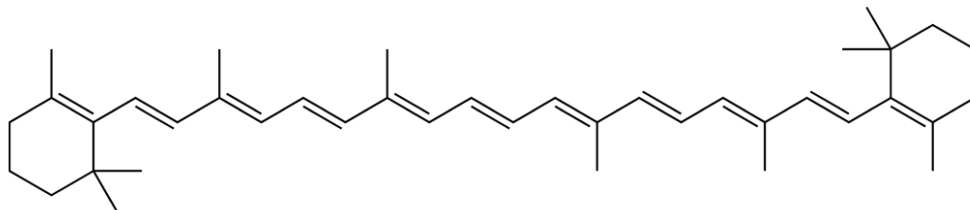
```
eigenvalues, eigenvectors = np.linalg.eigh(A)
```

```
print(eigenvalues)
print(eigenvectors)
```

Ešte upozorníme na jeden detail. Keďže hodnota  $\beta$  je záporná, tak nám prehodí poradie spektra. Aby sme v tom nemali zmätok, tak budeme ďalej uvádzať  $-\beta$  a  $|\beta|$  respektíve.

## $\beta$ -karotén

Podme si aplikovať Hückelovu metódu na reťazec konjugovaných dvojitých väzieb. Reťazec musí mať vždy párny počet uhlík, predpokladajme teda, že má  $N = 2n$  uhlíkov. Na obrázku vidíme ako vyzerá  $\beta$ -karotén a jeho 22 uhlíkov dlhý konjugovaný systém dvojitých väzieb.



Obrázok 3.1: Molekulová štruktúra  $\beta$ -karoténu a jeho 22 uhlíkov dlhý konjugovaný systém dvojitých väzieb.

Ako to bude vyzerat', keď začneme so všeobecným systémom s  $N$  uhlíkmi?

Krok 1: Ak podľa návodu zostavíme Hamiltonián (pre  $\alpha = 0$ ), tak dostaneme  $N \times N$  maticu s nasledujúcou štruktúrou

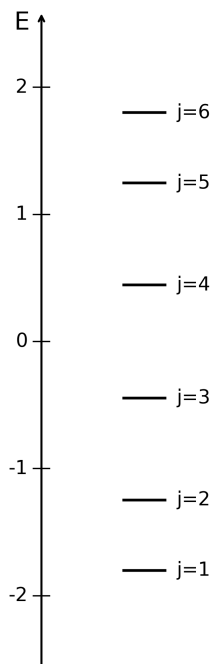
$$H = -|\beta| \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.13)$$

kde nad a pod diagonálou máme jednotky.

Krok 2: Našťastie, pre tridiagonálne Toeplitzké matice existuje **uzavretý vzťah** pre vlastné čísla. Keď ho aplikujeme, tak dostaneme

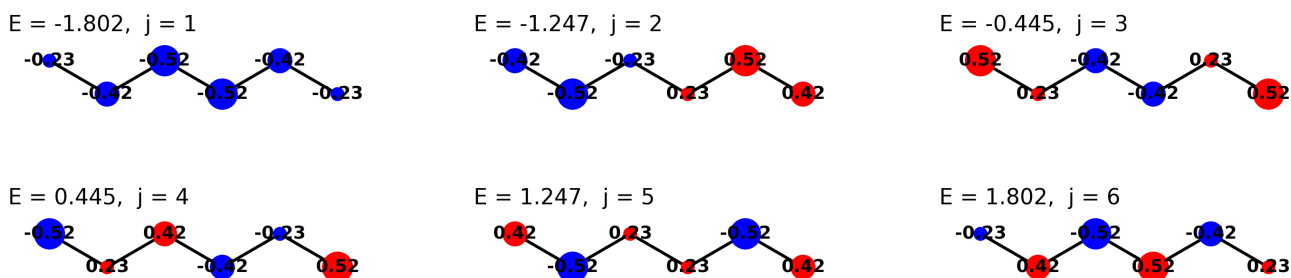
$$E_j = -2|\beta| \cos\left(\frac{j}{N+1}\pi\right), \quad \text{pre } j \in \{1, 2, \dots, N\}. \quad (3.14)$$

Ak si tieto energie zobrazíme, tak dostaneme spektrum vlastných energií.



Obrázok 3.2: Spektrum vlastných stavov pre lineárny konjugovaný systém.

A na nasledujúcom obrázku máme vyzobrazené, ako vyzerajú všetky korešpondujúce vlastné stavy pre  $N = 6$  (tie sme dostali pomocou numerického výpočtu). Môžeme si všimnúť, že čím je energia stavu vyššia, tým sa častejšie mení znamienko pozdĺž molekuly. Tento jav si vysvetlíme pri ďalšej molekule.



Obrázok 3.3: Vlastné stavy pre lineárny konjugovaný systém.

Vojtěch Jan Schreib a Tomáš Matkovič si všimli, ako nájsť analyticky vlastné čísla a vlastné stavy pre lineárny model. Rovnica (3.9) sa pre jednotlivé uhlíky zmení na systém lineárnych diferečných rovníc

$$\beta c_{j-1,m} - E c_{j,m} + \beta c_{j+1,m} = 0. \quad (3.15)$$

Riešením diferečných rovníc druhého rádu je súčet dvoch exponenciál. V našom prípade s imaginárnymi exponentmi, teda riešením je súčet sínusu a kosínusu. Tieto riešenia existujú pre hocikaké hodnoty parametra  $E$ , ale pre vlastné stavy nastáva špeciálny prípad, keď koeficienty na okraji  $c_0$  a  $c_{N+1}$  sú nulové. Po dodaní tejto podmienky

dostaneme, že vlastné energie stavov sú

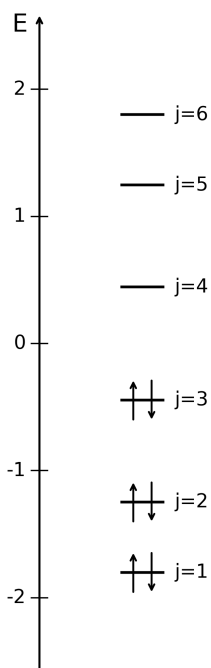
$$E_j = -2|\beta| \cos\left(\frac{j}{N+1}\pi\right) \quad (3.16)$$

a vlastné stavy sú

$$c_{j,m} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin\left(\frac{jm}{N+1}\pi\right). \quad (3.17)$$

Tieto stavy vyzerajú presne ako vlastné stavy voľného elektrónu, ktorý je uzavretý v jednorozmernej jame dĺžky  $N$  uhlíkových väzieb. Tieto stavy vyzerajú presne ako stojaté vlnenie struny.

Krok 3: Prvých  $N/2 = n$  vlastných stavov je každý obsadený 2 elektrónmi. Takže základný stav z pohľadu obsadenia orbitálov vyzerá nasledujúco (šípka nahor a šípka nadol každá reprezentuje jeden elektrón, každý s opačným spinom).



Obrázok 3.4: Energetický diagram s obsadenými vlastnými stavmi pre lineárny konjugovaný systém.

Krok 4: Celkovo máme  $n^2$  kombinácií jedoelektrónových prechodov. Platí ale, že čím väčší je rozdiel medzi hladinami, tým väčšia energia fotónov a teda drvivá väčšina týchto prechodov by zodpovedala ultrafialovému až röntgenové spektru. Preto nám postačí sa pozrieť na prechody s najmenšími energetickým rozdielmi. Hranica viditeľného spektra (380 nm) zodpovedá približne energii 3.26 eV (približne  $1.3|\beta|$ ).

Posledný obsadený stav (tiež nazývaný HOMO z anglického "the highest occupied molecular orbital") je stav  $j = N/2 = n$ . Prvý neobsadený stav (tiež nazývaný LUMO z anglického "the lowest unoccupied molecular orbital") je stav  $j = N/2 + 1 = n + 1$ . A teda prechod HOMO  $\rightarrow$  LUMO zodpovedá prechodu s najnižšou energiou. V našom

prípade dostaneme

$$E_\gamma = 2|\beta| \left[ \cos\left(\frac{n}{2n+1}\pi\right) - \cos\left(\frac{n+1}{2n+1}\pi\right) \right] = 4|\beta| \sin\left(\frac{\pi}{4n+2}\right). \quad (3.18)$$

Krok 6: Ak chceme vidieť oranžovú farbu, tak molekula musí absorbovať komplementárnu farbu = modrú až zelenú. Takže náš prechod musí zodpovedať vlnovej dĺžke asi  $\lambda = 500$  nm. Prepočítaním vlnovej dĺžky na energiu dostaneme

$$E_\gamma = \frac{hc}{\lambda}. \quad (3.19)$$

Po vyjadrení  $n$  dostaneme

$$2n = \frac{\pi}{2 \arcsin\left(\frac{hc}{4\lambda|\beta|}\right)} - 1 \approx 5.3. \quad (3.20)$$

Skutočná dĺžka konjugovaného reťazca  $\beta$ -karoténu (22 uhlíkov) je 4-krát väčšia. Toto porovnanie nám ukazuje, že Hückelova metóda je metóda, ktorá dáva správne kvalitatívne a rádové odpovede, ale skutočný svet je ovplyvnený ešte ďalšími efektami (pozri na koniec úlohy).

Krok 5: Tento krok sme preskočili, ale musíme ešte overiť, či tento prechod má nenulovú intenzitu. Po výpočte dostaneme

$$\mathbf{R}_{3,4} = a(1.187, -0.250, 0), \quad I_{3,4} = 0.874|\beta|a^2. \quad (3.21)$$

Vidíme, že prechod je povolený a to hlavne vďaka polarizácii v smere osi  $x$ .

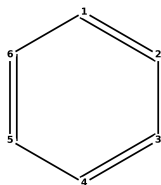
Ak sa pozrieme trochu za jednoduchý Hückelov model, prvá korekcia je, že dvojité väzby a jednoduché väzby v molekule  $\beta$ -karoténu nie sú rovnako dlhé. To znamená, že by sme mali mať 2  $\beta$  parametre, jeden pre dvojité väzby  $\beta_1 = \beta - \delta$  a druhý pre jednoduché väzby  $\beta_2 = \beta + \delta$ . Potom HOMO-LUMO medzera bude menšia

$$E_\gamma = 2\sqrt{2(\beta^2 + \delta^2) - 2(\beta^2 - \delta^2) \cos\left(\frac{\pi}{n+1}\right)}. \quad (3.22)$$

Pre parametre  $\beta = -2.5$  eV a  $\delta = 0.6$  eV už dostaneme prechod, ktorý vysvetľuje oranžovú farbu  $\beta$ -karoténu.

## Benzén

Pri druhej molekule môžeme zopakovať tento postup. Na obrázku vidíme ako vyzerá konjugovaný systém v benzéne a ako sme označili jednotlivé uhlíky.



Obrázok 3.5: Molekula benzénu.

Krok 1: Ak podľa návodu zostavíme Hamiltonián (pre  $\alpha = 0$ ), tak dostaneme nasledujúcu  $6 \times 6$  maticu

$$H = -|\beta| \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.23)$$

keďže každý uhlík má práve 2 susedné uhliky.

Krok 2: Aplikáciou determinantu dostaneme nasledujúci charakteristický polynóm (v jednotkách  $|\beta|$ )

$$E^6 - 6E^4 + 9E^2 - 4 = 0. \quad (3.24)$$

Ide o kubický polynóm v  $E^2$ , takže sa dá rozložiť podľa vzťahu pre korene kubickej rovnice na

$$(E - 2)(E - 1)^2(E + 1)^2(E + 2) = 0. \quad (3.25)$$

Všimnime si, že máme 6 koreňov a dvakrát máme dvojnásobné korene, teda 2 rôzne vlastné stavy majú rovnakú hodnotu vlastnej energie. Spektrum po zarátaní faktoru  $|\beta|$  teda bude

$$E_1 = -2|\beta|, E_2 = E_3 = -|\beta|, E_4 = E_5 = +|\beta|, E_6 = +2|\beta|. \quad (3.26)$$

Poznamenáme, že pre všeobecný cyklický systém s  $N$  uhlíkmi sú hodnoty vlastnej energie určené vzťahom

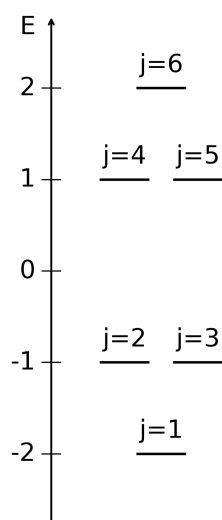
$$E_i = 2|\beta| \cos \frac{2\pi i}{N}. \quad (3.27)$$

Ak dosadíme do pôvodnej matice, tak dostaneme nasledujúce vlastné vektory

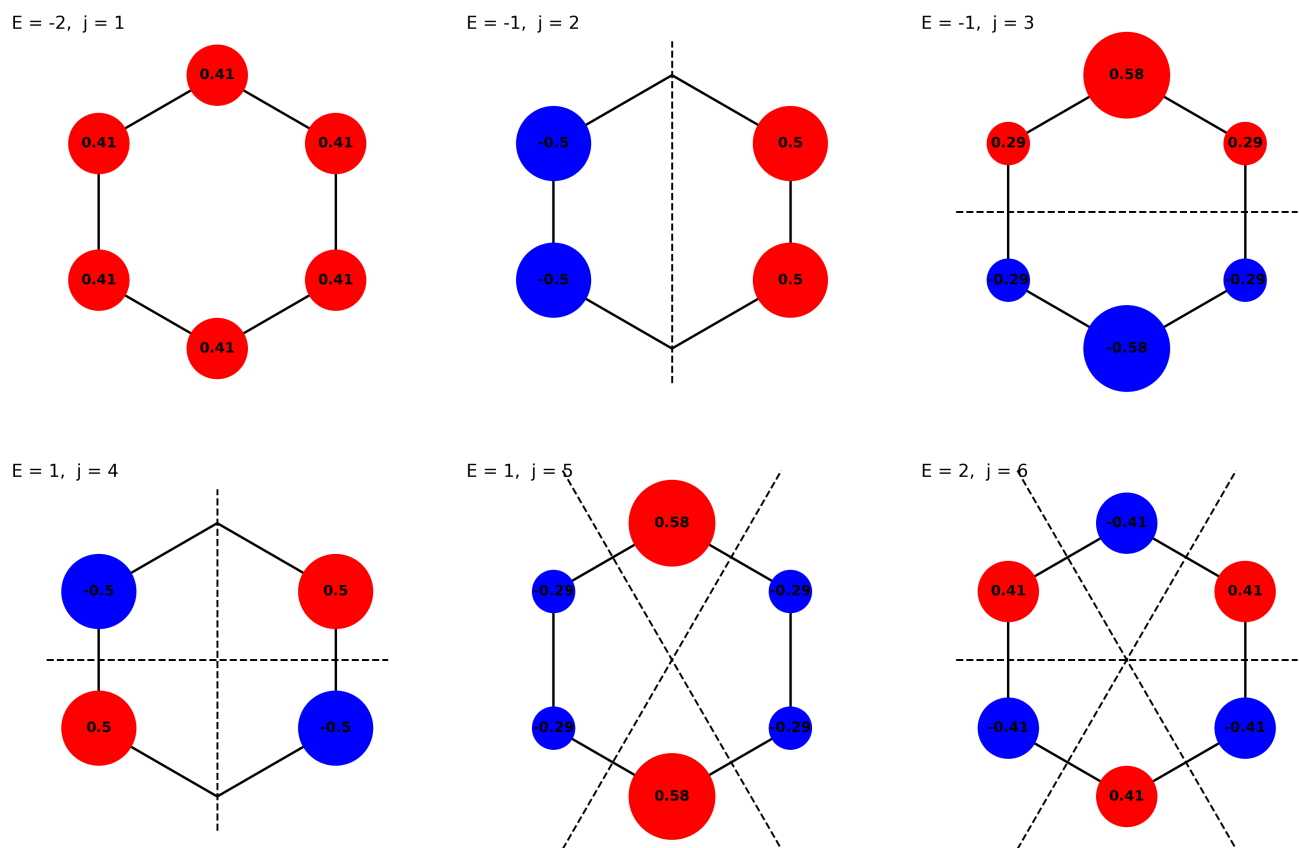
$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (1, 1, 1, 1, 1, 1), \Psi_2 = \frac{1}{2} (0, 1, 1, 0, -1, -1), \Psi_3 = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2, 1, -1, -2, -1, 1), \\ \Psi_4 &= \frac{1}{2} (0, 1, -1, 0, 1, -1), \Psi_5 = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2, -1, -1, 2, -1, -1), \Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} (-1, 1, -1, 1, -1, 1). \end{aligned}$$

Keďže stavy  $\Psi_2$  a  $\Psi_3$  majú rovnakú energiu, tak neexistujú jednoznačné stavy a hocijaká ich lineárna kombinácia je validná reprezentácia týchto stavov. Podobne je to so stavmi  $\Psi_4$  a  $\Psi_5$ .

V nasledujúcom obrázku máme vyzobrazené, ako vyzerá energetické spektrum a jednotlivé vlastné stavy.



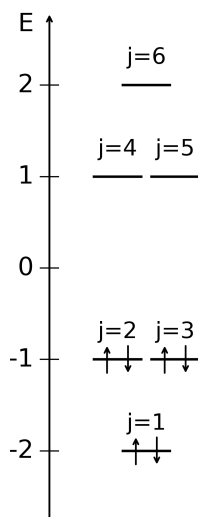
Obrázok 3.6: Spektrum vlastných stavov v benzéne v jednotkách  $|\beta|$ .



Obrázok 3.7: Vlastné stavy v benzéne. Dodatočne sú zobrazené uzlové čiary (čiary, kde by molekulový orbitál mal nulovú hodnotu).

Do obrázka s vlastnými stavmi sme dokreslili uzlové čiary (čiary, kde by molekulový orbitál mal nulovú hodnotu) medzi atómami, kde sa mení znamienko vlnovej funkcie. Môžeme si všimnúť, že čím vyššia energia, tým má orbitál viac uzlových čiar. Toto nie je náhoda a vo všeobecnosti väčší počet uzlových čiar vo vlnovej funkcii zodpovedá vyššej energii. Dá sa to vysvetliť pomocou vlnovej povahy elektrónu a jeho de Broglieho vlnovej dĺžky. Ak si predstavíme, že elektrón je vlna v molekule, tak vzdialenosť medzi dvoma uzlovými rovinami je úmerná vlnovej dĺžke elektrónu. Menšia vlnová dĺžka zodpovedá väčšiemu momentu hybnosti a teda väčšej kinetickej energii elektrónu. Preto je dobrý zvyk zobraziť si vlastné stavy, aby sme si overili, či ich tvar zodpovedá očakávaniu.

Krok 3: Prvé 3 vlastné stavy sú obsadené každý po 2 elektróny (celkovo 6 elektrónov).



Obrázok 3.8: Energetický diagram s obsadenými vlastnými stavmi pre benzén.

Krok 4: Znova máme veľa kombinácií jedoelektrónových prechodov, ale postačí sa pozrieť na prechod s najmenším energetickým rozdielom. Keďže máme 2 HOMO ( $\Psi_2$  a  $\Psi_3$ ) a 2 LUMO ( $\Psi_4$  a  $\Psi_5$ ) orbitály, tak máme 4 kombinácie. Ich energetický rozdiel je rovnaký

$$E_y = 2|\beta|. \quad (3.28)$$

Krok 5: Pre všetky 4 kombinácie vypočítame vektory prechodu.

$$\mathbf{R}_{2,4} = a \left( 0, \frac{1}{2}, 0 \right), \mathbf{R}_{2,5} = a \left( -\frac{1}{2}, 0, 0 \right), \mathbf{R}_{3,4} = a \left( \frac{1}{2}, 0, 0 \right), \mathbf{R}_{3,5} = a \left( 0, \frac{1}{2}, 0 \right) \quad (3.29)$$

Môžeme si všimnúť, že každý prechod je povolený, ale 2 sú povolené vďaka polarizácii v smere osi  $x$  a 2 sú povolené vďaka polarizácii v smere osi  $y$ . V iných molekulách môže nastať situácia, že vektor prechodu medzi HOMO a LUMO je nulový vektor a tento prechod nie je povolený.

Následne dostaneme intenzitu týchto prechodov

$$I_{2,4} = I_{2,5} = I_{3,4} = I_{3,5} = \frac{1}{3}|\beta|a^2. \quad (3.30)$$

Krok 6: Z povolených prechodov je jasné, že najväčšia vlnová dĺžka, ktorá je absorbovaná je

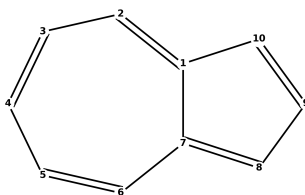
$$\lambda = \frac{hc}{E_y} = \frac{hc}{2|\beta|} = 250 \text{ nm}, \quad (3.31)$$

čo je v ultrafialovej oblasti. Hocijaké ďalšie prechody zodpovedajú ešte kratším vlnovým dĺžkam. Tento model teda predpovedá, že vo viditeľnom spektre benzén neabsorbuje, všetko svetlo sa odrazí a teda látka je biela/bezfarebná. To zodpovedá presne pozorovaniu, keďže benzén je bezfarebná tekutina. Dokonca keď sa pozrieme na spektrum benzénu mimo viditeľného spektra, tak absorbuje presne v oblasti 250 nm. Pre benzén sedí Hückelova metóda veľmi dobre s experimentom.

Poznámka ku benzénu: Benzén je príklad molekuly, kde efekty nad rámec Hückelovho modelu negujú predchádzajúce modely. Ak zapíšeme elektrónový stav cez niečo, čo sa volá Slaterov determinant, tak molekula benzénu je tak symetrická, že nakoniec vektory prechodov  $\mathbf{R}_{2,4}$ ,  $\mathbf{R}_{2,5}$ ,  $\mathbf{R}_{3,4}$  a  $\mathbf{R}_{3,5}$  budú nulové a prechody budú zakázané kvôli symetrii. Ak však zahrnieme pohyb jadier, tak pri pohybe je symetria molekuly narušená a tieto prechody sú znova povolené. Niekedy až ten najkomplexnejší model vám dá správnu odpoveď.

## Azulén

Na obrázku vidíme ako vyzerá konjugovaný systém v azuléne a ako sme mu označili atómy uhlíka.



Obrázok 3.9: Molekula azulénu.

Krok 1: Hamiltonián pre azulén je nasledujúca  $10 \times 10$  matica

$$H = -|\beta| \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.32)$$

keďže každý uhlík má práve 2 susedov a k tomu navyše sú susedia uhlíky 1 a 7.

Krok 2: V tomto prípade si musíme vystačiť iba s výpočtovou technikou. Charakteristický polynóm má tvar

$$E^{10} - 11E^8 + 41E^6 - 2E^5 - 61E^4 + 6E^3 + 31E^2 - 2E - 4 = 0. \quad (3.33)$$

Ten sa síce dá rozložiť na súčin

$$(E^4 + E^3 - 3E^2 - E + 1)(E^6 - E^5 - 7E^4 + 5E^3 + 13E^2 - 6E - 4) = 0, \quad (3.34)$$

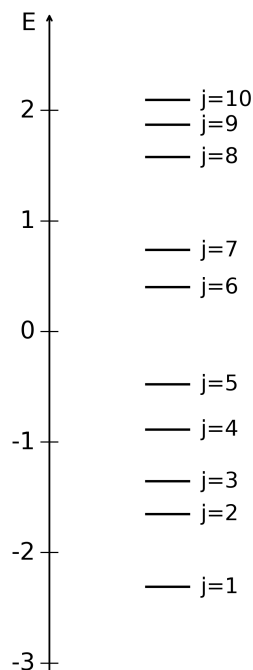
ale ďalej sa už nedá rozložiť (Či je polynóm rozložiteľný alebo nerozložiteľný je nad rámec tejto úlohy, ale existuje celá časť matematiky, ktorá sa tomu venuje. Koho zaujíma viac, môže sa pozrieť na tieto vety: Veta o racionálnych koreňoch (Rational Root Theorem), Gaussova léma (Gauss's lemma), Nerozložiteľnosť cez redukciu mod  $p$

(Irreducibility via reduction mod  $p$ ). Prvý polynóm nám dá 4 korene

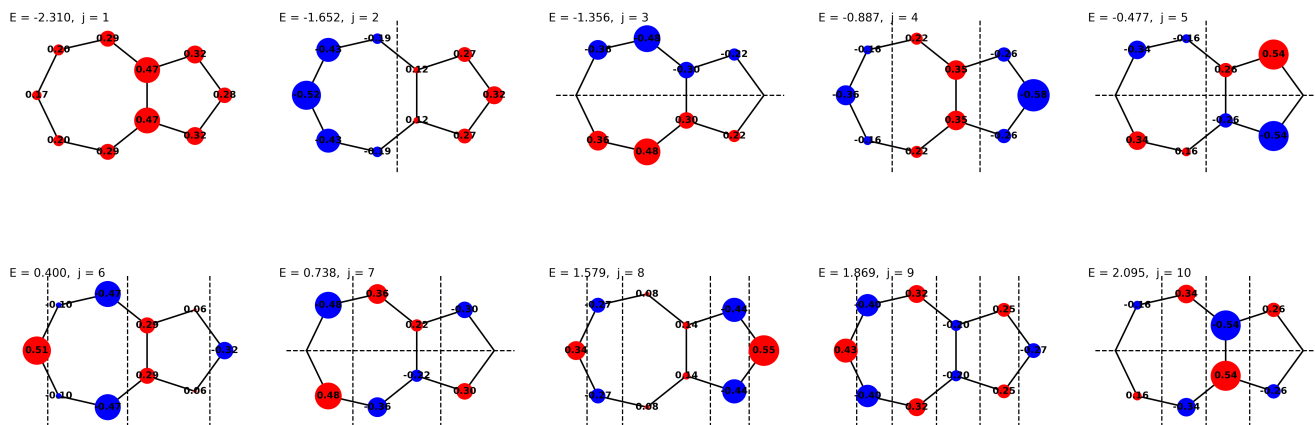
$$E_j = -|\beta| \frac{1}{4} \left( -1 \pm_1 \sqrt{5} \pm_2 \sqrt{22 \mp_1 2\sqrt{5}} \right), \quad (3.35)$$

kde  $\pm_1$  tvorí prvú možnosť výberu znamienka a  $\pm_2$  tvorí druhú možnosť výberu znamienka. Tieto vlastné čísla zodpovedajú vlastným stavom, ktoré majú horizontálnu uzlovú čiaru. Numericky vlastné hodnoty sú -2.310277, -1.651572, -1.355674, -0.886975, -0.477260, 0.400392, 0.737640, 1.579218, 1.869214 a 2.095294 (v jednotkách  $|\beta|$ ).

V nasledujúcom obrázku máme vyzobrazené, ako vyzerá energetické spektrum a jednotlivé vlastné stavy (do obrázka s vlastnými stavmi sme dokreslili uzlové čiary). Podobne ako pri benzéne, počet uzlových čiar rastie s hodnotou vlastnej energie.

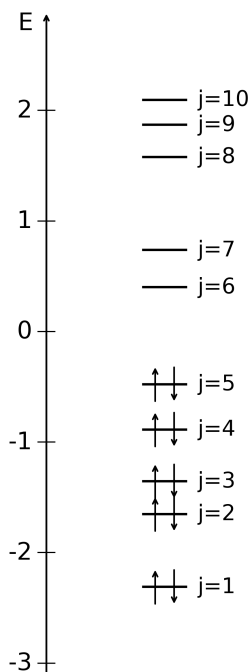


Obrázok 3.10: Spektrum vlastných stavov v azuléne v jednotkách  $|\beta|$ .



Obrázok 3.11: Vlastné stavy v azuléne. Dodatočne sú zobrazené uzlové čiary (čiary, kde by molekulový orbitál mal nulovú hodnotu).

Krok 3: Prvých 5 stavov je obsadených každý po 2 elektróny (celkovo 10 elektrónov).



Obrázok 3.12: Energetický diagram s obsadenými vlastnými stavmi pre azulén.

Krok 4: Najmenší energetický rozdiel dostaneme z prechodu HOMO do LUMO a teda

$$E_{5,6} = 0.877652|\beta|. \quad (3.36)$$

Môžeme si však všimnúť, že pod hranicou  $1.3|\beta|$  máme ešte 2 ďalšie možné prechody (HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO a HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1)

$$E_{4,6} = 1.287368|\beta|, \quad E_{5,7} = 1.214900|\beta|. \quad (3.37)$$

Krok 5: Výpočtom dostaneme vektory prechodu  $\mathbf{R}$  a intenzity  $I$  pre jednotlivé prechody

$$\mathbf{R}_{5,6} = a(0, 0.362, 0), \quad I_{5,6} = 0.077|\beta|a^2$$

$$\mathbf{R}_{4,6} = a(0.759, 0, 0), \quad I_{4,6} = 0.494|\beta|a^2$$

$$\mathbf{R}_{5,7} = a(-0.790, 0, 0), \quad I_{5,7} = 0.506|\beta|a^2.$$

Môžeme si všimnúť, že každý prechod je povolený, ale každý vďaka iba jednej polarizácii.

Krok 6: Uvedené prechody zodpovedajú nasledujúcim vlnovým dĺžkam:

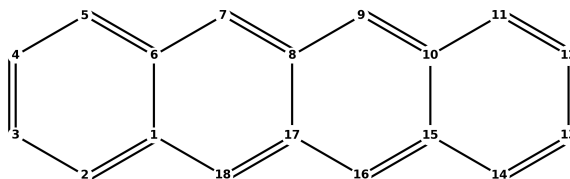
$$\lambda_{5,6} = 565 \text{ nm}, \quad \lambda_{4,6} = 385 \text{ nm}, \quad \lambda_{5,7} = 408 \text{ nm}. \quad (3.38)$$

Na základe intenzít prechodov molekula azulénu najviac absorbuje pri 380 – 400 nm (fialová farba), čomu zodpovedá komplementárna žltá farba.

Azulén (ako názov napovedá) je tmavomodrá tuhá látka (porovnaj so španielskym *azul* = modrý). Látky odvodené od azulénu sa v prírode vyskytujú ako modré farbivá (napr. niektoré druhy húb). Hückelova metóda správne predpovedá, že azulén má byť farebná látka, ale intenzita jednotlivých prechodov je iná. V skutočnosti azulén silno absorbuje v žltej oblasti (550 – 600 nm) a kvôli efektom za Hückelovou metódou (dipólový moment a silný efekt CI) je prechod výrazne intenzívnejší. Hückelovou metódou teda správne identifikovala prechody, len ich intenzita je ovplyvnená ďalšími efektmi.

## Tetracén

Metódu už máme precvičenú, takže pri poslednej látke je to už iba rutina.



Obrázok 3.13: Molekula tetracénu.

Krok 1: Hamiltonián pre tetracén je nasledujúca  $18 \times 18$  matica

$$H = -|\beta| \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.39)$$

keďže každý uhlík má práve 2 susedov a k tomu navyše sú susedné nasledujúce páry uhlíkov: 1 a 6, 7 a 17, 10 a 15.

Krok 2: Charakteristický polynóm má tvar

$$E^{18} - 21E^{16} + 180E^{14} - 822E^{12} + 2192E^{10} - 3510E^8 + 3321E^6 - 1731E^4 + 415E^2 - 25 = 0. \quad (3.40)$$

Môžeme použiť výpočtovú techniku, ale našťastie sa dá tento polynóm rozložiť na súčin

$$(E-1)(E+1)(E^4-2E^3-4E^2+5E+5)(E^4-2E^3-2E^2+3E+1)(E^4+2E^3-4E^2-5E+5)(E^4+2E^3-2E^2-3E+1) = 0, \quad (3.41)$$

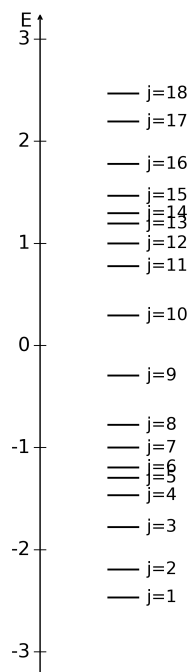
čo nám dá nasledujúce korene

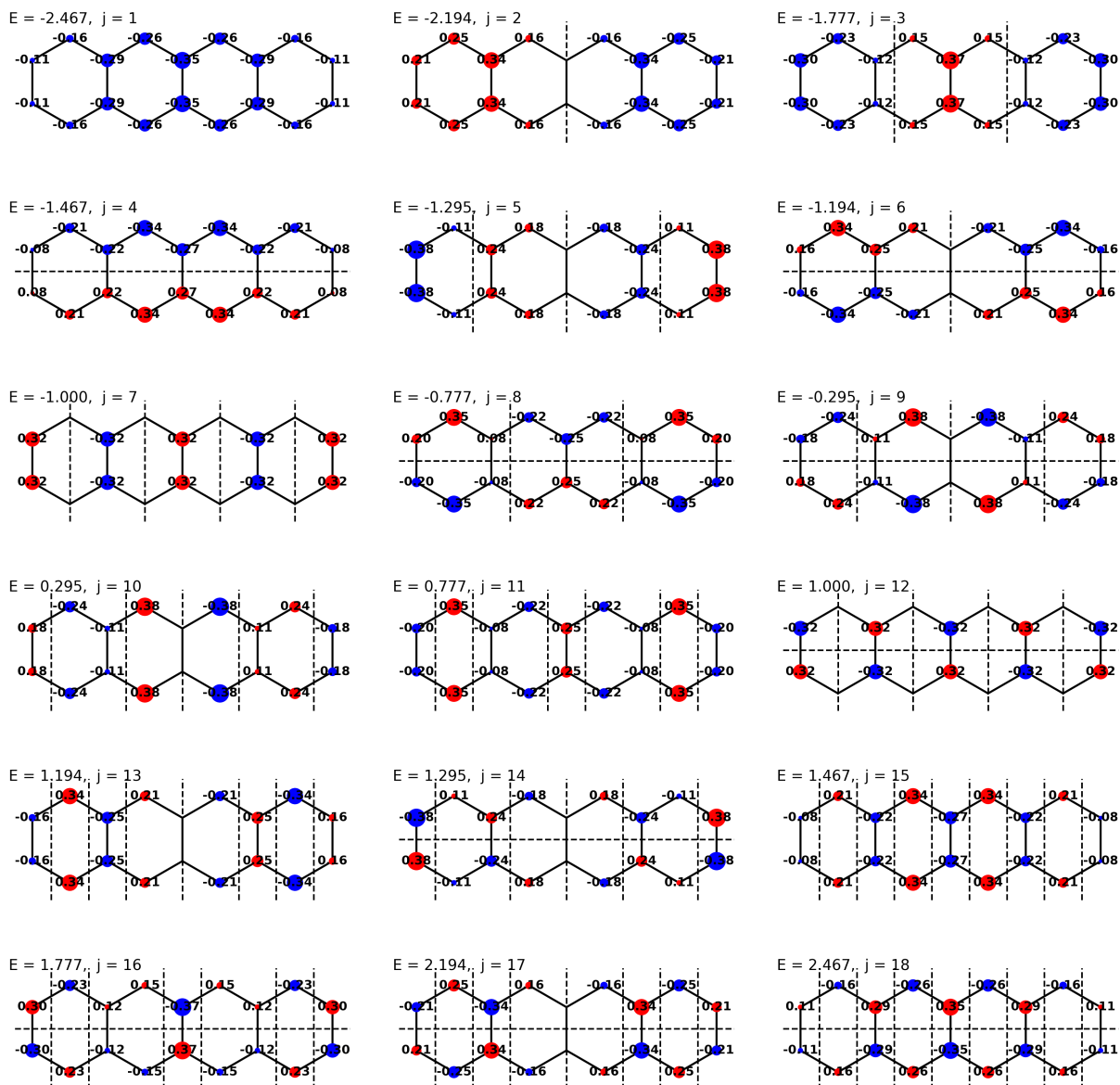
$$E = \pm 1$$

$$E = \pm_1 \sqrt{\frac{1}{2} \left( 5 \pm_2 1 \pm_3 \sqrt{5} \pm_4 \sqrt{9 \pm_2 2 \pm_3 2\sqrt{5}} \right)}$$

kde sme pomocou znamienok  $\pm_1, \pm_2, \pm_3$  a  $\pm_4$  vytvorili 16 možností, čo nám dáva dokopy 18 koreňov. Ak si ich zoradíme podľa veľkosti, tak dostaneme poradie -2.466732, -2.193527, -1.777484, -1.466732, -1.294963, -1.193527, -1.000000, -0.777484, -0.294963, 0.294963, 0.777484, 1.000000, 1.193527, 1.294963, 1.466732, 1.777484, 2.193527 a 2.466732 (v jednotkách  $|\beta|$ ).

V nasledujúcom obrázku máme vyzobrazené, ako vyzerá energetické spektrum a jednotlivé vlastné stavy.

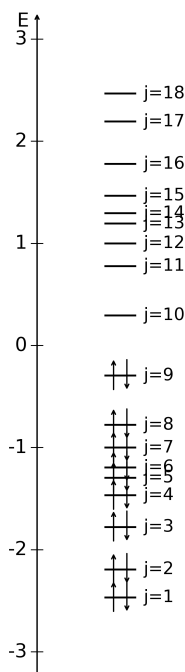
Obrázok 3.14: Spektrum vlastných stavov v tetracéne v jednotkách  $|\beta|$ .



Obrázok 3.15: Vlastné stavy v tetraéne. Dodatočne sú zobrazené uzlové čiary (čiary, kde by molekulový orbitál mal nulovú hodnotu).

Znova vidíme, že vyššia energia stavu je spojená s väčším počtom uzlových čiar. Vďaka tomu, že je molekula symetrická, tak sú symetrické aj stavy.

Krok 3: Prvých 9 stavov je obsadených každý po 2 elektróny (celkovo 18 elektrónov). Po obsadení jednotlivých stavov energetický diagram vyzerá takto.



Obrázok 3.16: Energetický diagram s obsadenými vlastnými stavmi pre tetracén.

Krok 4: Môžeme si však všimnúť, že pod hranicou  $1.3|\beta|$  máme 3 možné prechody (HOMO  $\rightarrow$  LUMO, HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO a HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1)

$$E_{9,10} = 0.589926|\beta|, \quad E_{8,10} = E_{9,11} = 1.072447|\beta|. \quad (3.42)$$

Krok 5: Výpočtom dostaneme vektory prechodu  $\mathbf{R}$  a intenzity  $I$  pre jednotlivé prechody

$$\mathbf{R}_{9,10} = a(0, 0.722, 0), \quad I_{9,10} = 0.205|\beta|a^2$$

$$\mathbf{R}_{8,10} = \mathbf{R}_{9,11} = a(0, 0, 0), \quad I_{8,10} = I_{9,11} = 0.$$

Môžeme si všimnúť, že prechody  $8 \rightarrow 10$  a  $9 \rightarrow 11$  majú nulový prechod. To znamená, že aj keď energeticky by taký prechod mal existovať, tak tieto prechody sú zakázané. Ak sa pozrieme na to, ako tieto stavy vyzerajú, tak si všimneme, že vďaka ich symetrii (nepárne funkcie voči  $x$ -ovej alebo  $y$ -ovej osi) celkový vektor prechodu sa vyruší na nulu. Jediný povolený prechod je  $9 \rightarrow 10$ .

Krok 6: Povolený prechod zodpovedá vlnovej dĺžke 840 nm, čo je už mimo viditeľného spektra. Tento model teda predpovedá, že vo viditeľnom spektre je tetracén bezfarebná biela látka.

V skutočnosti je tetracén sýto oranžová látka. Model správne predpovedal, ktoré vlastné stavy prispievajú k tejto absorpcii a že prechody  $8 \rightarrow 10$  a  $9 \rightarrow 11$  sú zakázané. Ale vďaka ďalším nezahrnutým efektom (samotná interakcia medzi elektrónmi), sa energetický rozdiel medzi stavmi zväčší z Huckelovej predpovede 1.5 eV na hodnotu 2.6 eV. To zodpovedá absorpcii pri vlnovej dĺžke 480 nm (modrá farba) a nakoniec dostaneme správnu predpoveď oranžovej farby (komplementárna ku modrej).

## Efekty za Hückelovou metódou

Ako sme už spomenuli, Hückelova metóda je len zjednodušený model a reálny svet molekúl je komplikovanejší. Konkrétne sme sa dopustili týchto aproximácií a zanedbali tieto efekty:

- Predpokladali sme, že  $\alpha$  a  $\beta$  sú pre všetky molekuly a všetky atómy rovnaké konštanty. V prvej aproximácii sú tieto hodnoty podobné, ale hodnoty  $\alpha$  a  $\beta$  budú závisieť od vzdialeností susedných atómov. Pre presnejší popis by sme mali vypočítať aké sú presné interakcie medzi jednotlivými atómami. Ak by sme zaviedli presné hodnoty  $\alpha$  a  $\beta$  pre každú dvojicu atómov, tak elektróny budú uprednostňovať atómy so zápornejšou hodnotou  $\alpha$  (nezabudnime, že ide o záporné číslo) a väzby so zápornejšou hodnotou  $\beta$ .
- Predpokladali sme, že atómové orbitály susedných atómov sú na seba kolmé (nemajú prienik, v jazyku kvantovej mechaniky). Efektívne sa tento problém dá vyriešiť tak, že zahrnieme do rovníc aj maticu prekryvu  $S$  a člen  $(H - EI)$  bude nahradený členom  $(H - ES)$ . Táto aproximácia sa prejaví väčšinou zväčšením medzery medzi HOMO a LUMO.
- Predpokladali sme interakciu iba susedných atómov. Reálne nič nebráni tomu, aby elektrón "preskočil" cez celú molekulu na druhý atóm. Preto reálnejší Hamiltonián by mal vypočítanú hodnotu interakcie pre všetky členy matice. Aj táto aproximácia sa prejaví väčšinou zväčšením medzery medzi HOMO a LUMO.
- Predpokladali sme iba bázu obsadených atómových orbitálov (v jazyku kvantovej mechaniky). To znamená, že sme uvažovali, že elektróny môžu iba "sediť" na jednotlivých atómoch. Reálne nič nebráni tomu, aby sa elektrón mohol nachádzať hocikde vo svete, takže sme elektróny veľmi obmedzili. Prekvapivo toto je veľmi dobrá aproximácia, keďže elektróny "rady" sedia na atómoch a na pohyb mimo atómov potrebujú viac energie. Náš model môžeme vylepšiť tým, že zahrnieme viac možných stavov, kde sa elektrón môže nachádzať (v jazyku kvantovej mechaniky, použijeme väčšiu bázu orbitálov). To výrazne prispieva ku správnym vlastným hodnotám a lepšiemu popisu prechodov.
- Predpokladali sme iba obraz jednotlivých molekulových orbitálov, ale skutočná spoločná vlnová funkcia  $N$  elektrónov sa tvorí pomocou antisymetrizačného operátora (volá sa Slaterov determinant). Ak budeme pracovať s celým determinantom, tak sa najmä pri symetrických molekulách začne prejavovať symetria a veľa prechodov bude symetricky zakázaných (napríklad v prípade benzénu).
- Predpokladali sme, že celková  $N$ -elektrónový stav sa dá popísať pomocou  $N$  orbitálov (jednoelektrónových stavov). Toto je bežná aproximácia z dvoch dôvodov: uľahčuje to interpretáciu, čo sa deje v molekule a metódy používajúce zložitejšie konštrukcie (napr. MCSCF = Multi-Configurational Self-Consistent Field, CC = Coupled Cluster Theory, alebo CI = Configuration Interaction) sú náročnejšie na výpočet. Aj tieto metódy poskytnú lepší popis vlastných stavov a prechodov.
- Predpokladali sme, že jadrá atómov sa v molekule nehýbu. Reálne je pohyb atómových jadier niekedy zodpovedný za zmenu výsledkov. Môže niektoré interakcie zosilniť alebo zoslabiť. Zahrnutie týchto javov sa prejaví rozšírením energií prechodov a zosilnením niektorých čiar.
- Samotný tvar Hamiltoniánu závisí od toho, ktoré všetky efekty zahrnieme. Nad rámec "klasického" Hamiltoniánu (Coulombova interakcia medzi časticami, kinetická energia elektrónov, pohyb po adiabatycznej superploche) môžeme ešte zahrnúť neadiabatické interakcie (dodatková interakcia medzi jadrami a elektrónmi), dokonca aj relativistické efekty (korekcia kinetickej energie pre relativistické rýchlosti, interakcia spinu a orbitálneho pohybu), ďalšie interakcie spinu (interakcie medzi spinmi, interakcia spinu s rotáciou molekuly), ďalšie elektromagnetické interakcie (interakcia s magnetickou zložkou svetla, elektrická kvad-

rupólová interakcia, polarizácia svetla), izotopové efekty jadier, či interakcie medzi molekulami (vodíkové väzby, van der Waalove sily).

- Ak nás zaujímajú farby reálnych látok, ide o kvapaliny alebo tuhé látky. To však znamená, že nás nemôže zaujímať iba model jednej molekuly, ale model viacerých molekúl. Ak presná simulácia jednej molekuly si vyžaduje výpočtovú výkonnosť niekoľkých hodín vo výpočtovom centre, tak už len simulácia zopár molekúl si vyžaduje neúmerne väčšiu výkonnosť. Molekuly v tekutine sú usporiadané náhodne, ale zároveň s preferenciou takých konfigurácií, keby zhuk molekúl má menšiu energiu ako celok. Výsledok teda musí byť termodynamický priemer týchto simulácií. Často sa molekuly nenachádzajú v čistej forme a teda musíte simulovať zároveň vplyv rozpúšťadla (často voda) alebo aj iných prítomných látok. Pri tuhých látkach je to jednoduchšie kvôli tomu, že ide často o kryštály a vďaka Blochovmu zákonu (Bloch's theorem) môže byť táto simulácia zjednodušená na simuláciu jednej základnej bunky. Keďže sú reálne látky kvapalné alebo tuhé, prejaví sa to na spektre tak, že ho netvoria pekné presne definované čiary o konkrétnej hodnote, ale nahradia ich rozšírené kopce, ktoré sa spájajú do súvislých pásov. Preto, ak si pozriete absorpčné spektrum tekutín a tuhých látok, tak vidíte komplikované funkcie širokých hrebeňov, na ktorých sa nachádzajú úzke vrcholky.

Po tomto výpise všetkých efektov a aproximácií musí mať človek pocit, že je vôbec šťastie, že vieme niečo vypočítať pre reálne systémy v kvantovej mechanike. Aj keď Hückelova metóda nedá presné predpovede, je výborným základným modelom, na ktorom vieme kvalitatívne demonštrovať prechody v prvej aproximácii.