

Úloha VI.S ... excitující kvanta

10 bodů; průměr 5,93; řešilo 29 studentů

Nejnižší excitovaný singletní stav beta karotenu má energii o 1,8 eV vyšší než je energie základního stavu. Přechod mezi tímto stavem a základním stavem je ale zakázaný, takže molekula na této energii fotony neabsorbuje. Naopak přechod na druhý nejnižší singletní stav o energii 2,4 eV je povolený a zodpovědný za zářivě oranžovou barvu molekuly. Nejnižší tripletní hladina pak je na energii 0,9 eV. Načrtněte Jablonského diagram a pomoci něj vysvětlete, proč beta karoten nefluoreskuje, přestože silně absorbuje viditelné světlo. (3 b)

Bonus: Proč je pro život na zemi tak zásadní, že kyslík je v základním stavu triplet? (+1 b)

Zkuste spočítat, jaký je přibližně limit pro počet orbitalů v aktivním prostoru u metody CASSCF. Uvažujte, že v aktivním prostoru máte stejně elektronů jako orbitalů (což odpovídá tomu, že v HF by právě polovina byla obsazená) a že většina dnešních superpočítačů na výpočty má maximálně 1 TB operační paměti, do které se vám potřebuje vejít hamiltonián. (3 b)

Pro litografickou výrobu moderních polovodičových čipů se používají takzvané excimerové lasery, které září v daleké UV oblasti. Jsou založené na takzvaných excimerech, což jsou molekuly, které jsou stabilní pouze v excitovaném stavu, zatímco v základním stavu se rozpadnou. Díky tomu se molekula po vyzáření fotonu rozpadne a máme zajištěné splnění podmínky pro fungování laseru, tedy to, že ve vyšším stavu je větší část molekul než v tom nižším. Zkuste pomoci Psi4 pro dimer helia (He_2^*) spočítat a vykreslit disociační křivky základního a nejnižšího excitovaného stavu. (He_2^* se pro lasery zatím nevyužívá, ale například Ar_2^* či Kr_2^* ano.) Na jaké vlnové délce vám vyjde, že by laser pracoval? Srovnajte s experimentální vlnovou délkou 66 nm. (4 b)

Poznámka: U úlohy na webu najdete připravený vstupní soubor pro jednu geometrii. Nelekněte se, že v něm jsou nastavené celkově tři stavy, je to proto, že máme dva excitované stavy blízko sebe, a pokud bychom počítali jen s jedním z nich, pro některé mezijaderné vzdálenosti by to vedlo k problémům s konvergencí.

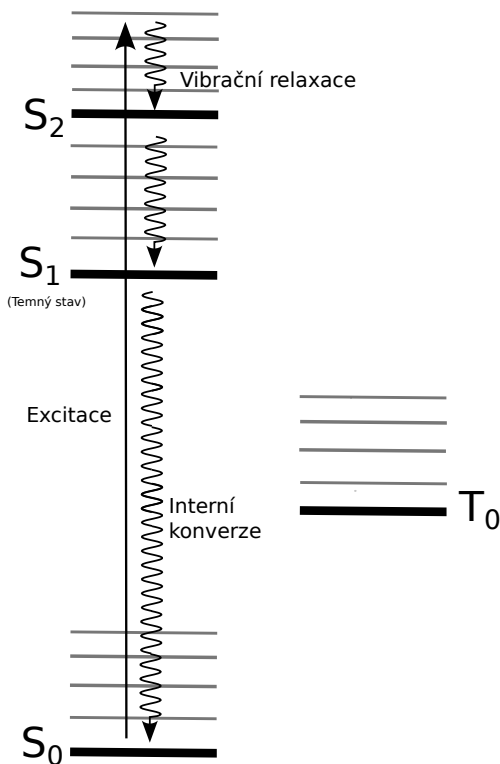
Nebojte, další Mikulášská nadílka bude zase až 5. prosince.

Jablonského diagram pro betakaroten vypadá dost podobně jako ten obecný v seriálu, jen jsme upravili vertikální polohy elektronových hladin tak, aby odpovídaly energiím v zadání.

A proč beta karoten nemá fluorescenci? Tím, že je zakázaný zářivý přechod na nejnižší singletní hladinu, musí být zakázaný i zářivý přechod z této hladiny do základního stavu. (Pokud by tomu tak nebylo, mohli bychom dosáhnout stavu, kdy by se zahřátý betakaroten sám chladil vyzářováním, kterým by předával teplo okolí, a zároveň by toto záření od okolí nepřijímal. Tím by mohl samovolně předávat teplo objektu teplejšímu než on a byl by porušen druhý termodynamický zákon.) Při excitaci pak dojde k tomu, že molekula se excituje do stavu S_2 , ze kterého rychle vibračně relaxuje do S_1 . V tomto stavu pak musí zůstat do okamžiku, než dojde k interní konverzi, protože přechod s vyzářením fotonu (fluorescence) je zakázaný. Nemá tedy způsob, jak vyzářit foton ani z jednoho z excitovaných stavů. Ze stavu S_1 nemůže, protože se jedná o zakázaný přechod, a ze stavu S_2 to nestihne, protože vibrační relaxace proběhne mnohem rychleji. Teoreticky by mohl přejít i do tripletního stavu, ale tento přechod je podmíněný relativistickými efekty, a tím pádem pro organické molekuly bude slabý, protože relativita je doménou spíše dolní části periodické tabulky.

Řešení bonusu je jednoduché, pokud si uvědomíme jednu věc. Podobně jako přechody mezi různými spinovými stavy jedné molekuly jsou zakázané, tak i reakce, kde se mění spin, budou probíhat pomaleji. Jak jsme si zmínili ve čtvrtém díle seriálu, většina organických molekul i běžné produkty oxidačních reakcí jsou v základním stavu singletní, proto tripletní kyslík „nemá

komu“ svůj spin předat. Můžeme si to také představit tak, že kyslík si při reakci s organickými molekulami „vynutí“ tripletní tranzitní strukturu, které má vyšší energii, což zvyšuje aktivační energii celé reakce. Každopádně kdyby byl kyslík v základním stavu singlet, byl by natolik reaktivní, že život, jak jej známe v kyslíkové atmosféře, by nebyl možný, protože všechny organické molekuly by velmi rychle shořely.

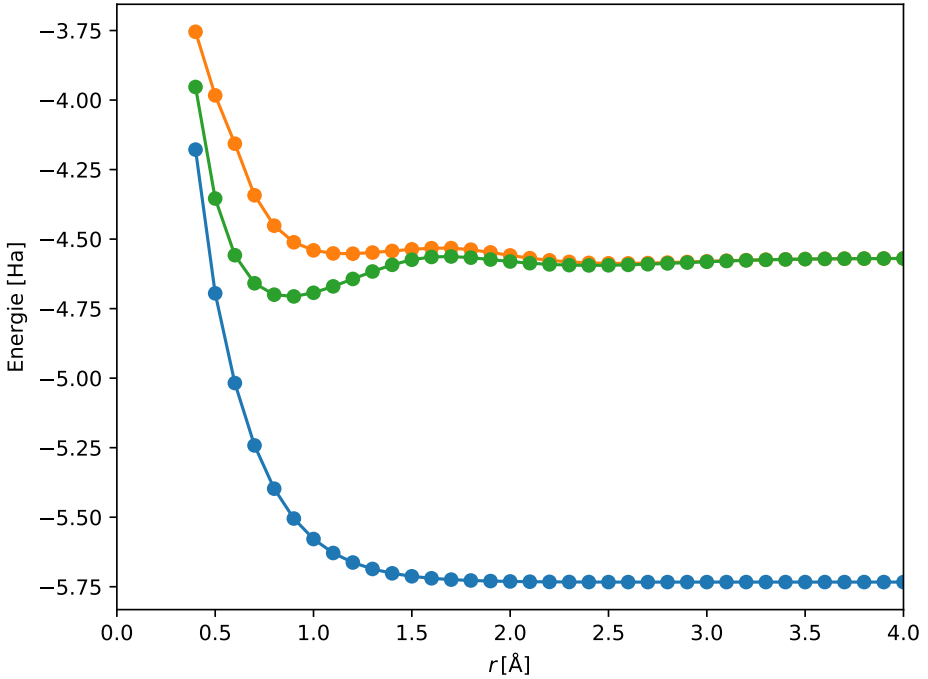


Obr. 1: Jablonskéhoho diagram beta karotenu.

I teď se občas stane, že v živých organismech dojde k excitaci molekul kyslíku do singletního stavu, který pak poškozuje buňku. Proto například při užívání některých léků (antibiotik) nebo třezalky je problematické chodit na slunce, protože usnadňují excitaci kyslíku do singletního stavu. Rostliny, které kvůli fotosyntéze mají větší tendenci tvořit singletní kyslík, mají pro ochranu v listech betakaroten a podobné molekuly, které umí tento kyslík deexcitovat („zhášet“), než stihne napáchat škody.

U třetí úlohy se nesmíme nechat zmást tím, že se ptáme na limitující počet orbitalů. Limitující je pro nás totiž primárně počet konfigurací, tedy možností, jak do daného počtu orbitalů můžeme naskládat elektrony. Například pro dva orbitály a dva elektrony v aktivním prostoru máme 6 možností, jak elektrony uspořádat – čtyři z nich jsou ukázány v textu seriálu, zatímco zbylé dvě mají dvakrát obsazený buď nižší, nebo vyšší orbital. V praxi bychom se při výpočtech omezili na ty konfigurace, které mají správnou hodnotu spinu, v našem případě bychom tedy

měli 3 singletní konfigurace a 3 projekce spinu u jedné tripletní konfigurace. Pro náš odhad se ale nebudeme tímto trápit, a tedy můžeme vzít celkový počet možností, jak rozmístit N elektronů do N orbitalů. Celkový počet takových konfigurací je $\binom{2N}{N}$, protože vlastně máme $2N$ příhrádek, N pro elektron se spinem nahoru a N pro spin dolů. Tento počet můžeme



Obr. 2: Potenciálově křivky základního a dvou excitovaných stavů dimeru helia.

snížit tím, že budeme uvažovat jen takové konfigurace, kde je stejný počet elektronů nahoru jako dolů. Počet těchto konfigurací je nižší, a dá se určit tak, že nezávisle do sady N orbitalů umísťujeme $N/2$ elektronů se spinem nahoru a dolů. To odpovídá $\binom{N}{N/2}^2$ konfiguracím. Vidíme tedy, že počet konfigurací roste s počtem orbitalů velice rychle, a můžeme čekat, že limitní počet orbitalů nebude až tak vysoký. Každopádně, pokud pro oba odhady použijeme Stirlingovu aproximaci faktoriálu, tak dostaneme horní odhad, podle kterého počet konfigurací roste jako 2^{2N} , což by odpovídalo stavu, kdy nás nezajímá ani jestli má konfigurace správný počet elektronů. (Každý z $2N$ chlívčků může být obsazený, nebo prázdný.)

Matice hamiltoniánu bude celkem obsahovat X^2 hodnot, kde X je počet konfigurací. Každá z hodnot pak, kvůli reprezentaci desetinných čísel v počítači, zabere 8 bajtů. Pokud vyjdeme z velikosti operační paměti 1 TB, tak po vydělení 8 B a odmocnění získáme limit asi 370 000 konfigurací.

Pokud vyjdeme ze vzorce 2^{2N} , tak $\log_2(370000) \approx 18,5$, čímž dostaneme řádový limit něco

přes 9 orbitalů. Pokud vezmeme vzorec $\binom{N}{N/2}^2$, tak pro $N = 10$ dostaneme nižší číslo, necelých 64 000 konfigurací a pro $N = 12$ pak 850 000 konfigurací. S tímto odhadem tedy máme limit někde mezi 11 a 12 orbitaly.

Dodejme, že v praxi, pokud silně optimalizujeme tím, že vybereme opravdu jen ty konfigurace, které mají správný spinový stav, a zároveň využijeme toho, že velká část hodnot v matici hamiltoniánu je nulová, tak se tato hranice dá posunout na něco přes 16 orbitalů. Pro větší aktivní prostory pak musíme sáhnout k tomu, že použijeme nějakou metodu, která vybere jen ty konfigurace, které jsou pro popis problému nejdůležitější.

Poslední úlohu snadno vyřešíme pomocí připraveného vstupu, ve kterém jen upravujeme mezijadernou vzdálenost. Když vykreslíme energie všech tří stavů do grafu, dostaneme následující obrázek.

V něm krásně vidíme, jak nejnižší (základní) stav nemá vázané minimum, zatímco první excitovaný má minimum, ve kterém excitovaná molekula zůstane, než dojde k deexcitaci do základního stavu a vyzáření fotonu ultrafialového záření. Pokud chceme zjistit, jakou energii má tento foton, musíme se podívat do grafu, kde má excitovaný stav minimum. Přestože by bylo ideální hledat optimální geometrii pro excitovaný stav, my si vystačíme s tím, že ze struktur, které jsme počítali pro vykreslení disociačních křivek, vybereme tu s nejnižší energií. Prostým pohledem do grafu vidíme, že nejnižší energii má struktura s mezijadernou vzdáleností 0,9 Å. Když tedy projdeme výstup výpočtu s touto mezijadernou vzdáleností, najdeme následující řádky: ==> Energetics <==

```
SCF energy = -5.495165873340969
Total MCSCF energy = -4.907437749031700
```

```
==> MCSCF root 0 information <==
```

```
MCSCF Root 0 energy = -5.504811925243551
```

```
Active Space Natural occupation numbers:
```

```
A 1.996503 A 1.994097 A 0.005637
A 0.003764
```

Mohlo by nás zmást, že ve výstupu máme řádek **Total MCSCF energy**. To je „zprůměrovaná“ energie přes všechny stavy, která je pro naše účely k ničemu. My se musíme podívat na energie jednotlivých stavů, které jsou vypsané níže ve výstupu.

Energii základního stavu získáme z řádku

```
MCSCF Root 0 energy = -5.504811925243551.
```

O něco níže pak najdeme řádek s energií excitovaného stavu

```
MCSCF Root 1 energy = -4.706122682516050.
```

Energii přechodu pak dostaneme jako rozdíl těchto dvou energií, tedy přibližně 0,8 Ha nebo 21,7 eV. To odpovídá záření na 57 nm, které spadá do oblasti extrémního ultrafialového záření,

které téměř sousedí s rentgenovou oblastí. Ve srovnání s experimentální hodnotou 66 nm se jedná o docela dobrou shodu.

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/>.