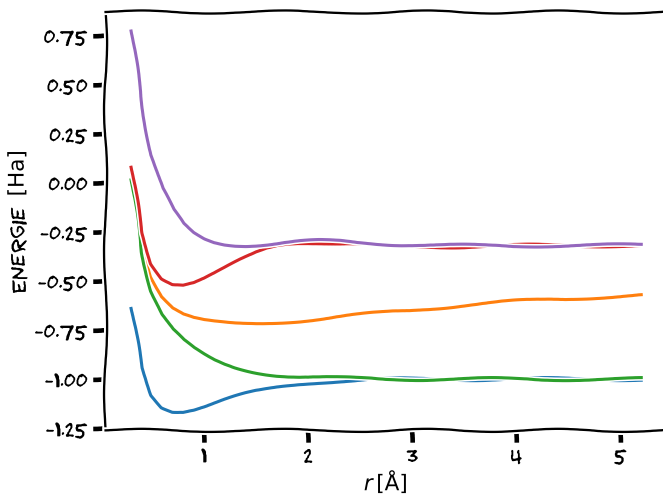


Seriál: Excitující kvanta

V dnešním, závěrečném díle se detailněji podíváme na excitované stavy molekul a přechody mezi nimi.

V předchozích výpočtech jsme uvažovali molekuly jen v základním stavu. V takovém případě můžeme pro většinu molekul očekávat, že máme jednoduchý stav, kde jsou všechny nejnižší orbitály až po nějakou úroveň obsazené dvěma elektrony, a pak prázdné, což nám zjednodušuje výpočty. Naopak, jakmile nějaký elektron excitujeme do vyššího orbitalu, tento předpoklad rozhodně platit nebude, což s sebou přináší komplikace.

Celkově je svět excitovaných stavů mnohem bohatší, než když se omezíme jen na základní stav. Jako ilustraci si vezmeme jednoduchou molekulu vodíku, která má jen dva elektrony. Nyní můžeme, podobně jako v minulém díle, pro každou mezijadernou vzdálenost napočítat energii několika nejnižších elektronových stavů. Jak se tyto excitované stavy počítají si ukážeme později. Když nyní vyneseme tyto energie do grafu, podobně jako jsme to udělali v minulém díle pro disociační křivku, dostaneme obrázek 1.



Obr. 1: Energie elektronových stavů

V něm každá křivka odpovídá nějakému konkrétnímu stavu. Vidíme, že některé křivky nemají charakter vázaného stavu, protože jejich energie monotónně roste s přibližujícími se jádri a nejnižší energii mají pro nekonečně vzdálená jádra. Naopak disociační křivky pro jiné stavy mají téměř stejný tvar jako křivka základního stavu, jen s vyšší energií. V takovémto stavu tedy může molekula setrvat delší dobu. Zároveň tento vázaný excitovaný stav bude mít svojí vlastní sadu vibračních stavů.

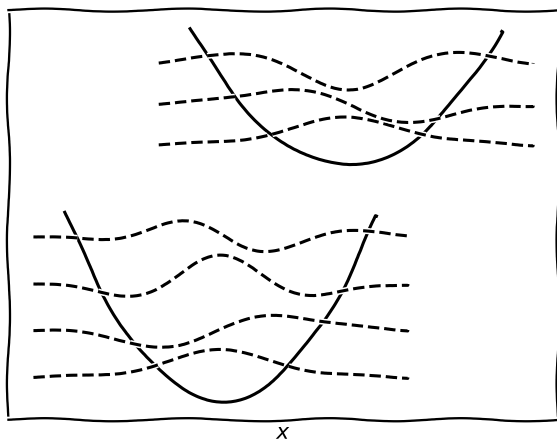
Z minulého dílu navíc víme, že pro molekulu, která má N atomů, musíme uvažovat potenciálové křivky (plochy) v $3N - 6$ ($3N - 5$) dimenziálním prostoru. Jistě tedy tušíte, že tento svět je nesmírně bohatý, ale zároveň i nesmírně komplikovaný a stále v této oblasti probíhá intenzivní výzkum jak na experimentální, tak i teoretické úrovni.

Přestože je však svět molekul a jejich excitovaných stavů velice komplikovaný, můžeme najít mnoho univerzálně se vyskytujících jevů, z nichž některé si můžeme hned ukázat.

Fluorescence

Fluorescence je jedním z nejvíce známých jevů souvisejících s přechodem mezi různými elektronovými stavy. Zjednodušený popis je, že molekula pohltí foton nějaké frekvence, čímž se dostane do excitovaného stavu. V něm pak setrvá do doby, než dojde ke spontánní emisi, tedy vyzáření fotonu a opětovnému přechodu do základního stavu.

Udělejme si jednoduchý model tohoto procesu. Podobně jako v minulém díle si aproximujeme potenciálové křivky základního i nejnižšího excitovaného stavu v okolí minima parabolou. Každý z těchto stavů bude navíc mít svoji sadu vibračních stavů. Dostaneme tak například obrázek 2.

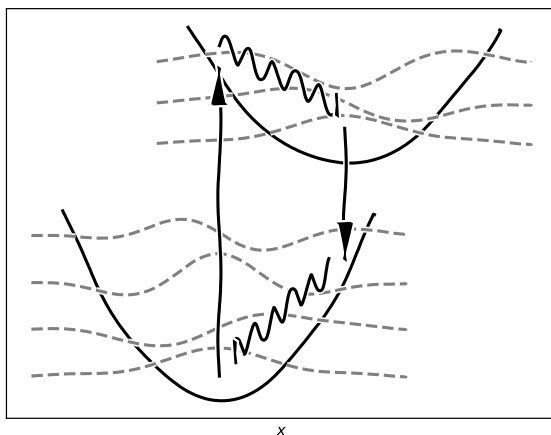


Obr. 2: Aproximace potenciálových křivek

Všimněte si, že rovnovážná geometrie excitovaného stavu se liší od geometrie základního stavu. Při absorpci fotonu dojde k excitaci do vyššího elektronového stavu. Protože se jedná primárně o přeuspořádání elektronového obalu, nedochází při ní ke změně geometrie. Jak ale víte z minula, jádra také mají kvantový charakter. Proto sice mluvíme o geometrii molekuly, ale ve skutečnosti musíme uvažovat vlnovou funkci danou vibračním stavem a odpovídající hustotu pravděpodobnosti. Také přímo nemůžeme mluvit o tom, jestli mají základní a excitovaný stav stejnou geometrii, ale pouze jaká je pravděpodobnost, že základní stav a excitovaný stav budou mít stejnou geometrii. Tím pádem pravděpodobnost, že k excitaci skutečně dojde, závisí na

tom, jak moc se překrývají hustoty pravděpodobnosti výskytu jader pro základní a excitovaný stav. Proto pokud se rovnovážná „geometrie“ excitovaného stavu liší, tak excitací nejčastěji skončíme v nějaké vyšší vibrační hladině excitovaného stavu, protože vyšší vibrační hladiny mají i vyšší pravděpodobnost výskytu dále od rovnovážné polohy.

Po excitaci pak dojde k vibrační relaxaci, tedy molekula postupně přejde na nejnižší vibrační hladinu daného stavu. To se děje primárně interakcí s okolními molekulami, které přijmou energii ve formě tepla. Tato vibrační relaxace probíhá nesmírně rychle, mnohem rychleji, než kdyby molekula přeskakovala na nižší vibrační hladiny vyzařováním infračervených fotonů. Z něj pak dojde k spontánní emisi a molekula přejde opět do základního elektronového stavu. Ze stejných důvodů jako prve opět přejdeme na vyšší vibrační hladinu. (Molekula má teď totiž geometrii excitovaného stavu.) Pak opět dojde k vibrační relaxaci a skončíme ve stavu, ve kterém jsme byli na začátku. Celé to můžeme vidět na diagramu 3



Obr. 3: Přechod mezi stavy

Rovnou šipkou jsou označeny přechody spojené s absorpcí nebo uvolněním fotonu, zatímco vlnitou jsou označeny nezářivé přechody. Nenechte se zmást tím, že zde zakresluje potenciálové křivky daných elektronových stavů. Ve skutečnosti tyto potenciály slouží jen jak vodítko a molekula jen přeskakuje po různých vibračních stavech.

Z diagramu také vidíme, že energie fotonů vyzářených fluorescencí bude nižší než energie excitačního záření. Rozdíl mezi maximem v absorpčním spektru a maximem fluorescence se nazývá Stokesův posuv. Navíc, spektra absorpce a fluorescence mívají podobný tvar, jen jsou zrcadlová. K tomu dochází, protože velikost překryvu nejnižší vibrační hladiny základního stavu s n -tou hladinou excitovaného stavu je podobná velikosti překryvu mezi nejnižší vibrační hladinou excitovaného stavu s n -tou vibrační hladinou stavu základního.

Přestože se nám může zdát, že fluorescence probíhá okamžitě (a životnost excitovaných stavů bývá opravdu v řádu nanosekund), tak v mikrosvětě se jedná spíše o pomalý proces. Například

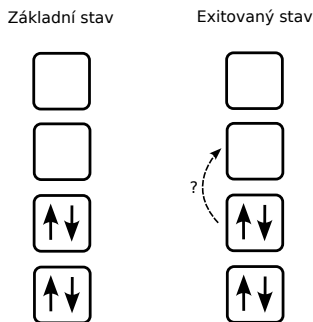
zmíněná vibrační relaxace je alespoň o tři řády rychlejší, jedná se o pikosekundy. Díky tomu můžeme předpokládat, že molekula „nestihne“ vyzářit foton, než se zrelaxuje, a fluorescence probíhá téměř vždy z nejnižší vibrační hladiny.

Kromě fluorescence může dojít i k tomu, že molekula přejde do základního stavu bez vyzáření fotonu. To nazýváme nezářivý přechod. Podobně jako u vibrační relaxace molekula během něj předá energii okolním molekulám. V důsledku to znamená, že molekula fluorescenčně vyzáří méně fotonů než absorbuje. Procento fotonů, které molekula vyzáří zpět, nazýváme kvantovým výtěžkem. V závislosti na molekule může být hodnota kvantového výtěžku blízká 100 % (u fluorescenčních barviv), i 0 % – taková molekula pak fluorescenčně nevyzařuje vůbec. (Například beta karoten.)

Molekuly samozřejmě většinou mívají více excitovaných stavů. Narozdíl od základního stavu jsou ale rozdíly mezi energiemi různých excitovaných stavů nižší. V důsledku toho se překrývají vibrační spektra obou stavů, což vede k tomu, že i pokud je molekula na nejnižší vibrační hladině nějakého vyššího excitovaného stavu, místo vyzáření fotonu může velice rychle relaxovat do vyšší vibrační hladiny jiného stavu. Díky tomu fluorescence probíhá téměř vždy jen z nejnižšího excitovaného stavu. Toto je podstatou Kashova pravidla, které tvrdí, že vlnová délka fluorescenčního záření nezávisí na tom, jakou vlnovou délkou molekulu excitujeme.

Vlnové funkce excitovaných stavů

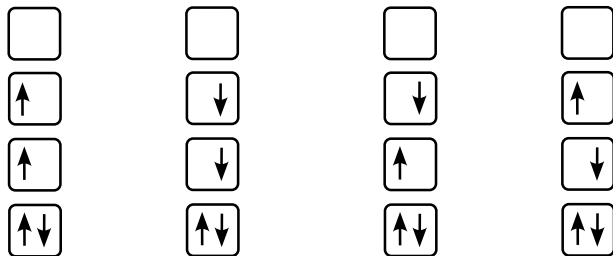
Jak už jsme zmínili na začátku, vlnové funkce excitovaných stavů bývají komplikovanější než ty stavu základního. Zatímco v základním stavu jsou všechny hladiny dvakrát obsazené, excitované stavy budou mít nějaký z elektronů excitovaný do nějakého vyššího neobsazeného orbitalu, jak je naznačeno na obrázku 4.



Obr. 4: Základní a excitovaný stav orbitalů

Můžeme očekávat, že nejnižší energii stavu dostaneme, pokud excitujeme elektron z nejvyššího obsazeného do nejnižšího neobsazeného orbitalu. Celkově máme 4 možnosti, jak vůči sobě mohou být orientované spiny elektronů v těchto dvou orbitalech.

Než ale budeme tyto stavy interpretovat, musíme si ještě něco povědět o spinu. Spin je kvantová veličina, která je interpretovaná jako vnitřní moment hybnosti částice, který se pro nabitě částice projeví jako vnitřní magnetický moment. Částice lze charakterizovat dvěma spinovými čísly. Jednak je to celková velikost spinu, která je charakteristická pro konkrétní typ částice (například elektron má spin $1/2$). Dále je to projekce spinu do konkrétního směru. Ta,



Obr. 5: Možnosti excitace

v závislosti na velikosti spinu, má jen některé konkrétní hodnoty, kterých může nabývat. Tedy například u elektronu se spinem $1/2$ máme dvě možné hodnoty projekce, $+1/2$ a $-1/2$. Tyto dvě možné hodnoty v nám již dobře známých orbitálních diagramech značíme pomocí šipek nahoru a dolů.

Stejným způsobem můžeme pomocí spinu klasifikovat i stavy molekul. Pokud máme všechny elektrony spárované, což je běžné u základního stavu mnoha molekul, máme celkovou hodnotu spinu 0. Takový stav nazýváme singlet, protože má jedinou povolenou spinovou projekci, a to 0. Naopak, pokud například máme dva nespárované elektrony, jejichž spiny se „sečtou“, hovoříme o tripletním stavu. Ten má tři možné hodnoty projekce, 1, 0 a -1.

Pokud se vrátíme k našim 4 možnostem orientací elektronů v excitovaném stavu, vidíme, že první dvě kombinace zleva budou dvě z možných projekcí tripletu, s projekcí 1 a -1. V prvním případě se nám sečtou projekce $1/2$ od dvou elektronů, zatímco v druhé se sečtou dvě projekce $-1/2$. Zbylé dvě kombinace jsou složitější. Evidentně obě mají projekci spinu nula, protože příspěvky obou nespárovaných elektronů se vykrátí. Pokud bychom ale řešili problematiku detailněji, zjistili bychom, že tyto dvě kombinace vůbec nemají konkrétní hodnotu spinu, nejedná se o čisté spinové stavy. Je to podobné, jako když vezmeme obecnou vlnovou funkci. Ta pravděpodobně nebude vlastní funkcí hamiltoniánu, a proto jí nemůžeme přiřadit konkrétní hodnotu energie.

Místo toho musíme vzít takovéto kombinace spinů. Výsledkem je jedna vlnová funkce, která je singletní a druhá, která je třetí chybějící projekci tripletu.

$$\begin{array}{c}
 \text{Triplet} \\
 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{array}{c} \square \\ \downarrow \\ \uparrow \\ \uparrow\downarrow \end{array} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{array}{c} \square \\ \uparrow \\ \downarrow \\ \uparrow\downarrow \end{array} \\
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{c}
 \text{Singlet} \\
 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{array}{c} \square \\ \downarrow \\ \uparrow \\ \uparrow\downarrow \end{array} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{array}{c} \square \\ \uparrow \\ \downarrow \\ \uparrow\downarrow \end{array}
 \end{array}$$

Dá se ukázat, že v důsledku interakcí mezi elektrony má excitovaný triplet nižší energii než excitovaný singlet. Působí zde stejné principy jako v případě hundových pravidel, které také upřednostňují elektrony mířící stejným směrem.

Pro nás nejpodstatnější důsledek je, že protože se spin v přírodě zachovává (podobně jako u momentu hybnosti), zářivé přechody mezi stavy o různém spinu jsou zakázané, a tím pádem neprobíhají tak rychle. To je podstatou fosforescence, kterou si hned ukážeme.

Pro pořádek ještě dodejme, že pokud bychom vycházeli jen ze Schrödingerovy rovnice, zářivý přechod by neměl probíhat vůbec. Tím pádem se ale mohou projevit jiné, slabší vlivy. V tomto případě se začnou projevovat relativistické efekty, které umožní, aby takovýto přechod proběhl, i když pomaleji.

Fosforescence

Jak jsme si teď zmínili, přechod mezi základním stavem, který je obvykle v singletním stavu, a některým tripletním excitovaným stavem je zakázaný. Proto nemůžeme pomocí světla excitovat přímo do tripletního stavu. Přesto se molekula může do tohoto stavu dostat. Excitujeme molekulu do nějakého singletního stavu, odkud pak, nejčastěji kvůli interakci s momentem hybnosti obíhajících elektronů, může sklouznout do nižšího tripletního stavu. Takový proces se nazývá mezisystémový přechod.

Když už se molekula jednou dostane do tripletního stavu, pak, podobně jako jsme si popsali u fluorescence, sklouzne molekula do nejnižšího z tripletních stavů. Tam je ale molekula uvězněná. Nemůže samovolně přejít do žádného jiného z excitovaných stavů, protože ty mají vyšší energii, a to se neslučuje se zákonem zachování energie. Musí tedy počkat, než se jí nakonec „povede“ vyžárit foton a přejít zpět do základního stavu. Protože je ale tento přechod zakázaný, molekula vydrží v tomto excitovaném stavu dlouho, jeho životnost je v řádu sekund, minut, i déle. Toto pomalé vyzařování pak nazýváme fosforescencí.

Právě na tomto jsou založené všechny možné předměty, které svítí ve tmě – dokud jsou na světle, postupně se v nich hromadí molekuly vyexcitované na tripletní hladinu. Když pak zhasneme, tyto molekuly postupně slabě vyzařují, právě pomocí fosforescence. V tomto případě se ale používají anorganické materiály, například ZnS s různými příměsmi. U organických molekul je fosforescence slabší, protože mají lehčí atomy, a tím pádem se tolik neprojevuje relativita.

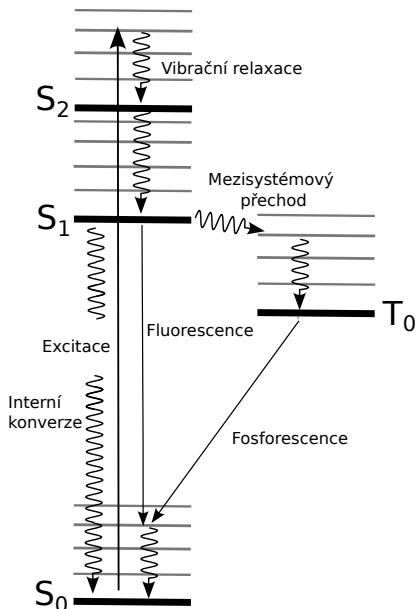
Všechny tyto efekty se obvykle znázorňují pomocí takzvaného Jablonského diagramu.

V něm značíme tlustými čarami jednotlivé elektronové stavy a tenkými čarami jsou v každého stavu naznačeny odpovídající vibrační hladiny. V jednom sloupci jsou singletní stavy, které jsou vykresleny nad sebou, zatímco tripletní jsou vpravo od nich. Přechody mezi různými stavy pak značíme šipkami. Rovnou šipkou značíme takový přechod, který je spojen s uvolněním či vyzářením fotonu. Naopak vlnitou značíme přechody, kde se žádný foton nevyzařuje a energie se uvolní jiným způsobem, například ve formě tepla.

A jak se to počítá?

Jak jistě již tušíte, na excitované stavy nám Hartree-Fockova metoda nebude stačit. Musíme se totiž oprostít od toho, že vlnová funkce má jen jediné konkrétní obsazení orbitalů. Vezmeme tedy vlnovou funkci, která obsahuje několik konfigurací s různě obsazenými orbitaly, které jsou sečtené s různými váhovými koeficienty. V celém problému tedy optimalizujeme jednak tvar orbitalů, jednak neznámé koeficienty u jednotlivých orbitalů. Taková metoda se nazývá multikonfigurační selfkonzistentní pole (MCSCF).

Protože řešit, které konfigurace musíme vzít pro popis daného problému, by bylo silně netriviální, zjednodušíme si práci tím, že místo konkrétních konfigurací vybereme všechny



Obr. 6: Jablonského diagram

orbitály důležité pro popis daného problému a uvažujeme všechny možné konfigurace, které můžeme získat rozmístěním konkrétního množství elektronů v daných orbitalech. Daná sada orbitalů se nazývá aktivní prostor. Metoda se pak nazývá CASSCF.

Při výpočtu pomocí metody CASSCF nejdřív musíme provést ty kroky, které jsme prováděli i v minulých dílech. Tedy optimalizujeme geometrii, pak spočítáme energii Hartree-Fockem, abychom získali úvodní sadu orbitalů. Pak z těchto orbitalů vybereme aktivní prostor a můžeme spustit výpočet CASSCF.

Jak pak vypadá výpočet v programu Psi4? Ukážeme si to na molekule vody. Budeme počítat 3 stavy – základní stav, první excitovaný singlet a nejnižší tripletní stav. Protože stavy s různými spiny jsou do značné míry nezávislé, můžeme je počítat zvlášť. Budeme mít tím pádem dva výpočty, jeden pro singlet, kde budeme počítat dva stavy, a druhý pro triplet, kde nám stačí jeden stav.

Protože čekáme, že vlnová funkce těchto nejnižších excitovaných stavů bude vypadat přesně tak, jak jsme si ukázali před chvílí, tak nám stačí vzít do aktivního prostoru dva orbitály. Jeden, který je v základním stavu dvakrát obsazený, druhý naopak nejnižší neobsazený. Takže na začátku vstupu bude již známá část s bází a geometrií. Abychom si ušetřili komplikace s geometrickou optimalizací, do vstupu zadáme geometrii, kterou jsme si předem zoptimalizovali.

```
set basis cc-pvdz
molecule H2O{
symmetry c1
0 1
0-0.005700842385 -0.064489709337 0.000000000000
```

```
H -0.791211319490 0.445805409758 0.000000000000
H 0.700734813858 0.577693076293 0.000000000000
}
```

Pokud jste pozorní, jistě vám neuniklo, že v geometrii je oproti minule jeden řádek navíc, `symmetry c1`. Ten přidáváme proto, že molekula vody je symetrická, tedy má dvoučetnou rotační osu a dvě roviny zrcadlení. Program Psi4 pak jednotlivé orbitály dělí podle toho, jak se chovají vůči těmto operacím, tedy jestli zůstanou stejné, nebo například změni znaménko. Přestože ve spoustě případů se hodí je takto dělit, náš výpočet by to zbytečně komplikovalo. Proto jsme tímto řádkem nastavili program tak, aby k molekule přistupoval, jako kdyby žádnou symetrii neměla.

Dále potřebujeme nastavit, které orbitály budou v aktivním prostoru. To uděláme tak, že nastavíme počet orbitalů, které jsou dvakrát obsazené ve všech konfiguracích, a počet orbitalů v aktivním prostoru. Voda má celkem 10 elektronů (8 z kyslíku a jeden z každého z vodíků), v základním stavu je tedy dvakrát obsazeno 5 orbitalů, z čehož jeden chceme v aktivním prostoru. Orbitály obsazené ve všech konfiguracích tedy budou 4. Naopak aktivní orbitály chceme dva. To nastavíme pomocí následujících řádků:

```
set restricted_docc [4]
set active [2]
```

Dále potřebujeme nastavit ještě nějaké další věci. Jednak chceme, aby program hlídal, jestli máme správnou multiplicitu. To zařídíme pomocí

```
set calc_s_squared true
set S-0
```

kde druhý řádek pak nastavuje přímo hodnotu multiplicity. Pozor, tady se udává přímo celková hodnota spinu, tedy pro singlet 0, pro triplet 1, atd.

Nakonec si musíme říct o to, že chceme dva stavy. Protože ale každý stav má svoje „optimální“ orbitály, tak programu musíme říct, že nemá se snažit najít optimální orbitály pro jeden ani druhý stav, ale raději má vytvořit „zprůměrované“ orbitály vhodné pro oba stavy stejně.

```
set num_roots 2
set avg_states [0,1]
```

Druhý řádek nám nastavuje, přes které stavy (číslované od 0) program průměruje orbitály. Sami si pak můžete zkusit, že pokud v hranatých závorkách necháte jen [0], program sníží energii nejnižšího, základního stavu, a naopak energie excitovaného stavu se výrazně zvýší. Naopak [1] sníží energii excitovaného stavu na úkor stavu základního.

Teď už stačí jen spočítat energii pomocí `energy('casscf')`. Celý vstup tedy bude vypadat takto:

```
set basis cc-pvdz
molecule H2O{
symmetry c1
0 1
O-0.005700842385 -0.064489709337 0.000000000000
H -0.791211319490 0.445805409758 0.000000000000
H 0.700734813858 0.577693076293 0.000000000000
```



```
}  
  
set restricted_docc [4]  
set active [2]  
  
set calc_s_squared true  
set S~0  
  
set num_roots 2  
set avg_states [0,1]  
  
energy('casscf')  
    Ve výstupním najdeme kousek před koncem:  
  
==> Energetics <==  
  
SCF energy = -76.027032779942914  
Total MCSCF energy = -75.868406011147982  
  
==> MCSCF root 0 information <==  
  
MCSCF Root 0 energy = -76.012806678099437  
  
Active Space Natural occupation numbers:  
  
A~1.999576 A~0.000424  
  
The 4 most important determinants:  
  
* 1 0.999894 ( 0, 0) 5AX  
* 2 -0.014555 ( 1, 1) 6AX  
* 3 0.000000 ( 0, 1) 5AA 6AB  
* 4 0.000000 ( 1, 0) 5AB 6AA  
  
==> MCSCF root 1 information <==  
  
MCSCF Root 1 energy = -75.724005344196783  
  
Active Space Natural occupation numbers:  
  
A~1.000000 A~1.000000  
  
The 4 most important determinants:  
  
* 1 0.707107 ( 0, 1) 5AA 6AB
```

```
* 2 0.707107 ( 1, 0) 5AB 6AA
* 3 0.000000 ( 1, 1) 6AX
* 4 0.000000 ( 0, 0) 5AX
```

Pozor, nenechte se zmást, v tomto případě nás nezajímá řádek `Total MCSCF energy`, protože tato energie je také „zprůměrovaná“, ale energie jednotlivých stavů (tu nazývaných `root - kořen`), které jsou níže. Vidíme tedy, že energie nejnižšího stavu je $-76,012806678099437$ Ha, zatímco první excitovaný stav má energii $-75,724005344196783$ Ha. Nyní upravíme vstup pro triplet – změním řádek `set S-0` na `set S-1` a smažeme řádky, kde jsme chtěli dva stavy.

Dostaneme takovýto vstup,

```
set basis cc-pvdz
molecule H2O{
symmetry c1
0 1
O 0.005700842385 -0.064489709337 0.000000000000
H -0.791211319490 0.445805409758 0.000000000000
H 0.700734813858 0.577693076293 0.000000000000
}
```

```
set restricted_docc [4]
set active [2]
```

```
set calc_s_squared true
set S-1
```

```
energy('casscf')
```

a po spuštění pak energii tripletního stavu $-75,770492145528493$ Ha.

Odečtením energií obou singletních stavů dostaneme excitační energii $0,28$ Ha, což je $7,62$ eV. To rozhodně není špatný výsledek, protože experimentální hodnota je okolo $7,4$ eV.

Na závěr se hodí zmínit, že metoda CASSCF je jedno z nejsilnějších kladiv v arzenálu kvantového chemika, a používá se na výpočty s těmi nejzákeřnějšími molekulami. Hodí se tedy například na výpočty komplexů přechodných kovů, excitovaných stavů, nebo tranzitních struktur při chemických reakcích.

Pár slov na závěr

Tímto dílem jsme uzavřeli náš seriál o kvantové chemii. Doufám, že se Vám líbil a že jste se dozvěděli něco nového. A snad již je Vám jasné, že tvrzení, že „chemie je jen aplikovaná fyzika“, je sice pravdivé, ale že v praxi ta aplikace fyziky na molekuly rozhodně není triviální.

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/>.