

## FOTODYNAMIKA VODY VYVOLANÁ IONIZUJÍCÍM ZÁŘENÍM: MOLEKULÁRNÍ POHLED

DANIEL HOLLAS, ONDŘEJ SVOBODA, JIŘÍ CHMELA a PETR SLAVÍČEK

Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 6, 166 28 Praha 6  
petr.slavicek@vscht.cz

Klíčová slova: radiační chemie, voda, Augerův rozpad, intermolekulární coulombovský rozpad, solvatovaný elektron, neadiabatická dynamika

### 1. Úvod

V roce 1895 objevil Wilhelm Conrad Röntgen záření, které dnes nese jeho jméno. Objev okamžitě rozpoutal vlnu zájmu, přičemž jedním z intenzivně studovaných témat byla otázka působení nového záření na nejrůznější materiály. Do rozjždějího se vlaku rentgenového výzkumu svižně naskočili dva mladí čeští badatelé: Otakar Šulc, první český docent habilitovaný na české technice, ze které později vznikla letos jubilující VŠCHT Praha, a Vladimír Novák, pozdější profesor experimentální fyziky na technice brněnské<sup>1</sup>. Už v lednu roku 1896 se pustili do pokusů s novým zářením. Zjistili, že absorpce rentgenového záření je přímo úměrná zastoupení určitého prvku v daném materiálu, vazebné poměry roli nehrají<sup>2,3</sup>. Takováto pozorování otevřela cestu k analytickým aplikacím rentgenového záření. Metody založené na absorpci rentgenového záření, případně na následné fluorescenci, od té doby stále nabývají na významu<sup>4</sup>. Práce zůstala bohužel nepovšimnuta a oba mladí badatelé se věci již dále nevěnovali. Otakar Šulc zejména proto, že brzy nato zemřel.

Oblast interakce vysoce energetického záření s hmotou je od té doby studována nepřetržitě. Neustále se objevují nové, neznámé jevy. Horlivé studium této oblasti má praktický význam: porozumění účinkům záření na molekuly je nezbytným předpokladem pro rozvoj jaderných technologií a pro výzkum radiační ochrany. Ionizující záření nadále zůstává převládajícím způsobem léčby rakovinných onemocnění. Své využití nalézá také v chemii životního prostředí při odstraňování znečišťujících látek<sup>5</sup>. Pro chemika je zvláště důležité, že pomocí rentgenového záření můžeme molekuly zkoumat, každý atom zvláště.

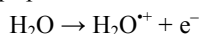
Přestože je zkoumání dějů vyvolaných zářením již značně letité, došlo na počátku 21. století k celé řadě nových objevů. Renezance oboru byla umožněna jednak novými experimentálními technikami (dostupnost laditelných zdrojů vysokoenergetických fotonů, techniky ultrarychlé spektroskopie), jednak neutuchajícím rozvojem

molekulárních simulací umožňujících sledovat hektický sled událostí nastartovaných interakcí ionizujícího záření s molekulami takřka v přímém přenosu.

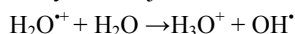
### 2. Radiační chemie vody: Od primárních dějů k poškození biomolekul

Ionizace molekul může být způsobena různými vysoce energetickými částicemi, jako jsou částice alfa či elektrony. V této práci budeme pod pojmem vysoce energetické částice chápat téměř výhradně elektromagnetické záření, tedy fotony. Fotony totiž můžeme nejlépe řídit, modulovat jejich vlastnosti a měnit tak výsledek interakce záření s hmotou.

Většina dějů zajímavých pro chemii, biologii i technologii se odehrává ve vodě<sup>6</sup>. Účinky ionizujícího záření na vodu proto stojí ve středu zájmu radiační chemie. Základní děje následující po ozáření vody jsou shrnuty na obr. 1. Molekula vody po ozáření přechází do excitovaného, případně ionizovaného stavu:

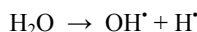


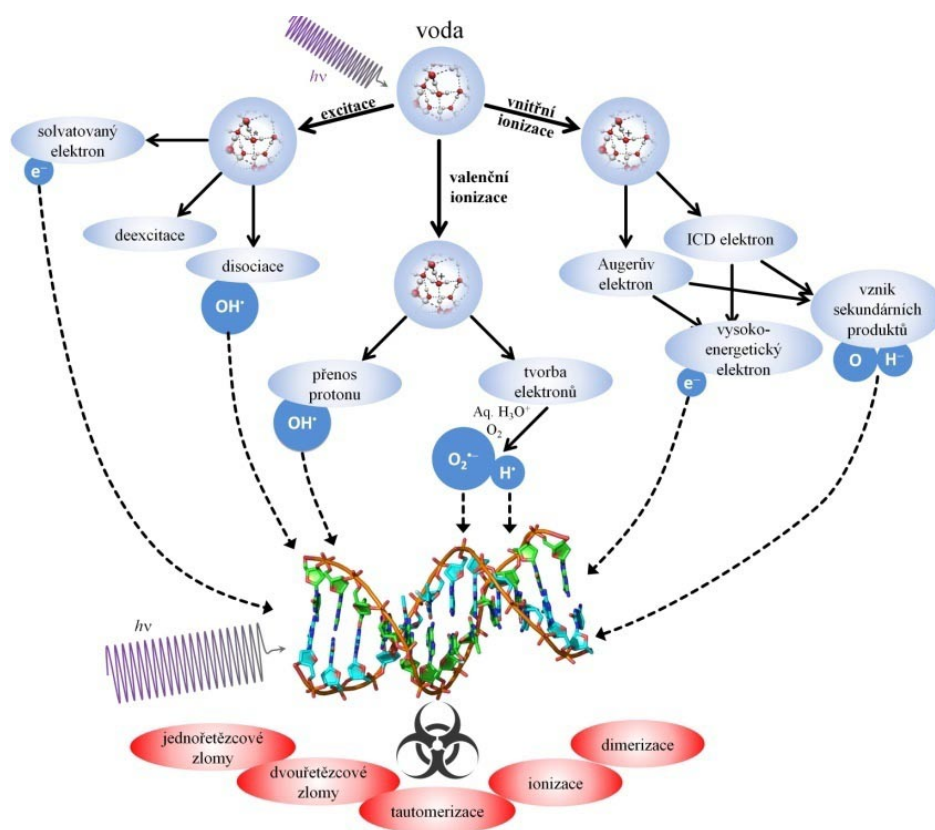
Molekulu vody v plynné fázi lze ionizovat zářením s energií nad ~12 eV. Při této energii dojde k vyrazení elektronu z nejvyššího obsazeného molekulového orbitalu (HOMO, tedy  $b_1$  orbitalu). Kapalnou vodu je ale možné přímo ionizovat (tj. ionizovat tak, že dojde k emisi elektronu ze vzorku) již fotony o energii 10 eV (cit.<sup>7–9</sup>), neboť vzniklý radikálový kation je stabilizován polarizací rozpouštědla. Částice radikálového kationu vody ( $\text{H}_2\text{O}^{++}$ ) je v plynné fázi stabilní a v hmotnostní spektrometrii se s ní běžně setkáváme. V kapalně vodě se však tato částice chová jako kyselina a je extrémně reaktivní<sup>10</sup>:



Tento děj nastává okamžitě po fotoionizaci a jde o jednu z nejrychlejších chemických reakcí vůbec, odehrává se v řádu několika málo desítek femtosekund<sup>10</sup>. Výsledkem fotoionizace je tedy solvatovaný proton a solvatovaný hydroxylový radikál. Může také dojít ke vzniku solvatovaného elektronu (viz níže). Oba poslední produkty jsou stále značně reaktivní. Hydroxylový radikál je primadonou mezi oxidačními činidly v chemii atmosféry a použití nachází třeba také v technologiích na odstraňování polutantů z vody. Zcela mimořádný je pak jeho význam v biofyzice, atakem částice  $\text{OH}^*$  dochází k oxidaci biomolekul, zejména k radiačnímu poškození DNA.

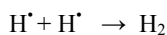
K ionizaci vody dochází také kupodivu při energiích záření hluboko pod její ionizační energii. Mechanismus je ale o něco složitější. Pokud molekulu vody (ať už v plynné či kapalně fázi) excitujeme, dojde k jejímu rozštěpení:



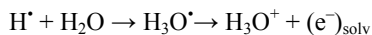


Obr. 1. Děje následující po ozáření vody a jejich vztah k poškození biomolekul

Vodíkový radikál může posléze zrekombinovat na molekulární vodík:



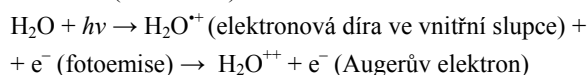
což je dosti podstatné např. z pohledu jaderné bezpečnosti, ale může také reagovat s vodou za vzniku hydroniového radikálu, od kterého postupně odtrhává elektron<sup>11</sup>:



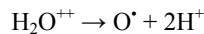
Výsledné produkty jsou identické s produkty přímé ionizace. Radikál  $\text{H}_3\text{O}^\bullet$  představuje pouze extrémně krátce žijící meziprodukt. Jeho identifikace v kapalně vodě je nesnadná, byl však pozorován při různých fotochemických dějích v izolovaných klastrech v plynné fázi<sup>12–15</sup>.

Je-li voda ozářena elektromagnetickým zářením o dostatečně vysoké energii, dochází k vyrazení vnitřního valenčního elektronu (z orbitalu  $2a_1$ ) nebo vnitřního elektronu (z orbitalu  $1a_1$ ). K poslední zmíněné ionizaci je již třeba zdroj produkující fotony o energii asi 540 eV. Tato ohromná energie je pak uložena ve formě elektronové energie v molekule vody a může vyvolat sekundární elektronové děje. Nejznámější mezi nimi je fluorescence v rentgenové oblasti, kdy se přebytečná energie uvolní jako vysoko-energetický foton. Rentgenová fluorescence je důkladně prozkoumána a je také rozsáhle využívána v praxi, kupříkladu k analýze uměleckých památek<sup>16</sup>.

Představuje nicméně jen relativně málo významný deaktivní kanál. Přes 90 % molekul se zbavuje přebytečné elektronové energie prostřednictvím děje popsaného v roce 1925 Pierrem Augerem<sup>17</sup>: dojde k přeskočení elektronu z valenčního orbitalu do orbitalu vnitřního a emisi dalšího elektronu (viz obr. 2a):

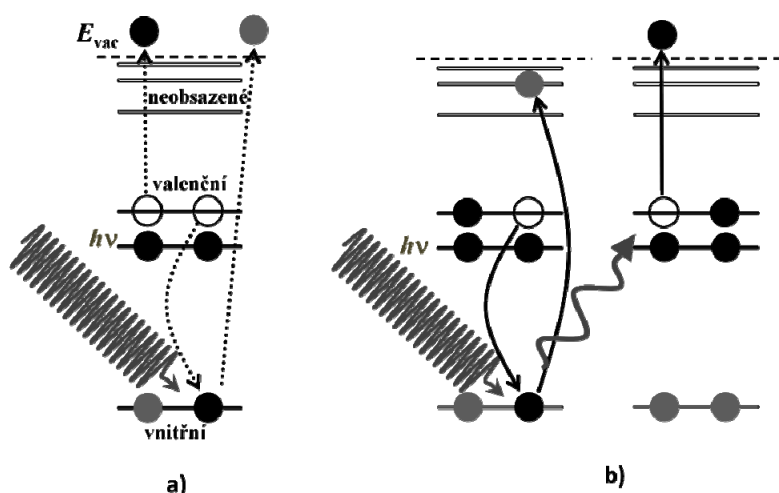


Výsledkem je silně reaktivní dvojnásobně nabitý ion a dva elektrony. Dvojnásobně nabitý ion poté doslova exploduje (*Coulombic explosion*)<sup>18</sup>:



Augerův rozpad je ohromně rychlý, doba života radikálového kationtu vody s elektronovou dírou v  $1s$  orbitalu kyslíku je asi 4 fs. Augerův děj tak může být využíván k měření dynamických dějů následujících po ionizaci vnitřních elektronů (core hole clock spectroscopy<sup>19</sup>).

Orbitály vnitřních elektronů jsou lokalizované a je proto rozumné předpokládat, že Augerův děj probíhá téměř výhradně na tom samém atomu, kde došlo k ionizaci vnitřního elektronu. V roce 1997 byl ale předpovězen nový jev, tzv. intermolekulární coulombovský rozpad (intermolecular coulomb decay, ICD)<sup>20</sup>. Schéma děje je



Obr. 2. Schematické znázornění Augerova (a) a ICD procesu (b)

znázorněno na obr. 2b. Uvažujme, že dojde k vyražení vnitřního elektronu z molekuly A. V rámci normálního Augerova procesu je vzniklá elektronová díra zaplněna valenčním elektronem té samé molekuly a vznikne dvojnásobně nabitý ion, v případě vody tedy  $\text{H}_2\text{O}^{++}$ . Procesem ICD sice také dojde k zaplnění díry elektronem z molekuly A, druhý elektron je ale vyražen ze sousední molekuly! Vznikne tak uspořádání typu  $\text{H}_2\text{O}^+ \dots \text{H}_2\text{O}^+$ . Mechanismus tohoto děje je poměrně složitý, v nejjednodušším přiblížení si můžeme představit, že nejdříve dojde k vyzáření fotonu, který vyrazí elektron ze sousední molekuly.

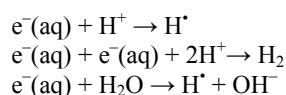
Proces ICD byl detegován při ionizaci z vnitřní valenční slupky vody ( $2a_1$ , tj.  $2s$  orbital kyslíku)<sup>21</sup>. V tomto případě není normální Augerův děj energeticky vůbec možný. Elektrony vzniklé ICD procesem mají velmi nízkou energii, což je z biofyzikálního hlediska nebezpečnější než rychlé elektrony. V termínech ICD byla interpretována také Augerova spektra naměřená po ionizaci vnitřních elektronů<sup>22</sup>. Zdá se tedy, že by mohlo jít o daleko obecnější jev, než se zpočátku uvažovalo. Nabízí se využití v radioonkologii, kde si lze představit specifickou ionizaci a následnou cílenou likvidaci buněk v okolí ionizované molekuly. ICD ale může představovat i cennou analytickou a strukturní techniku. Rychlost ICD procesu je dána čtvercem maticového elementu

$$\iint \varphi_{1s}(\vec{r}_1) \varphi_k(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_v(\vec{r}_1) \varphi_w(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

kde  $\varphi_{1s}$  je vnitřní orbital,  $\varphi_k$  je jednoelektronová vlnová funkce popisující vyražený elektron, a  $v$  a  $w$  jsou indexy elektronových děr v dikationtu, který je nakonec vytvořen. Z analýzy tohoto maticového elementu vyplývá, že pravděpodobnost intermolekulárního coulombovského rozpadu bude rychle klesat se vzdáleností mezi částicemi. Jde tedy o děj, který citlivým způsobem odráží mezimolekulární

interakce. Pomocí spekter ICD byla zkoumána třeba struktura ve vodě rozpuštěného iontu  $\text{OH}^-$ , pro který byla nalezena již dříve navržená tetrakoordinovaná struktura  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$  (cit.<sup>23</sup>).

Zastavme se nyní u solvatovaného elektronu. Solvatovaný elektron existuje jako stabilní species například v roztoku amoniaku, kde byl také v roce 1864 pozorován poprvé (stalo se tak mimochodem o 33 let dříve než byl pozorován J. J. Thomsonem samotný elektron). Hydratovaný elektron, tedy elektron solvatovaný ve vodě, již stabilní není, jeho doba života ve vodě je asi 15  $\mu\text{s}$ . Hydratovaný elektron je charakterizován silným absorpčním píkem okolo 700 nm (cit.<sup>24</sup>), díky čemuž je snadné jej sledovat technikami ultrarychlé spektroskopie. Sám o sobě není nestabilní, jeho vazebná energie je asi 3,4 eV (cit.<sup>25</sup>). Reaguje ale s ostatními částicemi, např. následujícími reakcemi<sup>26</sup>



Reakce, při nichž vzniká vodík, jsou významné pro děje probíhající v jaderných odpadech. Poslední zmíněná reakce sice probíhá dosti pomalu, je ale významná díky velkému množství molekul vody v roztoku.

Hydratovaný elektron se stal během posledních let silně diskutovaným a do značné míry kontroverzním tématem<sup>25</sup>. Základní otázka zní, jaká je vůbec struktura solvatovaného elektronu. Tradiční pohled uvažuje hydratovaný elektron jako kavitu ve vodě vyplněnou elektronem (viz obr. 6), v zásadě tedy atom bez atomového jádra. Nedávno se ale objevil návrh<sup>27</sup>, že solvatovaný elektron je ve skutečnosti delokalizován ve vodě, přičemž elektron se přednostně vyskytuje v oblasti zvýšené hustoty vody. Navíc se objevuje další palčivá otázka, totiž, zda existuje pouze jediný druh solvatovaného elektronu či zda jsou pozorová-

ny i jeho izomery. Z některých experimentů vyplývá, že kromě „běžného“ elektronu solvovaného v kondenzované fázi existuje ještě další, méně vázaný izomer, interpretovaný jako elektron vázaný na povrchu<sup>28</sup>. Tyto výsledky by byly v souladu s experimenty na částicích vody o konečné velikosti (molekulových klastrech), nicméně otázka není ani zdaleka uzavřena. Struktura hydratovaného elektronu může být ovlivněna i vždy přítomným protiiontem<sup>29,30</sup>. Hydratovaný elektron není jen předmětem akademického výzkumu, má i praktický význam. Rozsáhle je například diskutována jeho role v katalytickém rozkladu ozónu ve stratosféře v rámci mechanismu, ve kterém se freony reakcí s presolvovaným elektronem přeměňují na chlorové radikály<sup>31</sup>.

S radiační chemií vody je úzce spojeno také téma radiačního poškození biomolekul. Biomolekuly (např. molekuly DNA) mohou být přímo ionizovány zářením o vlnové délce pod 200 nm (cit.<sup>32,33</sup>), při vyšších vlnových délkách může docházet alespoň k indukovaným fotochemickým reakcím<sup>34</sup>. Přímá interakce záření s biomolekulami je však zodpovědná pouze za menší část radiačního poškození<sup>35</sup>. Biologicky aktivní molekuly jsou z větší části zářením poškozovány nepřímo, reakcemi s reaktivními částicemi vzniklými ozářením vody. Všechny tyto děje mohou vést k poškození jednotlivýchází nukleových kyselin či k roztržení jednoho či obou řetězců DNA. Jak již bylo řečeno, hlavními produkty ionizace vody jsou radikál OH<sup>•</sup> a solvovaný elektron. Samotný solvovaný elektron je vůči DNA nereaktivní, a proto bylo nepřímé poškození DNA dosud připisováno radikálu OH<sup>•</sup> reagujícímu s DNA jako oxidační činidlo. Nedávno byl ale navržen nový reduktivní mechanismus<sup>36,37</sup> vedoucí k roztržení jednoho či obou řetězců DNA. Předpokládá se přitom, že DNA reaguje s tzv. presolvovaným elektronem tj. krátce žijícím species, které během ~500 fs postupně relaxuje do svého rovnovážného stavu<sup>38</sup>. Dle předpokladů dochází ke vzniku molekulárního aniontu, jenž se může dále rozpadnout. Současné studie naznačují, že reduktivní poškození biomolekul může být dokonce důležitější než poškození oxidativní<sup>37</sup>. Otázka povahy „presolvovaného“ či „prehydratovaného“ elektronu zůstává nejasná.

### 3. Experimentální techniky

Radiační chemie vody je již delší dobu cílem mnoha experimentů. Tranzientní species jako je solvovaný elektron byly studovány metodami pulzní radiolýzy, zábleskové fotolýzy či metodami elektronové paramagnetické rezonance (EPR). Studovaly se stacionární koncentrace reaktivních částic, aktivační energie atd. Byla tak získána řada cenných informací, které lze nalézt v rozsáhlých kompilacích<sup>26</sup> či přehledně na webu v rámci Radiation Chemistry Data Center (<http://www.rad.nd.edu/rcdc/index.html>) zřízeném na univerzitě v americkém Notre Damu (University of Notre Dame).

Dynamické procesy iniciované ionizujícím zářením probíhají na široké časové škále od femtosekund po mikrosekundy. V této práci nás zajímají především primární fotodynamické děje nastávající okamžitě po excitaci či ionizaci. Experimentální studium těchto dějů bylo umožněno femtosekundovou revolucí odehrávající se ve fyzikální chemii v osmdesátých a devadesátých letech. Metodami tranzientní absorpční spektroskopie se tak sledovala např. relaxace solvovaného elektronu<sup>38,39</sup>. I tak zůstávají některé děje příliš rychlé i pro femtosekundovou spektroskopii. Tak např. pro přenos protonu následující po fotoionizaci není ani časové rozlišení 40 fs dostatečné<sup>10</sup>.

Fotoelektronová spektroskopie představuje přímočarý zdroj informací o elektronové struktuře molekul<sup>40,41</sup>. Touto technikou se již dlouho studují molekuly v plynné fázi, pevné látky a v poslední době i netěkavé (např. iontové) kapaliny. S vodou je ale potíž, v ultravysokém vakuu nutném pro zachycení emitovaných elektronů se okamžitě vypaří. Průlom v této oblasti nastal po zavedení techniky kapalných mikrotrysek<sup>7</sup>, díky níž je v posledních letech možné studovat metodami fotoelektronové spektroskopie elektronovou strukturu vodných systémů<sup>42</sup>. Pomocí techniky mikrotrysek je možné studovat nejen statická, ale i časově rozlišená fotoelektronová spektra<sup>43–45</sup>. Dají se tak očekávat nové výsledky v oblasti radiační chemie a poškození biomolekul. Navíc vrhají metody fotoelektronové spektroskopie ve vodné fázi nové světlo i na klasickou elektrochemii: ionizace a oxidace jsou děje navzájem spojené.

Technika kapalných mikrotrysek představuje finančně nenáročný přístup, musí být ovšem spojena se zdrojem laditelného záření. Ve viditelné oblasti může být zdrojem světla běžný laser, v rentgenové oblasti je možné využít synchrotronu (záření je zde generováno pomocí rotujícího svazku elektronů). Synchrotronová zařízení jsou již v Evropě vcelku běžná (projekt moravského synchrotronu<sup>46</sup> ovšem uskutečněn nebyl). Se zájmem je třeba sledovat také vývoj v oblasti laserů na bázi volných elektronů (free electron lasers, FEL), díky kterým bude možné využívat záření se subpikosekundovým časovým rozlišením v rentgenové oblasti. Zatím je takovéto zařízení na světě provozováno pouze v kalifornském Stanfordu (SLAC) a v Hamburku (DESSY). Podotkneme, že oblast molekulární fyziky se tímto zařízením dostává investičně na úroveň, na kterou jsme zvyklí spíše ve fyzice vysokých energií.

Zajímavou alternativou ke stále náročnějším experimentům s časovým rozlišením jsou experimenty s molekulovými klastry, tedy s agregáty částic o konečné velikosti. U molekulových klastrů můžeme přímo detegovat energii fragmentů, které vznikají v daném dynamickém procesu. Tak třeba první studie o intermolekulárním coulombovském rozpadu byly získány právě na molekulových klastrech, pomocí tzv. koincidenčních technik. Těmito přístupy je možné zároveň měřit např. energii fotoelektronu a jemu příslušejícího Augerova elektronu.

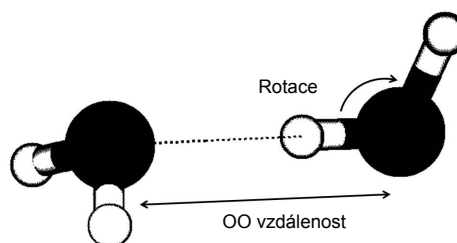
#### 4. Molekulární simulace primárních radiačních dějů

Primární radiační děje jsou mimořádně rychlé, což experimenty komplikuje. Na druhé straně velká rychlost studovaných procesů vyhovuje teorii. Přesto patří simulace v radiační chemii k náročným oblastem, neboť je třeba uvažovat zároveň dynamiku atomových jader (k jakým dochází reakcím) a dynamiku elektronů (jak se mění elektronová struktura). Tato oblast představuje jednu z oblastí zájmu naší laboratoře.

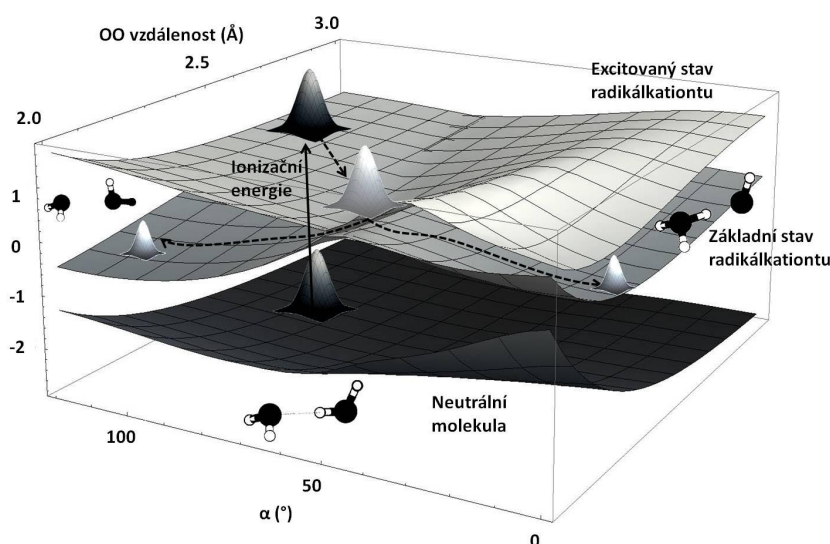
Chemické reakce si můžeme představovat jako pohyb atomových jader po tzv. hyperploše potenciální energie (obr. 3). Hyperplochou potenciální energie máme na mysli závislost elektronové energie molekuly na jejích geometrických parametrech. Obecnou molekulu můžeme popsat  $3N-6$  (kde  $N$  je počet atomů) geometrickými parametry. Funkce těchto parametrů proto není křivka ani plocha, nýbrž hyperplocha. Kvantování energie pak vede k tomu, že pro každý elektronový stav existuje vlastní hyperplocha potenciální energie. Bohužel v našem trojrozměrném prostoru neumíme zobrazit funkci více než dvou proměnných a můžeme se tak dívat pouze na průřezy hyperplochou potenciální energie. Na obr. 3 tak vidíme hyperplochu základního neutrálního, základního ionizovaného a excitovaného ionizovaného stavu dimeru vody v závislosti na vzdálenosti mezi atomy kyslíku a na rotačním úhlu. Dimer vody má v neutrálním stavu strukturu blízkou té na obr. 4. Poté, co vyrazíme elektron z orbitalu HOMO-1 (tj. z orbitalu o jednu hladinu nižšího než je nejvyšší obsazený molekulový orbital), dojde k pohybu jader, tedy k chemické reakci. Molekuly vody se začnou přibližovat

a zároveň začne docházet k rotaci molekuly. V průběhu pohybu se můžeme ocitnout v blízkosti křížení s nižším elektronovým stavem (mluvíme o tzv. kónické intersekcí). Právě zde dochází k přeskoku na nižší elektronovou hladinu, přičemž výsledkem může být buď dimer o struktuře  $[\text{H}_2\text{O}\dots\text{OH}_2]^{*+}$ , nebo komplex  $\text{H}_3\text{O}^+\dots\text{OH}^*$ .

Probíhá reakce vyvolaná vyražením elektronů naznačeným způsobem? Řez hyperplochou potenciální energie nám ukazuje, že by tomu tak být mohlo. Musíme ale mít neustále na paměti, že molekula má dalších  $3N-8$  souřadnic, které mohou hrát roli. Představa o reakci tak může být silně ovlivněna volbou geometrických parametrů použitých ke konstrukci hyperplochy. Je zjevné, že pro pohyb po hyperploše potenciální energie potřebujeme průvodce: pohybové rovnice. Obecně bychom měli částici popsat pomocí vlnového balíku, který se bude po hyperploše potenciální energie pohybovat dle Schrödingerovy rovnice. Pro popis pohybu jader nám však většinou stačí i rovnice klasické, Newtonovy. Dynamické rovnice nám pak řek-



Obr. 4. Geometrie dimeru vody v základním elektronovém stavu neutrální molekuly



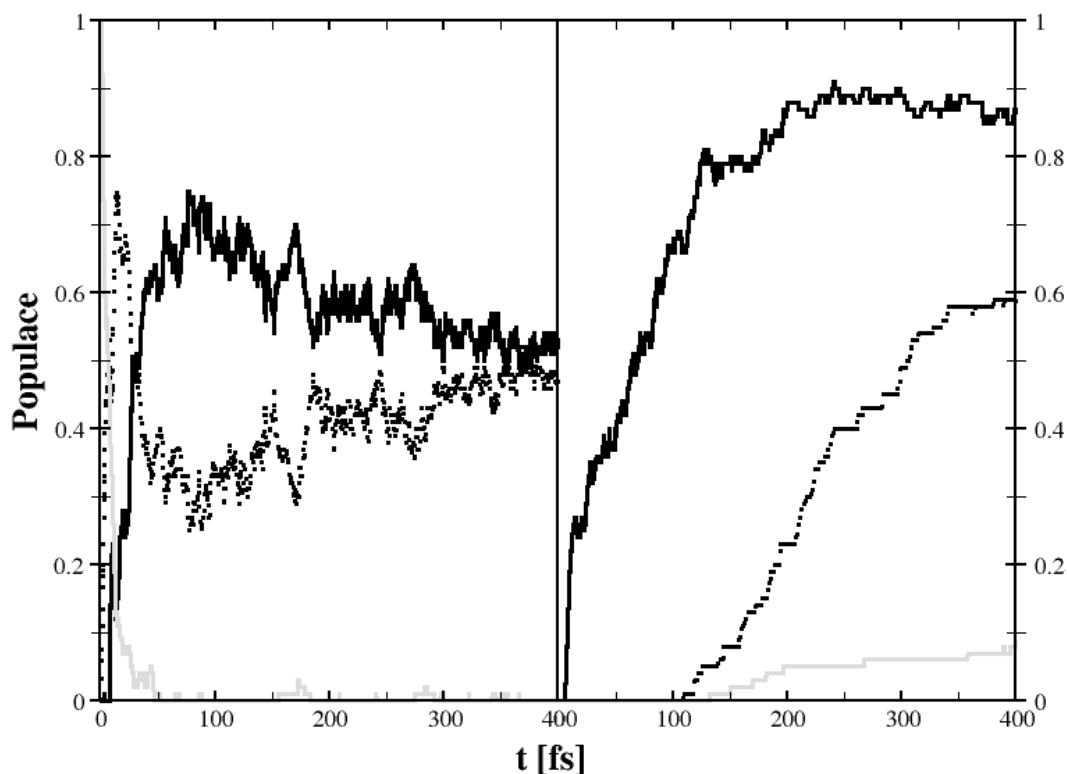
Obr. 3. Hyperplocha potenciální energie dimeru vody v neutrálním stavu a ve dvou stavech ionizovaných. Výpočet byl proveden metodou CASSCF(7/4) s 6-31++g\*\* bázi

nou, v jakých strukturách se molekula v určitém čase ocitá. V případě excitovaných stavů se ale musíme mít na pozoru. Viděli jsme, že molekula se může snadno dostat do oblasti křížení elektronových stavů, kde dochází k částečnému přenosu elektronové populace z jednoho stavu na druhý. To je výsostně neklasické chování, klasická částice se na dvě částice nikdy nerozdělí. Mluvíme o tzv. neadiabatických efektech, které musíme při simulacích popsat kvantovou Schrödingerovou rovnicí. Jelikož je ale řešení klasických pohybových rovnic daleko jednodušší než řešení rovnic kvantových, používá se často semiklasický kompromis ve formě např. algoritmu „surface hopping“<sup>47</sup> či metody „Full Multiple Spawning“<sup>48</sup>.

Simulace dimeru vody metodou „Surface Hopping“ ukazují<sup>49</sup>, že po vyražení elektronu z orbitalu HOMO dojde nejdříve k přiblížení atomů kyslíku ze vzdálenosti asi 2,8 Å na vzdálenost asi 2,4 Å, které je následováno přenosem protonu. Vznikne tak téměř výhradně hydroniový kation  $\text{H}_3\text{O}^+$  a hydroxylový radiál  $\text{OH}^\cdot$ . Celý tento děj se odehraje v méně než 100 femtosekundách. Reakce po vyražení níže ležících elektronů je o něco pomalejší, přičemž často také dochází ke vzniku jiných produktů (kupř. neutrální vody a izolovaného kationtu vody). Typický výsledek molekulárně-dynamické simulace vidíme na

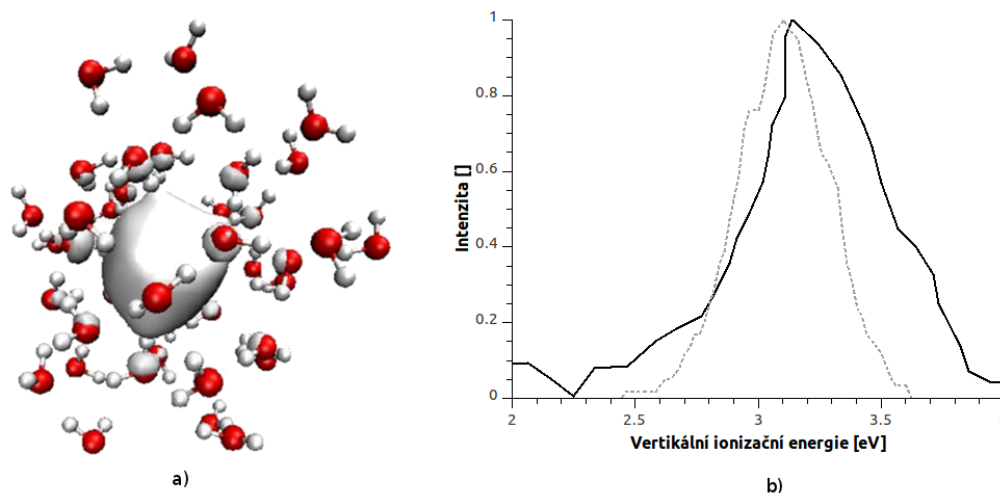
obr. 5, kde začínáme s dimerem vody s elektronem ionizovaným z HOMO-2 ( $3a_1$ ) orbitalu umístěného na molekule donoru vodíku, tj. na stavu  $\text{D}_2$  (třetí stav iontu  $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ ). Během 50 femtosekund dojde k téměř úplné relaxaci do základního elektronového stavu (energeticky degenerovaného s jeho stavem prvním excitovaným), přičemž u 85 % molekul dojde k přenosu protonu. Zbývá část molekul se buď rozpadne, nebo vznikne struktura typu  $[\text{H}_2\text{O}\dots\text{OH}_2]^+$ . Podotkneme, že ve větších agregátech molekul vody je reakční kanál s přenosem protonu dominantní pro všechny elektronové stavy.

Molekulární simulace se ještě dále zkomplikují, pokud budeme uvažovat ionizaci či excitaci vnitřních elektronů. Tak jako ve výše uvedených případech je třeba uvažovat pohyb atomových jader v ionizovaném stavu a neadiabatické přechody. Kromě toho ale může nyní docházet k Augerovým rozpadům či k intermolekulárnímu coulombovskému rozpadu. Jelikož tyto autoionizační procesy jsou velmi rychlé, dalo by se dokonce předpokládat, že pohyb atomových jader bude možné zanedbat. Augerův rozpad se vskutku odehraje za několik femtosekund, zatímco velmi rychlé chemické reakce trvají desítky či stovky femtosekund. Většina simulací také pohyb atomových jader zanedbává.



Obr. 5. Neadiabatická dynamika dimeru vody po ionizaci do stavu  $\text{D}_2$ . Levý panel zobrazuje populaci elektronových stavů v závislosti na čase. Pravý panel pak zobrazuje podíl populace s přeneseným protonem (černá křivka) a disociací na  $\text{H}_3\text{O}^+$  a  $\text{H}_2\text{O}$  (šedá křivka). Část molekul se po přenosu protonu rozpadne na  $\text{H}_3\text{O}^+$  a  $\text{OH}$  (tečkovaná křivka). Výpočet byl prováděn metodou *surface hopping*, s použitím vlnové funkce CASSCF(7/4) s 6-31++g\*\* bázi





Obr. 6. a) Kavitový model solvovaného elektronu. b) Porovnání experimentálního a teoretického fotoelektronového spektra solvovaného elektronu. Teoretická spektra byla počítána pro kavitový model solvovaného elektronu tvořeného z klastru 24 vod v dielektrickém kontinuu. *Ab initio* výpočty ionizačních energií byly provedeny MP2 metodou s 6-31++g\*\* bází; — experiment, ···· teorie

Naše studie konané ve spolupráci s kolegy z berlínského synchrotronového zařízení (Bernd Winter, BESSY Berlin) ovšem ukazují<sup>50</sup>, že v případě vody je úloha pohybu atomových jader zcela klíčová. Augerovské spektrum kapalné vody vykazuje neklamně známky autoionizace typu ICD, kdy dvojitý kladný náboj je delokalizován mezi dvě sousední molekuly vody. Existence silného signálu ICD pro kapalnou vodu je sama o sobě překvapivá. Naměřená spektra zároveň vykazují silný izotopový efekt. Naše výpočty ukazují, že pro vysvětlení pozorovaných spekter je zásadní právě pohyb atomových jader. Po ionizaci vnitřního elektronu dochází k přenosu atomu vodíku a vytváří se spojená molekula. Ta pak podléhá Augerovu rozpadu a vzniká konečná struktura s delokalizovaným nábojem:



Podotkněme, že k výraznému pohybu atomu vodíku během velmi krátké doby vymezené Augerovým rozpadem (4 fs) dochází jedině díky silně kvantové povaze atomu vodíku.

Pomocí metod teoretické chemie můžeme modelovat také spektroskopické vlastnosti vody. Takto jsme např. simulovali fotoemisní spektrum vody ve valenční oblasti, přičemž jsme dosáhli velmi dobrého souhlasu jak pro molekulové klastry<sup>8</sup>, tak pro kapalnou vodu. Teoretické simulace mohou k experimentu přidat molekulární detaily, např. rozložení náboje těsně po ionizaci. Nedocenitelná je pak role teorie pro nestabilní species, jako je solvovaný elektron. Vzhledem k velmi krátké době života tohoto útvaru je sice možné jej spektroskopicky charakterizovat, nelze ale získat přímou strukturní informaci. Modelování spektrálních vlastností solvovaného elektronu tak hraje zásadní roli: porovnáním vypočtených dat pro určitou strukturu s experimentem můžeme navrženou strukturu

podpořit nebo naopak vyvrátit. Vezměme si příklad kavitového modelu elektronu. Na obr. 6b je ukázáno jeho modelované fotoelektronové spektrum v porovnání s experimentálními daty. Souhlas je velmi dobrý a elektron v kavité tak můžeme dále považovat za vhodný model hydratovaného elektronu.

## 5. Závěr a výhled

Zkoumání působení vysokoenergetického záření na vodu a vodné roztoky zaznamenalo v několika posledních letech silný rozvoj daný jak novými experimentálními technikami, tak novými teoretickými přístupy. Jde o oblast značné praktické důležitosti, od radioterapie, radiodiagnostiky či fotonové aktivační terapie, přes scannery na letištích, jaderné reaktory chlazené vodou, zemědělství, historický a archeologický výzkum, až ke strukturní biologii. Nově objevené jevy jako ICD mohou přinést do těchto oborů nové impulzy. Je možné si představit design nových léčiv cíleně uvolňovaných rentgenovým zářením či vznik nových univerzálních experimentálních technik odhalujících strukturu vodných roztoků. Můžeme navíc očekávat, že v dohledné době bude možné používat rentgenové záření s femtosekundovým časovým rozlišením, což umožní přímý strukturní pohled na nejrychlejší chemické děje. I po více než 100 letech od svého objevu tak rentgenové paprsky nepřestávají inspirovat.

*Tato práce byla podpořena granty GA ČR P208/10/1724 a P208/11/0161, cestovním grantem MŠMT ČR ME08086 a také financována z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č.21/2012). Autoři děkují Lukáši Šištíkovi za pomoc s vytvořením obrázků.*

Stručné odborné životopisy autorů:

**Bc. Daniel Hollas** (nar. 1989), **Ing. Ondřej Svoboda** (nar. 1986) a **Bc. Jiří Chmela** (nar. 1988) pracují v laboratoři teoretické fotochemie **doc. Petra Slavička** (nar. 1976). Tato pracovní skupina se zaměřuje na vývoj nových metod pro popis dějů vyvolaných světlem v molekulách a materiálech, s aplikacemi v chemii atmosféry, biofyzice či v radiační chemii.

#### LITERATURA

- Novák V.: *Vzpomínky a paměti*. vlastním nákladem, Brno 1939.
- Novák V., Šulc O.: Věstník ČAV, V. ročník, (1896).
- Novák V., Šulc O.: Zeit. Phys. Chem. 19, (1896).
- Solomon E. I., Basumallick L., Chen P., Kennepohl P.: Coord. Chem. Rev. 249, 229 (2005).
- Garrett B. C., Dixon D. A., Camaioni D. M., Chipman D. M., Johnson M. A., Jonah C. D., Kimmel G. A., Miller J. H., Rescigno T. N., Rossky P. J., Xantheas S. S., Colson S. D., Laufer A. H., Ray D., Barbara P. F., Bartels D. M., Becker K. H., Bowen H., Bradforth S. E., Carmichael I., Coe J. V., Corrales L. R., Cowin J. P., Dupuis M., Eisenthal K. B., Franz J. A., Gutowski M. S., Jordan K. D., Kay B. D., LaVerne J. A., Lymar S. V., Madey T. E., McCurdy C. W., Meisel D., Mukamel S., Nilsson A. R., Orlando T. M., Petrik N. G., Pimblott S. M., Rustad J. R., Schenter G. K., Singer S. J., Tokmakoff A., Wang L. S., Wittig C., Zwier T. S.: Chem. Rev. 105, 355 (2005).
- Jungwirth P.: Chem. Listy 102, 227 (2008).
- Winter B., Faubel M.: Chem. Rev. 106, 1176 (2006).
- Barth S., Ončák M., Ulrich V., Mucke M., Lischke T., Slaviček P., Hergenbahn U.: J. Phys. Chem. A 113, 13519 (2009).
- Svoboda O., Ončák M., Slaviček P.: J. Chem. Phys. 135, 154302 (2011).
- Marsalek O., Elles C. G., Pieniazek P. A., Pluhařová E., VandeVondele J., Bradforth S. E., Jungwirth P.: J. Chem. Phys. 135, 224510 (2011).
- Ončák M., Slaviček P., Fárník M., Buck U.: J. Phys. Chem. A 115, 6155 (2011).
- Poterya V., Fárník M., Slaviček P., Buck U., Kresin V. V.: J. Chem. Phys. 126, 071101 (2007).
- Poterya V., Fárník M., Ončák M., Slaviček P.: Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 4835 (2008).
- Ončák M., Slaviček P., Poterya V., Fárník M., Buck U.: J. Phys. Chem. A 112, 5344 (2008).
- Poterya V., Fedor J., Pysanenko A., Tkáč O., Lengyel J., Ončák M., Slaviček P., Fárník M.: Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 2250 (2011).
- Mantler M., Schreiner M.: X-Ray Spectrom. 29, 3 (2000).
- Za zmínku stojí, že tento jev byl už v roce 1923 popsán také rakouskou fyzičkou Lisou Meitnerovou.
- Tavernelli I., Gageot M. P., Vuilleumier R., Stia C., du Penhoat M. A. H., Politis M. F.: ChemPhysChem 9, 2099 (2008).
- Fohlisch A., Feulner P., Hennies F., Fink A., Menzel D., Sánchez-Portal D., Echenique P. M., Wurth W.: Nature 436, 373 (2005).
- Cederbaum L. S., Zobeley J., Tarantelli F.: Phys. Rev. Lett. 79, 4778 (1997).
- Mucke M., Braune M., Barth S., Forstel M., Lischke T., Ulrich V., Arion T., Becker U., Bradshaw A., Hergenbahn U.: Nat. Phys. 6, 143 (2010).
- Pokapanich W., Kryzhevoi N. V., Ottosson N., Svensson S., Cederbaum L. S., Öhrwall G., Björneholm O.: J. Am. Chem. Soc. 133, 13430 (2011).
- Aziz E. F., Ottosson N., Faubel M., Hertel I. V., Winter B.: Nature 455, 89 (2008).
- Hart E. J., Boag J. W.: J. Am. Chem. Soc. 84, 4090 (1962).
- Abel B., Buck U., Sobolewski A. L., Domcke W.: Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 22 (2012).
- Tabata Y.: *Handbook of Radiation Chemistry*. CRC Press, Boca Raton 1991.
- Larsen R. E., Glover W. J., Schwartz B. J.: Science 329, 65 (2010).
- Siefermann K. R., Liu Y. X., Lugovoy E., Link O., Faubel M., Buck U., Winter B., Abel B.: Nat. Chem. 2, 274 (2010).
- Forck R. M., Dauster I., Schieweck Y., Zeuch T., Buck U., Ončák M., Slaviček P.: J. Chem. Phys. 132, 221102 (2010).
- Marsalek O., Uhlig F., VandeVondele J., Jungwirth P.: Acc. Chem. Res. 45, 23 (2012).
- Lu Q. B., Sanche L.: J. Chem. Phys. 115, 5711 (2001).
- Slaviček P., Winter B., Faubel M., Bradforth S. E., Jungwirth P.: J. Am. Chem. Soc. 131, 6460 (2009).
- Pluhařová E., Jungwirth P., Bradforth S. E., Slaviček P.: J. Phys. Chem. B 115, 1294 (2011).
- Cadet J., Sage E., Douki T.: Mutat. Res., Fundam. Mol. Mech. Mutagen. 571, 3 (2005).
- Ito T., Baker S. C., Stickley C. D., Peak J. G., Peak M. J.: Int. J. Radiat. Biol. 63, 289 (1993).
- Wang C. R., Nguyen J., Lu Q. B.: J. Am. Chem. Soc. 131, 11320 (2009).
- Nguyen J., Ma Y. H., Luo T., Bristow R. G., Jaffray D. A., Lu Q. B.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 108, 11778 (2011).
- Long F. H., Lu H., Eisenthal K. B.: Phys. Rev. Lett. 64, 1469 (1990).
- Wang C. R., Luo T., Lu Q. B.: Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 4463 (2008).
- Bastl Z.: Chem. Listy 103, 373 (2009).
- Vondrák T., Juška T.: Chem. Listy 79, 113 (1985).
- Seidel R., Thürmer S., Winter B.: J. Phys. Chem. Lett. 2, 633 (2011).
- Faubel M., Siefermann K. R., Liu Y., Abel B.: Acc. Chem. Res. 45, 120 (2012).
- Buchner F., Schultz T., Lübcke A.: Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 5837 (2012).
- Bragg A. E., Verlet J. R. R., Kammrath A., Cheshnovsky O., Neumark D. M.: Science 306, 669 (2004).



46. Roithová J., Schröder D.: Chem. Listy 103, 636 (2009).
47. Tully J. C.: J. Chem. Phys. 93, 1061 (1990).
48. Ben-Nun M., Quenneville J., Martínez T. J.: J. Phys. Chem. A 104, 5161 (2000).
49. Svoboda O., Ončák M., Hollas D., Slaviček P.: *ν přípravě*.
50. Thürmer S., Ončák M., Ottosson N., Seidel R., Her-genhahn U., Bradforth S. E., Slaviček P., Winter B.: *ν přípravě*.

**D. Hollas, O. Svoboda, J. Chmela, and P. Slaviček**  
(Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague): **Photodynamics of Water Elicited by Ionizing Radiation: a Molecular View**

The ultrafast dynamic processes initiated by ionizing radiation in water are discussed. At low photon energies, the primary processes are photoexcitation and photoionization. Both reaction channels ultimately lead to the formation of reactive species such as OH<sup>•</sup> radical or solvated electron. Ejection of low-lying electrons initiate further electron processes such as the Auger decay or the recently identified intermolecular Coulomb decay. All these processes contribute to radiation damage of biomolecules. Novel experimental and theoretical methods used for the study of primary events in radiation chemistry of water are described.