

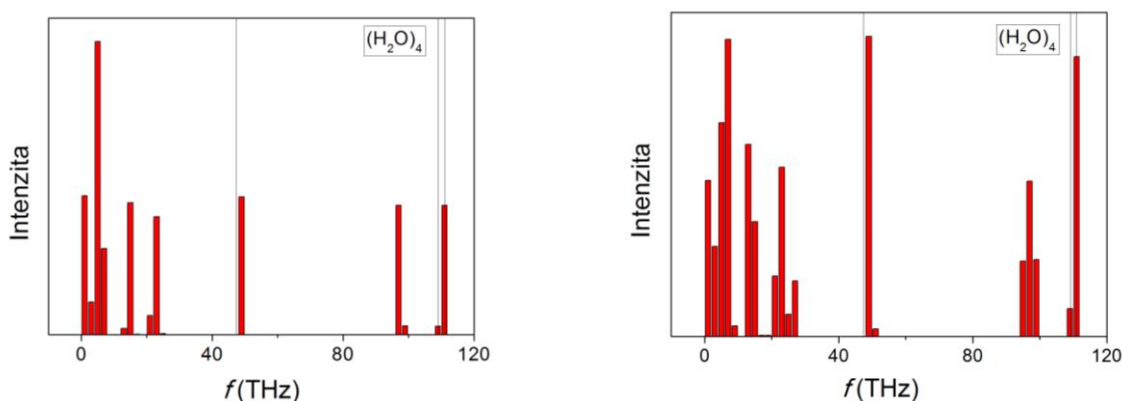
VIBRAČNÍ SPEKTRA KLASTRŮ MOLEKUL VODY

Adriana Kožušníková¹

¹Ostravská univerzita v Ostravě, Přírodovědecká fakulta, 30. dubna 22, Ostrava 701 03, R11435@student.osu.cz

Abstrakt

Tématem vibračních spekter molekul vody jsem se zabývala v rámci mé bakalářské práce. Klasickými metodami Monte Carlo jsem generovala konfigurace klastrů pro $(\text{H}_2\text{O})_4$, $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ a $(\text{H}_2\text{O})_{48}$ při teplotě 30 K a tlaku 10^5 Pa. Získané konfigurace jsem dále použila k výpočtu vibračních spekter těchto klastrů. Ty byly následně použity k výpočtu tepelné kapacity klastru $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ a následně porovnány s kvantovými simulacemi. Dále jsme vytvořila kalorickou křivku a křivku tepelné kapacity pro $(\text{H}_2\text{O})_{48}$ a porovnávala jsem je s experimentálními daty.

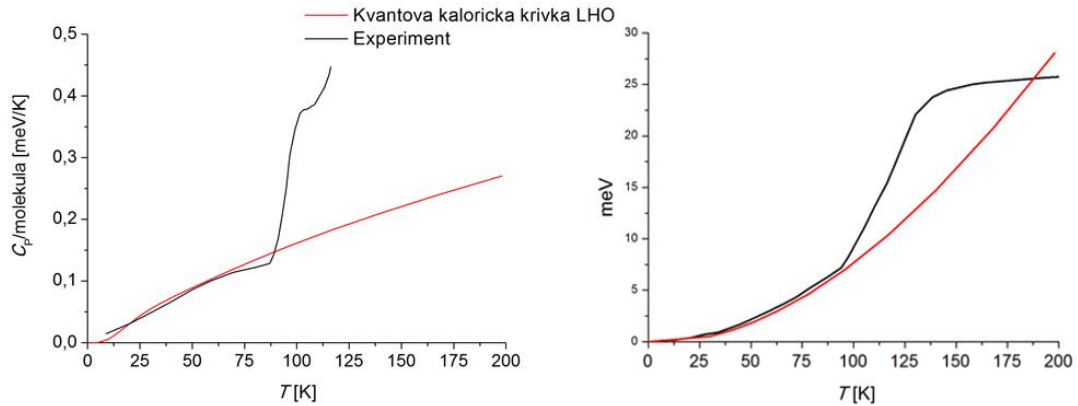


Obrázek 1. Průměrná vibrační spektra $(\text{H}_2\text{O})_4$. Napravo vibrační spektra při optimalizaci celého klastru a nalevo při optimalizaci jednotlivých molekul

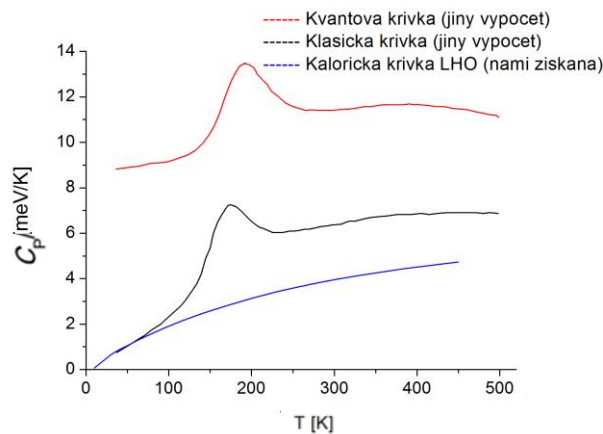
Na obrázku 1 jsou vyobrazeny grafy, ve kterých lze vidět tři šedé linie, ty vyobrazují nejvyšší vibrační frekvence jedné izolované molekuly vody, jakožto srovnávací hodnoty. Při optimalizaci celého klastru zanedbáváme šest pohybů s nejnižší vibrační frekvencí, jedná se o frekvence v rozsahu 0 až 5 THz. Tyto hodnoty zanedbáváme, jelikož translací a rotací klastru se nemění energie klastru a vlivem numerických nepřesností frekvence nevyšly zcela nulové. Následují intermolekulové pohyby s frekvencemi od 5 THz do 23 THz u optimalizace celého klastru a od 0 THz do 27 THz u optimalizace jednotlivých molekul. Dále nás zajímá pohyb s frekvencí 47-49 THz při optimalizaci jednotlivých molekul a 47-51 THz při optimalizaci celého klastru, jedná se o ohyb (bending) molekul. Nejvyšší frekvence v rozsahu 95-111 THz (pro optimalizaci molekul) a 93-111 THz (pro optimalizaci celku) odpovídají asymetrickému a symetrickému stretchingu molekuly [1.]. V grafech lze vidět posun skupiny pohybů od nejrychlejších, což je způsobeno vodíkovými můstky mezi molekulami.

Na obrázku 2 je vyobrazeno srovnání našich teoretických výsledků získaných pomocí kvantové fyziky v harmonické aproximaci s experimentem [2.]. Kalorická křivka je napravo a nalevo je křivka tepelné kapacity pro $(\text{H}_2\text{O})_{48}$. Z obou grafů lze vidět, že naše výpočty dobře aproximují experimentální křivky při nízkých teplotách, přibližně do 100K, ale pro vyšší teploty se již rozcházejí.

Křivky vyobrazené na obrázku 3 znázorňují tepelné kapacity klastru $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ počítaných klasickými (černá křivka) a kvantovými (černá křivka) simulacemi Monte Carlo, které provedl FRANTSUZOV [3.]. Modrou křivkou je znázorněna tepelná kapacita klastru $(\text{H}_2\text{O})_{10}$, kterou jsme počítali kvantově pomocí harmonické aproximace z vibračního spektra klastru. Námi získané hodnoty (modrá křivka) při velmi nízkých teplotách opisují černou křivku. I přes tento úspěch je dobré podotknout, že kvantová simulace by měla být přesná pro všechny teploty, ale naše výpočty jsou spolehlivé jen tam, kde platí harmonická aproximace (tzn. pro nízké teploty).



Obrázek 2. Kalorická křivka a tepelná kapacita (H_2O)₄₈



Obrázek 3. Tepelná kapacita (H_2O)₁₀

Ve výpočtech vibračních spekter chceme pokračovat nadále. Konkrétně bychom je rádi využili k výpočtům infračervených spekter klastrů molekul vody v závislosti na teplotě a tlaku.

Klíčová slova: *Klastry vody; Monte Carlo; vibrační spektra; kalorická křivka*

Poděkování

Chci poděkovat Mgr. Alešovi Vítkovi, Ph.D. za odborné vedení během mé práce a trpělivost nad mou prací.

Literatura

- [1.] *LSBU* [Online]. [Citace: 19. března 2014] <http://www1.lsbu.ac.uk/water/vibrat.html>
- [2.] HOCK, C.; SCHMIDT, M.; KUHNEN, R.; BARTELS, C.; MA, L.; HABERLAND, H.; ISSENDORFF, B.V.. *Calorimetric Observation of the Melting of Free Water Nanoparticles at Cryogenic Temperatures*. *Physical review letters*, 2009, 103, 073401.
- [3.] FRANTSUZOV, P.A.; MANDELSHTAM, V.A. *Equilibrium properties of quantum water clusters by the variational Gaussian wavepacket method*. *J. of Chem. Phys.* 2008, 128, 094304.