

Vodní klastry

a nejrychlejší rychlovarná konvice na světě

MICHAL FÁRNÍK

RNDr. Michal Fárník, Ph.D., DSc., (*1967) vystudoval Matematicko-fyzikální fakultu Univerzity Karlovy v Praze. Doktorskou práci vypracoval v Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v. v. i., v laboratoři prof. Z. Hermána. Po obhajobě doktorátu odešel pracovat do Institutu Maxe-Plancka v německém Göttingenu, kde pobýval v letech 1995–1998. V letech 1998–2001 pracoval v JILA (Joint Institute for Laboratory Astrophysics), Boulder, Colorado, USA. Poté se vrátil do Göttingenu, kde pracoval do r. 2004. V r. 2005 dostává návratové stipendium AV ČR „Purkyně Fellowship“ a přichází zpět do ÚFCH JH v Praze, kam přiváží z Göttingenu experimentální zařízení pro výzkum klastrů v molekulových paprscích a zakládá novou laboratoř. Z této laboratoře se vyvinula skupina Dynamiky molekul a klastrů, kterou v současnosti v ÚFCHJH vede. Zde se zabývá experimenty s molekulovými paprsky, klastry a nanočásticemi, zejména jejich fotochemií a dynamikou.

Nedávno zveřejnil časopis *Angewandte Chemie – International Edition* (2013) článek s názvem *Ultrafast Energy Transfer to Liquid Water by Sub-Picosecond High-Intensity Terahertz Pulses: An Ab Initio Molecular Dynamics Study*, který nás zaujal, protože je relevantní pro náš vlastní výzkum. Autoři P. K. Mishra, O. Vendrell a R. Santra v něm představují novou super-rychlou metodu ohřívání vody pomocí laserů. Soustředěním velmi intenzivních laserových pulzů s frekvencí terahertzů (10^{12} s^{-1}) do velmi malého objemu vody řádu nanolitřů (tj. 10^{-9} l) lze tento objem ohřát o 600 °C za velmi krátkou dobu asi půl pikosekundy ($0,5 \times 10^{-12} \text{ s}$). V následujících řádcích se budeme zabývat tím, proč je to zajímavé i jakým způsobem to může souviset s naším vlastním výzkumem klastrů vody v molekulových paprscích.

Elektromagnetické záření o frekvenci terahertzů se nachází ve spektru mezi infračerveným a radiofrekvenčním zářením. Kdyby váš (nebo i cizí) pes vrtěl ocasem s frekvencí 1 THz, znamenalo by to, že by jím mávnul 10^{12} krát za sekundu. Dle vztahu mezi frekvencí a energií elektromagnetického záření nese v sobě foton terahertzového záření energii 2,51 kJ/mol. Pro srovnání je to například téměř 200krát méně, než odpovídá energii vazby mezi kyslíkem a vodíkem v molekule vody; jinými slovy energii, kterou je třeba dodat molekule vody, abychom v ní odtrhli vodík od kyslíku. Také je to 17krát méně, než odpovídá energii, s jakou vibruje atom vodíku vůči atomu kyslíku v molekule H_2O (v tzv. symetrickém vibračním modu). A ještě jiné srovnání se nabízí se silou, jakou se k sobě váží dvě molekuly vody vodíkovou vazbou $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, která je téměř 10krát větší.

Na první pohled tedy terahertzový foton nevypadá nijak „nebezpečně“. Ale při pohledu obrovského množství nízkoeenergetických terahertzových fotonů vodou najednou je jejich energie přeměněna na energii vzájemného pohybu molekul, které se okamžitě divoce rozvibrují. Tento jejich pohyb odpovídá zahřátí vody.

Klastry vody v naší laboratoři

O důležitosti vody, která pokrývá více než 70 % povrchu naší planety, není třeba se rozepisovat. Přestože se jejímu zkoumání věnují vědci od fyziků přes chemiky až po biology a geology, zůstává řada otázek okolo vody stále nezodpovězená. V naší experimentální laboratoři zkoumáme zejména roli vody ja-

ko solventu, v němž se odehrávají různé fyzikální a chemické procesy s nejrůznějšími molekulami. Jedním z příkladů je acidická disociace molekuly chlorovodíku HCl, tj. její roztržení ve vodním prostředí na iontový pár: chlorový anion Cl^- a proton H^+ , který okamžitě zreaguje s molekulou vody na hydroxoniový kation H_3O^+ , $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

Tento proces je velmi důležitý v nejrůznějších oblastech: např. probíhá v našem žaludku při trávení; ale zároveň hraje důležitou roli při vzniku ozonové díry ve vrchních vrstvách atmosféry Země. Před více než 100 lety dostal za jeho objev Nobelovu cenu S. Arrhenius, ale dodnes probíhá výzkum snažící se objasnit mechanismus tohoto procesu na detailní molekulové úrovni. Molekula HCl totiž nereaguje s jednou molekulou vody, jak jsme napsali výše, ale na její roztržení na iontový pár je zapotřebí kolektivního působení vodíkových vazeb několika molekul vody. Proto takové procesy studujeme v souborech molekul – klastrech.

Klastry jsou konglomeráty několika molekul (i desítek či stovek a více molekul), které jsou v případě vody drženy pohromadě vodíkovými můstky. Takové systémy se ideálně hodí ke zkoumání procesů, ve kterých solvent hraje klíčovou úlohu; přitom jim chceme porozumět na molekulové úrovni, tj. nechceme, aby se nám třeba produkty chemické reakce ztratily někde v nepřehledném množství molekul solventu. Za tímto účelem si vytváříme klastry molekul, které letí zcela izolovány v molekulovém paprsku ve vakuu, kde je pak zkoumáme nejrůznějšími metodami. Tak můžeme sledovat nejen výše zmíněnou acidickou disociaci halogenvodíků na ledových nanočásticích, ale také třeba chování biologicky relevantních molekul v solventu např. pod vlivem dopadu ultrafialového (UV) záření. Klastry nám tedy umožňují obecně zkoumat vliv solventu na různé procesy.

Voda a led

Ale právě třeba u těch biologicky relevantních procesů narazíme na jeden problém, a tím je vnitřní teplota a skupenství klastrů. Klastry se během svého vzniku ve vakuu efektivně chladí na teplotu, kterou není snadné ve větším rozsahu měnit. V případě vodních klastrů tato teplota (těžko zjistitelná) odpovídá asi 80 až 200 kelvinům (tj. přibližně -200 až -100 °C). Samozřejmě že při tak nízkých teplotách jsou velké vodní klastry vlastně ledové nanočástice.



V loňském roce byl v časopise *Science* publikován důkaz struktury hexagonálního ledu pro klastry složené z více než 260 molekul vody, který přinesl experiment v německém Göttingenu interpretovaný kolegou Petrem Slavičkem z VŠCHT.* Na tomto místě je dlužno zmínit, že experiment kolegů v německém Göttingenu pochází původně ze stejné laboratoře jako naše experimentální aparatura v Praze a obsahuje některé metody podobné a komplementární k těm našim. Proto také s německými kolegy na mnohých projektech úzce spolupracujeme.

Vraťme se ale k vodním klastrům v našich experimentech: jsou to tedy vlastně ledové nanočástice. To je výhodou pro studium atmosféricky relevantních procesů, na které se zejména v naší laboratoři soustřeďujeme. Ty se odehrávají ve stratosféře na ledových částicích, které lze dobře napodobit v laboratorních podmínkách našimi klastry. Horší je to s biologicky relevantními procesy, které probíhají v kapalné vodě jako solventu a jejichž průběh v pevném ledu nemusí být stejný. Jak tedy připravit kapalné klastry vody?

Silničáři solí v zimě silnice, aby nenamrzaly. Můžeme tedy po vzoru silničářů přidat sůl do klastrů? Klastry lze dopovat atomy sodíku (Na), což je detekční metoda používaná k nedestruktivní hmotnostní spektrometrii těchto klastrů např. v göttingenské laboratoři. Ale jak právě naši kolegové v Göttingenu ukázali, i klastry dopované sodíkem jsou dle očekávání zmrzlé. Chemiky samozřejmě nepřekvapí, že polovina soli (atom Na) nepůsobí jako celá sůl (NaCl). Ale dopovat klastry molekulami NaCl se zatím nepodařilo. A je otázka (velice zajímavá), zda by vůbec jedna molekula změnila jejich skupenství,

Nemůžeme-li kapalné klastry vody vytvořit přímo, nelze „roztopit“ volné ledové klastry do kapalného stavu v molekulovém paprsku? To ale není vůbec jednoduché, protože jejich zahřívání ve vakuu vede okamžitě k odpařování slabě vázaných molekul vody. Toto odpařování klastru opět chladí a ten si udržuje stálou teplotu (to je stejný princip, jako když se při běhání potíme, aby se naše tělo nepřehřálo).

Tady se vraťme k článku, který nás zaujal: ukazuje, že teoreticky lze pomocí intenzivních laserových pulzů dodat klastru dostatek energie ve velmi krátkém časovém úseku tak, abychom jej převedli do kapalného stavu. Jak vysvětluje výše zmíněná publikace, vznikne tak vlastně přehřátá kapalina, v níž jsou molekuly vody nepoškozené. Samozřejmě že takový systém bude v metastabilním stavu a v konečném důsledku se rozletí na jednotlivé molekuly, to ale může trvat až milisekundy. Nezdá se vám to mnoho? Z hlediska většiny mezimolekulových procesů, které zkoumáme, je to v podstatě věčnost. Naše procesy trvají maximálně nanosekundy, jsou tedy milionkrát kratší. Nový teoretický koncept tudíž nabízí možnost zkoumat solventem indukované a ovlivněné procesy v kapalných vodních klastrech.

Opět problémy

Teoretický koncept ohřívání vody představený ve výše zmíněném článku byl vyvinut pro plánované experimenty na XFEL (X-ray free-electron laser). Tento systém je v současnosti budován mezi kampusem DESY v Hamburku a sousedním Schenefeldem. To je místo poněkud vzdálené od naší pražské laboratoře. Zdroje intenzivního terahertzového záření založené na urychlování volných elektronů jsou zařízení značných rozměrů – ten budovaný u Hamburku je 3,4 km dlouhý. Proto musíme hledat alternativní cesty pro naše laboratorní experimenty – jednou z možností může být intenzivní laserové infračervené záření, které máme v naší laboratoři k dispozici.

K čemu je to dobré?

Tuhle otázku bohužel slyšíme stále častěji i v základním výzkumu. K čemu je dobré „uvařit“ nanolitr vody za rekordní půl pikosekundy? Jako „rychlovarnou konvici“ tento koncept asi prodávat nelze. Z nanolitru si čaj neuděláte. A vzhledem k finančním nákladům na vybudování urychlovače elektronů, abychom získali potřebné terahertzové záření, by asi stejně většina z nás dala přednost klasické rychlovarné konvici. Okamžitý „zisk“ to tedy určitě nepřinese.

Nicméně z hlediska porozumění procesům, které probíhají s molekulami solvatovanými ve vodním prostředí, je tento koncept zásadní. A tyto procesy jsou důležité téměř všude od našeho žaludku až po stratosféru. Proto jsou obdobné experimenty základního výzkumu jinde ve světě podporovány a můžeme jenom doufat, že i pro naše experimenty s klastry v molekulových paprscích se najde podpora na domácí půdě, protože ty mohou rovněž ledacos osvětlit ze základních otázek týkajících se procesů v systémech solvatovaných vodou. ♪

*) Christoph C. Pradzynski, Richard M. Forck, Thomas Zeuch, Petr Slaviček, Udo Buck: *A Fully Size-Resolved Perspective on the Crystallization of Water Clusters*, *Science* 337, 1529, 2012.

Věnování: Tento článek autor věnuje prof. Zdeňku Hermanovi, který zavedl metodu molekulových paprsků v České republice a zasloužil se o její rozvoj pro výzkum elementárních chemických procesů mezi ionty a molekulami.

Poděkování: Práce naší laboratoře, které v tomto článku zmiňujeme, jsou v současné době podporovány Grantovou agenturou České republiky projekty č. 14-08937S a 14-14082S.