



Akce **STUDENT 777**

v rámci programu
Léto chemiků 2009

ÚFCH JH AV ČR, v.v.i. v Praze



23.8. - 29. 8. 2009

STUDENT 777

*Vzdělávací týden pro talentované středoškolské studenty a bakaláře přírodovědných VŠ v rámci programu **Léto chemiků 2009** řešeného v projektu **Tři nástroje (2E08038)** poskytovatele MŠMT*

Sborník příspěvků

Přednesených na akci STUDENT 777
23.-29. srpna 2009
v ÚFCH JH AV ČR, v.v.i.

STUDENT 777

Collection of abstracts

of all lectures given at the seminar
held on 23 -29 August 2009
in J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the AS CR, v.v.i.

**Sborník akce STUDENT 7777
realizované v rámci programu Léto chemiků 2009
konané 23.-29. srpna 2009
v ÚFCH J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.**

Kolektiv autorů

Sestavila: Květa Stejskalová

Vydává: Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i. Dolejškova 2155/3,
182 23 Praha 8, Česká republika

Tisk: Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i. Dolejškova 2155/3,
182 23 Praha 8

Vydání: první

Náklad: 20 kusů

Místo a rok vydání: Praha, 2009

Publikace neprošla jazykovou úpravou

© Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.

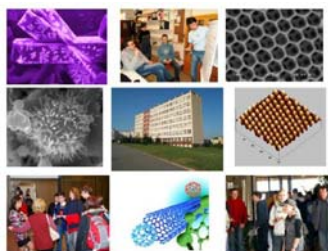


PROGRAM

*akce STUDENT 777 (23.-29.8.2009)
v rámci programu Léto chemiků 2009*

na téma

„Ukážeme Vám náš nanosvět...“



*Pro talentované středoškolské studenty
a studenty bakalářského studia přírodovědných fakult*

Neděle 23.8.2009

16-18 hodin

Registrace účastníků programu – ve vestibulu ÚFCH JH AV ČR, v.v.i. v Dolejškově ulici 2155/3, Praha 8.

V průběhu registrace účastníci školy absolvují večeři formou studeného bufetu v předsálí Brdičkovy posluchárny.

V 18 hodin budou účastníci v doprovodu organizátorů programu zavedeni do kolejí MFF UK v areálu Trója, Pátkova 3, Praha 8, kde budou ubytováni ve dvojlůžkových pokojích (6 nocí).

Program STUDENT 777 pokračuje přednáškami, a praktickými cvičeními a exkursemi pořádanými ve dnech 24.-28.8.2008.

Pondělí 24.8.2009

9:00

Zahájení programu STUDENT 777 – K. Stejskalová

9:10-10:00

J. Čejka: Nanověda a nanotechnologie na molekulární úrovni

10:00-10:15 přestávka na malé občerstvení

10:15-10:55

M. Kalbáč: Uhlíkaté nanostruktury

11:00-11:40

P. Kubát: Porfyrinové nanostruktury a fotosensitizované reakce

11:45-13:00 Oběd v kantýně

13:00-13:35

J. Sýkora: Fluorescenční mikroskopie a fluorescenční korelační spektroskopie jako nástroje pro měření velikosti a pohyblivosti nanočástic

13:45-14:20

A. Benda: DNA kondenzace sledovaná pomocí fluorescenční korelační spektroskopie (FCS)

14:30-16:00 Exkurse na pracoviště s Ramanovým spektrometrem (M. Kalbáč) a některá další pracoviště ÚFCH JH.....(tematika: chemická fyzika, katalýza či elektrochemie)

16:00 Večeře - studený bufet v kantýně

Po večeři konec programu.

Úterý 25.8.2009

9:00-9:35

J. Jirkovský: Heterogenní fotokatalýza na oxidu titaničitém

9:40-10:10

J. Plšek: Elektronová spektroskopie nanostruktur

10:15-10:55

P. Janda: Spektroskopické techniky v mikroskopii rastrovací sondou: nano-chemická analýza in situ?"

11:00 -13:00

dopolední praktikum - dle rozpisu skupin 1 a 2

13:00-14:00 Oběd v kantýně

14:00-16:00

odpolední praktikum - dle rozpisu skupin 1 a 2

16:00 Večeře - studený bufet v kantýně

Po večeři konec programu.

Středa 26.8.2008

9:00-10:20

M. Fárník: Laserová chemie v létajících nanolaboratořích

O.Votava: Atomové a molekulové klastry v plynné fázi: techniky tvorby a detekce izolovaných nanostruktur

10:20 – 10:30 přestávka

10:30-12:30

dopolední praktikum - dle rozpisu skupin 1 a 2

12:30 - 14:00 Oběd v kantýně

14:00 - 16:00

odpolední praktikum - - dle rozpisu skupin 1 a 2

16:00 Večeře - studený bufet v kantýně

Po večeři konec programu.

Čtvrtek 27.8.2009

8:30-13:00

Návštěva ÚACH AV ČR, v.v.i. v Řeži: přednáška K. Langa na téma Hybridní a polymerní fotoaktivní materiály; následují exkurse do několika laboratoří ÚACH.

13:00 - 14:00 Oběd v kantýně

14:00 - 16:00

Návštěva ÚFP v areálu Mazanka – pracoviště s tokamakem COMPASS.

16:00 Večeře - studený bufet v kantýně

Po večeři konec programu.

Pátek 28.8.2009

9:00-11:00

dopolední praktikum - dle rozpisu skupin 1 a 2

11:00-13.00

odpolední praktikum - dle rozpisu skupin 1 a 2

13:00 - 14:00 Oběd v kantýně

14:00-16:00

odpolední praktikum - - dle rozpisu skupin 1 a 2

16:00 Večeře za přítomností některých přednášejících a studentů z ÚFCH JH....

Program letní školy bude ukončen slavnostní večeří v předsálí Brdičkovy posluchárny.

Sobota 29.8.2009

Individuální program studentů v Praze, odjezd domů. Vyklizení pokoje na koleji – info získáme při ubytování v koleji dne 23.8.2009.

Léto chemiků 2009

Program akce STUDENT 777

Přednášky:

J. Čejka: Nanověda a nanotechnologie na molekulární úrovni (úvodní přednáška)

Isolované nanostruktury (nanostruktury v plynné fázi)

M. Fárník: Laserová chemie v létajících nanolaboratořích

O. Votava: Atomové a molekulové klastry v plynné fázi: techniky tvorby a detekce izolovaných nanostruktur

Biologické nanostruktury

A. Benda: DNA kondenzace sledovaná pomocí fluorescenční korelační spektroskopie (FCS)

P. Kubát: Porfyrinové nanostruktury a fotosensitizované reakce

K. Lang: Hybridní a polymerní fotoaktivní materiály

J. Sýkora: Fluorescenční mikroskopie a fluorescenční korelační spektroskopie jako nástroje pro měření velikosti a pohyblivosti nanočástic

Anorganické nanostruktury

J. Jirkovský: Heterogenní fotokatalýza na oxidu titaničitém

Uhlíkaté nanostruktury

M. Kalbáč: Uhlíkaté nanostruktury

P. Janda: Spektroskopické techniky v mikroskopii rastrovací sondou: nano-chemická analýza in situ?"

J. Plšek: Elektronová spektroskopie nanostruktur

Organizovaná praktická cvičení a ukázky technik:

Praktikum I - Laserová chemie v létajících nanolaboratořích (V. Poterya, O. Votava)

Praktikum II – Studium struktury sloučenin pomocí ESR spektroskopie (M. Horáček)

Praktikum III - Charakterizace nanomateriálů rastrovacím elektronovým mikroskopem (J. Franc)

Praktikum IV – Studium nanostruktur mikroskopii rastrovací sondou a odvozenými metodami (P. Janda)

Praktikum V – Charakterizace neznámého vzorku metodou fotoelektronové spektroskopie (J. Plšek)

Praktikum VI – Studium kondenzace DNA pomocí fluorescenční korelační spektroskopie (A. Benda)

Praktikum VII – Testování porfyrinového fotosensitizeru TPPS (P. Kubát)

„Věda v ÚFCH JH“ - Přednáška s ukázkami, jak je věda dnes v rámci AV ČR organizována, ukázky financování VaV, grantový systém získání účelové podpory, organizace VaV v ÚFCH JH..... (K. Stejskalová)

**Laserová chemie v létajících nanolaboratořích -
Nanočástice v molekulových a laserových paprscích**
Mgr. Michal Fárník, PhD.

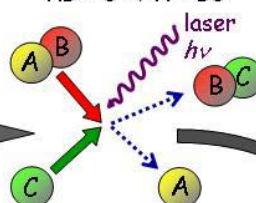
Moje přednáška by Vás měla dovést „od inženýrské chemie k nanotechnologiím“. Pod „inženýrskou“ ve smyslu „makroskopickou“ chemií se skrývá to, co si běžně pod pojmem chemie představíme nebo pod tímto heslem přečteme v naučných slovnících, tj. věda zabývající se vlastnostmi, složením, přípravou a strukturou různých anorganických a organických látek. Chemik-inženýr například míchá látky v chemických reaktorech, aby připravil novou látku kýžených vlastností. Přitom ovšem obvykle dochází v reaktoru k nesmírnému množství *elementárních reakcí* mezi jednotlivými molekulami, které makroskopický chemik nevidí a na něž může pouze usuzovat z celkového výsledku chemického procesu. Tak trochu se ocitá v roli diváka divadelního představení Shakespearova Hamleta, který si hned po začátku, kdy mu byli představeni hlavní aktéři dramatu, odskočil a vrátil se až při závěrečné scéně a marně se pokouší z těch mnoha mrtvých na scéně a několika přeživších zrekonstruovat celý děj dramatu.

Proto se vědci vydali již dávno cestou „od inženýrské chemie“ k chemii na úrovni jednotlivých molekul a *elementárních procesů* mezi nimi (**obr. 1**), tj. na úrovni ještě detailnější než *nano*-úrovni. Pánové Herschbach, Lee a Polany už v r. 1986 obdrželi Nobelovu cenu za výzkum elementárních chemických procesů, k nimž dochází při srážkách mezi jednotlivými molekulami. Experimentální metodou, která dovolila zkoumat procesy na takto detailní molekulární úrovni, byla *metoda molekulových paprsků* (odvozená z fyziky, kde se atomové paprsky používaly ke studiu atomů již od 20-tých let 20. století – např. známý Sternův-Gerlachův experiment [1]). O této metodě bude také v této přednášce řeč.

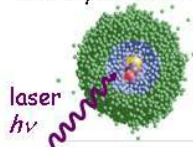
Inženýrská/Makroskopická chemie



Molekulové paprsky
Elementární chemické procesy
 $AB + C \rightarrow A + BC$



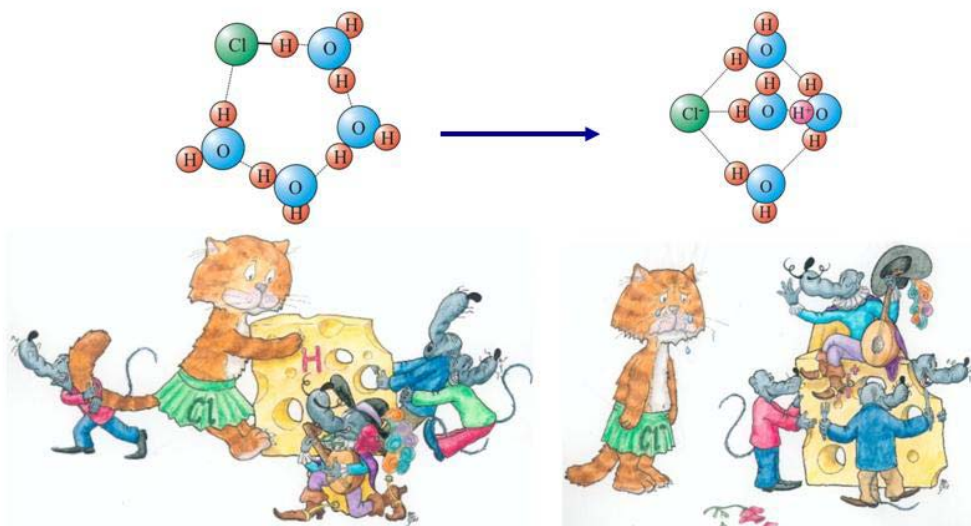
Klastry/nanočástice



Ukazuje se ovšem, že ani znalost jednotlivých elementárních procesů na molekulové úrovni vždy nepostačí k úplnému pochopení chemických dějů na makroskopické úrovni. Chemické reakce se totiž většinou odehrávají za přítomnosti dalších molekul – např. rozpouštědla – které mohou zcela změnit jejich charakter a tudíž i výsledek. Jednoduchý příklad: acidická disociace chlorovodíku, k níž dochází ve vodě:



samozřejmě neproběhne mezi jednou molekulou HCl a jedinou molekulou H₂O. K jejímu průběhu je totiž zapotřebí kolektivního působení vodíkových vazeb několika molekul vody (alespoň čtyři, jak se ukázalo [2]) na roztržení vazby v molekule HCl a vytvoření iontového páru (**obr. 2**). Chceme-li tedy těmto procesům porozumět, musíme se vrátit po ušlé cestě od makroskopické chemie k chemii na úrovni jednotlivých molekul o pár kroků zpět a zkoumat chemii na souborech několika částic, tzv. *klastrů*.

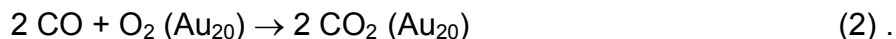


O klastru hovoříme už u souboru dvou molekul, tzv. dimer, ale klastry se také mohou skládat z několika milionů molekul. Větší klastry o desítkách stovkách a více molekulách mají fyzické rozměry řádově *nanometry* – jedná se tedy o *nanočástice*. A právě pomocí těchto klastrů a nanočástic můžeme studovat chemické procesy stále ještě na detailní molekulové úrovni, nicméně nikoliv abstrahované od prostředí látek a vlivu molekul rozpouštědla, jak tomu bylo v případě studia elementárních procesů ve srážkách mezi jednotlivými molekulami. Například výše uvedený proces acidické disociace (1) můžeme studovat v malých klastrech $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ a sledovat, kolik molekul vody n bude zapotřebí k roztržení kovalentně vázané HCl molekuly a vytvoření tzv. zwitteriontové struktury klastru $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{H}_3\text{O}^+$ (obr. 2).

Na druhou stranu lze připravit velké klastry, čili nanočástice, $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ $n \approx 10^2 - 10^3$ a máme k dispozici modelový systém, na kterém můžeme studovat fotochemii horních vrstev atmosféry, která vede k procesům ničení ozonové vrstvy země. Ukázalo se totiž, že v těchto procesech hrají klíčovou úlohu ledové částice polárních stratosférických mraků, na nichž dochází k reakcím a slunečním zářením indukované fotochemii molekul polutantů, jako je např. HCl. A právě takové reakce můžeme studovat v laboratoři s ledovými nanočásticemi v molekulových paprscích, které podrobíme interakci s ultrafialovým (UV) laserovým zářením simulujícím záření ze slunce. A tím se dostáváme k praktickému významu klastrů a nanočástic.

Nanočástice mnohdy vykazují některé vlastnosti odlišné jak od vlastností jednotlivých molekul či atomů, tak od vlastností makroskopických látek. Vlastnosti látek jsou samozřejmě

dány vlastnostmi molekul a atomů, z nichž se skládají, a interakcemi mezi nimi. Ale ne vždy je vztah mezi vlastnostmi jednotlivých molekul a vlastnostmi makroskopické látky zřejmý či přímočarý. Například zlato je ryzí nereaktivní kov, vzor stálosti a neměnnosti (proto vyrábíme snubní prstýnky ze zlata jako symbol stálosti a neměnnosti vztahu). Na úrovni klastrů o asi 20 atomech se ale zlato mění v prudce reaktivní katalyzátor umožňující oxidaci CO ve výfukových plynech



Takovýto katalyzátor pracuje i při normálních teplotách pod 400 K, kde konvenční katalyzátory již nefungují, což je problém při startu a zahřívání motorů. Ale pozor, klástr složený ze tří atomů už je opět zcela nereaktivní. Proč se reaktivita tak prudce mění s molekulovými rozměry? Na tuto otázku nedostaneme odpověď ani studiem zlata v kondenzovaném stavu ani studiem jednotlivých atomů, ale právě zkoumáním klastrů a nanočástic.

Toho, že vlastnosti nanočástic závisí na jejich velikosti, využíváme k přípravě nanočástic s žádanými vlastnostmi v nanotechnologii. Příkladem takových nanotechnologických postupů byla již výroba vitrážových oken ve středověku: různé zabarvení skel je dáno velikostí kovových nanočástic v materiálu skla rozptýlených. Čili nanotechnologie není zas nic tak moc nového? Empiricky byly nanotechnologické postupy známy již ve středověku a možná ještě dříve již ve starověkém Egyptě. Ale naší snahou není jen využívat empirických znalostí, ale porozumět fyzice a chemii, která se za nimi skrývá.

Velmi zajímavým příkladem je helium. Za normálního tlaku je helium při teplotách nižších než 4.2 K kapalina a při ještě nižších teplotách pod 2.17 K se stává supratekutou kapalinou (tyto hodnoty platí pro ^4He , odpovídající hodnoty pro ^3He jsou nižší). To znamená, že nevykazuje žádný třecí odpor, protéká mikroskopickými kapilárami, „šplhá“ po stěnách nádoby atp. Ovšem tyto zvláštní vlastnosti jsou projevem kolektivního chování helia, u jednoho atomu helia lze těžko o supratekutosti hovořit. Kolik atomů tedy potřebujeme, aby se supratekutost projevila? Na takové a další podobné otázky hledáme odpověď studiem klastrů a nanočástic tak, že sledujeme, jakým způsobem se určitá vlastnost vyvíjí v závislosti na velikosti klastru, tj. na počtu molekul, z nichž se skládá. A jak můžeme měřit supratekutost v heliových klastrech? Obdobně jako v makroskopickém heliu: tzv. *Andronikašviliho experimentem*. Velice zjednodušeně: do kapalného helia vnoříme tenký disk, který budeme roztáčet a přitom měřit tozní sílu potřebnou k překonání tření kapaliny. V okamžiku přechodu do supratekutého stavu nám tato síla klesne na nulu v důsledku vymizení tření. Jak ale vnoříme makroskopický disk do klastru o několika atomech? Ve skupině J. P. Toenniese v Göttingen uskutečnili geniálním způsobem tento experiment měřením rotačních přechodů molekuly „vnořené“ do heliového klastru. A tím se dostáváme k další velice zajímavé aplikaci heliových nanočástic.

Veliké heliové klastry He_n , $n \approx 10^3 - 10^8$, tzv. *nanokapičky*, lze s výhodou využít ke studiu molekul a různých procesů při velmi nízkých teplotách. Tyto klastry připravené v molekulových paprscích ve vakuu se totiž chladí odpařováním atomů He z povrchu. Každý odpařený atom s sebou odnáší ve formě své kinetické energie část vnitřní energie klastru, až se ustanoví určitá rovnovážná teplota klastru. Je to obdobný princip, jakým si naše tělo udržuje konstantní teplotu odpařováním molekul vody z kůže, když se potíme. Pouze s tím rozdílem, že teplota našeho těla je 37°C, zatímco teplota takové heliové nanokapičky je 0.37 K, tj. asi 1000-krát nižší! A toho bychom mohli využít ke studiu molekul a různých procesů při tak nízkých teplotách.

Například k charakterizaci struktury molekul nám dobře slouží infračervená (IR) spektroskopie

vibračních a rotačních stavů molekuly. Ovšem při pokojové teplotě je u větších molekul (více než tříatomových!) s větší hustotou stavů populováno množství nízko ležících stavů, což vede ke vzniku obrovského počtu čar ve spektru. Taková spektra lze pak jen velmi těžko analyzovat. Proto ve spektroskopii využíváme nejrůznějších způsobů chlazení molekul, čímž dochází k populaci pouze několika nejnižších stavů a k podstatnému zjednodušení spekter umožňujícímu jejich analýzu. Čím větší molekula, tím větší je hustota stavů a tím nižší teplota je potřeba. Velmi nízkých teplot molekul (~10 K) lze dosáhnout supersonickými expanzemi, tj. opět technikou molekulových paprsků. Ovšem na úkor hustoty částic a proto je běžnější spektroskopie v maticích.

Matrici představuje např. zmrazený vzácný plyn (Ar, Kr, Xe) v pevném stavu o teplotách řádu desítek K, na jehož povrch se adsorbují zkoumané molekuly a tím se ochladí na stejnou teplotu. Problém při analýze spekter molekul však představuje interakce s matricí, která ovlivňuje strukturu molekul. Proto se používají vzácné plyny jako slabě interagující matrice. Ovšem helium je z tohoto hlediska nevhodné neboť vzhledem k jeho supratekutosti se molekuly do něj vložené okamžitě usadí na stěně nádoby. Ale heliové nanokapičky nám nabízejí velmi nízkou teplotu 0,37 K a supratekuté prostředí, které kromě toho, že molekulu okamžitě ochladí, s ní nebude interagovat. Rotace molekuly nebudou prostředím bržděny a spektrum zkresleno. Vložme tedy molekulu do volně letících nanokapiček v molekulových paprscích. Výrazně teplejší molekula přenesou část své energie na nanokapičku, z níž se odpaří heliové atomy. Postupným odpařováním se kapička ochladí zpět na původních 0,37 K. Na tento systém pak posvítíme IR laserem a změříme spektrum příslušné molekuly. V současné době se vědci snaží tímto způsobem měřit např. spektra velkých biomolekul a získat tak přímou spektroskopickou informaci o jejich struktuře, která je jinak konvenční spektroskopii vzhledem k velikosti molekuly nedosažitelná. Mimochodem tok informací zde funguje i opačným směrem: z IR spekter známé molekuly lze zjistit její rotační teplotu. Molekula tak může fungovat jako citlivý teploměr teploty nanokapiček. Právě teplota a supratekutost He-nanokapiček byla zjištěna ze spekter molekuly OCS.

V právě popsaných experimentech fungují tedy He-nanokapičky jako jakési *létařící nanomatrice*. Ovšem rovněž byly uskutečněny experimenty s chemickými reakcemi molekul v He-nanokapičkách při teplotách 0,37 K. Takové procesy jsou relevantní jak pro základní pochopení příslušných reakcí, tak i pro chemii v mezihvězdném prostoru. Tady zase využíváme He-nanokapičky jako *létařící nano-kryo-reaktory*. Obecně lze tedy nanokapičky v molekulových paprscích nazvat *létařícími nanolaboratořemi* [4].

Ale nejen heliové, ale i ostatní klastry mají celou řadu fascinujících vlastností a lze je využít jako *létařící nanolaboratoře*. Jedním ze zajímavých příkladů přímo z naší laboratoře je syntéza molekul vzácných plynů [5]. Studenti středních škol většinou opouštějí hodiny chemie vybaveni znalostí, že vzácné plyny jsou neslučivé díky tzv. oktetovému pravidlu. Samozřejmě je známa celá řada molekulových species obsahujících atomy vzácných plynů jako van der Waalsovské molekuly např. Ar₂, ArH₂O (což jsou ale spíše klastry) nebo excimery např. ArF, XeCl (které ovšem existují pouze v excitovaném stavu a tudíž krátkou dobu). Běžné jsou ionty ArH⁺, které ale díky chybějícímu elektronu nepodléhají výše zmíněnému oktetovému pravidlu. Poměrně nedávno, v r. 1995, byly však experimentálně objeveny nové molekuly vzácných plynů typu H-Rg-Y, kde Rg je vzácný plyn a Y je elektronegativní atom či skupina např. I, Cl, CCH atp. Tyto molekuly byly připraveny laserovou disociací molekul HY (např. halogenvodíků či acetylenů) v maticích vzácných plynů. Po disociaci a následném zahřátí matrice může vodíkový atom migrovat a zrekombinovat s atomem matrice na molekulu HRgY. V našem

experimentu jsme tyto species vytvořili fotodisociací molekul HY v létajících nanomatrixích – Rg_n klastrech. Důležité je, že v našem experimentu se klastr během procesu disociace HY a tvorby HRgY rozpadne a zůstává nám samotná molekula v plynné fázi ve vakuu, což dokazuje stabilitu těchto molekul. Tímto způsobem byly připraveny a dále zkoumány např. molekuly HXeI, HXeCl nebo zajímavá „organoxenonová“ molekula HXeCCH. Je zřejmé, že studium takovýchto molekul je důležité, neboť do značné míry nabourává klasický pohled na chemii a rozšiřuje naše chápání chemické vazby.

Uvedli jsme tedy řadu zajímavých a fascinujících příkladů ze světa volných klastrů a nanočástic. A kudy – jakými nástroji – vědci do tohoto světa vstupují? Nejdříve musíme volné klastry připravit, což děláme technikou *molekulových paprsků*. To ovšem samo o sobě nestačí. Abychom se o klastrech něco dozvěděli, abychom o nich mohli něco říci, prostě abychom je mohli zkoumat, musíme v nich vzbudit nějaký proces, změnu, reakci atp. A to obvykle provádíme – jak bylo ukázáno ve všech výše uvedených příkladech – interakcí klastrů s *laserovými paprsky*. Pak už je třeba zvolit jen vhodnou detekční metodu, např. hmotovou spektrometrii, optickou spektroskopii atp., a vzbuzený proces sledovat.

Na několika málo uvedených příkladech jsme si ukázali, že pomocí studia klastrů a nanočástic v molekulových a laserových paprscích můžeme získat informace o chemických i jiných procesech v látkách probíhajících na detailní molekulové úrovni. A tyto poznatky z nanosvěta slouží nejen k rozšíření poznání světa kolem nás, ale lze je i zpětně využít v makroskopické – „inženýrské“ chemii, kde snáze ovlivníme a využijeme procesy, kterým budeme detailně rozumět. Z pohledu úvodní paralely s divákem Hamleta se pomocí nanotechnologií přesuneme do pozice diváka, který pečlivě a možná i několikrát shlédl celé představení a jedině tak mu může porozumět a vychutnat si ho.

Poděkování: Granty KAN 400400651 a GAČR 203-09-0422

Literatura

- [1] Walther Gerlach, Otto Stern, „*Das magnetische Moment des Silberatoms*“, *Zeitschrift für Physik* **9**, 353-355 (1922).
- [2] William H. Robertson, Mark A. Johnson, „*Caught in the Act of Dissolution*“, *Science* 4 October 2002: Vol. **298**, pp. 69.
- [3] Slava Grebenev, J. Peter Toennies, Andrei F. Vilesov, „*Superfluidity Within a Small Helium-4 Cluster: The Microscopic Andronikashvili Experiment*“, *Science* 27 March 1998: Vol. **279**, no. 5359, pp. 2083 – 2086.
- [4] J. Peter Toennies, Andrei F. Vilesov, K. Brigita Whaley, „*Superfluid Helium Droplets: An Ultracold Nanolaboratory*“, *Physics Today* February 2001: pp. 31-37.
- [5] Petr Slavíček, Milan Ončák, Viktoriya Poterya, Michal Fárník, „*Syntéza v létajících nanoreaktorech: hydridy vzácných plynů*“, *Chemické Listy* **102**, 467 (2008).

Atomové a molekulové klastry v plynné fázi: techniky tvorby a detekce izolovaných nanostruktur

Ondřej Votava

(oddělení chemické fyziky;

T: 266053636, 3206; ondrej.votava@jh-inst.cas.cz)

Přednáška bude navazovat na úvodní prezentaci Dr. Fárníka věnovanou klastrům – tedy izolovaným nanostrukturám v plynné fázi. V této části se detailněji zaměříme na experimentální techniky používané pro tvorbu a detekci atomových a molekulových klastrů.

Převážná většina experimentů s klastry využívá supersonických atomových a molekulových paprsků pro tvorbu těchto nanočástic, a proto budeme věnovat zvláštní pozornost vysvětlení základů těchto metod. V úvodu nastíníme teorii procesů probíhajících při supersonické expanzi plynu do vakua principy kondenzace atomů a molekul při tvorbě klastrů. Uvedeme typická experimentální uspořádání a stručně shrneme jejich charakteristiky a použití. V neposlední řadě nastíníme též metody pomocí kterých mohou být klastry v molekulových paprscích charakterizovány a manipulovány. Zejména pak metody optické spektroskopie a hmotové spektrometrie.

DNA kondenzace sledovaná pomocí fluorescenční korelační spektroskopie (FCS)

Aleš Benda

(oddělení biofyzikální chemie;

T: 266053142, 3484, 3187; ales.benda@jh-inst.cas.cz)

Tato přednáška navazuje na přednášku Jana Sýkory „Fluorescenční mikroskopie a fluorescenční korelační spektroskopie jako nástroje pro měření velikosti a pohyblivosti nanočástic.“

Ve virech, bakteriích a prokaryotických buňkách je molekula DNA sbalena do kompaktní struktury pomocí kladně nabitých polyaminových molekul, jako je například spermine¹. Důvod je ten, že volný (rozbalený) řetězec DNA by zabíral příliš mnoho místa a nebyl by chráněn před účinky štěpících enzymů. V nevirální genové terapii (Non-viral gene therapy – NVGT) se řeší podobný problém. Jakým způsobem sbalit velkou molekulu DNA nesoucí potřebnou genetickou informaci (vytvořit doručovací vektor), aby se nezachytávala v krevním řečišti, nebyla předčasně rozštěpena enzymy, aby se dostala do cílových buněk a tam se navíc úspěšně rozbalila a předala nesenou informaci.

Navržení vhodných vektorů není jednoduchá záležitost z důvodu komplexnosti celého procesu. Jedním z kritérií účinnosti vektoru je jeho schopnost sbalit (zkondenzovat) molekulu DNA do nanometrového komplexu, a případně ji z daného komplexu po změně vnějších podmínek (pH, koncentrace iontů) zase uvolnit. NVGT vektory většinou nesou kladný náboj, interagují se záporně nabitými fosfátovými skupinami DNA, neutralizují je, a tím indukují kondenzaci. Přesný mechanismus kondenzace (postupná versus náhlá, čistě elektrostatická či spojená s hydrofóbními interakcemi, atd.) záleží na použitém kondenzátoru a není pro mnoho z nich ještě znám.

V praxi se pro určení mechanismu a konečného stavu nanostruktury používá např. kryoelektronová mikroskopie, rozptyl světla či rychlá a citlivá fluorescenční mikroskopie. V případě vzorků středně dlouhých a krátkých DNA řetězců, které nejdou z důvodů limitovaného rozlišení fluorescenční mikroskopie vizualizovat a jež mají příliš malou koncentraci pro rozptyl světla, je pro určení mechanismu třeba použít alternativních metod. Jednou z nich je fluorescenční korelační mikroskopie (FCS).

Molekula DNA sama o sobě nefluoreskuje. Abychom ji mohli měřit pomocí fluorescenčních metod, je třeba ji nejprve označit. Existují dvě možnosti: pomocí kovalentně vázaných fluoroforů, které se napevno zabudují do struktury DNA (značené nukleotidy), anebo častěji pomocí námi používaných interkalačních barviv. Fluorescence interkalačního barviva je ve vodě velmi potlačena, výrazně vzroste až po vmezezení planární struktury barviva mezi báze do šroubovice DNA. Výhodou interkalačního značení je jeho jednoduchost – barvivo se jednoduše přidá do roztoku libovolné DNA.

Jak bylo zmíněno v předchozí přednášce, FCS je metoda vhodná pro měření mobility a koncentrace fluorescenčně značených molekul ve vodném prostředí při nízkých (nanomolárních) koncentracích. Protože při kondenzaci dochází ke změně terciární struktury DNA, zejména k jejímu sbalení a tím i zmenšení hydrodynamického poloměru a zvětšení mobility, metoda FCS je vhodná pro monitorování kondenzačního procesu (Obr.1)^{2,3}.

Prvním krokem měření je nalezení vhodného interkalačního barviva. Některá barviva totiž ovlivňují konformaci DNA, případně dostatečně nesvíjí při nízkých koncentracích. Z dostupných barviv ethidium bromide, propidium bromide, DAPI, YOYO, etc...se nejvíce osvědčilo barvivo PicoGreen.

Druhým krokem je proměření kondenzační titrační křivky. K obarvenému roztoku DNA se postupně přidává kondenzátor a pozoruje se změna korelačních křivek. Kondenzace se projevuje zkracováním difusního času a snižováním zjevného počtu částic (zvyšování amplitudy). Snižování zjevného počtu částic je způsobeno omezením vnitřních pohybů řetězce. Typické korelační křivky na začátku a na konci kondenzace jsou uvedeny na Obr.2⁴.

Dobry kondenzator je obecně ten, který vytvoří kompaktnější finální nanostrukturu a při nižších celkových koncentracích. Z testovaných kondenzátorů vykazuje nejlepší výsledky N⁴,N⁹-Dioleoylspermine^{5,6}.

Třetím krokem je identifikace mechanismu kondenzace. Zde se kromě standardní FCS používá její modifikace, tzv. časově rozlišená FCS (FLCS). Kromě změn počtu částic, difusního času a intenzity umožňuje měřit změnu doby života excitovaného stavu a odlišit od sebe částice s různými dobami dohasínání.

Experimenty ukázaly, že během kondenzace dochází jednak k uvolňování interkalačního barviva, jednak ke zkracování doby života excitovaného stavu neuvolněného barviva (Obr.3), což je způsobeno změnou uspořádání jeho mikrookolí – ve více stočeném DNA řetězci je interkalační barvivo vytlačováno z optimální pozice. Důsledek je ten, že fluorescenčně označená volná a z kondenzovaná DNA mají jinou dobu života excitovaného stavu, a dají se tak pomocí FLCS sledovat odděleně.

Zda se jedná při kondenzaci o postupný či náhlý proces, tj. sbaluje-li se molekula celá najednou či po částech, není možné klasickou FCS určit. Signál je totiž zprůměrován přes mnoho událostí, a tak nejsme schopni určit, zda se v podmínkách rovnováhy mezi sbalenou a kondenzovanou formou vyskytují v roztoku částice částečně sbalené nebo směs rozbalených a sbalených částic. Pomocí FLCS jsme však schopni od sebe odlišit signál pocházející z různých konformací, a tím i určit mechanismus sbalení⁷. V případě kondenzátoru sperminu se jedná o náhlý proces (all-or-none transition), v případě HTAB o postupné sbalení⁸.

Shrnu-li výše uvedené řádky, metoda FCS se velmi osvědčila pro sledování kondenzačního procesu DNA, pro určení kvality jednotlivých kondenzátorů a pro určení mechanismu kondenzace.

(1) Bloomfield, V. A. *Biopolymers* **1997**, *44*, (3), 269-82.

(2) Kral, T.; Hof, M.; Langner, M. *Biol. Chem.* **2002**, *383*, (2), 331-335.

(3) Kral, T.; Langner, M.; Benes, M.; Baczynska, D.; Ugorski, M.; Hof, M. *Biophys. Chem.* **2002**, *95*, (2), 135-144.

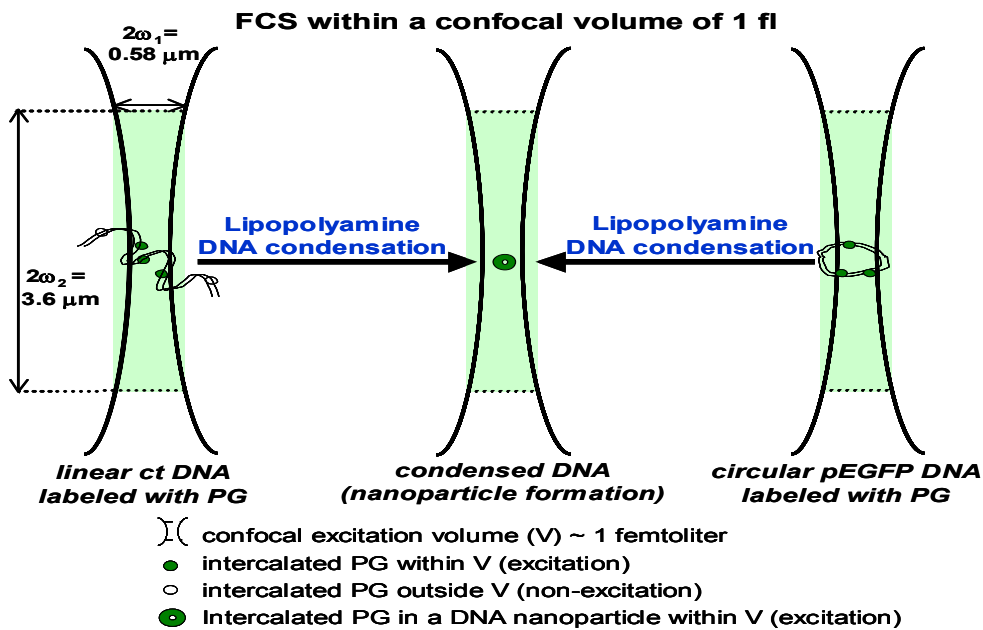
(4) Kral, T.; Benda, A.; Hof, M.; Langner, M., Some aspects of DNA condensation observed by fluorescence correlation spectroscopy. In *Review in Fluorescence 2005*, XXIV ed.; Geddes, C. D.; Lakowicz, J. R., Eds. 2005; Vol. Annual volumes 2005.

(5) Adjimatera, N.; Benda, A.; Blagbrough, I. S.; Langner, M.; Hof, M.; Kral, T., Fluorescence correlation spectroscopic studies of a single lipopolyamine-DNA nanoparticle. In *Fluorescence of supermolecules, polymers and nanosystems*, Berberan-Santos, M. N., Ed. 2006.

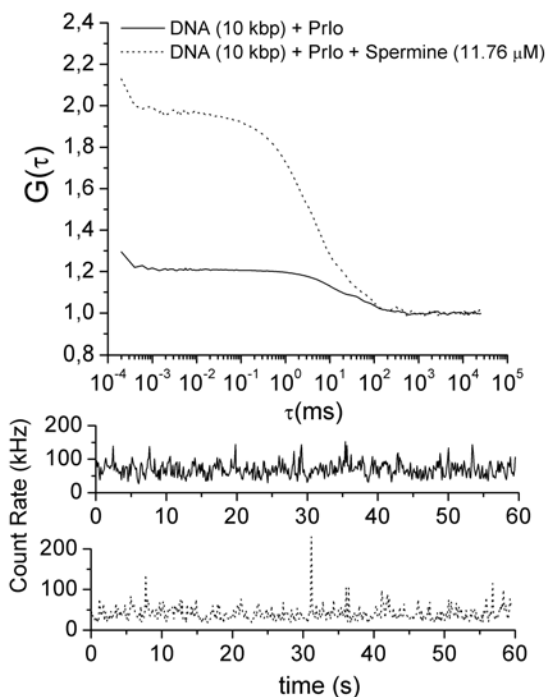
(6) Adjimatera, N.; Kral, T.; Benda, A.; Hof, M.; Blagbrough, I. S. *Journal of American Chemical Society* **2006**, submitted to.

(7) Humpolickova, J.; Stepanek, M.; Kral, T.; Benda, A.; Prochazka, K.; Hof, M. *J Fluoresc* **2008**.

(8) Humpolickova, J.; Benda, A.; Sykora, J.; Machan, R.; Kral, T.; Gasinska, B.; Enderlein, J.; Hof, M. *Biophys. J.* **2008**, *94*, (3), L17-L19.



Obr.1 Schématické znázornění měření kondenzace DNA pomocí FCS. Volná pomalu se pohybující DNA molekula, o velikosti rovné či větší než detekční konfokální objem, se vlivem kondenzorů sbalí do rychle se pohybující nanočástice.



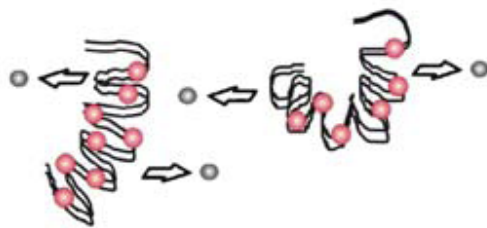
Obr.2 Typické autokorelační křivky a časové vývoje intenzity pro volnou a zkondenzovanou DNA. Korelační křivka volné DNA má nižší amplitudu, delší difusní čas a vyšší průměrnou intenzitu než zkondenzovaná molekula.

I. Dye binding



Free DNA

II. Dye release



DNA condensation

III. Dye quenching



DNA nanoparticle formation

Obr.3 Schématické znázornění vývoje fluorescenčního značení v průběhu kondenzace. Interkalační barvivo se nejdříve naváže na volnou DNA (I). V průběhu kondenzace je částečně vypuzeno z vazebných míst z důvodů změny konformace DNA (II). Po vzniku nanočástice je zbylé barvivo zhaseno vlivem změny uspořádání vazebného místa.

Porfyrinové nanostruktury a fotosensitizované reakce

Pavel Kubát

(oddělení chemické fyziky – skupina laserové spektroskopie a fotochemie;

T: 26605 3047, 3076; pavel.kubat@jh-inst.cas.cz)

Porfyriny jsou důležité přírodní pigmenty, které absorbují viditelné světlo. Tato energie může být využita ke stimulaci dalších (fotosensitizovaných) procesů, které se mohou zúčastnit i molekuly, které světlo neabsorbují.

Přednáška se zabývá reakcemi fotosensitizovaných porfyriny a jejich využitím v biologii a medicíně. Pomocí Jablonskiho diagramu budou popsány různé mechanismy těchto procesů s důrazem na generaci a reaktivitu singletového kyslíku $O_2(^1\Delta_g)$, který hraje důležitou úlohu v mnoha fotobiologických procesech. Bude ukázáno, jak lze měřit a ovlivňovat účinnost fotosensitizovaných procesů. Pozornost bude věnována především fotodynamické terapii nádorů, v současné době nejrozšířenější aplikaci fotosensitizovaných procesů. Budou ukázány některé praktické příklady léčebních procesů včetně (včasné) diagnostiky karcinomů a diskutovány výhody a nevýhody této metody oproti standardním metodám včetně výhledu do budoucnosti. Zaměříme se také na vztah struktury fotosensitizerů (léků) na jejich účinnost, zodpovíme otázku, zda jsou porfyriny opravdu nejlepšími biologickými fotosensitizery a ukážeme další možnosti porfyrinů pro kombinovanou léčbu karcinomů.

V druhé části bude popsán vliv (samo)agregace porfyrinů a nekovalentní interakce s další molekulou (templátem) na průběh a účinnost fotosensitizovaných procesů. Diskutovány budou možnosti praktických aplikací některých typů porfyrinových agregátů (J-agregáty, porfyrinové natuby). Jako příklady biologicky důležitých systémů budou popsány systémy obsahující serum albumin, nukleovou kyselinu nebo dendrimer, které mohou být použity nejen k transportu porfyrinů k cílové tkáni, ale i při řešení dalších biologických problémů. Kromě biologických a medicínských aplikací nacházejí porfyriny stále větší uplatnění v materiálových vědách např. pro výrobu solárních článků nebo v (nano)přístrojích na štěpení vody. Jako příklad bude diskutován systém porfyrin–uhlíková nanotuba.

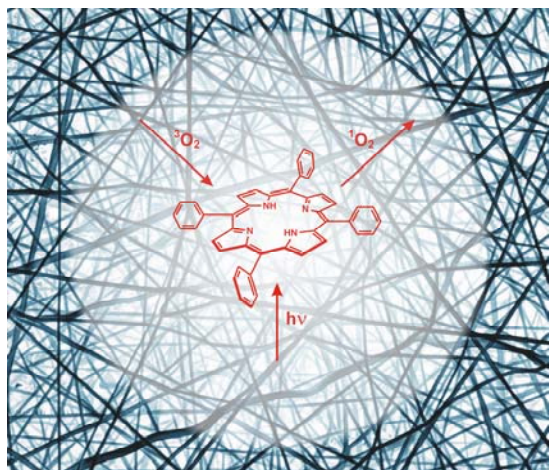
Hybridní a polymerní fotoaktivní materiály

Kamil Lang

(Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i.;

kamil.lang@iic.cas.cz)

Hybridní materiály na bázi anorganický nosič–organická fotoaktivní molekula, např. porfyrin, se využívají v katalýze, fotosenzitizovaných reakcích, při imobilizaci biomolekul nebo v nelineární optice. V samospořádaných filmech jsou fotoaktivní molekuly ve vzájemné interakci a sdílejí absorbovanou excitační energii. Během přípravy fotoaktivních materiálů musejí být tyto interakce potlačeny, protože sdílení vede k disipaci energie a tím k výraznému ovlivnění všech fotoindukovaných reakcí. Metodou, jak tomuto zabránit, je imobilizace jednotlivých molekul v pevných materiálech majících uspořádanou strukturu jako např. zeolity, vrstevnaté křemičitany nebo podvojně vrstevnaté hydroxidy.



Molekula porfyrinového fotosenzitizeru, která po excitaci světlem ($h\nu$) produkuje singletový kyslík ($^1\text{O}_2$). Na pozadí je struktura textilie, v jejíchž nanovlákněch je porfyrin zabudován

Tématem přednášky jsou vlastnosti hybridních materiálů a polymerních nanovláken obsahujících fotoaktivní porfyrinové sloučeniny. Na jejich upraveném povrchu může vznikat singletový kyslík. Pro svou vysokou reaktivitu a schopnost degradovat biomolekuly představuje singletový kyslík potenciální nebezpečí pro mikroorganismy, těchto vlastností však lze také využít k přípravě materiálů s baktericidními vlastnostmi aktivovanými světlem. Výhodou je účinnost již při velmi nízkých koncentracích fotosenzitizeru, protože jedna molekula fotosenzitizeru může opakovaným přenosem energie produkovat mnoho molekul singletového kyslíku. Bylo prokázáno, že materiály s inkorporovanými fotosenzitizery vykazují po ozáření viditelným (slunečním) světlem baktericidní účinky. Bude také uveden přehled

aplikací anorganických vrstevnatých materiálů (příprava a vlastnosti nanovrstev, orientace inkorporovaných molekul, optické vlastnosti).

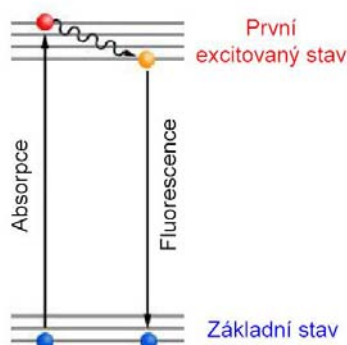
Fluorescenční mikroskopie a fluorescenční korelační spektroskopie jako nástroje pro měření velikosti a pohyblivosti nanočástic

Jan Sýkora

(oddělení biofyzikální chemie;

T: 266053142, 3484, 3187; jan.sykora@jh-inst.cas.cz)

Jak název přednášky napovídá, budeme hovořit o fluorescenci. Fluorescence je jev, kdy molekula po excitaci elektromagnetickým zářením o vhodné vlnové délce při návratu do základního stavu vyzáří energii ve formě fotonu o nižší energii (tzn. při standardní jedno-fotonové excitaci vyzáří světlo o delší vlnové délce než excitační záření). Tuto skutečnost popisuje tzv. Jablonskiho diagram (Obr. 1). Je třeba zdůraznit fakt, že excitační a emisní (fluorescenční) záření mají rozdílnou energii a tak se dají od sebe snadno rozlišit a oddělit. Proto je možné měřit i slabý fluorescenční signál na pozadí intenzivního excitačního záření.

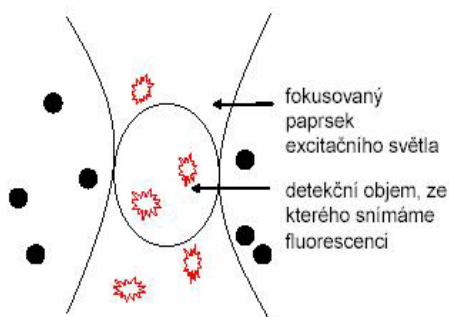


Obr. 1: Zjednodušený Jablonskiho diagram. Po excitaci elektromagnetickým zářením o vhodné energii dochází k absorpci a molekula přechází ze základního elektronového stavu do excitovaného elektronového stavu. Část této absorbované energie předá molekula ve formě tepelné energie okolí (naznačeno vlnovkou). Zbylou energii může molekula vyzářit v podobě fluorescenčního fotonu a přejde tak zpět do základního stavu.

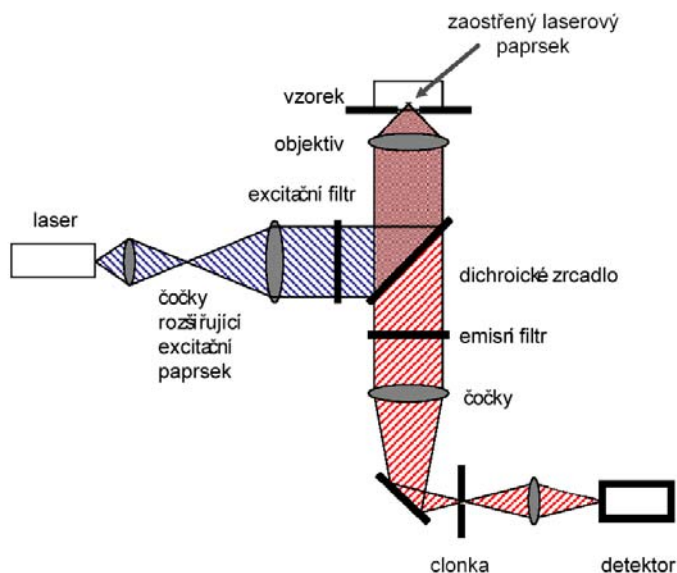
Jaké možnosti nám poskytuje fluorescence? V první řadě je to vysoká selektivita sbíraného signálu. Zdaleka ne všechny molekuly totiž fluoreskují po excitaci blízkým UV a viditelným světlem. Fluorescenci vykazují tak zvané fluorescenční sondy neboli značky, ke kterým se řadí např. některé organické látky se systémem dvojných konjugovaných vazeb, polovodičové nanočástice či fluorescenční proteiny. Současné chemické a biologické metody umožňují těmito sondami označit selektivně právě jeden druh molekul, a tak můžeme pomocí fluorescence získávat informace o rozmístění, pohyblivosti a vlastnosti mikrookolí jediného druhu molekuly přítomného ve složitých systémech. Fluorescence je přitom citlivá na širokou škálu parametrů například na polaritu, viskozitu, potenciál, koncentraci různých iontů a látek přítomných v mikrookolí dané sondy.

Druhá část přednášky bude věnována fluorescenční mikroskopii, která je založena na obdobném principu jako klasická mikroskopie. Pomocí mikroskopů pozorujeme rozložení fluorescenčního signálu ve fluorescenčně označených mikroobjektech. V zásadě rozlišujeme dva základní typy fluorescenčních mikroskopů: prvním z nich je mikroskopie širokého pole, kdy ozařujeme najednou celý vzorek a snímáme fluorescenční signál z celé ozářené plochy. Druhým typem je skenovací konfokální mikroskopie, při které projíždíme vzorek bod po bodu s vysoce zaostřeným laserovým paprskem (Obr. 2), měříme fluorescenční signál v každé

pozici a výsledný obrázek vzniká vynesemím intenzity fluorescence pro jednotlivé proskenované body. Schéma konfokálního mikroskopu je znázorněno na (Obr. 3). Jak již bylo zmíněno v předchozím odstavci, i s fluorescenčními mikroskopy můžeme pozorovat signál pocházející pouze z jednoho druhu molekul, po případě i z jednotlivých molekul.



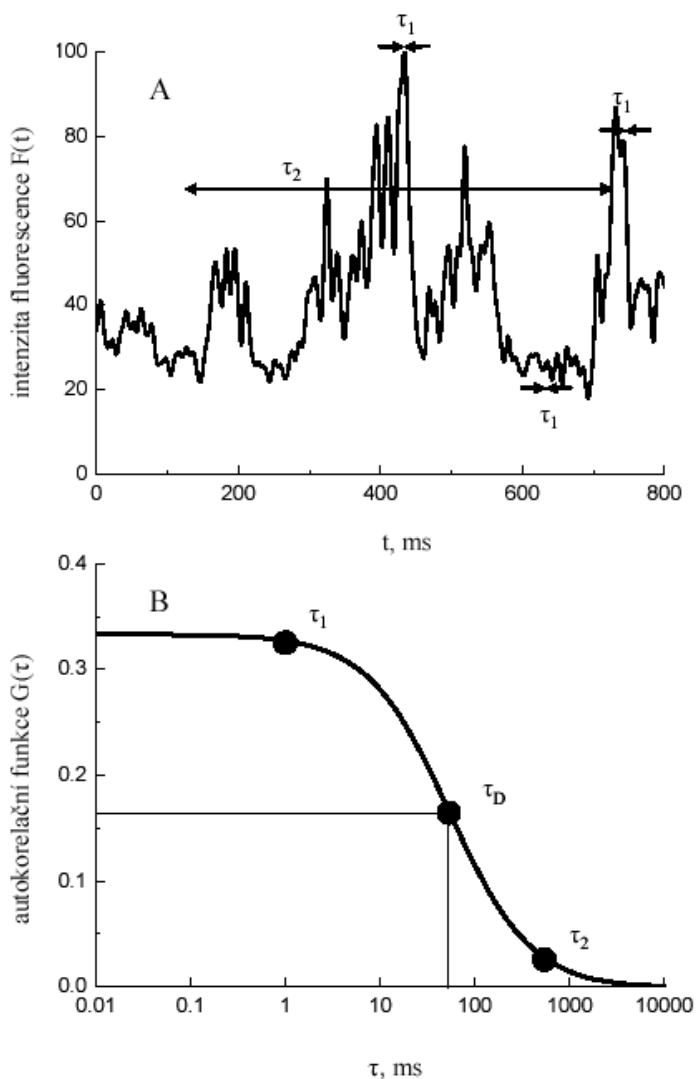
Obr. 2: Schéma zaostřeného laserového paprsku. Fluorescenční Signál pochází pouze z detekčního objemu (červeně zbarvené molekuly). Molekuly, které jsou mimo fokuzovaný paprsek, nejsou excitovány a nevykazují fluorescenci (černé tečky).



Obr. 3: Schéma konfokálního skenovacího mikroskopu. Excitační laserové světlo (naznačeno modrou barvou) je vedeno do objektivu, který paprsek zaostří do miniaturního konfokálního objemu. Totožný objektiv potom sbírá fluorescenční záření, které je od odraženého či rozptýleného excitačního záření odděleno dichroickým zrcadlem a emisním filtrem. Fluorescenční fotony jsou registrovány citlivým detektorem.

Fluorescenční korelační spektroskopie (FCS) je aplikace konfokální skenovací mikroskopie, která nám přináší dodatečné informace o velikosti, pohyblivosti a koncentraci fluorescenční látky ve vzorku. Používá obdobného uspořádání jako konfokální fluorescenční mikroskopie s tím rozdílem, že se zaostřeným laserovým paprskem nepohybujeme, ale snímáme časově proměnný signál pouze z jednoho bodu. Princip této metody spočívá ve sledování vývoje intenzity fluorescenčního signálu pocházejícího z jednotkového množství molekul v čase. Jestliže fluorescenční molekula dorazí do oblasti vzorku, která je ozářena zaostřeným laserovým paprskem, dojde k nárůstu fluorescenčního signálu. Naopak, když tento prostor

molekula opustí, dochází k poklesu signálu. Statistickou analýzou (Obr. 4) těchto fluktuací fluorescenčního signálu, jež jsou způsobeny průchody fluorescenčních molekul zaostřeným laserovým paprskem, lze určit, jak dlouho molekula průměrně v tomto laserem ozářeném objemu pobývala (informace o pohyblivosti a velikosti částice) a kolik molekul v tomto ozářeném objemu se průměrně vyskytovalo (úměrné koncentraci částic ve vzorku).



Obr. 4: Náčrt principu fluorescenční korelační spektroskopie a statistické analýzy. Panel A zachycuje časový vývoj intenzity fluorescenčního signálu. Na obrázku jsou patrné fluktuace způsobené průchody jednotlivých fluorescenčních molekul konfokálním objemem. Panel B potom ukazuje statistické zpracování tohoto časového vývoje intenzity. Vypočítá se tzv. autokorelační funkce $G(\tau)$, jejíž hodnota je pro krátké časové intervaly (τ_1) velká, pro větší časové intervaly (τ_2) se snižuje, protože hodnoty intenzity fluorescence na začátku a na konci intervalu τ_2 už spolu nesouvisí. Čas τ_D (tzv. difúzní čas) udává dobu, po kterou se fluoreskující částice průměrně zdržuje v detekčním objemu. Tento čas závisí na velikosti, respektive pohyblivosti fluorescenčně označených částic. Absolutní hodnota $G(\tau)$ pro $\tau = 0$ ms je potom nepřímo úměrná počtu částic v detekčním objemu a odráží koncentraci fluorescenční látky ve vzorku.

Heterogenní fotokatalýza na oxidu titaničitém

Jaromír Jirkovský

(oddělení elektrochemických materiálů;

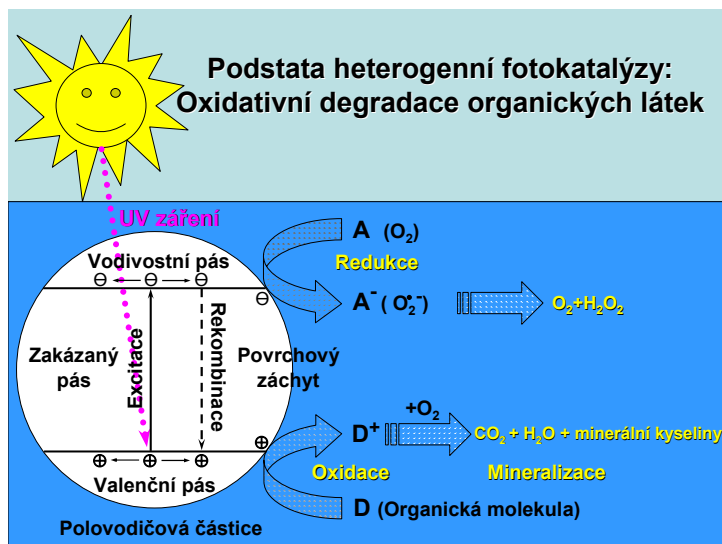
T: 26605 3185; jaromir.jirkovsky@jh-inst.cas.cz)

Minerály rutil a anatas jsou nejběžnějšími krystalickými formami oxidu titaničitého. Zatímco rutil se jako bílý pigment, tzv. titanová běloba, průmyslově vyrábí a používá již dlouhou dobu, aplikace založené na specifických vlastnostech nanokrystalického anatasu se začínají rozvíjet teprve v současnosti.

Jednou z těchto vlastností je fotokatalytická aktivita anatasu umožňující degradovat na povrchu jeho nanočástic působením ultrafialového záření za pokojové teploty veškeré organické struktury, včetně mikroorganismů. Nakonec dochází k jejich úplné oxidativní mineralizaci, tedy přeměně na jednoduché anorganické sloučeniny (vodu, oxid uhličitý a příslušné minerální kyseliny). Tyto děje jsou založeny na pohlcování světelných kvant polovodičovou elektronovou strukturou anatasu, což vede ke vzniku dvojic kladných a záporných nábojů. Ty se na povrchu nanočástic transformují na vysoce reaktivní radikály, které následně atakují veškeré organické látky a mikroorganismy obsažené v okolním vodném roztoku popř. plynné fázi. Tím je zahájen sled jejich degradačních reakcí vedoucí nakonec až k neškodným minerálním produktům.

Druhou významnou vlastností anatasu je jeho fotokatalyticky indukovaná superhydrofilita. Neozářený povrch anatasu má, podobně jako je tomu u jiných oxidů kovů, hydrofobní charakter. Vysrážená vodní pára na něm tvoří oddělené kapičky, které rozptylují světlo, a tím vytvářejí neprůhlednou vrstvu. Působením ultrafialového záření se však povrch anatasu stává silně hydrofilním, vodní kapičky se spojí a vytvoří na něm dokonale průhledný molekulární film, po kterém další voda snadno stéká.

Díky kombinaci těchto dvou vlastností, tj. fotokatalytické aktivity a fotokatalyticky indukované superhydrofility, mají vrstvy tvořené nanočásticemi anatasu na světle samočisticí schopnosti a desinfekční účinky. Na površích pokrytých takovou vrstvou dochází působením ultrafialového záření, které je součástí nejen přímého slunečního svitu, ale v menší míře i denního světla v interiérech, k oxidativní mineralizaci nejen usazených organických sloučenin a mikroorganismů, ale také plyných škodlivin obsažených v okolním ovzduší. Navíc anorganické prachové částice na očištěném, vysoce hydrofilním povrchu neulpívají a mohou z něj být snadno odstraněny, např. deštěm. Lze očekávat, že díky povrchovým úpravám na bázi nanokrystalického oxidu titaničitého se vize čistého a zdravého města budoucnosti bez špíny, choroboplodných zárodků a škodlivých emisí může stát brzy skutečností.



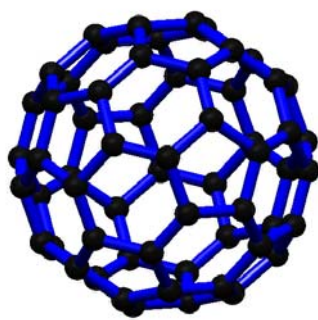
Uhlíkové nanostruktury

Martin Kalbáč***

(oddělení elektrochemických materiálů;

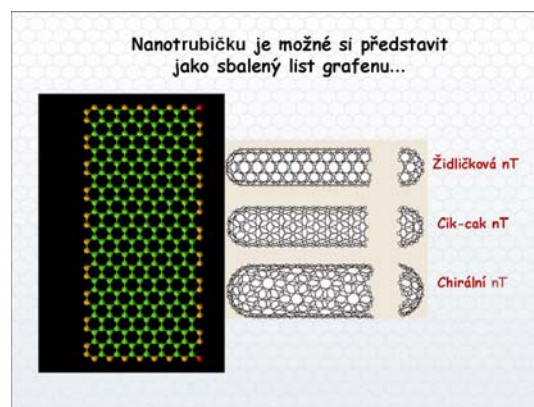
T: 266053804, martin.kalbac@jh-inst.cs.cz

Nanostruktury na bázi čistého uhlíku, a to zejména nanotrubičky, jsou jedním z nejcitovanějších materiálů současnosti. Předmětem této přednášky bude seznámení se s různými modifikacemi elementárního uhlíku v nano rozměru, s možnostmi jejich charakterizace a příklady využití.



Ilustrační
obrázky:

Fulleren



Nanotrubičky

***Poznámka k textu ve Sborníku:

Přednáška Martina Kalbáče nahrazuje přednášku na obdobné téma, kterou v roce 2008 na letní škole NANO2008 prezentoval kolega z Oddělení elektrochemických materiálů Otakar Frank (ve sborníku je zařazena z časových důvodů přednáška O. Franka, zatímco ve webové aplikaci bude v průběhu akce STUDENT 777 již k dispozici prezentace přednášky Martina Kalbáče).

Uhlíkové nanostruktury

Otakar Frank

(oddělení elektrochemických materiálů;
T: 266053804, otakar.frank@jh-inst.cas.cz)

Základní rozlišení modifikací uhlíku v nanorozměru stejně jako v makrosvětě spočívá v hybridizaci sp orbitalů uhlíku. Máme tedy nanodiamant s hybridizací sp^3 , i když vlastně nejmenšími členy této rodiny jsou diamantoidy, počínaje adamantanem. V makrorozměru grafit s hybridizací sp^2 má svůj základ v grafenu – jedné grafitové vrstvě. Ovšem stejnou hybridizaci mají i fullereny, které jsou od svého objevu v roce 1985 již klasickými zástupci nanosvětla. Stejně tak i uhlíkaté nanotrubičky, které vzniknou „sbalením“ grafenové vrstvy a jejich různé kombinace. Závisí jen na množství pěti- a sedmiúhelníků vložených do základní šestiúhelníkové struktury grafenu a získáme objekty v podstatě libovolných tvarů. Fullereny existují v pevném stavu jako *fullerit*, kde jsou jednotlivé fullereny spojeny *van der Waalsovskými* silami a tvoří tak krystalovou strukturu. A nakonec hybridizaci sp^1 máme v karbynech, uhlíkatých lineárních řetězcích. Ty se mohou vyskytovat jako *polyyny*, kde jsou atomy C střídavě spojovány trojnou a jednoduchou vazbou, nebo *polykumuleny*, kde jsou atomy C spojovány vždy dvojnými vazbami.

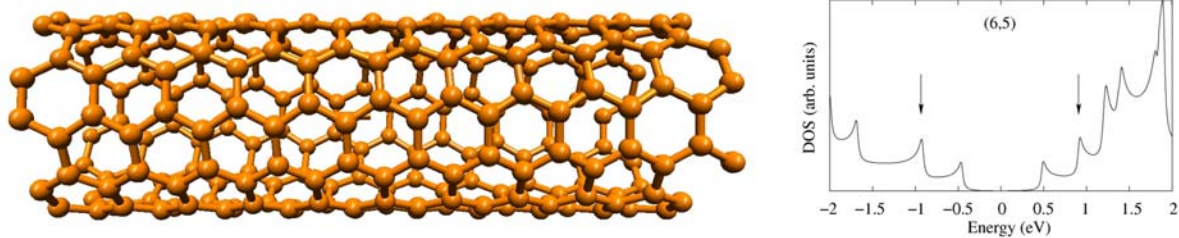
Některé z výše uvedených látek můžeme nalézt i v přírodě nebo ve vesmíru. Adamantan byl nalezen v ropě, nanodiamanty jsou nacházeny všude tam, kde i diamanty větších rozměrů, tedy v kimberlitových horninách (zdrojem uhlíku je plášťový CO_2) a impaktových kráterech, kde vznikly hp/hT přeměnou grafitu. Nanografit, *s.s.*, tedy krystaly grafitu do velikosti 100 nm, což je většinou hranice, do které jsou útvary označované *nano* (od 100nm do 1 μm bývají označovány jako submikronové), nalézáme v podstatě také všude tam, kde je rozptýlený grafit v horninách. Otázka přírodního výskytu fullerenů je výrazně komplikovanější a je od prvního nálezů v šungitické hornině stále ne úplně vyjasněná [1]. Přes sporné otázky týkající se jak analytické metodiky, tak detailu vzniku i zachování fullerenů, je možné vyčlenit hlavní skupiny nálezů na 1) „impaktové“: kráter Sudbury, hranice křída-terciér a perm-trias, které jsou spojovány s dopadem meteoritu, 2) v pevných bitumenech (Šunga v Rusku, Mítov v Čechách). Do první skupiny je možno také přiřadit nálezy v uhlíkatých meteoritech. Nálezy nanotrubiček a dalších podobných uhlíkatých struktur pouze pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM) je nutno brát s rezervou. Je známo, že samotné nosné sítě pro TEM pokryté pyrolytickým uhlíkem mohou obsahovat artefakty z výroby. Nálezy karbynů, přesně řečeno chaoitu, což je minerál tvořený karbyny, jsou spojovány také s dopady meteoritů. První nález je z kráteru Ries v Německu. Ovšem i chaoit byl v minulých letech zpochybňován.

Jedním z těžišť práce oddělení elektrochemických materiálů je výzkum základních vlastností uhlíkatých nanotrubiček. Jednotlivé nanotuby jsou určeny chirálním vektorem C_h , který je definován v ploše na grafenové vrstvě rovnicí:

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (1),$$

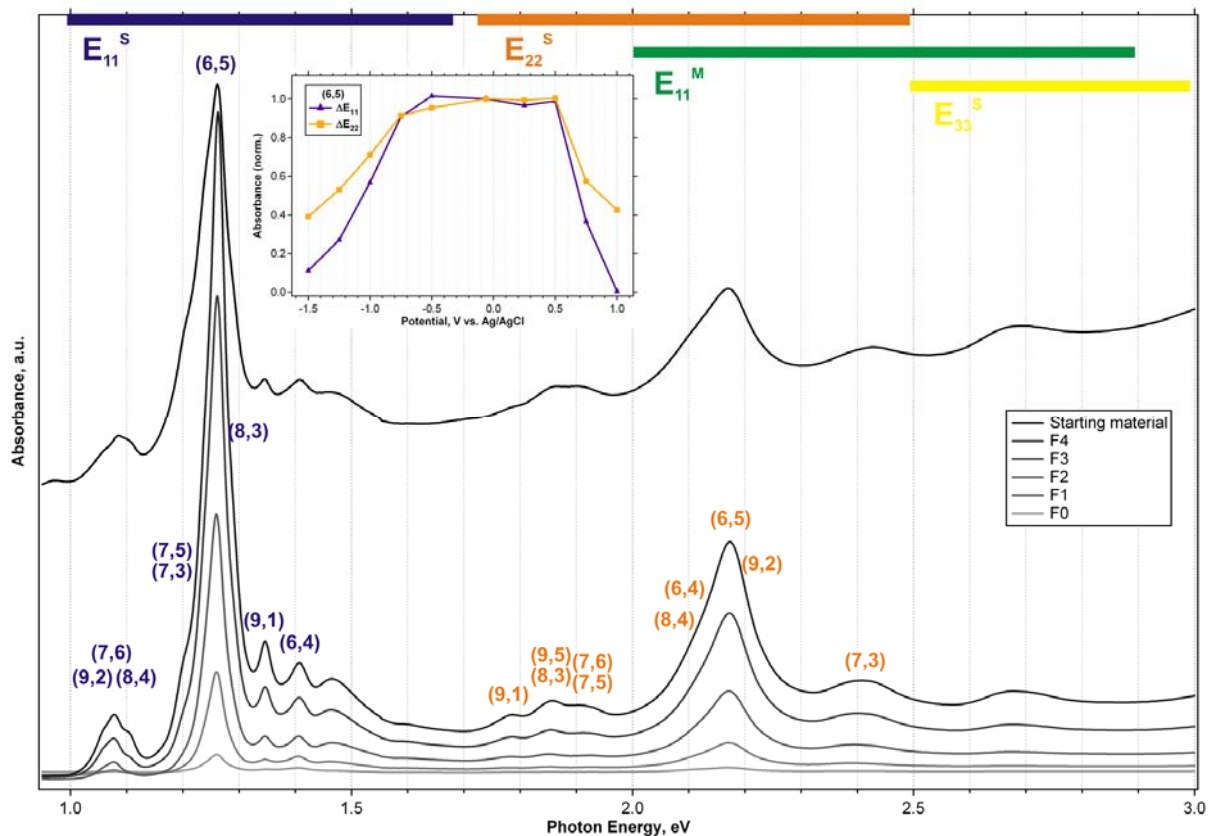
kde a_1 a a_2 jsou jednotkové vektory hexagonální struktury. Jednotkový vektor tvoří po „sbalení“ grafenové vrstvy do nanotrubičky její obvod. Nanotrubička je pak definována chirálním indexem (n,m) .

Pokud je $n-m$ dělitelné 3, pak má nanotrubička kovový charakter, v opačném případě polovodivý. Elektronová struktura nanotrubičky je odvozena od struktury grafenu, ale modifikována její jednorozměrnou povahou. Obr. 1 ukazuje polovodivou nanotrubičku (6,5) a její hustotu elektronových stavů (*density of states – DOS*), jak byla vypočtena ve spolupráci s Universitou v Budapešti [2].



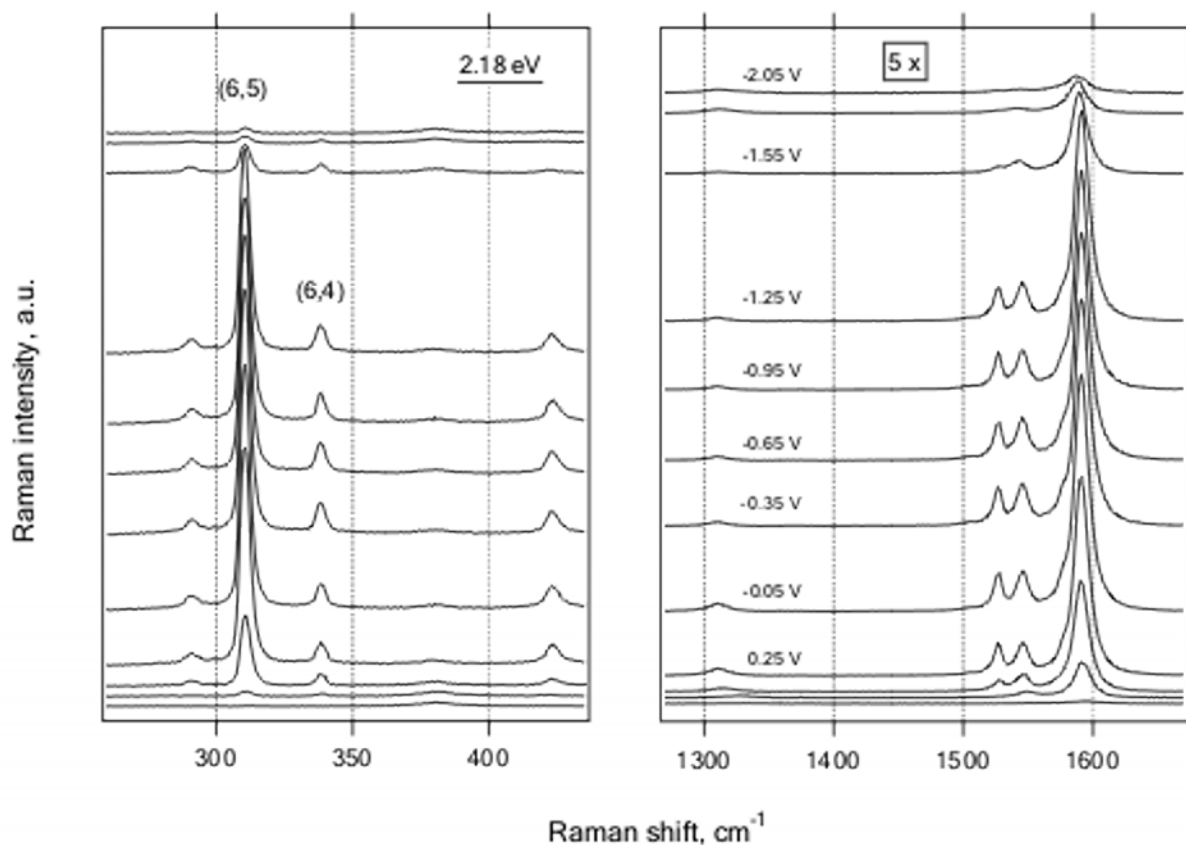
Obr. 1. Vlevo uhlíkatá nanotrubička (6,5) a vpravo její hustota elektronových stavů (DOS) [2].

Jednotlivé píky na obr. 1 představují tzv. *Van Hoveho singularity – VHS*. Jednotlivé páry VHS určují elektronové přechody v nanotrubičce, na obr. 1 jsou šipkami označeny VHS druhého přechodu. Energie přechodu je daná rozdílem energií VHS, v našem případě je ΔE_{22}^S . Hodnoty těchto energií jsou experimentálně přímo dostupné pomocí optických metod.



Obr. 2. Optické absorpční spektrum vzorku obohaceného o nanotrubičky chiraloty (6,5). Výřez: změna intenzity pásů chiraloty (6,5) v závislosti na aplikovaném elektrochemickém potenciálu [3].

Obr. 2 ukazuje optické absorpční spektrum roztoku nanotrubiček, které jsou pomocí ultracentrifugace s hustotním gradientem obohaceny právě o chiralitu (6,5). Pásky na 1,25 eV a 2,17 eV odpovídají přechodům ΔE_{11}^S a ΔE_{22}^S . Na výřezu obr. 2 je pak znázorněn průběh spektroelektrochemického experimentu, kdy na zkoumaný vzorek ve formě filmu aplikujeme elektrický potenciál a *in-situ* měříme změnu optického spektra. Jak je vidět, při určitém potenciálu, ať už v katodické nebo anodické oblasti, dochází k poklesu intenzity sledovaných přechodů, až posléze k jejich úplnému vyhasnutí. To je způsobeno vyprázdněním elektronů z valenčního pásu (p-dopování), nebo naopak zaplněním elektrony do vodivostního pásu (n-dopování) [4].



Obr. 3. Ramanské spektrum vzorku obohaceného o nanotrubičky chiralit (6,5) při různých potenciálech. Energie laseru 2.18 eV.

Tyto efekty jsou pozorovatelné také pomocí Ramanské spektroskopie. V Ramanském spektru uhlíkatých nanotub je několik základních oblastí. Mezi 100-400 cm^{-1} jsou pásy *Radial Breathing Mode (RBM)*, které jsou výrazně rezonančně zesíleny. Odpovídá-li energie budícího záření přibližně energii přechodu mezi VHS, bude tento pás zesílen. Navíc jeho vlnočet je nepřímo úměrný průměru tuby. Díky tomu je poté možno ve spektru identifikovat pásy odpovídající jednotlivým chiralitám. Ovšem většinou je chiralit ve vzorku mnoho, pozice pásů také bývají ovlivněny okolím tub, a tak může být jednoznačná identifikace obtížná. V takovém případě může opět spektroelektrochemický experiment pomoci k přesnému rozlišení. Platí rezonanční pravidlo: čím přesnější rezonance (tj. čím blíže je energie laseru k energii přechodu mezi VHS), tím rychlejší pokles intenzity Ramanského signálu s aplikovaným potenciálem. Další sledované

oblasti v Ramanském spektru odpovídají grafitu - oblast okolo 1350 cm^{-1} , kde se nachází D pás (odvozeno od *defects*) a oblast okolo 1600 cm^{-1} – G pás. Na obr. 3 je Ramanské spektrum filmu nanotub obohacených (6,5) při různých potenciálech.

Uhlíkaté nanotrubičky jsou považovány za jeden z materiálů budoucnosti. Počítá se s jejich využitím v nanoelektronice (transistory, sensory), v medicíně, v kompozitních materiálech, při uchování energie (superkapacitory) atd. Pro jejich větší nasazení ale stále chybí některé poznatky o jejich základních vlastnostech a také výroba větších množství (a/nebo separace) jednotlivých chiralit. Naše výzkumy ve spolupráci mj. s Northwestern University v Illinois, IFW Dresden, Universitou v Budapešti snad pomohou některé z otazníků vyřešit.

Literatura

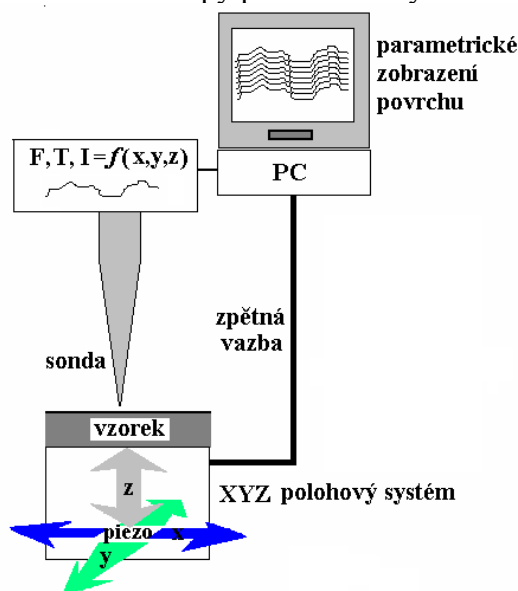
- [1] Frank O. (2005). Origin of Fullerenes in Rocks. PhD Thesis. Charles University in Prague, Faculty of Science, 2005, 194 p.
- [2] Kavan L., Frank O., Green A.A., Hersam M.C., Koltai J., Zólyomi V., Kürti J. and Dunsch L. (2008). In-situ Raman spectroelectrochemistry of single-walled carbon nanotubes: Investigation of materials enriched with (6,5) tubes. *Journal of Physical Chemistry C*, in press.
- [3] Frank O., Kavan L., Green A.A., Hersam M.C. and Dunsch L. (2008) In-situ Vis/NIR spectroelectrochemistry of single-walled carbon nanotubes enriched with (6,5) tubes. *Physica Status Solidi B*, in press.
- [4] Kavan L. and Dunsch L. (2008). Spectroelectrochemistry of carbon nanostructures. *Chemphyschem* 8 (7): 974-998.

"Spektroskopické techniky v mikroskopii rastrovací sondou: nano-chemická analýza *in situ*?"

Pavel Janda

(oddělení elektrochemických materiálů;
T: 266053966, pavel.janda@jh-inst.cas.cz)

Mikroskopie rastrovací sondou (SPM, Scanning Probe Microscopy) reprezentuje soubor mikroskopických a analytických technik, odvozených od základních technik – tunelové mikroskopie (STM, Scanning Tunneling Microscopy) a mikroskopie atomárních sil (AFM, Atomic Force Microscopy). Tyto techniky umožňují zkoumání povrchu pevných vzorků s povrchovým rozlišením odpovídajícím zvětšení až 10^7 x, a pokrývají tak rozsah zvětšení optického mikroskopu ($\sim 10^3$ x) přes elektronovou mikroskopii ($\sim 10^5$ x) až po zobrazení molekul a atomů. Snímání povrchu je prováděno mechanickou sondou (obr. 1), která podle své konstrukce může sloužit k zobrazení 3-dimenzionální topografie nebo k mapování určité fyzikální vlastnosti povrchu – např. elektronové vodivosti, hustoty a rozložení elektronových stavů, teploty, náboje, tvrdosti, pružnosti, různé forem interakcí (adherence) – a tedy k vytváření parametrické mapy povrchu ve vysokém rozlišení.



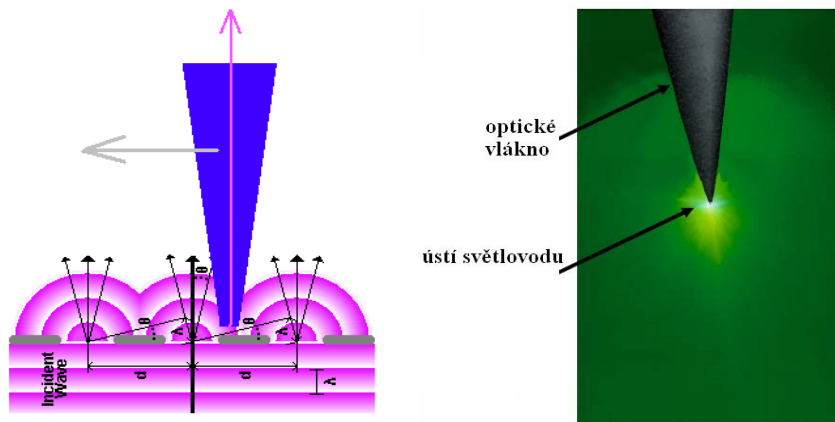
Obr. 1: Schématické znázornění mikroskopu rastrovací sondou

Výhodou technik SPM je dále i to, že ke své práci vesměs nepotřebují vysoké vakuum a jejich rozlišení není limitováno prostředím – mohou vedle vakua pracovat i v plynech a v kapalinách, a umožňují tak sledovat změny povrchu v průběhu chemického nebo fyzikálně chemického děje *in situ*.

Přestože některé ze sledovaných parametrů mohou být pro povrch daného chemického složení specifické (např. vazebné interakce, elektronová hustota a distribuce elektronových stavů), neexistovala do nedávné doby v praxi plnohodnotná technika chemické analýzy, která by nepostrádala žádnou z hlavních výhod mikroskopie rastrovací sondou a umožňovala by vytvářet obraz chemického složení povrchu *in situ* s vysokým povrchovým rozlišením.

Objev optické mikroskopie blízkého pole (Near-Field Scanning Optical Microscopy and Spectroscopy, NSOM/SNOM), využívající systému mikroskopie rastrovací sondou

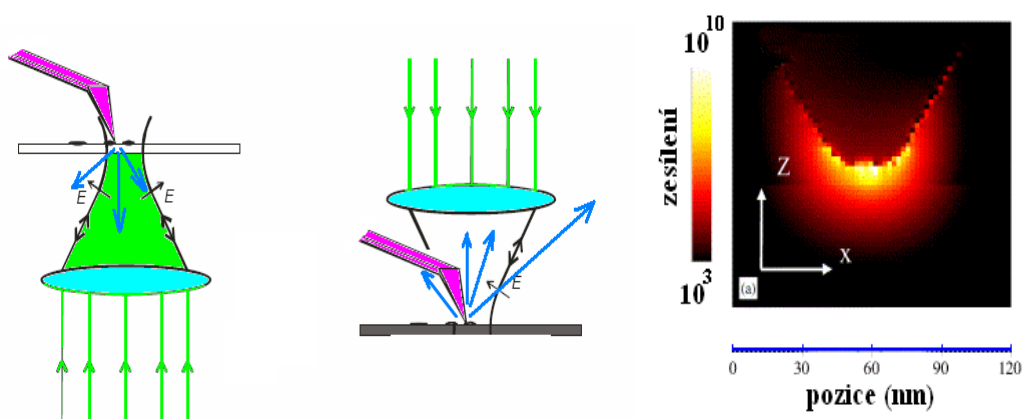
v součinnosti s optikou blízkého pole (obr. 2) umožnil poprvé zobrazit světelným mikroskopem struktury s rozlišením téměř o dva řády větším než odpovídá vlnové délce použitého světla, při zachování výhod spojení klasické optické mikroskopie a SPM - tj. možnost práce *in situ*, v transmisním, reflexním nebo fluorescenčním režimu.



Obr. 2: Princip světelné mikroskopie/spektroskopie blízkého pole (SNOM). Výběr fragmentu vlnoplochy světlovodnou sondou mikroskopu umožňuje překonat omezení dané Rayleighovým kritériem a Abbeho difrakčním limitem. Obraz je snímán a konstruován bod po bodu.

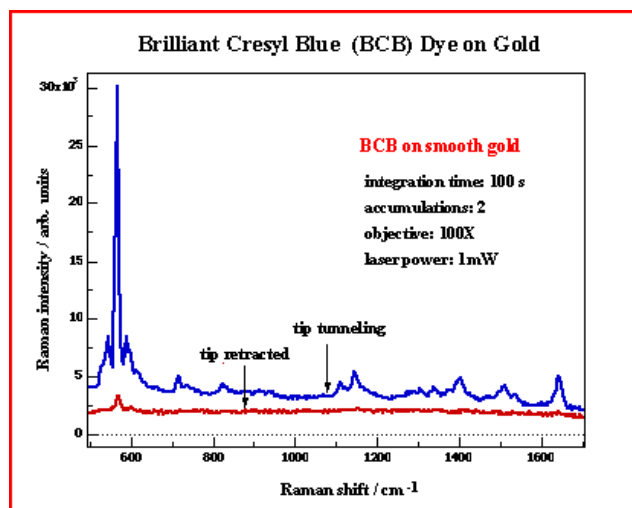
Spektroskopické použití této techniky pro chemickou analýzu se však ukázalo být sporné, díky tomu, že její citlivost je vzhledem k vysokým světelným ztrátám velmi nízká.

Výrazně lepší prognózu lze přiřadit hrotem zesílené Ramanově a fluorescenční spektroskopii a mikroskopii (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy/Fluorescence Spectroscopy and Microscopy, TERS/TEFS), která se objevila kolem roku 2000 jako technika slučující povrchově zesílenou Ramanovu spektroskopii (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS, založenou na principu plasmonické resonance) s mikroskopií rastrovací sondou (obr. 3).



Obr. 3: Princip hrotem zesílené Ramanovy spektroskopie/mikroskopie (TERS). Zesílený signál přichází z oblasti vrchlíku hrotu (obrázek vpravo: [B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster: Single Molecules Vol. 3, Iss. 5-6, 285])

Mohutné rezonanční zesílení světla v blízkosti hrotu mikroskopu AFM nebo STM dovoluje snímat Ramanova spektra *in situ* s povrchovým rozlišením odpovídajícím technice SPM a současně s dostatečným světelným ziskem (obr. 4), a umožní tak vytvoření map chemického složení povrchu s vysokým rozlišením.



Obr. 4: *Monovrstva barviva adsorbovaná na Au. Červená křivka – reflexní spektrum bez přítomnosti hrotu STM, modrá křivka v přítomnosti hrotu STM.* [G. Picardi et al.: Fritz-Haber Inst. der Max Planck Ges.]

Přednáška v úvodu probírá stručně mikroskopii rastrovací sondou a dále se zabývá principy a aplikačními možnostmi výše uvedených optických technik – mikroskopie blízkého pole a hrotem zesílené Ramanovy spektroskopie a mikroskopie.

Elektronová spektroskopie nanostruktur

Jan Plšek

(oddělení chemické fyziky;

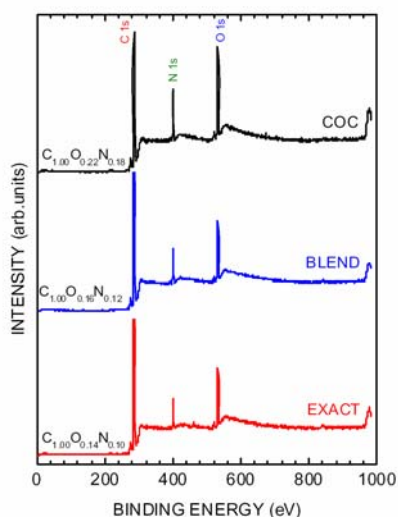
T: 26605 3546, 3545; jan.plsek@jh-inst.cas.cz)

Důležitou vlastností nanostrukturálních materiálů je přítomnost tzv. rozměrového efektu. V důsledku tohoto efektu změna rozměrů studovaného objektu způsobí změnu jeho fyzikálních a chemických vlastností, které mohou být podstatně odlišné od vlastností stejného materiálu s makroskopickými rozměry. Tyto vlastnosti úzce souvisí s elektronovou strukturou, kterou lze určit pomocí metod elektronové spektroskopie. Metody elektronové spektroskopie jsou pro svoji univerzálnost, nedestruktivnost a produktivitu nezastupitelné při studiu nanostrukturálních materiálů.

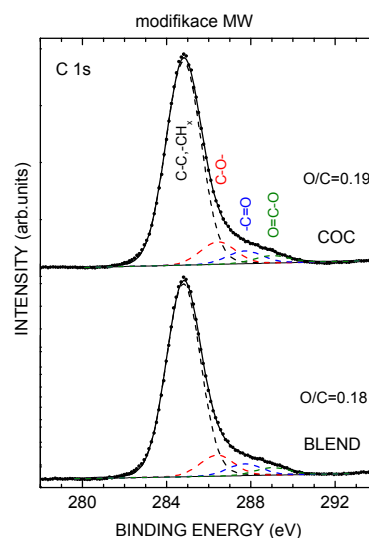
Jak vyplývá z jejich názvu, zdrojem informací o studovaném materiálu jsou elektrony, které jsou z něho emitovány. Základní uspořádání metod elektronové spektroskopie se skládá z monoenergetického zdroje primárních budících částic, analyzátoru energií elektronů a detektoru. Způsob buzení elektronů obvykle slouží k rozdělení jednotlivých elektronových spektroskopí.

Nejrozšířenější z nich je metoda XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), kde jsou elektrony buzeny rentgenovým zářením. Tloušťka vrstvy analyzované touto metodou je dána únikovou hloubkou emitovaných elektronů a činí v závislosti na chemickém složení studovaného materiálu 1-5 nm, jedná se tedy o povrchově selektivní metodu. Dosahované laterální rozlišení je několik μm .

Základní informace, které tato metoda poskytuje, jsou identifikace prvků přítomných ve zkoumané oblasti vzorku, způsob jejich chemické vazby a elektronová struktura povrchových vrstev. Tyto informace získáme z polohy a struktury změřeného spektra emitovaných fotoelektronů ve škále vazebných energií. Již tyto informace dovolují identifikovat některé nanostruktury na povrchu vzorku (viz. obr. 1).



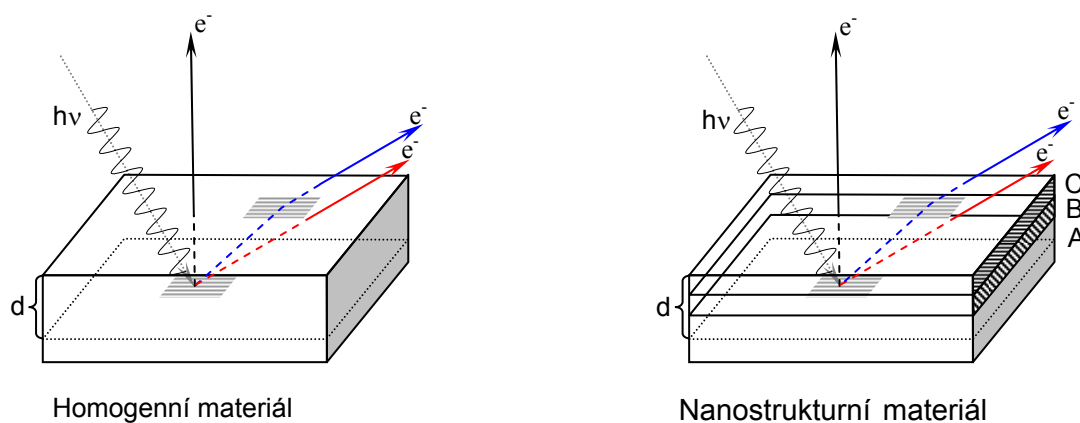
Obr. 1 Fotoelektronové spektrum biokompatibilních polymerů s adsorbovaným kolagenem. Přítomnost kolagenu lze snadno prokázat přítomností dusíku (linie N1s ve spektru)



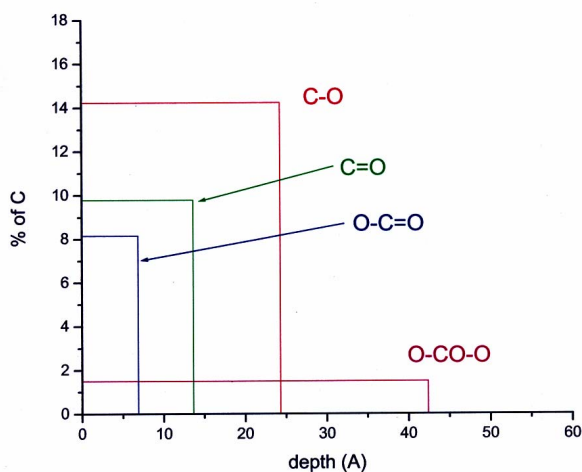
Obr. 2 Fotoelektronové spektrum C1s elektronů povrchu biokompatibilních polymerů modifikovaných v mikrovlnném reaktoru.

Kromě identifikace prvků lze z hodnoty vazebné energie určit i jejich chemické stavy (Obr. 2) a z analýzy intenzit linií lze pak vypočítat také jejich koncentraci.

Prostorové rozdělení emitovaných fotoelektronů není izotropní. Toho lze m.j. využít k určení hloubkového koncentračního profilu nehomogenních vzorků pomocí úhlově rozlišené fotoemise, při které jsou měřeny fotoelektronová spektra při několika různých emisních úhlech. Tečnejší detekční úhel znamená, že pro elektron vybuzený v hloubce vzorku d urazí v materiálu vzorku delší vzdálenost (červená šipka v obr. 3). Delší vzdálenost znamená vyšší pravděpodobnost neelastického rozptylu emitovaného elektronu a tedy nižší intenzitu příslušné linie. Pomocí podrobné analýzy těchto měření pak můžeme určit hloubkový koncentrační profil nejen u prostých vrstevnatých nanostruktur, ale také u rozmanitých geometrií povrchu (například ostrůvků, malých sfér, válců či mnohostěnů).



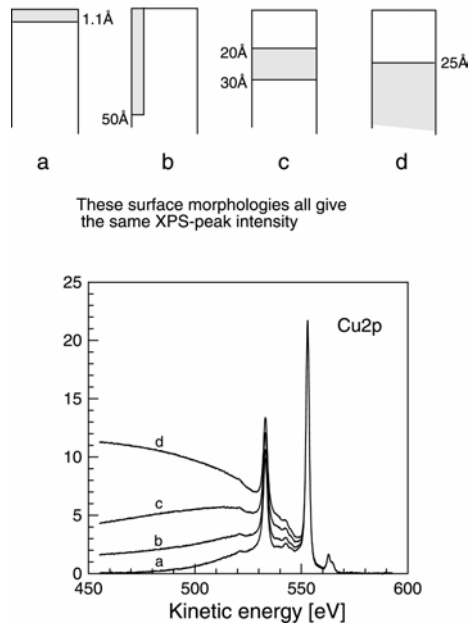
Obr. 3 Fotoemise z homogenního a nanostrukturálního materiálu



Obr. 4 Hloubkové rozložení funkčních skupin vytvořených na povrchu polymeru plasmatickou oxidací určené z úhlově rozlišených spekter

Pro charakterizaci studovaného materiálu jsou také důležité fotoelektrony, které vlivem neelastického rozptylu ztratí část své kinetické energie (modrá šipka v obr. 3). Tyto elektrony tvoří ve fotoelektronovém spektru pozadí, které roste s rostoucí vazebnou energií (viz také obr. 1). Zjištění průběhu tohoto pozadí je pak klíčové pro kvantitativní analýzu vzorku. Neelasticky rozptýlené elektrony jsou rovněž důležitým zdrojem informací. Jak ukázaly teoretické práce, můžeme na základě tvaru pozadí určit morfologii studované nanostruktury.

Jak je vidět na obr. 5 tvar tvar pozadí je silně závislý na tloušťce a umístění nanostrukturální vrstvy ve vzorku.



Obr. 5 Fotoelektronové spektrum mědi přítomné v různých nanostrukturách. Zatímco pozice a intenzita Cu2p linie zůstává u všech případů stejná, tvar pozadí je silně ovlivněn typem nanostruktury (použito z manuálu programu QUASES - *Quantitative Analysis of Surfaces by Electron Spectroscopy*, S. Tougaard).

Výsledky studia nanostrukturálních materiálů metodami fotoelektronové spektroskopie jsou vhodně doplňovány využitím dalších experimentálních technik, z nichž mezi nejdůležitější patří zejména metody AES (Augerova elektronová spektroskopie), SIMS (hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů), ISS (spektroskopie rozptýlených iontů) a techniky mikroskopické SEM (řádkovací elektronová mikroskopie), TEM (transmisní elektronová mikroskopie) a AFM (mikroskopie atomárních sil).

Rozpis cvičení ve dnech 25. - 28.8.2009

		úterý 25.8.2008				středa 26.8.2008					
		120 min		120 min		120 min		120 min			
celkem 11 studentů		11:00-13:00	13-14	14:00 - 16:00	16:16:30	10:30-12:30	12:30-14	14:00-16:00	16:16:30		
skupina 1	Praktikum VII	Oběd v kantýně***	Praktikum VI	Večere v kantýně	Praktikum I	Oběd v kantýně***	Ukázka organizace vědy v AVČR a ÚFCHJH, grant.soutěží, medializace VaV aj. -K.Stejskalová, m.106	Praktikum I	Večere v kantýně		
skupina 2	Praktikum VI		Praktikum VII		Ukázka organizace vědy v AVČR a ÚFCHJH, grant.soutěží, medializace VaV aj. -K.Stejskalová, m.106						
		čtvrtek 27.8.2008				pátek 28.8.2008					
				120 min		120 min	přestávka	120 min		120 min	
		8:30-13:00	13-14	14:00 - 16:00	16:16:30	9:00-11:00	11-11:15	11:15-13:15	13:15-14	14:00-16:00	16:16:30
skupina 1	Návštěva ÚACH AV ČR v Řeži: přednáška Dr. K.Langa na téma Hybridní a polymerní fotoaktivní materiály; následují exkurse do několika laboratoří ÚACH	Oběd v kantýně***	Exkurse na další akademické pracoviště, např. ÚFP - pracoviště s tokamakem COMPASS	Večere v kantýně	Praktikum IV		Praktikum II	Oběd v kantýně***	Praktikum III	Večere v kantýně	
skupina 2					Praktikum II		Praktikum IV		Praktikum V		

Poznámka:

***Vědci, kteří vedou ten den jakékoliv praktikum, mají v den praktika zajištěn oběd v kantýně (financováno z projektu).

Seznam všech 7 organizovaných praktických cvičení:

Praktikum I- Laserová chemie v létajících nanolaboratořích (M.Fárník, nebo V. Poterya, O.Votava, m. 01 v suterénu)

Praktikum II- Studium struktury sloučenin pomocí ESR spektroskopie (M. Horáček, m. 408)

Praktikum III - Charakterizace nanomateriálů rastrovacím elektronovým mikroskopem (J. Franc, m. 022 v suterénu)

Praktikum IV – Studium nanostruktur mikroskopii rastrovací sondou a odvozenými metodami (P. Janda, m. 05 v suterénu)

Praktikum V – Charakterizace neznámého vzorku metodou fotoelektronové spektroskopie (J. Plšek, m. 207)

Praktikum VI – Studium kondenzace DNA pomocí fluorescenční korelační spektroskopie (A. Benda nebo J.Sýkora-J.Humpolíčková m. 214)

Praktikum VII – Testování porfyrinového fotosensitizeru TPPS (P. Kubát, m. 04b v suterénu)

Praktikum I: Laserová chemie v létajících nanolaboratořích

Michal Fárník

michal.farnik@jh-inst.cas.cz; tel: 266053206

Úvod: Klastry jako létající nanolaboratoře

V naší laboratoři se zabýváme volnými klastry a nanočásticemi ve vakuu. Klastry jsou soubory atomů či molekul, které jsou vázány slabými interakcemi, jako jsou např. van der Waalsovské interakce či vodíkové můstky.

Studujeme klastry od *dimérů* až po konglomeráty několika tisíc i více molekul, tzv. *nanočástice*.

Klastry připravujeme *metodou molekulových paprsků* expanzí plynu do vakua skrze trysku o průměru několikadesítem m (hovoříme o tzv. „supersonické expanzi“). V praktiku se studenti blíže seznámí s metodou molekulových paprsků, budou měřit charakteristiky supersonické expanze, jako je rychlostní rozdělení molekul a klastrů a porovnávat je s teoreticky vypočtenými hodnotami.

Dále v našem experimentu využíváme řadu metod, jako např. kvadrupólová hmotnostní spektrometrie, „timeofflight“ spektrometrie kterou využíváme v různých módech jednak k měření hmotnostních spekter ale také k měření kinetické energie fragmentů po fotodisociaci. S těmito technikami budou studenti rovněž názorně seznámeni a v rámci praktika bude provedeno několik měření jak hmotových spekter tak spekter kinetické energie fragmentů jejichž vyhodnocení a interpretace na základě nabitých znalostí bude úkolem pro studenty.

K fotodisociačnímu experimentu, který je hlavním experimentem na naší aparatuře, jsou v laboratoři k dispozici dva ultrafialové (UV) pulsní laserové systémy: (1) Excimerový ArF/F₂ laser pracující na frekvenci 193 nm a (2) laditelný UV systém, který se skládá z vysokovýkonového Nd:YAG laseru, laditelného barvivového laseru a jednotky pro nelineární směšování frekvencí. Principiálně lze směšováním frekvencí v různých nelineárních krystalech jednotky WEX pokrýt rozsah vlnových délek od 217 nm do 400 nm. Oba laserové systémy budou studentům předvedeny a budou použity ve fotodisociačním experimentu.

Experiment: V rámci praktika bude provedeno několik různých experimentů s klastry

- 1) Bude připraven molekulový paprsek klastrů argonu Ar_n pro různé expanzní podmínky odpovídající různým středním velikostem klastrů a budou změřena hmotová spektra klastrů po ionizaci nárazem elektronu.
- 2) Metodou „timeofflight“ bude změřeno rozdělení rychlosti částic v molekulovém paprsku.
- 3) S použitím 5% směsi HBr/Ar budou vytvořeny klastry (HBr)_n (kontrola hmotnostní spektrometrií) a budou prováděny experimenty s fotodisociací těchto klastrů při vlnových délkách 243 a 193 nm při různých expanzních podmínkách. Budou změřena TOF spektra Hfragmentů pomocí „timeofflight“ spektrometru.

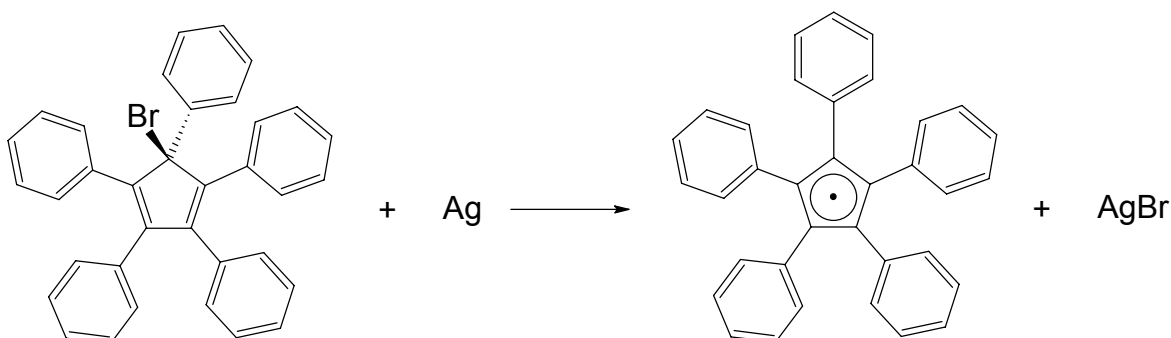
PRAKTICKÉ CVIČENÍ - číslo II

Jméno organizátora praktického cvičení : Michal Horáček

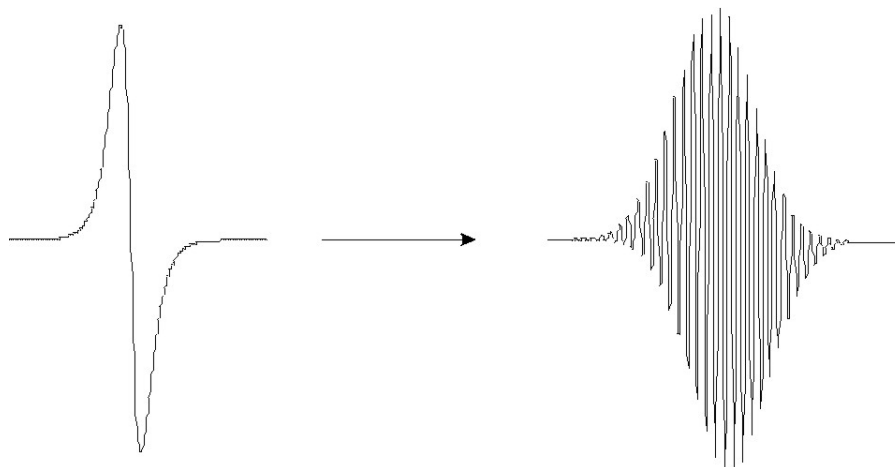
Název praktického cvičení: Studium struktury sloučenin pomocí ESR spektroskopie

V rámci praktických cvičení bude na pracovišti organometalické katalýzy vybaveném ESR spektrometrem předvedena činnost přístroje a ukázáno měření vzorků.

Vliv amplitudy magnetického pole a zředění roztoku na ESR spektrum bude ukázáno na příkladě termálně stabilního penta-fenylycyklopentadienového radikálu (C_5Ph_5) vzniklého reakcí



Bude předvedena generace teoretického spektra a experimentální zjištění g-faktoru a štěpících konstant (o - + p -) a m - vodíků na fenylových substituentech.



V rámci praktika bude přednesena a vysvětlena následující teorie:

1. Princip metody, interakce vnějšího magnetického pole s volným elektronem a jádry majícími jaderný spin. Resonanční podmínka, přechody mezi spinovými stavy, výběrové pravidlo. Podmínky měření, relaxační procesy, saturace resonančního signálu. Schéma přístroje a jeho funkce. Proč záznam spektra jako první derivace absorpce?
2. Objekty měření: radikály organické, anorganické, jejich stabilita a jejich stabilizace, spin trapping, ionty přechodových kovů v roztoku a v matici. Strukturní informace získané z ESR spekter. Delokalizace elektronové hustoty radikálu, McConellův vztah.
3. Použití ESR spektroskopie při identifikaci titanocenových Ti(III) sloučenin. Informace o molekulové struktuře látek plynoucí z měření ESR spekter. Příklady z praxe, simulace spekter.

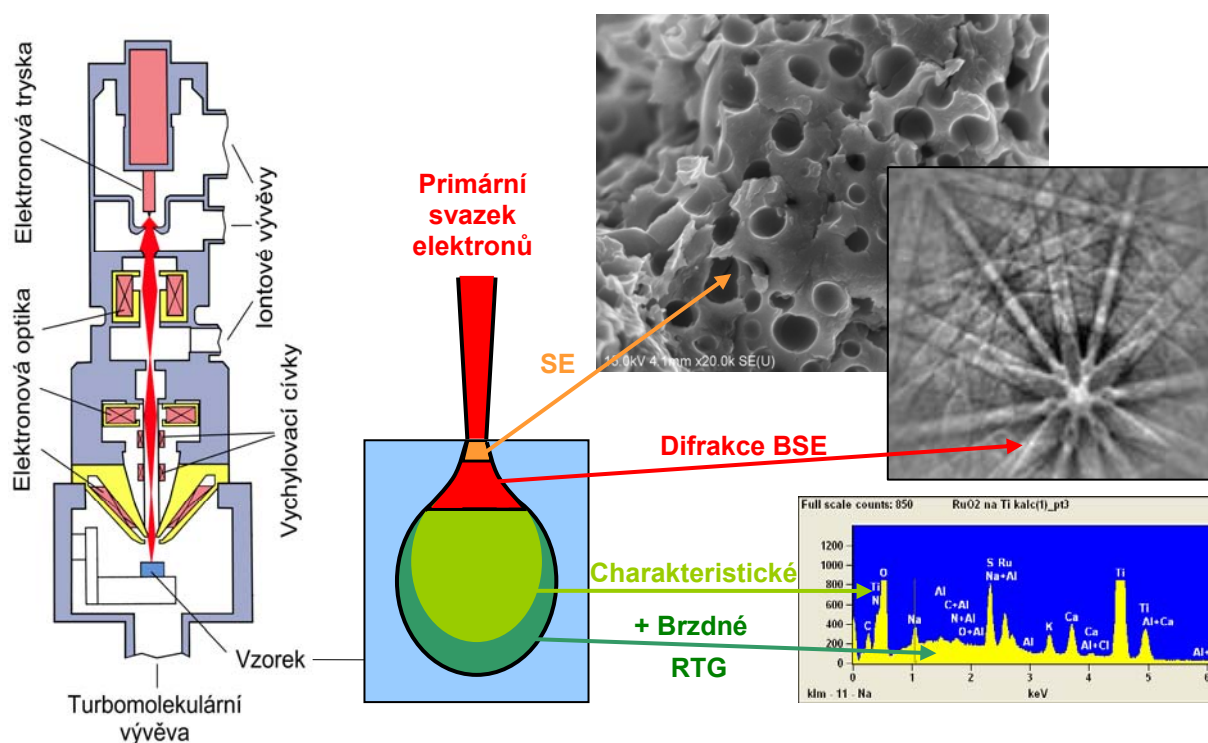
PRAKTICKÉ CVIČENÍ - číslo III

Jméno organizátora praktického cvičení : Jiří Franc

Název praktického cvičení: Charakterizace nanomateriálů rastrovacím elektronovým mikroskopem

Rozlišovací schopnost mikroskopu závisí především na vlnové délce použitého záření. V elektronovém mikroskopu se k zobrazování využívá svazku urychlených elektronů. Vlnovou délku λ lze elektronům přisoudit pomocí de Broglieho vztahu $\lambda = h/mv$. Při urychlovacím napětí 20 kV přísluší elektronům vlnová délka 0,0086 nm. Oproti optickému mikroskopu vidíme možnost zlepšení rozlišovací schopnosti o několik řádů. Vyžaduje to ovšem vakuovou aparaturu, protože elektrony jsou v plynech rozptylovány mnohem více než fotony.

V rastrovacím mikroskopu je rozlišovací schopnost dána také průměrem svazku elektronů. Úkolem elektronové optiky je právě dosažení co nejmenšího průměru při zachování co nejvyšší intenzity. Urychlené elektrony vyvolávají po dopadu na vzorek různé druhy odezvy. Sekundární elektrony (SE) vznikají v těsné blízkosti dopadu svazku a slouží pro vytváření obrazu ve vysokém rozlišení (~ 2 nm). Další odezvy vznikají již ve větším objemu vzorku a rozlišovací schopnost je úměrně menší. Množství odražených elektronů (BSE) je více závislé na složení vzorku. Kromě toho BSE v krystalickém materiálu difraktují a vzniklé obrazce (Kikuchiho linie) poskytují krystalografické informace. Velmi důležitou odezvou je charakteristické rentgenové záření, které umožňuje chemickou analýzu vzorku.



V naší laboratoři najdete **rastrovací elektronový mikroskop S 4800** (Hitachi, Japonsko), vybavený dvěma detektory SE s možností detekce BSE. Dále je vybaven kamerou pro záznam difrakčních obrazců BSE (HKL, Dánsko) a detektorem RTG záření s polovodičovým spektrometrem (Noran, USA). Takto vybavený mikroskop tedy slouží nejen k pořizování obrázků ve vysokém rozlišení, ale je to i mocný analytický nástroj.

V rámci oddělení elektrochemických procesů se zabýváme převážně studiem rozměrů, tvaru, chemického složení a struktury nanočástic zajímavých z hlediska jejich použití v katalýze. Universálnost popsaného vybavení umožňuje spolupráci i s pracovišti zcela odlišných oborů (elektrotechnický průmysl, geologie, archeologie).

PRAKTICKÉ CVIČENÍ - číslo IV

Jméno organizátora praktického cvičení : Pavel Janda

Název praktického cvičení: Studium nanostruktur mikroskopii rastrovací sondou a odvozenými metodami

Cvičení navazuje na přednášku *Spektroskopické techniky v mikroskopii rastrovací sondou: nano-chemická analýza in situ?*. Jeho cílem je seznámit posluchače školy s pracovištěm mikroskopie rastrovací sondou.



Dva mikroskopy rastrovací sondou (Topometrix TMX 2010 a NanoScope IIIa Multimode, Veeco) umožňující zobrazení povrchů pevných látek v rozsahu zvětšení 1000x až přesahující 60 000 000x s rozlišením dosahujícím molekulární resp. atomární úrovně. Mikroskopy využívají základních technik - tunelové mikroskopie (STM) v oblastech pikoampérových až nanoampérových tunelových proudů, elektrochemické mikroskopie (SECM) a mikroskopie atomárních sil (AFM) v kontaktním, semikontaktním a v režimu laterálních sil. Tato kombinace dovoluje studium látek různých fyzikálně-chemických vlastností: od izolantů po vodiče; od gelovitých až po tvrdé povrchy, na vzduchu i pod kapalinou. Vzhledem k propojení mikroskopů s čtyřelektrodovým potenciostatem, je též možné sledování (elektro)chemických dějů in-situ tj. v prostředí (elektro)chemického experimentu. Uvedené přístrojové vybavení a vyhodnocovací software umožňuje získat nejen topografické zobrazení povrchu s kótováním ve všech třech osách (např. drsnost, velikost a výška zrn), ale i fyzikálně-chemické informace (lokální elektrická vodivost, přítomnost funkčních skupin apod.).

Pracoviště se zabývá například studiem :

- topografie a stability kovových nanočástic imobilizovaných na monokrystalických substrátech a optimalizací jejich vlastností pro použití v elektrokatalýze a senzorech;
- reakční kinetiky dějů probíhajících na jednotlivých nanočásticích s využitím metody elektrochemické mikroskopie (SECM);
- vlivu nanostruktury, dopování a senzibilizace oxidických polovodičů na konverzní účinnost fotoelektrochemického (Grätzelova) solárního článku.

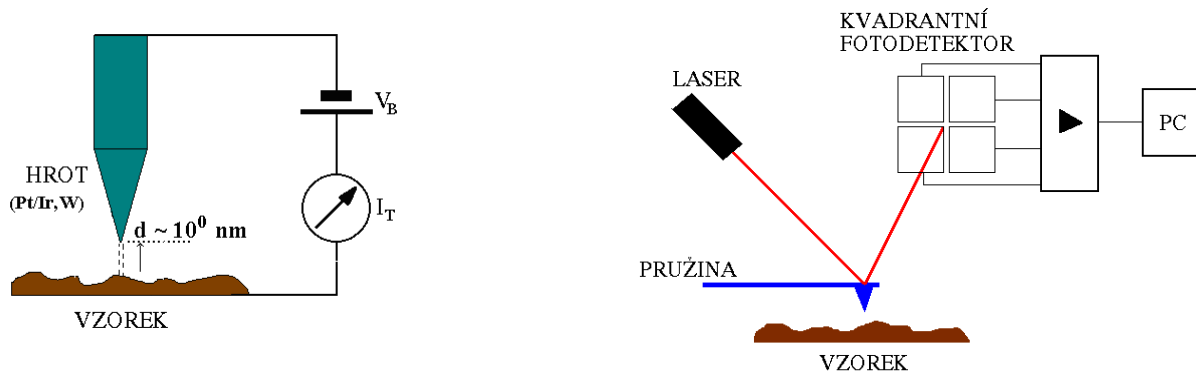


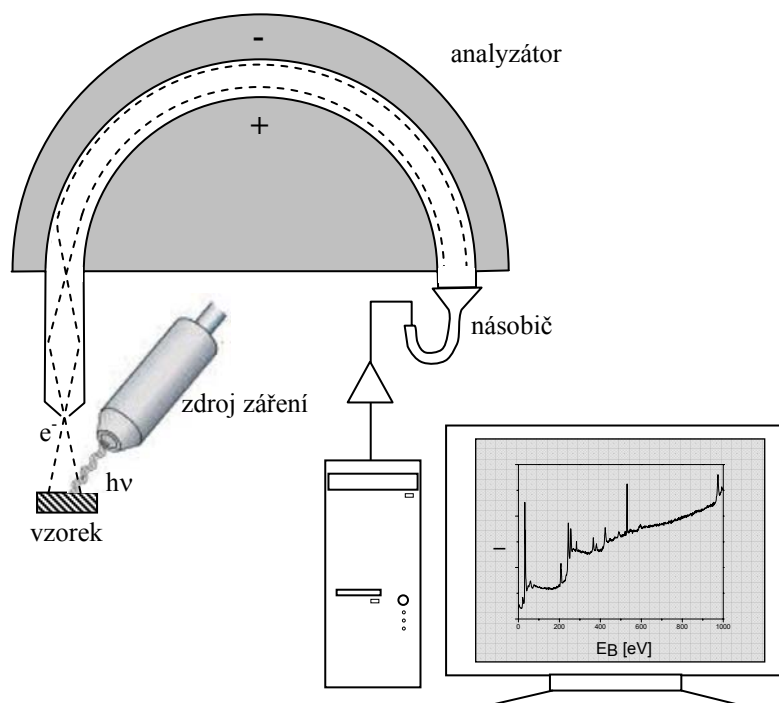
Schéma principu metody rastrovací tunelové mikroskopie (vlevo), mikroskopie atomárních sil (vpravo)

PRAKTICKÉ CVIČENÍ - číslo V

Jméno organizátora praktického cvičení : Jan Plšek, Zdeněk Bastl

Název praktického cvičení: Charakterizace neznámého vzorku metodou fotoelektronové spektroskopie

Pomocí elektronového spektrometru a softwarového vybavení budou změřena elektronová spektra neznámého vzorku a identifikovány prvky přítomné v povrchové vrstvě. Dále budou změřeny vybrané linie prvků ve vysokém rozlišení. Z integrálních intenzit těchto linií bude vypočítána jejich koncentrace. U vybraného prvku bude také určen jeho chemický stav (oxidační stupeň nebo typ chemické vazby).



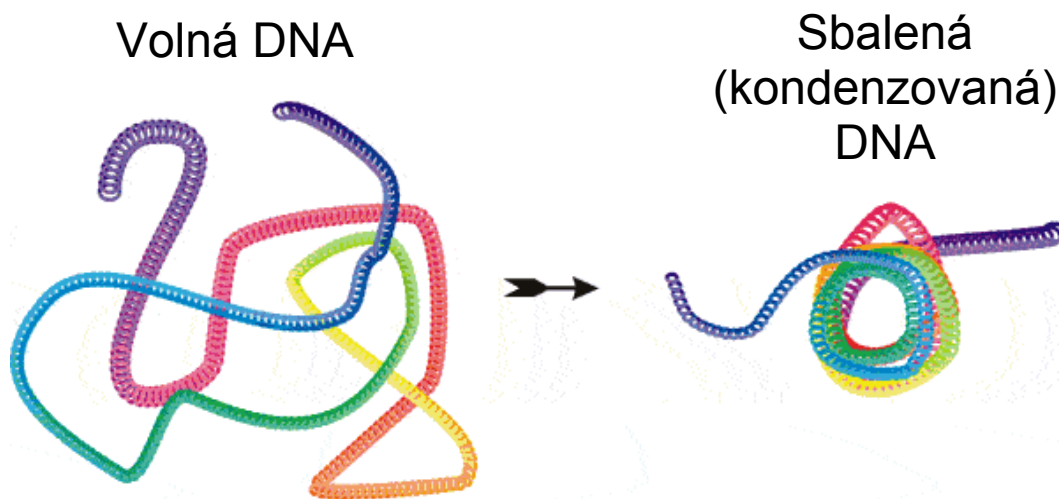
PRAKTICKÉ CVIČENÍ - číslo VI

Jméno organizátora praktického cvičení : Aleš Benda

Název praktického cvičení: Studium kondenzace DNA pomocí fluorescenční korelační spektroskopie

Během cvičení bude studentům nejprve popsán a předveden princip skenovacího fluorescenčního mikroskopu. Jeho zobrazovací schopnosti budou představeny snímáním fluorescenčně značených nanočástic nanesených na skle.

V další části cvičení bude pozornost zaměřena na sledování pohyblivosti nanočástic pomocí fluorescenční korelační spektroskopie (FCS). Nejdříve bude roztok volné DNA označen interkalujícím fluorescenčním barvivem a následně bude určena její pohyblivost pomocí FCS. Přidání kondenzoru (sperminu) poté způsobí kondenzaci DNA molekuly, která se projeví dramatickou změnou pohyblivosti studované DNA. Změna pohyblivosti se projeví výraznou změnou parametrů naměřených metodou FCS.



Obr 1: Schematické znázornění DNA kondenzace.

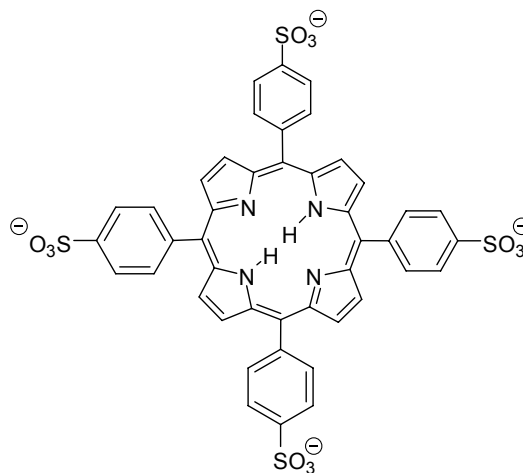
PRAKTICKÉ CVIČENÍ - číslo VII

Jméno organizátora praktického cvičení : Pavel Kubát

Název praktického cvičení: Testování porfyrinového fotosensitizeru TPPS

Cvičení navazuje na přednášku *Porfyrinové nanostruktury a fotosensitizované reakce*. Jeho cílem je změřit fotofyzikální parametry (doby života tripletových stavů, rychlostní konstantu jejich zhášení kyslíkem a schopnost generovat singletový kyslík) porfyrinového fotosensitizeru TPPS a rozhodnout, zda může být použit pro fotodynamickou léčbu nádorů.

Měření budou prováděna metodou laserové zábleskové fotolýzy především ve vodných roztocích (fosfátový pufr, pH 7.0). Tripletové stavy TPPS budou generovány barvivovým laserem (vlnová délka 425 nm, délka pulsu cca 28 ns) a monitorovány na základě měření změny absorpce roztoku na vlnové délce 460 nm (maximum triplet-tripletových absorpčních spekter TPPS). Naměřené křivky umožní výpočet doby života tripletových stavů. Experimenty budou provedeny ve vodných roztocích s různou koncentrací kyslíku (roztoky nasycené vzduchem, kyslíkem a argonem) a z naměřených rychlostních konstant deaktivace tripletových stavů TPPS bude spočtena rychlostní konstanta zhášení tripletových stavů kyslíkem.



Struktura porfyrinového fotosensitizeru TPPS

Přítomnost singletového kyslíku, který vzniká přenosem energie z tripletových stavů TPPS na molekulu kyslíku v základním (tripletovém) stavu, bude zjišťována na základě jeho fosforescence v blízké infračervené oblasti (1270 nm). Doba života singletového kyslíku silně závisí na okolním prostředí, což bude demonstrováno měřeními v různých rozpouštědlech (H₂O, D₂O, chlorovaná rozpouštědla).

Další podrobnosti mohou zájemci nalézt na adrese
<http://www.jh-inst.cas.cz/~kubat/index11.htm>.

Témata Ph.D. studijních oborů školených vědeckými pracovníky ÚFCH JH

V případě zájmu kontaktujte příslušného školitele (kontaktní údaje naleznete na webových stránkách ústavu v odkazu PEOPLE či LIDÉ)

Zdroj – anglická webová aplikace ústavu
(odkaz ACTIVITIES - PhD STUDIES) s aktuální adresou
<http://www.jh-inst.cas.cz/www/phdstudy.php?p=31>

The themes of Ph.D. projects in the Institute are given as follows:

Development and application of methods for computing the collision cross-section of electron scattering on polyatomic molecules.

Quantum chemical study of the electron scattering, collaboration with the experiment (Electron Energy Loss Spectroscopy).

Prof RNDr. ČÁRSKY Petr, DrSc.

Development of quantum chemical methods for accurate ab initio calculations.

The electron correlation problem, development of methods and programs, highly accurate calculations.

Prof RNDr. ČÁRSKY Petr, DrSc.

Quantum chemistry modeling of structure, reactivity, catalytic activity and properties of zeolites.

Zeolites; embedding; QMPOT; ONIOM; density function theory; ab initio.

RNDr. SKLENÁK Štěpán, Ph. D.

Chemical reactions of ions in gaseous phase and in collisions with surfaces.

Experimental investigation of elementary chemical reactions of ions with molecules in the gas phase and in collisions with solid surfaces using an instrument for studies of ion diffraction in particle beams. Investigation of ion reactions in a gas stream.

Prof RNDr. HERMAN Zdeněk, DrSc., RNDr. ŠPANĚL Patrik, Dr. rer. nat.

Modification of solid surfaces by ion beams.

Investigation of the ion beam effects on surface chemistry by electron spectroscopy methods using the most advanced instrument (Scienta ESCA 310, Sweden). Molecular dynamics calculations simulating the ion-surface interaction.

RNDr. BASTL Zdeněk, CSc.

Nondestructive concentration depth profiling by XPS.

Nondestructive determination of the surface concentration gradients at solid surfaces modified by ion and laser beams using angle resolved photoelectron spectroscopy and lineshape analysis, scattering of electrons in solids.

RNDr. BASTL Zdeněk, CSc.

Laser photoacoustic spectrometry and its application to simulation of air pollution in a wind tunnel.

Doc. RNDr. CIVIŠ Svatopluk, CSc., Ing. ZELINGER Zdeněk, CSc.

Dynamics and structure of small ionic clusters studied with high resolution IR spectroscopy.

Doc. RNDr. CIVIŠ Svatopluk, CSc., Ing. ZELINGER Zdeněk, CSc.

Construction of an ultra-fast MID-IR and IR laser diode spectrometer based on nonlinear optical effects.

Doc. RNDr. CIVIŠ Svatopluk, CSc., Ing. ZELINGER Zdeněk, CSc.

Photochemistry in a matrix of noble gases. Chemical dynamics of molecules trapped in solid matrices studied with spectroscopic techniques and excimer

Doc. RNDr. CIVIŠ Svatopluk, CSc.

Study of new types of superconducting materials using laser ablation technique.

Doc. RNDr. CIVIŠ Svatopluk, CSc., RNDr. KUBÁT Pavel, CSc.

Interaction of porphyrins with biopolymers.

Experimental investigation of novel porphyrins, their complexes with DNA and proteins. Laser kinetic spectroscopy of photoinduced processes.

RNDr. KUBÁT Pavel, CSc.

High resolution molecular spectroscopy: hyperfine structure of rotation levels in degenerated vibrational states.

Theoretical interpretation of sub-Doppler hyperfine spectroscopy. Study of effects of the nuclear quadrupole-nuclear spin rotation and of nuclear spin-spin interactions.

Prof. RNDr. URBAN Štěpán, CSc.

Fluorescence correlation spectroscopy in biological, electrochemical and inorganic-chemical systems.

Experimental investigations using the FCS microscope on protein - protein interactions among protein components of the platelet cytoskeleton, on diffusion properties in zeolites layers as well as at liquid-liquid interfaces, and on DNA-intercalation.

Doc. HOF Martin, Dr. rer. nat. DSc.

Solvent relaxation in biomembranes.

Development and spectroscopic characterization of new membrane labels: time-resolved and steady state fluorescence measurements and methodological improvement of this new approach towards structural characterization of membranes.

Doc. HOF Martin, Dr. rer. nat. DSc.

Development of catalysts based on metal cations and oxide clusters in zeolitic matrices for reactions of NOx abatement.

Catalyst synthesis, spectroscopic characterization of redox centers (UV-VIS, IR, XPS) and surfaces complexes, relation to the catalytic activity in the NO reduction by hydrocarbons.

Ing. SOBALÍK Zdeněk, CSc., Ing. WICHTERLOVÁ Blanka, DrSc.

MAS NMR spectroscopy of inorganic molecular sieves.

Experimental investigations of Al siting and distribution in the framework of aluminosilicate molecular sieves and related properties using Si, Al, Na and H MAS NMR spectroscopy.

Mgr. DĚDEČEK Jiří, CSc.

Optical properties of transition metal ions in zeolite matrices.

Study of optical properties of transition metal ions located in inorganic molecular sieve matrices using UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy and time-resolved laser-induced emission spectroscopy.

Mgr. DĚDEČEK Jiří, CSc.

Experimental and theoretical study of transport-related structural characteristics of porous supports and supported microporous matrices.

Experimental investigation of mass transport of gases and vapors in composite matrices by permeation techniques. Simulation of flow and diffusion in composite matrices in relation to the estimation and prediction of their permeability and selectivity and of diagnostics of membrane defects.

RNDr. KOČÍŘÍK Milan, CSc.

Heterogeneous nucleation of zeolite crystals on non-porous and porous supports and their growth in confined spaces.

The role of interfacial energy, template patterns and kinetic factors in the formation of composite matrices containing zeolites. Synthesis of membranes. Application of scanning electron microscopy, light microscopy and sorption techniques.

RNDr. KOČÍŘÍK Milan, CSc.

Study of sorption and immobilization phenomena in inorganic microporous membranes.

Measurement of sorption equilibria and kinetics. Measurement of permeation of single and binary species through the microporous matrices related to chemical transformations of species in membrane reactors (directed to the methane aromatization).

RNDr. ZIKÁNOVÁ Arlette, CSc.

Permeation and diffusion of atmosphere components (O₂,H₂O,CO₂) through layers of bentonite and other natural sorbents used as barriers in deposits of

Characterization of material composition and texture. Measurements of sorption equilibria and kinetics. Application of membrane techniques to the measurement of species diffusion and flow through unconsolidated sorbent layers.

RNDr. ZIKÁNOVÁ Arlette, CSc.

Synthesis and structure characteristics of mesoporous materials.

Preparation of optical transparent mesoporous molecular sieves with controlled porous system, in particular in the form of films.

Ing. RATHOUSKÝ Jiří, CSc.

Monomolecular films at the interface of two immiscible electrolyte solutions.

Investigation of the formation and properties of monomolecular films at the liquid/liquid interface and of their influence on the ion transfer dynamics, aimed at creating an ion-selective membrane with pores of defined properties (model of a biological membrane and of ion extraction). Use of electrochemical techniques for ion transfer monitoring calculation of surface tension from a digitalized visualization of the drop electrode.

Prof. Ing. MAREČEK Vladimír, DrSc.

Electrochemical processes in monomolecular layers.

Preparation, properties and application of compounds for molecular electronics. Application of electrochemical methods (voltammetric and impedance measurements) aimed at determining the formation mechanism of organized structures and rate of the electron transfer.

Doc. RNDr. POSPÍŠIL Lubomír, CSc.

Electrochemical properties of supermolecular complexes.

Synthesis of organometallic compounds and their complexes with cyclodextrines. Electrocatalytic carbonylation reactions inside a cavity of a cyclic polysaccharide, suppression of side processes limiting the catalytic effectivity.

Doc. RNDr. POSPÍŠIL Lubomír, CSc.

Sonoelectrochemistry - utilization of ultrasound in organic electrochemistry.

Development of instrumental equipment, elucidation of physical principles (mechanism of the ultrasound effect on electrochemical processes), application of ultrasound in electrolysis (influence on the reaction mechanism and output).

KLÍMA Jiří, CSc.

Electrochemically induced luminescence and its utilization in the study of radical intermediates.

Selective electrochemical generation of radicals, origin of triplet or excited singlet states capable of eliminating light or of photochemical reacting without the excitation light. Elucidation of the dependence of emission on potential mechanism of the intermediates reactions energetics of their generation, "photochemistry without light".

Doc. RNDr. LUDVÍK Jiří, CSc.

Voltammetric and spectroelectrochemical investigation of reduction of organic diselenides and their complexes with heavy metals.

Selenium frequently accompanies or substitutes sulphur in biologically relevant substances, diselenides are of importance in pharmacology and organic synthesis, significant also is their interaction with heavy metals. It is desirable to clarify reactivity of the mentioned compounds and corresponding intermediates in order to understand their role in biological systems.

Doc. RNDr. LUDVÍK Jiří, CSc.

Study of the 1,2,4-triazine herbicides degradation.

Reduction, oxidation, catalytic and photochemical reactions of the mentioned substances, isolation and identification of the reaction intermediates and products. Modelling of the degradation processes in the nature, formulation of general conclusions on electronic interactions of the vicinal azomethine bonds with a support of quantum chemical calculations.

Doc. RNDr. LUDVÍK Jiří, CSc.

Preparation and electrochemical properties of special oxidic materials.

Electrochemical and photoelectrochemical properties of TiO₂ in the range from macroscopic single crystals down to nano- and Q-particles. Anodic photodegradation of model pollutants (e.g. herbicides) at TiO₂. Lithium insertion and effect of the crystalline structure and morphology with regard to the "Li-ion type" batteries.

Prof. RNDr. KAVAN Ladislav, DSc.

Electrochemical preparation of special carbon materials.

Preparation of carbon molecules and nanoparticles (in particular of fullerenes, nanotubes and peapods) and other special carbon materials (polyynes) at room temperature. Analogous preparation of fullerenes and nanotubes modified by substitution of heteroatoms (e.g. N, B).

Prof. RNDr. KAVAN Ladislav, DSc.

Scanning tunneling and atomic force microscopy in investigation of charge transfer reactions on nanostructured interfaces.

Charge transfer and catalytic reactions on supported metal nanoclusters. Specific properties of nanostructured surfaces - the stability and the nanotopography are investigated both using standard electrochemical techniques and by scanning probe microscopy in situ: scanning tunneling microscopy (EC STM) and atomic force microscopy (EC AFM). For investigation the reaction kinetics confined on single nanocluster the nanoprobe employing scanning electrochemical microscopy (SECM) technique is utilized. **Nanostructured surfaces based on TiO₂.** The topography, photochemical properties correlated to doping level and sensibilization investigated using scanning probe microscopy (EC STM, EC AFM, SECM) and spectroscopic techniques (high resolution tunneling barrier and voltage spectroscopy) in situ.

Ing. JANDA Pavel, CSc.

Photodissociation studies of free clusters and nanoparticles of atmospheric relevance

A unique molecular beam apparatus is used to generate a beam of free clusters and nanoparticles in vacuum. Photodissociation and photochemistry of various molecules in the clusters is studied with a modern versatile UV-laser system. In this project clusters of atmospheric relevance, which play a role in, e.g., ozone depletion process, will be studied: ice nanoparticles doped with pollutant molecules (hydrogen halides, HNO₃, NO_x, etc.). Theoretical calculations will be exploited in these studies too.

Mgr. FÁRNÍK Michal, Ph. D., Mgr. SLAVÍČEK Petr, Ph. D.

Photochemistry of small biomolecules in cluster environments

In relevance to biophysics and biochemistry photochemistry of small isolated gas phase biomolecules has been investigated. A detailed information about the photochemical behavior of the real systems in the nature can be provided by studies of these processes in cluster environments. A unique molecular beam apparatus is used to generate a beam of free clusters in vacuum, and the photochemistry of the various molecules in the clusters is studied with a modern versatile UV-laser system.

Mgr. FÁRNÍK Michal, Ph. D., Ing. POTERYA Viktoriya, Ph. D.

Implementation of imaging technique in cluster photodissociation studies

A novel experimental method -Ion Imaging- will be implemented in our cluster beam apparatus for photodissociation studies of clusters and nanoparticles. A small independent molecular beam apparatus will be built in the course of this project for development of the new method. The new technique will be used in studies of free clusters and nanoparticles namely of atmospheric and biological relevance.

Mgr. FÁRNÍK Michal, Ph. D., Mgr. VOTAVA Ondřej, Ph. D.

Program STUDENT 777 vznikl s finanční podporou projektu Tři nástroje (reg. č. 2E08038) poskytovatele MŠMT a ve spolupráci s dalšími organizacemi:

