

# „Nanověda a nanotechnologie na molekulární úrovni: teorie a experiment“

letní škola

24. - 29. srpna 2008

*Letní škola je finančně podpořena projektem 2E08038 z programu MŠMT NPV II - Lidské zdroje.*



## *Letní škola NANO2008*

### *„Nanověda a nanotechnologie na molekulární úrovni: teorie a experiment“*

#### 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 (a jejich využití v katalýze)**

M. Bejblová: Zeolity pro přípravu chemických specialit

R. Gyepes: Určování struktury látek pomocí difrakčních technik

J. Jirkovský: Heterogenní fotokatalýza na oxidu titaničitém

Z. Sobalík: Katalýza na nanostrukturách a životní prostředí

S. I. Zones (zahraněční host z Chevron Company, USA): A Survey of the Chemistry of Zeolites and their Uses.

#### **Uhlíkaté nanostruktury**

O. Frank: Uhlíkaté nanostruktury

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

J. Plšek: Elektronová spektroskopie nanostruktur

Přednáška partnera z aplikační oblasti výzkumu nanosvětla -L. Rubáček ze společnosti Elmarco, s.r.o.

#### Organizovaná praktická cvičení a ukázky technik:

Praktikum I – Charakterizace nanostruktur a jejich chování v heterogenních katalyzátorech pomocí UV-Vis-NIR a FTIR spektroskopie (J. Dědeček)

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

Praktikum III – Studium zeolitických materiálů řádkovacím elektronovým mikroskopem (L. Brabec)

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

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

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

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

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

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

# Zeolity pro přípravu chemických specialit

Martina Bejblová

(oddělení syntézy a katalýzy;

T: 26605 3779, 3288, 3586; [martina.bejblova@jh-inst.cas.cz](mailto:martina.bejblova@jh-inst.cas.cz))

Zeolity jsou přírodní i syntetické krystalické hliníkokřemičitany s trojrozměrnou strukturou skládající se z tetraedrů  $\text{SiO}_4$  a  $\text{AlO}_4$  vzájemně propojených společně sdílenými kyslíkovými atomy. Dnes je již popsáno přes 170 krystalových struktur, z nichž je většina připravena synteticky.

Zeolitická molekulová síta zaznamenala v posledních desetiletích velmi rychlý rozvoj, který významně ovlivnil nejen heterogenní katalýzu, ale i procesy využívající jejich adsorpční a separační vlastnosti. Hlavním využitím zeolitů v průmyslové heterogenní katalýze je v oblasti petrochemických procesů (krakovací procesy, isomerace xylenů, alkylace benzenu nebo toluenu, apod.). V posledních letech se však stále větší pozornost soustřeďuje na využití katalytických vlastností zeolitů v oblasti syntéz takzvaných chemických specialit, kam jsou řazeny látky jako léčiva, vonné a chuťové látky, barviva, agrochemikálie, polymery apod. Při syntéze chemických specialit nebo meziproductů pro syntézu chemických specialit se využívá několika specifických vlastností zeolitů, jakými jsou tvarová selektivita, možnost modifikace aktivních center, možnost měnit koncentraci katalyticky aktivních center, atd. Další předností zeolitů je jejich nezávadnost pro životní prostředí.

Na zeolitech byla testována celá řada reakcí vedoucích ke vzniku chemických specialit nebo jejich meziproductů. Mezi nejvýznamnější patří kysele katalyzované reakce, oxidační reakce na Ti- a Sn-zeolitech, C-C coupling reakce nebo hydrogenace.

Největší a rovněž nejvýznamnější skupinu představují *kysele katalyzované reakce*, mezi něž jsou řazeny alkylace, acylace a izomerizace. Friedel-Craftsovy acylace vedou ke vzniku celé řady významných aromatických ketonů především v oblasti vonných a chuťových látek, ale také ve farmacii. Jedná se o reakce aromatického uhlovodíku s deriváty karboxylových kyselin (mohou to být jak anhydridy těchto kyselin tak i chloridy) v přítomnosti Lewisových nebo Brønstedových kyselin (Schéma 1).

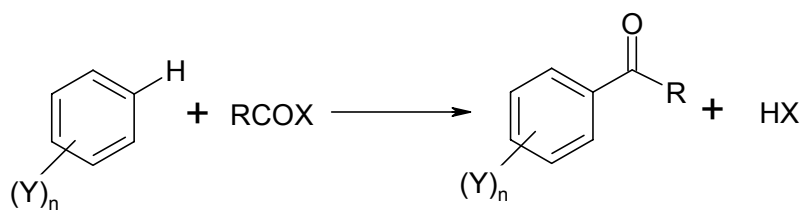


Schéma 1.

Acylační reakce představují významné kroky při syntéze některých důležitých léčiv (Naproxen, Ibuprofen, Paracetamol, Warfarin, apod.). Dále vedou ke vzniku celé řady vonných látek (acetylanisol, acetoveratrol, 2-acetylnaphthalene, atd.). Produkty acylací heterocyklů mají použití jako nejrůznější vonné a chuťové látky.

Z izomerizačních reakcí je pro syntézu chemických specialit významná především izomerizace terpenů (pineny, limonem, camphen) a epoxidů ( $\alpha$ -pinen oxid, isophoron oxid). Produkty těchto reakcí představují důležité meziproducty pro syntézu vonných látek a látek významných pro parfumářský a farmaceutický průmysl.

*Oxidace* obecně představují velmi důležitou skupinu reakcí v organické chemii. Pro oblast chemických specialit jsou nejdůležitější oxidační reakce vedoucí k epoxidům, diolům a laktonům. Zeolitické katalyzátory používané pro tyto reakce obsahují ve své struktuře zabudovaný titan, cín nebo zirkonium. Tyto kovy pak tvoří katalyticky aktivní místo. Peroxid vodíku je nejčastěji používaným oxidačním činidlem. Na schématu 2 je uveden příklad Baeyer-Villigerovy oxidace vedoucí ke vzniku významných vonných laktonů.

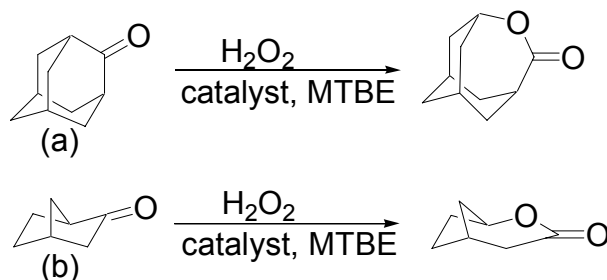


Schéma 2: Oxidace adamantanonu (a) a norcamphoru (b) vedoucí ke vzniku příslušných laktonů.

*C-C coupling reakce* představují další významnou skupinu reakcí, neboť při nich vzniká nová C-C vazba a může tak být připravena celá řada důležitých látek. Mezi C-C coupling reakce patří Heckova, Suzikiho, Suzuki-Miyauriho nebo Sonogashirova reakce. Jedná se o reakce katalyzované palladiovými nebo platinovými nanočásticemi nanesenými na různé typy nosičů, především zeolity, mezoporézní molekulová síta, aktivní uhlí nebo polymery.

Rovněž *hydrogenační reakce* vedou k celé řadě významných a důležitých vonných a chuťových látek. V případě těchto reakcí slouží zeolity většinou jako nosiče aktivní hydrogenační složky, v některých případech tvoří s hydrogenačním kovem bifunkční katalyzátor. Mezi nejvýznamnější reakce v oblasti chemických specialit patří hydrogenace cinnamaldehydu a selektivní hydrogenace citralu, která vede ke vzniku celé řady produktů, z nichž všechny jsou významnými vonnými látkami (menthol, geraniol, citronellal, isopulegol).

V oblasti syntézy chemických specialit nacházejí zeolity stále větší uplatnění. Vzhledem k celé řadě jejich výhod pro katalytické reakce lze očekávat, že i počet průmyslových aplikací v této oblasti chemie bude stále narůstat.

# 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 spermine<sup>1</sup>. 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)<sup>2,3</sup>.

Prvním krokem měření je nalezení vhodného interkalačního barviva. Některá barviva totiž ovlivňují konformaci DNA, případně dostatečně nesvítlí 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.2<sup>4</sup>.

Dobrý kondenzátor je obecně ten, který vytvoří kompaktnější finální nanostrukturu a při nižších celkových koncentracích. Z testovaných kondenzátorů vykazuje nejlepší výsledky N<sup>4</sup>,N<sup>9</sup>-Dioleoylspermine<sup>5,6</sup>.

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 zkondenzovaná 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 sbalení<sup>7</sup>. V případě kondenzátoru sperminu se jedná o náhlý proces (all-or-none transition), v případě HTAB o postupné sbalení<sup>8</sup>.

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.

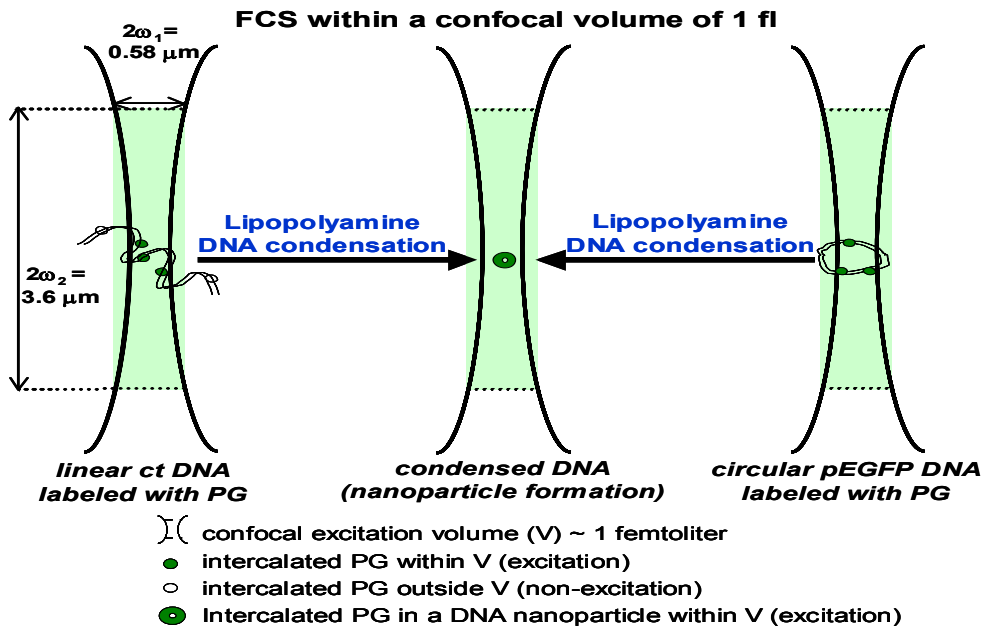
(4) Kral, T.; Benda, A.; Hof, M.; Langner, M., Some aspects of DNA condensation observed by fluorescence correlation spectroscopy. In *Review in Fluorescence 2005*, XXIV ed.; Geddes, C. D.; Lakowicz, J. R., Eds. 2005; Vol. Annual volumes 2005.

(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.

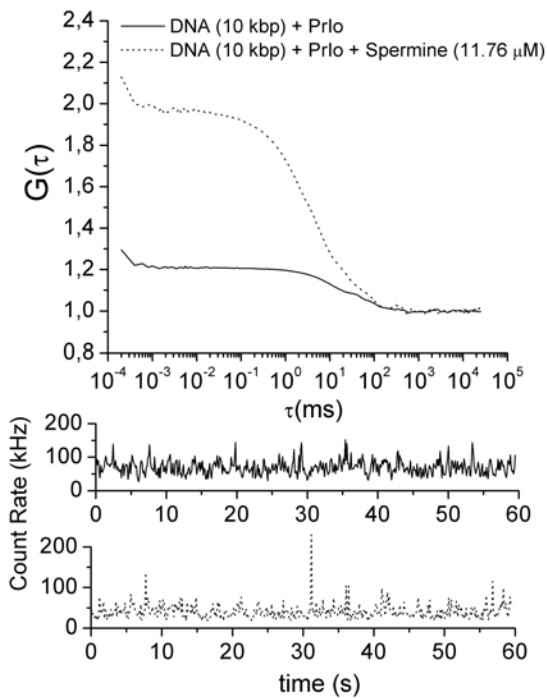
(6) Adjimatera, N.; Kral, T.; Benda, A.; Hof, M.; Blagbrough, I. S. *Journal of American Chemical Society* **2006**, submitted to.

(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.



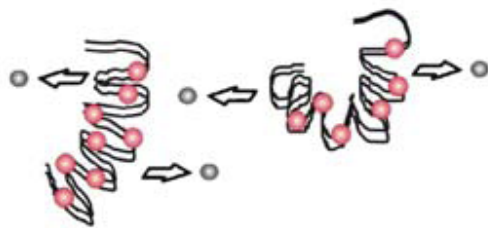
Obr.2 Typické autokorelační křivky a časové vývoje intenzity pro volnou a zkondenzovanou DNA. Korelační křivka volné DNA má nižší amplitudu, delší difusní čas a vyšší průměrnou intenzitu než zkondenzovaná molekula.

### 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.



# Laserová chemie v létajících nanolaboratořích

Michal Fárník

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, v.v.i. AV ČR, Dolejškova 3, 18223 Praha 8,

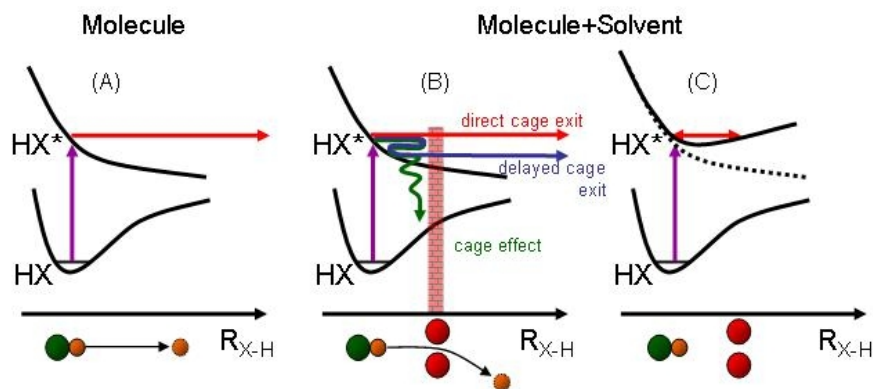
tel.: 2-6605-3267, e-mail: [michal.farnik@jh-inst.cas.cz](mailto:michal.farnik@jh-inst.cas.cz)

## Úvod: Klastry jako létající nanolaboratoře

Klastry jsou soubory atomů či molekul, které nejsou vázány kovalentními vazbami, nýbrž jsou drženy pohromadě slabšími interakcemi, jako jsou např. van der Waalsovské interakce či vodíkové můstky. Za klastry označujeme systémy od několika málo molekul počínaje diméry, triméry atd. až po konglomeráty několika tisíc i více molekul. Jelikož rozměry takovýchto částic se pohybují v řádu desetin až několika nanometrů, jsou také často označovány jako *nanočástice*.

Prvotní motivace ke studiu klastrů je snaha porozumět vlastnostem určité látky *na molekulové úrovni*, tj. na základě vlastností jednotlivých molekul z nichž se látka skládá. Můžeme postupovat tak, že spojujeme molekuly po jedné dohromady, tj. vytváříme klastry a při tom sledujeme, jak se určitá vlastnost vyvíjí v závislosti na velikosti klastru, až dospějeme k vlastnosti makroskopického materiálu.

Ovšem klastry mají i samy o sobě celou řadu unikátních vlastností, které je odlišují jak od izolovaných molekul tak od makroskopických těles. Mezi důležité vlastnosti volných klastrů ve vakuu patří např. velké množství stupňů volnosti, které z nich činí velice efektivní termální lázeň se schopností udržovat si teplotu rychlým odpařováním částic z povrchu, přičemž jejich teplota může dosahovat mimořádně nízkých hodnot. Např. velké heliové klastry,  $10^3$ - $10^6$  atomů, mají vnitřní teplotu 0.4 K. Vložíme-li do nich molekulu, bude v klastru zchlazena na 0.4 K a lze např. měřit rotačně-vibrační spektra dané molekuly při takto nízké teplotě. Klaster tedy může sloužit jako *létající nano-matrice* ke spektroskopii molekul. Do klastru lze vložit více molekul a sledovat jejich vzájemné interakce, případně lze na molekulách v klastrech studovat laserem vzbuzené procesy a podobně. Proto někdy hovoříme o volných klastrech jako o *létajících nanolaboratořích*.



**Obr. 1:** Schematicky znázorněný proces disociace volné molekuly A a molekuly solvatované B,C.

V našem případě se zabýváme fotolýzou molekul v klastrech. Fotolýza molekul v makroskopickém prostředí kondenzované fáze je chemicky velmi důležitý proces nicméně náročný na zkoumání. V případě fotolýzy molekuly v plynné fázi je molekula interakcí s fotonem vybuzena do stavu jehož povrch potenciální energie je repulzivní, takže se molekula po něm pohybující a rozpadá na příslušné fragmenty, (obr. 1A). Přítomnost molekul solventu v kondenzované fázi může tento proces ovlivnit různým způsobem: 1) Může docházet ke srážkám fragmentů s molekulami solventu, při nichž fragment ztratí část event. celou svoji kinetickou energii a může být i odražen zpět a rekombinovat na původní molekulu (obr. 1B). 2) Elektronická interakce solventu s disociující molekulou může zcela změnit povrch potenciální energie na němž se disociace odehrává a tím např. uzavřít některé disociační kanály (obr. 1C) či otevřít nové, které jsou izolované molekule v plynné fázi nepřístupné. 3) A konečně fragmenty mohou i nejrůznějším způsobem chemicky reagovat s molekulami solventu za vzniku zcela nových produktů.

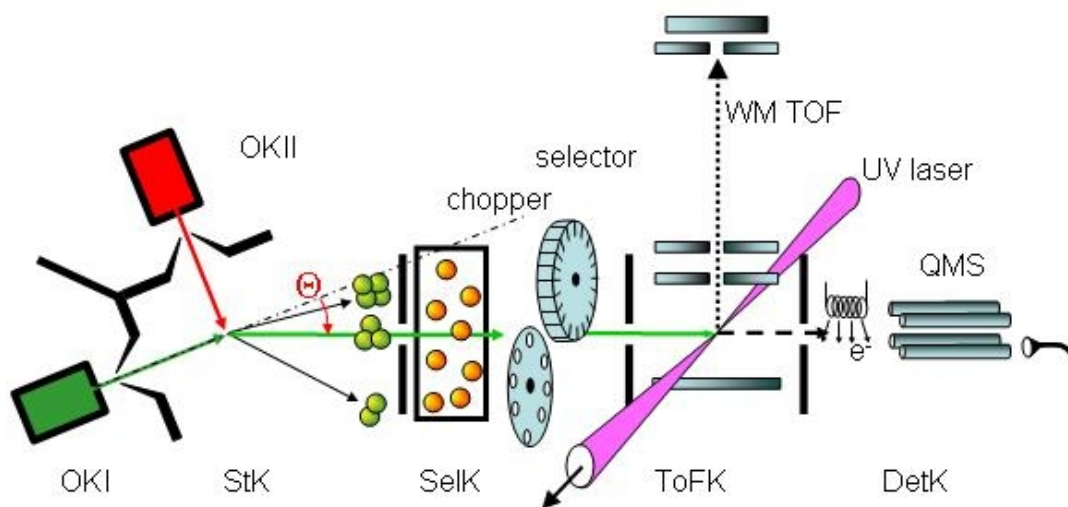
Tak složité procesy lze ovšem velmi těžko studovat v makroskopických látkách, protože bezprostřední

produkty fotolýzy zůstávají většinou ztraceny v makroskopickém vzorku. Tady přicházejí na pomoc klastry. Při fotolýze se totiž klastr konečných rozměrů rozpadá a fragmenty a případné produkty reakcí fragmentů s molekulami solventu klastr opouštějí a lze je detegovat a měřit. V našem experimentu měříme např. kinetickou energii určitého fragmentu fotolýzy, která nám prozradí detaily o studovaném procesu na molekulové úrovni.

Je ovšem třeba ještě zmínit, že volné nanočástice či klastry mají i praktický význam. Jako zásadní příklad významu přírodního *nanoreaktoru* může sloužit role, kterou hrají nanočástice v chemii atmosféry. Objev ozonové díry nad Antarktidou ukázal, že primární úlohu v procesu ničení ozonové vrstvy nehraje chemie plynné fáze, nýbrž heterogenní chemie, při níž dochází k reakcím na povrchu i uvnitř částic stratosférických mraků. V těchto reakcích hrají klíčovou úlohu např. molekuly halogenvodíků (HCl, HBr) adsorbované na ledových částicích. A právě takovými systémy se v naší laboratoři zabýváme: např. fotodisociací molekul halogenvodíků (HBr, HCl) na nanočásticích vody. Dalším příkladem praktického významu klastrů je jejich využití jako zjednodušených modelových systémů pro biologicky relevantní molekuly. Např. na fotolýze molekul pyrolu, imidazolu a pyrazolu studujeme vliv solventu na fotochemii chromoforu důležitého z hlediska UV aktivity řady biomolekul (chlorofyl, báze nukleových kyselin atp.). Naše experimenty tedy přinášejí základní poznatky na molekulové úrovni o procesech relevantních v nejrůznějších oblastech fyzikální chemie až po biologii.

### Popis experimentu

Experiment bude prováděn na zařízení používaném ke studiu klastrů v molekulových paprscích v nové laboratoři v Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR. Aparatura byla v lednu 2005 převezena z Max-Planck Institutu v Göttingen, kde byla postavena, k nám do Prahy. Experiment kombinuje metodu molekulových paprsků s laserovými technikami. Je nejen jediný svého druhu v České republice, ale i poměrně unikátní v celosvětovém měřítku.



**Obr. 2:** Schéma experimentální aparatury

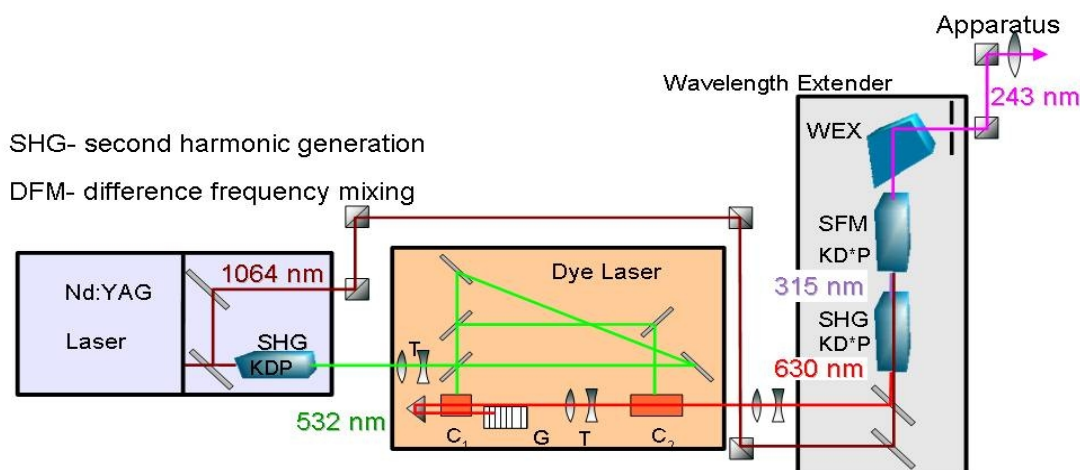
Principiální schéma přístroje je znázorněno na obr. 2. Zdroj klastrů je umístěn ve vakuové komoře OKI. Po průchodu do diferenciálně čerpané komory StK může být paprsek klastrů srážen s molekulovým paprskem ze zdrojové komory OKII. Tento sekundární paprsek lze použít k selekci velikostí neutrálních klastrů deflekční metodou, kterou se zde však nebudeme blíže zabývat. Srážková komora je připojena k následující vakuové komoře SelK flexibilním vlnovcem a lze ji společně s oběma zdrojovými komorami natáčet vůči podélné ose aparatury. V SelK je umístěna “pick-up” komůrka pro dopování klastrů molekulami a “random-chopper” pro měření rozdělení rychlostí molekul podle doby průletu. V následující komoře ToFK mohou klastry interagovat s laserovým zářením a produkty fotolýzy a fotoionizace mohou být analyzovány time-of-flight spektrometrem Wiley-McLarenova typu (WMTOF). V poslední komoře je umístěn kvadrupólový hmotnostní spektrometr (QMS) pro analýzu složení klastrů po ionizaci nárazem elektronu.

## Laserový systém

Pro disociaci klastrů a ionizaci jejich fragmentů po disociaci jsou v naší laboratoři k dispozici dva ultrafialové (UV) pulsní laserové systémy: (1) Excimerový ArF/F<sub>2</sub>-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 (Wavelength Extender WEX). Principiálně lze směšováním frekvencí v různých nelineárních krystalech jednotky WEX pokrýt rozsah vlnových délek od 217 nm do 400 nm.

Obvykle v našich experimentech provozujeme tento systém naladěný na vlnové délce 243.06 nm pro detekci H-fragmentů procesem 2+1 REMPI („Resonance Enhanced Multiphoton Ionization“). Při tomto procesu vzbudí 2 současně přicházející fotony atom H ze základního stavu 1s do vzbuzeného 2s stavu. Jelikož se jedná o rezonanční proces je k němu potřeba úzkopásmové záření přesně definované vlnové délky. Ve vzbuzeném 2s stavu může H-atom chvíli setrvat než přiletí další foton stejné vlnové délky, který dále vybudí atom do ionizačního kontinua. Díky existenci rezonanční hladiny je takový proces řádově efektivnější než obecná multifotonová ionizace vyžadující současnou interakci mnoha fotonů s atomem.

Zajímavý je způsob, jakým 243 nm připravujeme. Příslušný laserový systém je schématicky načrtnut na obr. 5. Vlnová délka základního modu YAG laseru je 1064 nm. V nelineárním KD\*P krystalu se tato základní frekvence zdvojnásobí (proces SHG: „second harmonic generation“), a druhá harmonická, tj. 532 nm, se oddělí k pumpování barvivového laseru, který naladíme na vlnovou délku 630 nm. V jednotce WEX prochází paprsky dvěma nelineárními KD\*P krystaly: v prvním se vyrobí druhá harmonická frekvence SHG záření barvivového laseru, tj. z 630 nm vyrobíme 315 nm, a ta se pak ve druhém krystalu přičítá k základní frekvenci YAG laseru, tj. k 1064 nm (proces SFM: „sum frequency mixing“). Tím vznikne záření o vlnové délce 243 nm. Tento paprsek je fokusován do bodu, kde molekulový paprsek protíná osu WMTOF spektrometru. Typická energie laserových pulsů je 4 mJ s délkou trvání 5 ns a opakovací frekvencí 10 Hz.



**Obr 5:** UV laserový systém

Vlnovou délku 243 nm lze použít k fotodisociaci některých molekul (např. HBr) a k následné ionizaci H-fragmentů. Fotodisociační průřez některých molekul (např. HCl) při 243 nm je však velmi malý, a proto je v těchto experimentech třeba použít ArF/F<sub>2</sub>-laser emitující záření o vlnové délce 193 nm s typickou energií 12 mJ po dobu pulsu 20 ns. Časová synchronizace obou laserů je zajištěna řízením spínacích pulsů excimerového laseru pulsy YAG laseru přes časový zpožďovač. Náročným úkolem v těchto experimentech se dvěma lasery je zejména prostorové překrytí laserových svazků fokusovaných do  $\approx 10 \mu\text{m}$  a zároveň jejich překrytí s molekulovým paprskem.

## Cíle přednášky a praktika

V přednášce budou studenti seznámeni s principy měření na aparatuře a také s některými zajímavými výsledky zejména z oblasti atmosférické chemie -fotodisociace vodních klastrů a halogenvodíků na vodních klastrech- a z oblasti biofyziky -fotodisociace pyrolu, imidazolu a pyrazolu v prostředí klastrů. V praktiku pak bude studentům dána možnost bližšího seznámení s touto unikátní experimentální aparaturou a s laserovým systémem.

# 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. Závisejí 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.

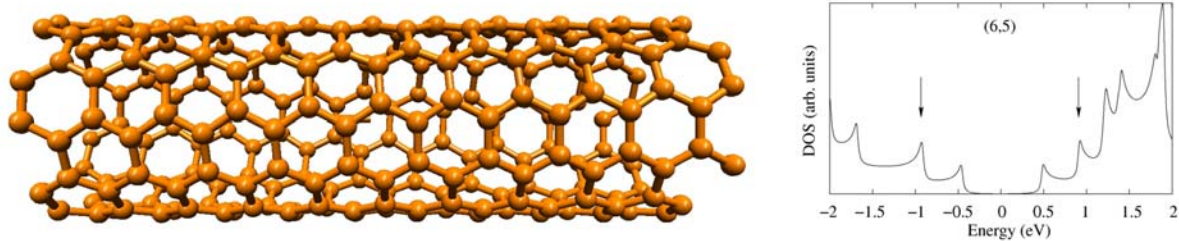
Některé z výše uvedených látek můžeme nalézt i v přírodě nebo ve vesmíru. Adamantan byl nalezen v ropě, nanodiamanty jsou nacházeny všude tam, kde i diamanty větších rozměrů, tedy v kimberlitových horninách (zdrojem uhlíku je plášťový  $CO_2$ ) a impaktových kráterech, kde vznikly hp/hT přeměnou grafitu. Nanografit, *s.s.*, tedy krystaly grafitu do velikosti 100 nm, což je většinou hranice, do které jsou útvary označované *nano* (od 100nm do 1  $\mu m$  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 síťky 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:

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

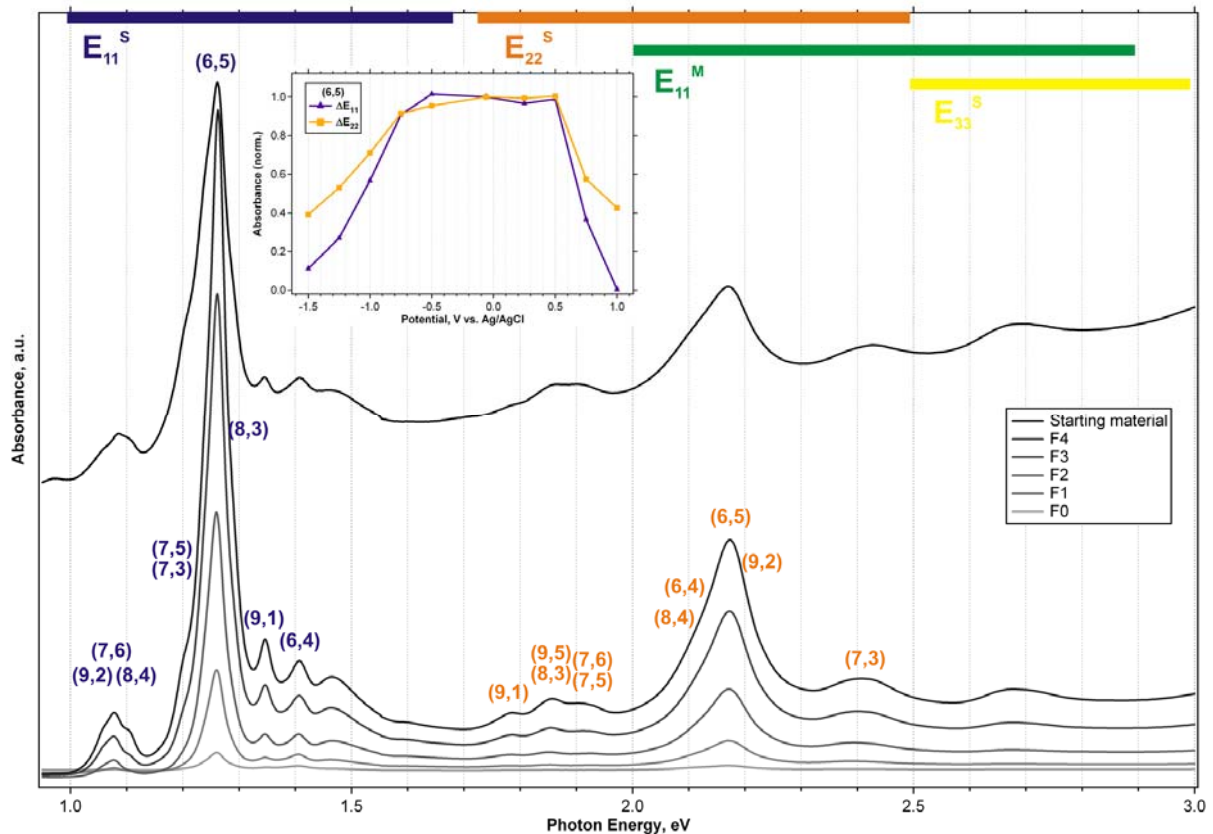
kde  $a_1$  a  $a_2$  jsou jednotkové vektory hexagonální struktury. Jednotkový vektor tvoří po „sbalení“ grafenové vrstvy do nanotrubičky její obvod. Nanotrubička je pak definována chirálním indexem  $(n,m)$ .

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].



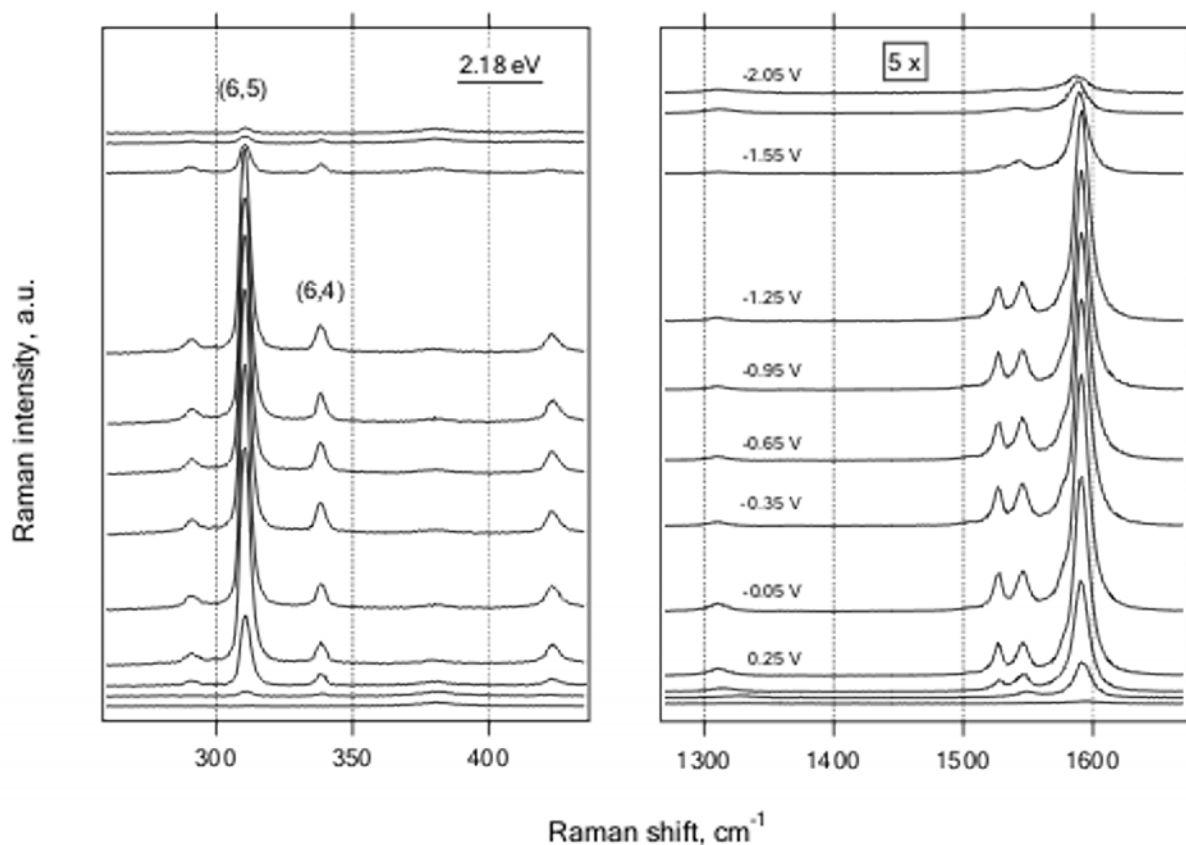
Obr. 1. Vlevo uhlíkatá nanotrubička (6,5) a vpravo její hustota elektronových stavů (DOS) [2].

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  $\Delta E_{22}^S$ . 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  $\Delta E_{11}^S$  a  $\Delta E_{22}^S$ . 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  $\text{cm}^{-1}$  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  $1350\text{ cm}^{-1}$ , kde se nachází D pás (odvozeno od *defects*) a oblast okolo  $1600\text{ cm}^{-1}$  – 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.

# Určování struktury látek pomocí difrakčních technik

Róbert Gyepes

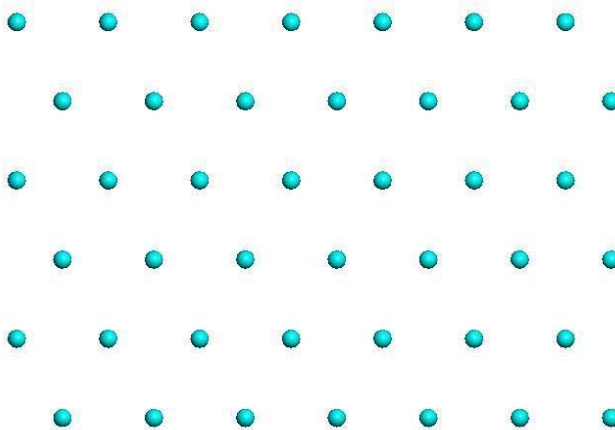
(Přírodovědecká fakulta University Karlovy v Praze;  
gyepes@natur.cuni.cz)

Moderní chemie považuje požadavek znalosti struktury zkoumaných látek za naprostou samozřejmost, neboť správné určení struktury umožňuje kromě pochopení četných vlastností látek také interpretaci a dokonce predikci jejich chování při chemických reakcích.

Již delší dobu bylo možno provést částečné nebo i úplné stanovení struktury látek na základě několika spektrálních metod, jako např. nukleární magnetickou rezonanci, infračervenou spektroskopii, hmotnostní spektrometrii a dalších. V posledních letech se však díky prudkému vývoji instrumentální a výpočetní techniky staly rentgenové difrakční metody téměř rutinní metodou základního výzkumu a dovolují získat i takové informace o struktuře zkoumaných látek, které byly před rozmachem strukturní analýzy pouze obtížně (pokud vůbec) dostupné.

Difrakční metody totiž poskytují *přímé* informace o struktuře molekul a krystalů, kdežto ostatní metody dnes používané ke stejnému účelu poskytují pouze informace *nepřímé*; odvození struktury zkoumané látky na základě nepřímých veličin může ale představovat vážný problém. Výsledkem úspěšné difrakční analýzy bývá přesné určení prostorového uspořádání stavebních jednotek (atomů, aminokyselin, apod.), umožňující snadnou vizualizaci struktury. Vhodně provedené difrakční experimenty nám navíc umožňují studovat i některé důležité fyzikální vlastnosti látek (např. modulace krystalové mřížky, fázové přechody, magnetismus, povrchové efekty, tenké vrstvy). Díky rozvoji výpočetní techniky se stalo difrakční studium struktury biologicky významných molekul (např. proteinů) také naprostou samozřejmostí.

Společným jmenovatelem všech difrakčních experimentů je studium difrakce (interference) vhodného elektromagnetického záření na periodicky se opakujícím motivu. Tento periodicky se opakující motiv může vzniknout vhodným uskupením jednotlivých atomů, ale třeba i párováním molekul či iontů v pevném stavu. Jelikož se jednotlivé látky mohou při výstavbě periodického motivu značně lišit, bývá účelné si jejich popis zjednodušit zavedením tzv. **krystalové mřížky**. Mřížku zkonstruujeme tak, že si všimáme pouze periodického uspořádání základních stavebních motivů (atomů, iontů, molekul...). Tyto stavební motivy nahradíme jediným (abstraktním) bodem a uspořádání jednotlivých mřížkových bodů pak dá vzniknout vlastní krystalové mřížce (Obr. 1).

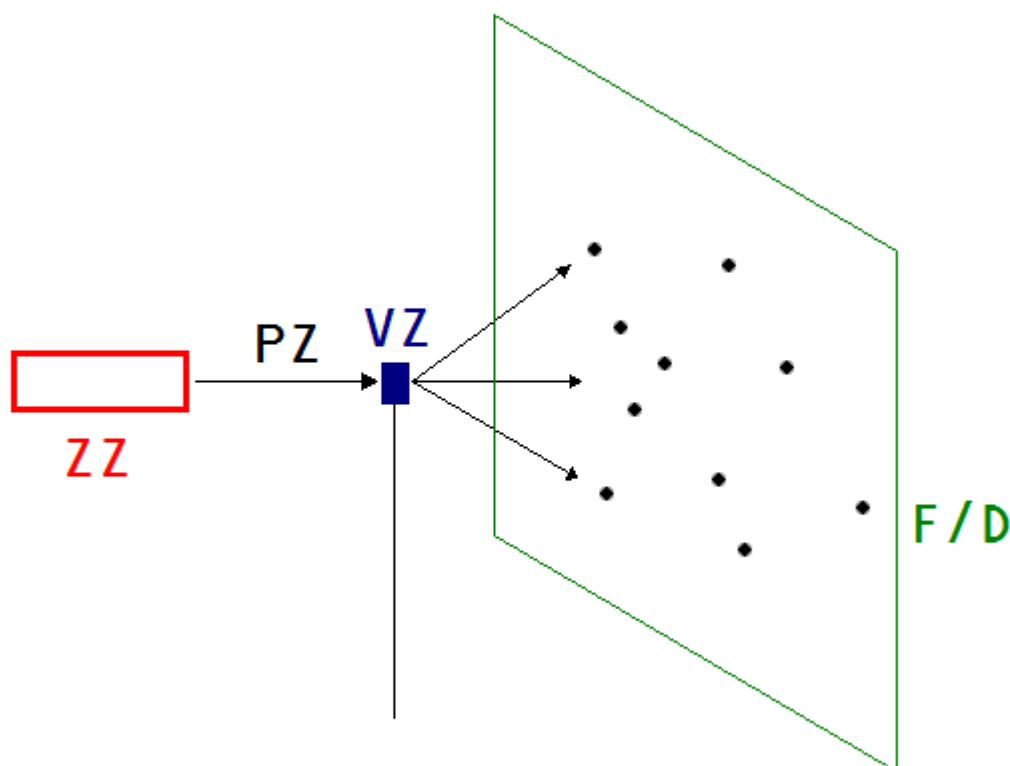


Obr. 1. Krystalografická mřížka



Díky své periodicitě se krystalografická mřížka chová jako mřížka optická, na které při splnění jistých podmínek může dojít i k interferenci či difrakci elektromagnetického záření. Nutnou podmínkou pro pozorování difrakce je ovšem použití elektromagnetického záření se srovnatelnou vlnovou délkou s periodicitou optické (krystalové) mřížky. Pro běžně studované látky leží tato periodičita zhruba kolem  $10^{-9}$  m a pro pozorování difrakce je třeba používat Röntgenovo záření.

Vlastní difrakční experiment spočívá v ozáření zkoumané látky rentgenovým zářením a současné detekci záření difraktovaného vzorkem (Obr. 2).

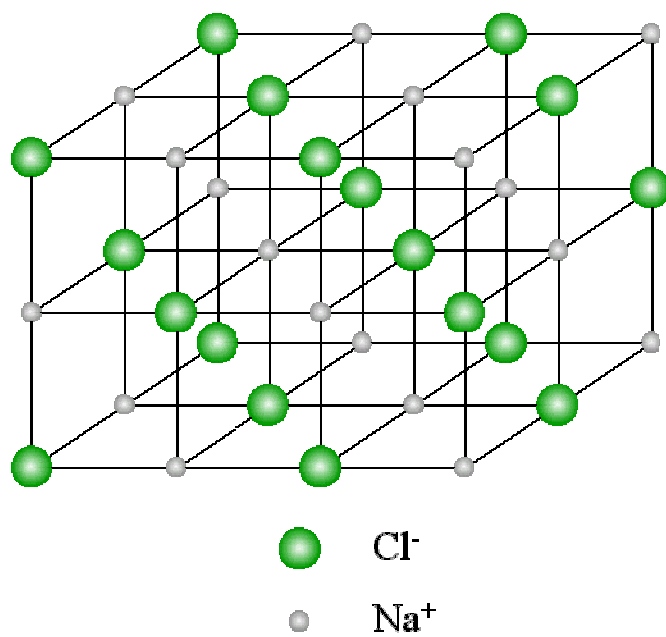


Obr.2. Schématické znázornění difrakčního experimentu.

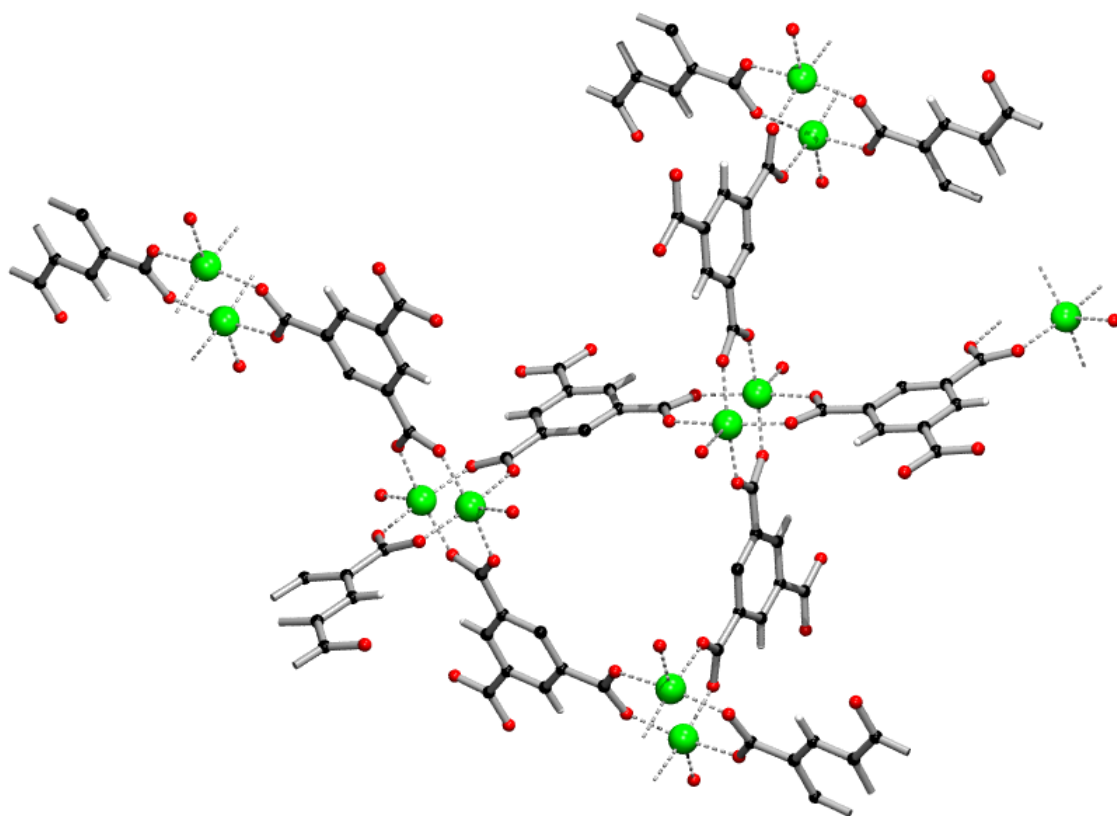
Legenda: ZZ – zdroj primárního záření, PZ – primární záření, VZ – vzorek, F/D – fotografický film nebo detektor záření. Tečky na detektoru znázorňují jednotlivé difrakce.

Při záznamu difrakčního obrazu je třeba určit jak přesnou polohu, tak i intenzitu jednotlivých difrakčních stop (difrakcí). Difrakční obraz nasnímaný filmem či detektorem záření ovšem ani trošku nepřipomíná jakoukoliv chemickou strukturu, kterou je možno získat teprve po matematickém zpracování poloh a intenzit naměřených difrakcí. Toto zpracování se dnes provádí zásadně na výkonných samočinných počítačích.

Úspěšná strukturní analýza poskytne po zpracování experimentálních dat cenné údaje nejenom o krystalografické mříži (Obr. 3), ale i o vlastní struktuře stavebních částic mříže (atomů, fragmentů či molekul; Obr. 4). Tato metodika stojí za úspěšným určením struktury nejenom četných významných materiálů (supravodičů, katalyzátorů, apod.), ale i biologicky významných molekul jako např. peptidů, penicilínu či vitamínu B<sub>12</sub>.



Obr. 3. Část krystalografické mřížky chloridu sodného.



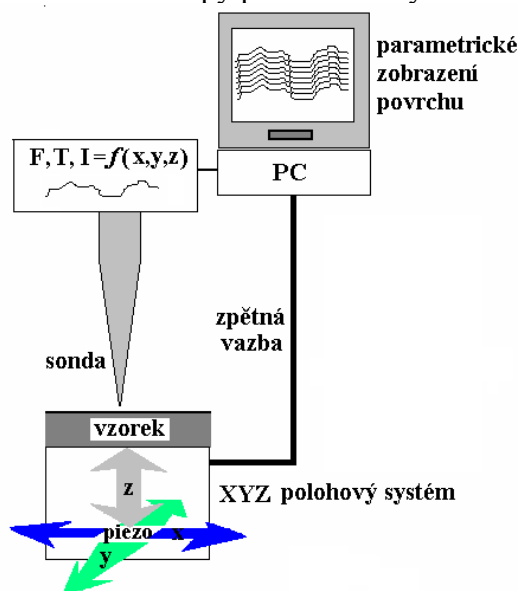
Obr. 4. Část struktury MOF s mědi  
a kyselinou 1,3,5-trikarboxybenzenovou.

## "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.



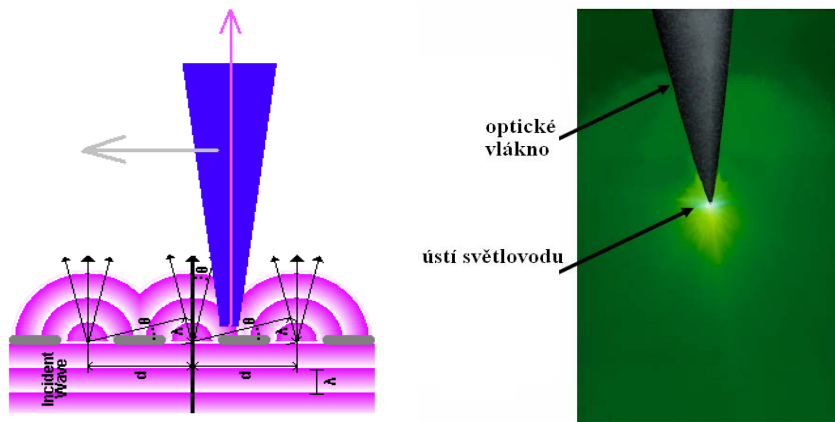
Obr. 1: Schématické znázornění mikroskopu rastrovací sondou

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

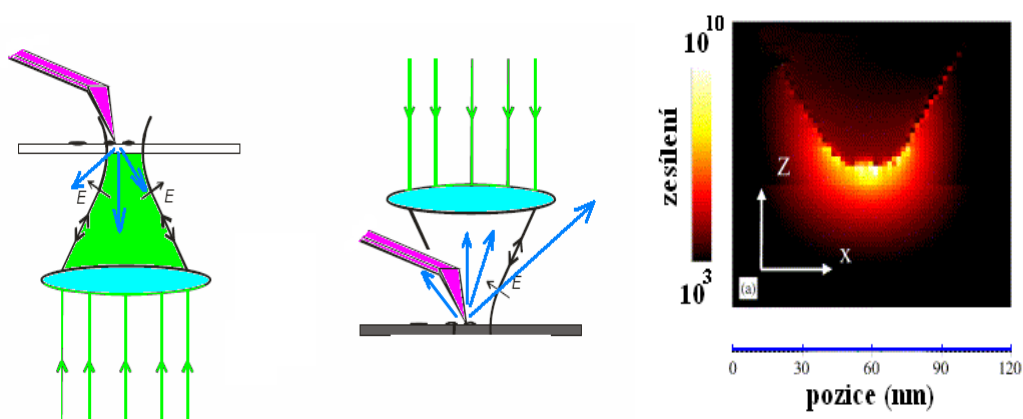
v součinnosti s optikou blízkého pole (obr. 2) umožnil poprvé zobrazit světelným mikroskopem struktury s rozlišením téměř o dva řády větším než odpovídá vlnové délce použitého světla, při zachování výhod spojení klasické optické mikroskopie a SPM - tj. možnost práce *in situ*, v transmisním, reflexním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

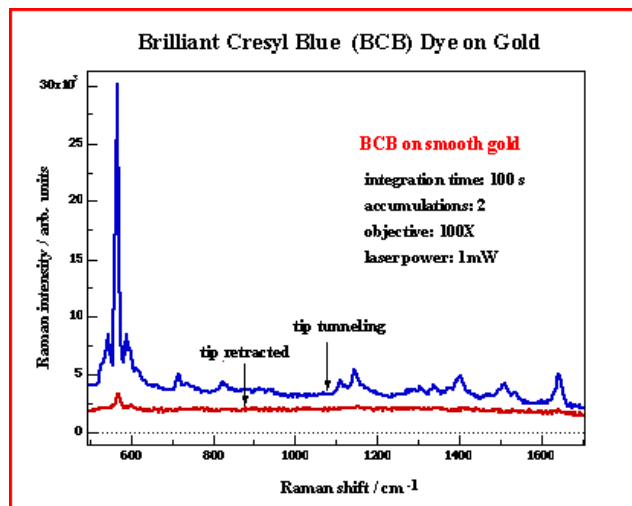
Spektroskopické použití této techniky pro chemickou analýzu se však ukázalo být sporné, díky tomu, že její citlivost je vzhledem k vysokým světelným ztrátám velmi nízká.

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.

# Heterogenní fotokatalýza na oxidu titaničitém

Jaromír Jirkovský

(oddělení elektrochemických materiálů;

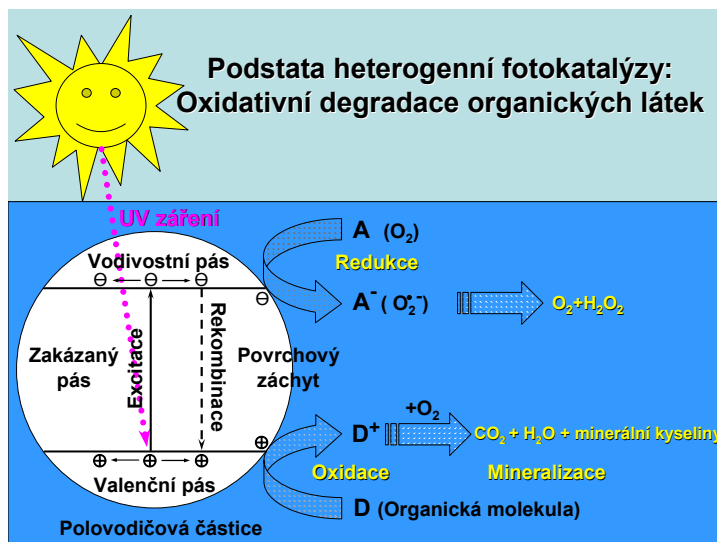
T: 26605 3185; jaromir.jirkovsky@jh-inst.cas.cz)

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.



## 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.

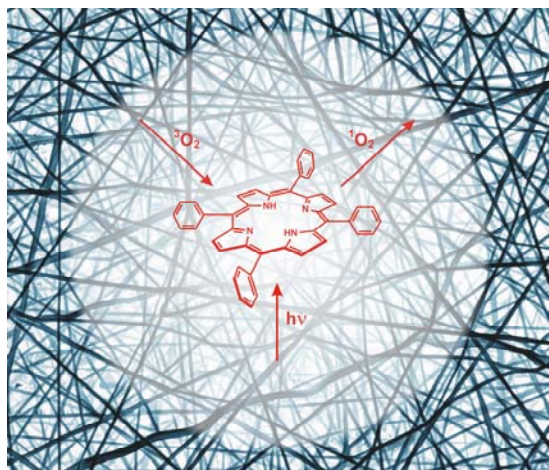
V druhé části bude popsán vliv (samo)agregace porfyrinů a nekovalentní interakce s další molekulou (templátem) na průběh a účinnost fotosensitizovaných procesů. Diskutovány budou možnosti praktických aplikací některých typů porfyrinových agregátů (J-agregáty, porfyrinové natuby). Jako příklady biologicky 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 samouspořádaných 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).



# Elektronová spektroskopie nanostruktur

Jan Plšek

(oddělení chemické fyziky;

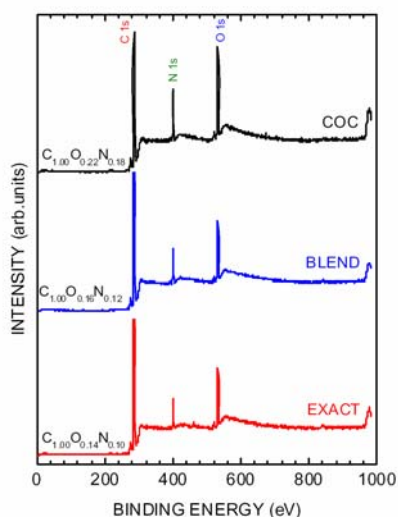
T: 26605 3546, 3545; jan.plsek@jh-inst.cas.cz)

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 universálnost, nedestruktivnost a produktivitu nezastupitelné při studiu nanostrukturálních materiálů.

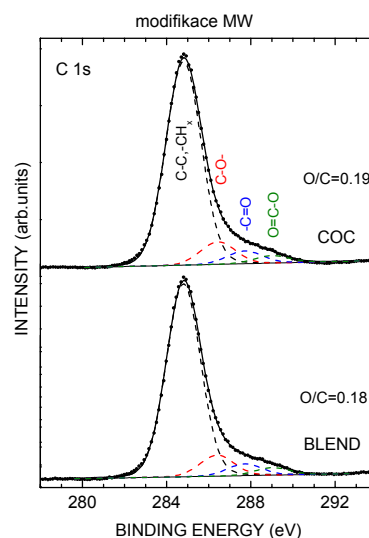
Jak vyplývá z jejich názvu, zdrojem informací o studovaném materiálu jsou elektrony, které jsou z něho emitovány. Základní uspořádání metod elektronové spektroskopie se skládá z monoenergetického zdroje primárních budících částic, analyzátoru energií elektronů a detektoru. Způsob buzení elektronů obvykle 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  $\mu\text{m}$ .

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).



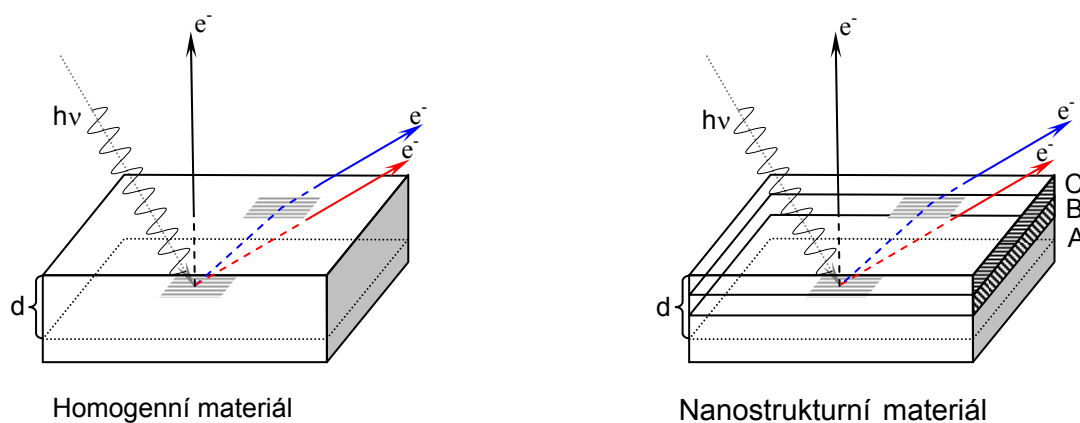
Obr. 1 Fotoelektronové spektrum biokompatibilních polymerů s adsorbovaným kolagenem. Přítomnost kolagenu lze snadno prokázat přítomností dusíku (linie N1s ve spektru)



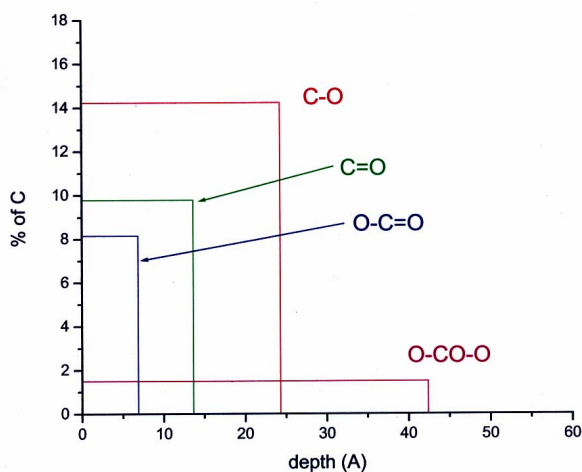
Obr. 2 Fotoelektronové spektrum C1s elektronů povrchu biokompatibilních polymerů modifikovaných v mikrovlnném reaktoru.

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).



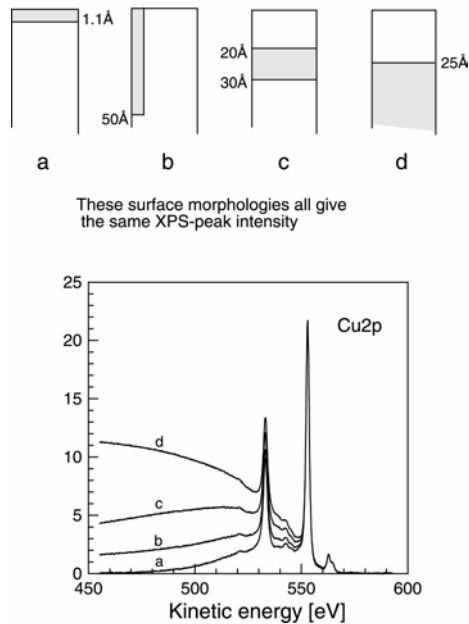
Obr. 3 Fotoemise z homogenního a nanostrukturálního materiálu



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 (řádovací elektronová mikroskopie), TEM (transmisní elektronová mikroskopie) a AFM (mikroskopie atomárních sil).

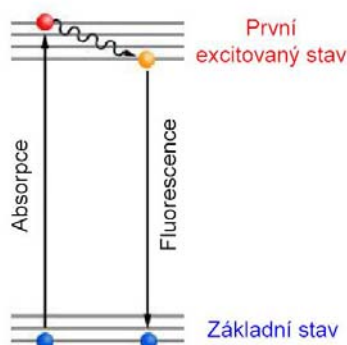
# Fluorescenční mikroskopie a fluorescenční korelační spektroskopie jako nástroje pro měření velikosti a pohyblivosti nanočástic

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.

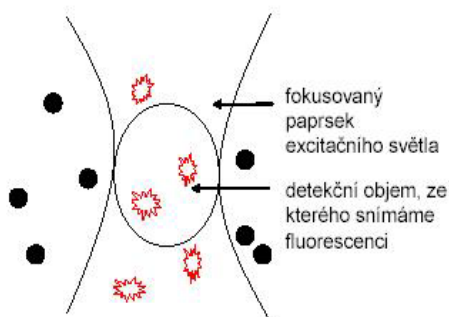


Obr. 1: Zjednodušený Jablonskiho diagram. Po excitaci elektromagnetickým zářením o vhodné energii dochází k absorpci a molekula přechází ze základního elektronového stavu do excitovaného elektronového stavu. Část této absorbované energie předá molekula ve formě tepelné energie okolí (naznačeno vlnovkou).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

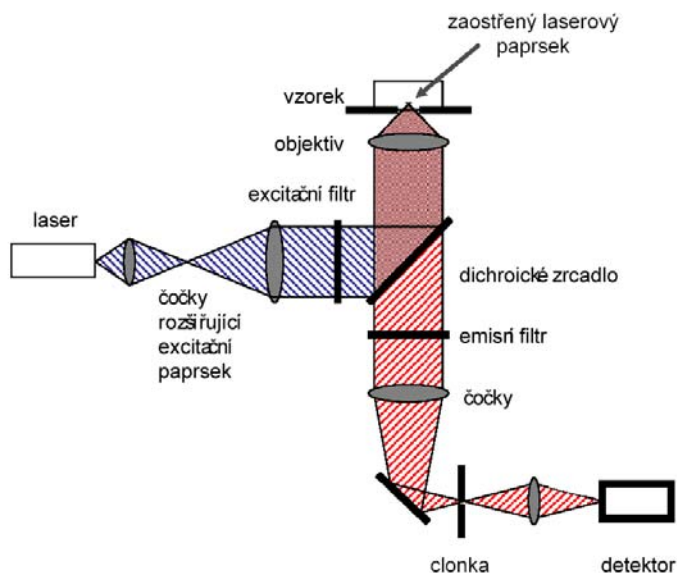
Jaké možnosti nám poskytuje fluorescence? V první řadě je to vysoká selektivita sbíraného signálu. Zdaleka ne všechny molekuly totiž fluoreskují po excitaci blízkým UV a viditelným světlem. Fluorescenci vykazují tak zvané fluorescenční sondy neboli značky, ke kterým se řadí např. některé organické látky 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.



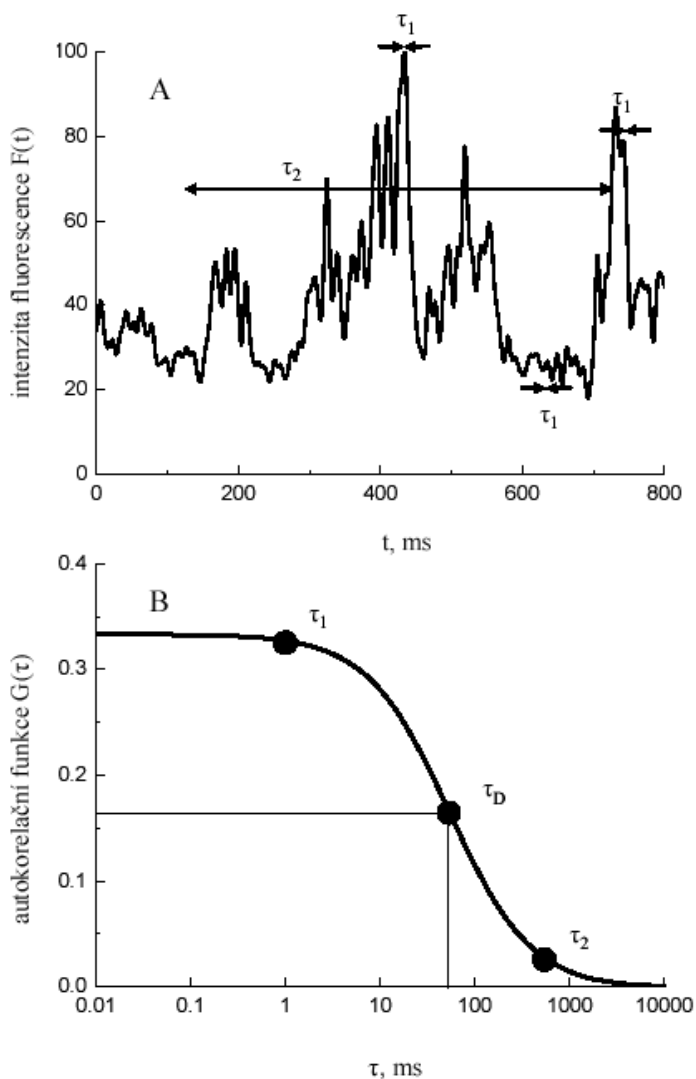
Obr. 2: Schéma zaostřeného laserového paprsku. Fluorescenční Signál pochází pouze z detekčního objemu (červeně zbarvené molekuly). Molekuly, které jsou mimo fokuzovaný paprsek, nejsou excitovány a nevykazují fluorescenci (černé tečky).



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 ( $\tau_1$ ) velká, pro větší časové intervaly ( $\tau_2$ ) se snižuje, protože hodnoty intenzity fluorescence na začátku a na konci intervalu  $\tau_2$  už spolu nesouvisí. Čas  $\tau_D$  (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.

## **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](mailto: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.

# Elmarco s. r. o.

*Společnost Elmarco ve své přednášce představí Dr. Lukáš Rubáček.*

## Profil

Elmarco s. r. o., se sídlem v Liberci, je dynamicky se rozvíjející společnost působící v nanovlákněném a polovodičovém průmyslu. Firma, která byla založena v roce 2000, si rychle vybudovala silnou pozici na trhu polovodičového průmyslu. O rok později měla obrát 18 miliónů korun, v roce 2004 to bylo už 536 mil. Kč.

Prudký rozmach společnosti demonstruje několik dalších čísel. Od začátku roku 2006 do září přijalo Elmarco 60 nových zaměstnanců, jejichž celkový stav se tím navýšil na 160. Věkový průměr firmy byl v tomto roce 32 let.

Společně se svým blízkým partnerem **Technickou Univerzitou v Liberci** vyvinulo Elmarco první zařízení na světě na výrobu nanovlákněného materiálu v průmyslovém měřítku. Elmarco založilo v květnu 2006 svoji první mezinárodní pobočku v japonském Kobe (Elmarco Japan Co. Ltd.), v září 2006 vznikl společný podnik s irskou společností **Alltracel** na výrobu zdravotnického materiálu - **Nanopeutics** .

Úspěch Elmarca s.r.o., tkví v orientaci na zákazníka, kterému nabízí komplexní řešení dodávek s vysokou flexibilitou při realizaci i následném servisu. Společnost se zaměřuje na trhy kde může plně uplatnit své zkušenosti i firemní know-how.

## Vývoj a výzkum

V oblasti nanotechnologií dále rozvíjíme a zdokonalujeme technologii **Nanospider™** . V současné době se zaměřujeme na 3 vývojové směry:

- **Organika** – s organickými polymery pracujeme od poloviny roku 2004 a s tímto typem procesu máme nejvíce zkušeností.

Zvláknili jsme: PVA, PVA C, PA 6, PA 6/12, PA 12, PAA, PAN, PEOX, PESO, PS, PUR, PVP, PVP – I, CHITOSAN, GELATINE...

- **Anorganika** – při pátrání po lepších vlastnostech nanovláken jsme se v roce 2006 zaměřili na anorganické materiály

Připravili jsme nanovláknena z: SiO<sub>2</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ZnO;TiO<sub>2</sub>; ZrO<sub>2</sub>

- **Melty** – po zkušebních testech jsme úspěšně modifikovali technologii **Nanospider™** také pro melty (taveniny). První **laboratorní jednotku** pro zvláknění tavenin plánujeme dodat na trh v průběhu roku 2007.

## Kontakty

### ELMARCO s. r. o.

V Horkách 76

460 07 LIBEREC 9

Česká Republika

<http://www.elmarco.com>

Tel.: (+420) 489 209 010

Fax: (+420) 485 151 997 - 8

Všechny Vaše dotazy rádi zodpovíme na e-mailu: [info@elmarco.com](mailto:info@elmarco.com)

*Čerpáno z webové aplikace společnosti **ELMARCO, s.r.o.** s adresou [www.elmarco.com](http://www.elmarco.com)*



# Pozvánka

Organizátoři Letní školy NANO2008

zvou všechny posluchače školy a ostatní zájemce na  
přednášku zahraničního hosta

## Prof. Stacey I. Zones

Chevron Energy and Technology Company, USA

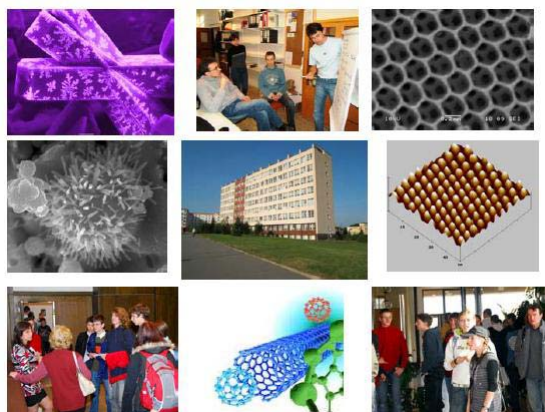
na téma

## A Survey of the Chemistry of Zeolites and their Uses

Přednáška se koná v pátek 29. srpna 2008  
v 9:00 hodin

v Brdičkově posluchárně

Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.  
v Dolejškově 3.



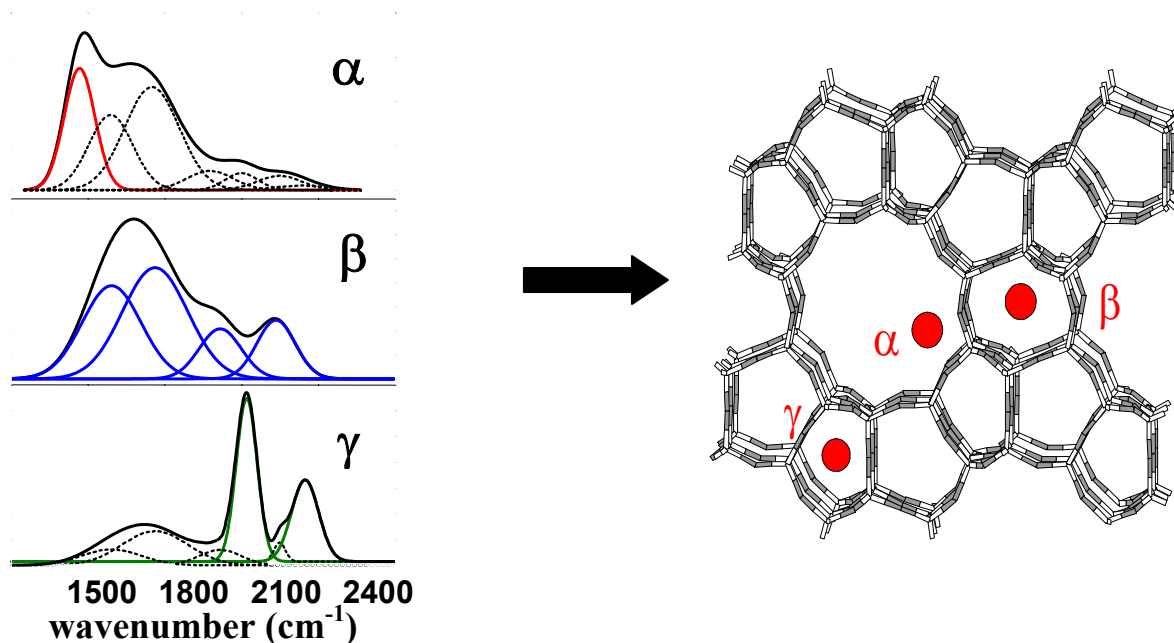
## PRAKTICKÉ CVIČENÍ - číslo I

Jméno organizátora praktického cvičení : Jiří Dědeček

Název výkladu s ukázkami: **Charakterizace nanostruktur a jejich chování v heterogenních katalyzátorech pomocí UV-Vis-NIR a FTIR spektroskopie - výklad s ukázkami**

Výklad s ukázkami navazuje na přednášku *Katalýza na nanostrukturách a životní prostředí*. UV-Vis-NIR difuzně reflexní (DR) spektroskopie umožňuje charakterizovat nanočástice a nanostruktury lokalizované ve vnitřním objemu molekulových sít, které jsou tak pro většinu metod aplikovaných na studium nanostruktur nepřístupné, a to i za in situ podmínek. Infračervená spektroskopie (FTIR) pak umožňuje sledovat jejich roli v katalytických reakcích.

V rámci výkladu budou demonstrovány metody měření DR spekter pomocí klasického spektrometru doplněného integrační koulí a zrcadlovou soustavou, a pomocí vláknové optiky s klasickým a diodovým spektrometrem. V případě FTIR spektroskopie bude předvedeno transmisní měření a metoda ATR (totální reflexe).



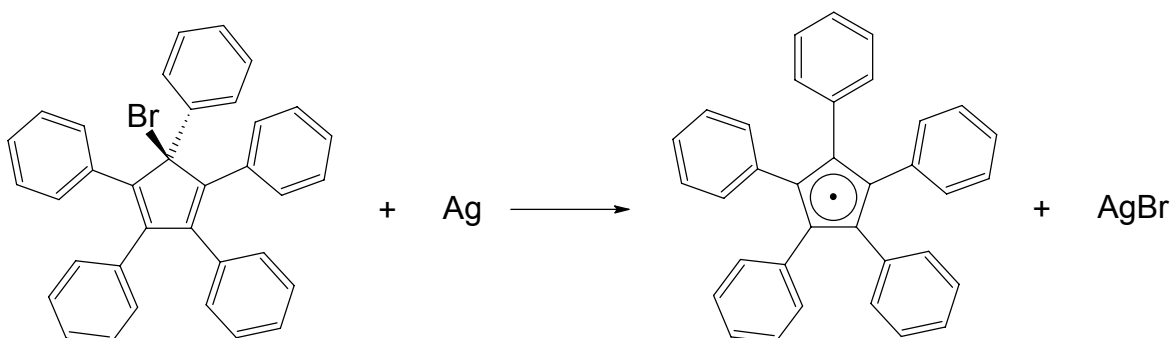
## PRAKTICKÉ CVIČENÍ - číslo II

Jméno organizátora praktického cvičení : Michal Horáček

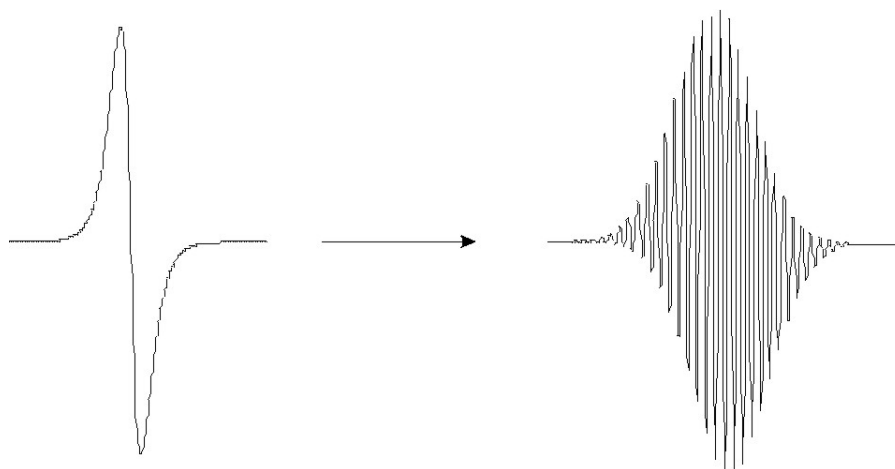
Název praktického cvičení: Studium struktury sloučenin pomocí ESR spektroskopie

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-fenylcyklopentadienového 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 jádru 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:** Libor Brabec

**Název praktického cvičení:** Řádkovací elektronový mikroskop – výklad s ukázkami

### **Princip řádkovací elektronové mikroskopie**

Vytvoření elektronového paprsku je podmíněno vakuem. V horní části tubusu elektrony emitují z kovového vlákna, jsou soustředěny do svazku a urychleny silným elektrickým polem. Po dalším zúžení clonkami a elektromagnetickou optikou dopadá paprsek elektronů na vzorek, umístěný ve vakuové komoře. Detegovány jsou obvykle nikoli tyto primární elektrony poté, co se odrazí od povrchu vzorku, ale elektrony sekundární, primárními elektrony ze vzorku vyražené. Povrch vzorku tak lze zobrazit mnohem podrobněji.

### **Naprašování vzorků**

Vzorky elektricky nevodivé je nutno pokrýt tenkou vrstvičkou kovu kvůli odvádění přebytečného náboje z jejich povrchu. Sekundární elektrony pak z velké míry pocházejí z tohoto kovu, jejich počet stoupá s atomovým číslem. Proto se k pokovení často užívá platina nebo zlato. Postačuje vrstva o tloušťce několika nanometrů. Disk Pt nebo Au je ve vakuové komoře naprašovačky zapojen jako katoda. V doutnavém výboji naň dopadají urychlené kladné ionty plynu (Ar), čímž jsou do prostoru komory rozprašovány kovové klastry.



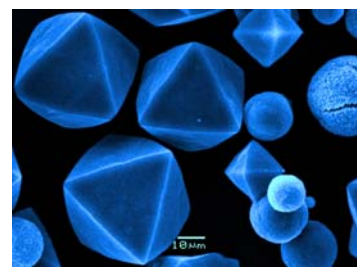
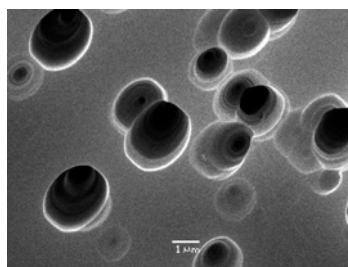
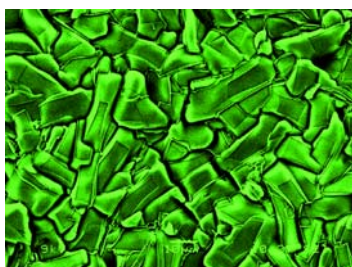
### **Přístrojové vybavení:**

K dispozici je řádkovací elektronový mikroskop JEOL JSM-5500LV z roku 2001. Kinetickou energii elektronů lze nastavit v rozmezí 1-30 keV (urychlovací napětí činí 1-30 kV). Detekci sekundárních elektronů (SEI) lze dosáhnout zvětšení 100.000× s rozlišením cca 10 nm. Pro větší kontrast plošek obsahujících atomy těžší než okolí lze s výhodou užít detektoru zpětně odražených elektronů (BSE), a to do zvětšení cca 10.000×. Písmena LV značí možnost „Low Vacuum“: nízké vakuum je vhodné k prohlížení vzorků obsahujících vodu (vzorky biologické), neboť se zpomaluje její vypařování, zbytkový plyn může též odvádět náboj z nevodivých vzorků. Souřadnice polohy vzorku ve vakuové komoře lze měnit s přesností 0,001 mm pomocí elektromagnetických šroubů (vpředu).

Kovová vrstvička je na nevodivé vzorky nanášena naprašovačkou BAL-TEC SCD 050 za nízkého tlaku argonu ( $5 \times 10^{-2}$  mbar). Vrstva Pt o tloušťce asi 12 nm je naprašena za 1 minutu.

### **Zaměření laboratoře:**

Laboratoř se zabývá převážně studiem zeolitických materiálů (hlinitokřemičitanů s definovanou sítí pórů o průměru 0,5-1,5 nm) v podobě krystalických prášků nebo polykrystalických membrán. Sledovány jsou velikosti krystalů, jejich tvary, značně proměnlivé podle způsobu přípravy, a jejich uspořádání ve vrstvách. Vnitřní morfologii vzorků lze studovat spojením mikroskopie s metodou leptání, při němž leptací činidlo (HF) proniká určitým způsobem do vrstev nebo jednotlivých krystalů. Zpětně odražené elektrony jsou využívány při snímkování výbrusů porézního materiálu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), vyplněného epoxidem. Z většího počtu snímků je možné pomocí stochastické rekonstrukce získat trojrozměrnou repliku porézního materiálu.



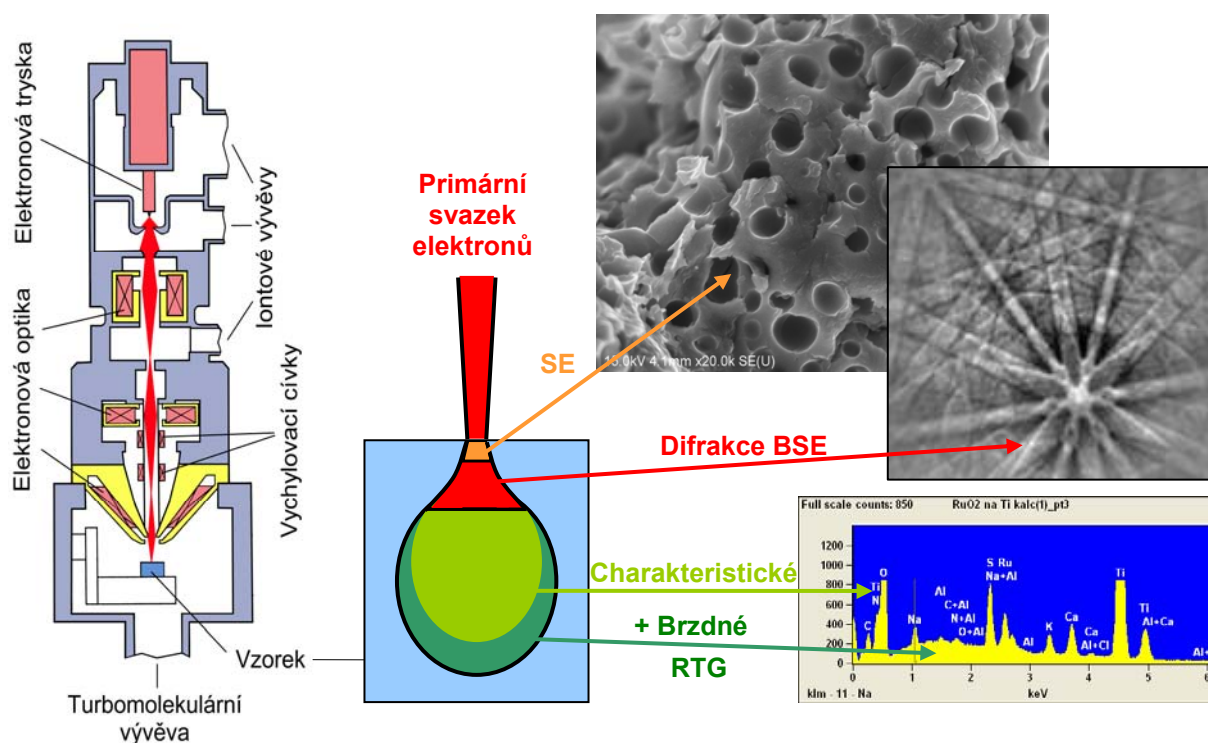
## PRAKTICKÉ CVIČENÍ - číslo IV

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  $\lambda$  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 V

Jméno organizátora praktického cvičení : Pavel Janda

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

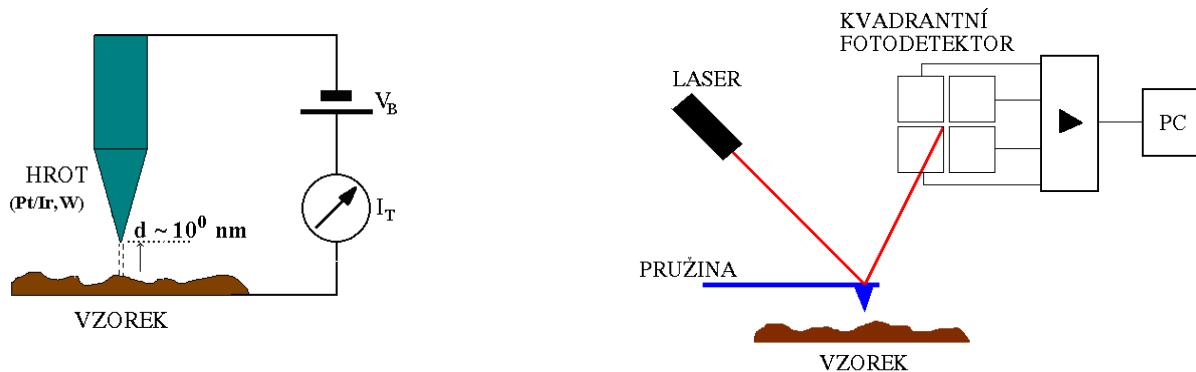
Cvičení navazuje na přednášku *Spektroskopické techniky v mikroskopii rastrovací sondou: nano-chemická analýza in situ?*. Jeho cílem je seznámit posluchače školy s pracovištěm mikroskopie rastrovací sondou.



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.



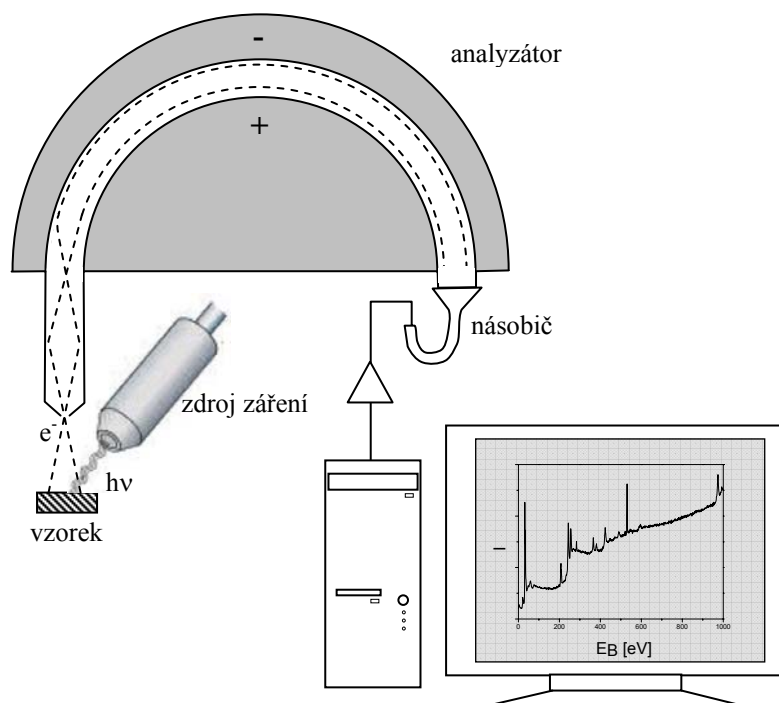
*Schéma principu metody rastrovací tunelové mikroskopie (vlevo), mikroskopie atomárních sil (vpravo)*

## PRAKTICKÉ CVIČENÍ - číslo VI

Jméno organizátora praktického cvičení : Jan Plšek, Ján Tarábek, 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).



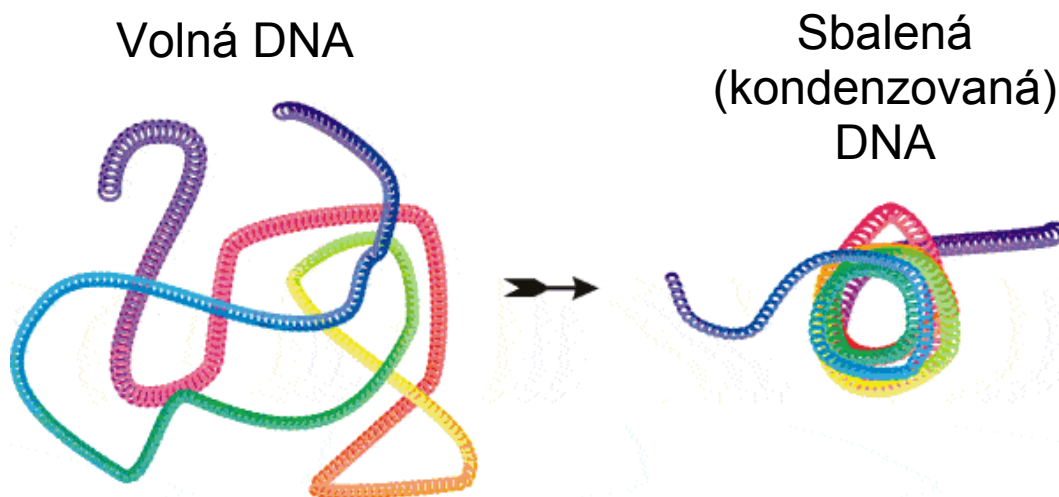
## **PRAKTICKÉ CVIČENÍ - číslo VII**

**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.



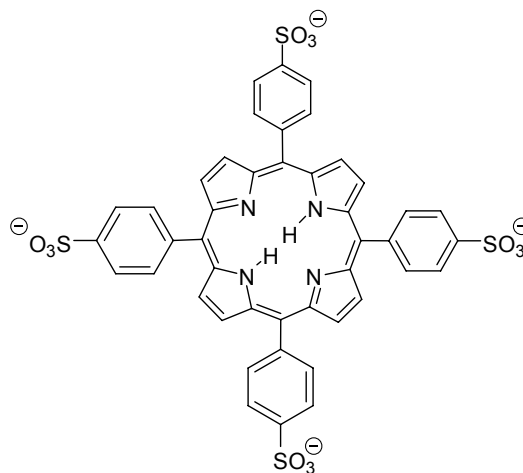
## PRAKTICKÉ CVIČENÍ - číslo VIII

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 absorbance 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 (H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O, chlorovaná rozpouštědla).

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

## Praktikum IX: Laserová chemie v létajících nanolaboratořích

Michal Fárník

[michal.farnik@jh-inst.cas.cz](mailto: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/F<sub>2</sub> 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<sub>n</sub> 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)<sub>n</sub> (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.