

SEMINÁŘ STUDENTŮ ÚFCH JH 2009

Konferenční centrum
AV ČR v Liblicích



19. - 21. 5. 2009



Seminář studentů ÚFCH JH 2009

Sborník příspěvků

**ze studentské konference konané
19.-21. května 2009
v Konferenčním centru AV ČR Liblicích**

Seminar of Students of JHI 2009

Collection of abstracts

**of all lectures given at the student conference
held on 19 -21 May 2009
in Conference Centre of the Academy of Sciences
of the Czech Republic in Liblice chateau**

**Seminář studentů ÚFCH JH 2009
Sborník příspěvků ze studentské konference
konané 19.-21. května 2009
v Konferenčním centru AV ČR Liblicích**

Kolektiv autorů

Sestavila: Květa Stejskalová

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

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

Vydání: první

Náklad: 75 kusů

Místo a rok vydání: Praha, 2009

Publikace neprošla jazykovou úpravou

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

ISBN 978-80-87351-01-7

PROGRAM - Úterý 19.5.2009

Odjezd autobusem z parkoviště před ústavem v 15:00 hodin.

Předpokládaný příjezd do Konferenčního centra AV ČR v zámku v Liblicích v 16 hodin.

Čas	Předsedající	Přednášející	Název
16:00 – 16:30	Registrace a ubytování Občerstvení před zahájením konference (od 16:45 hodin v předsálí konferenčního sálu: káva a zákusek)		
17:15	Zahájení semináře studentů - prezentace studentů z mimosoutěžní kategorie		
17:30	<u>Květa</u> <u>STEJSKALOVÁ</u>	Karel VACHEK (4. ročník SPŠ ST Praha 1)	KVANTOVÝ POPIS ATOMU (S- A P-ORBITALY ATOMU VODÍKU A ATOM HELIA METODOU HARTREE-FOCK)
17:45		Vít SVOBODA (3. ročník MŠSCH Praha 1)	CHARACTERIZATION OF DIODE LASERS FOR HIGH SENSITIVITY SPECTROSCOPIC APPLICATIONS IN THE GAS PHASE
18:00		Matěj ŠTÁSTKA (4. ročník SPŠ ST Praha 1)	PRAKTICKÁ VÝUKA CHEMIE – ZPRACOVÁNÍ DIDAKTICKÉ PŘÍRUČKY PRO VÝUKU ANORGANICKÉHO NÁZVOSLOVÍ A JEJÍ POUŽITÍ FORMOU PŘEDNÁŠKY (URČENO PRO ŽÁKY ZŠ)
PŘESTÁVKA			
18:30	<u>Květa</u> <u>STEJSKALOVÁ</u>	Helena DRAGONOVÁ (1. ročník PŘF UK)	PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITE AFX
18:45		Pavel KOŠTÁL (1. ročník MFF UK)	VYUŽITÍ LABVIEW V EXPERIMENTU S KLASTRY V MOLEKULOVÝCH PAPERSCÍCH
19:00		Mikuláš PEKSA (3. ročník MFF UK)	STUDIUM TRANSPORTNÍCH VLASTNOSTÍ PORÉZNÍCH MATERIÁLŮ
19:15		Martina PARISOVÁ (2. ročník PŘF UK)	LEUKOVORIN – DERIVÁT KYSELINY LISTOVÉ A JEHO VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ NA PEVNÉ AMALGÁMOVÉ ELEKTRODĚ
Ukončení prvního dne semináře VEČEŘE v RESTAURACI - začátek v 19:45			

PROGRAM - **Středa 20.5.2009**

Čas	Předsedající	Přednášející	Název
8:15	Zahájení druhého dne semináře - prezentace studentů kategorie I. a II.		
8:20	<u>Radek MACHÁŇ</u>	Ondřej TKÁČ (<i>diploant, školitel M. Fárník</i>)	PHOTOCHEMISTRY OF CLUSTERS AND NANOPARTICLES WITH ATMOSPHERIC RELEVANCE
8:40		Kristina SOVOVÁ (<i>diploantka, školitel S. Civiš</i>)	STUDIUM EXPLOZIVNÍCH LÁTEK POMOCÍ SPEKTROSKOPICKÝCH TECHNIK
9:00		Alan LIŠKA (<i>bakalářské studium, šk. J.Ludvík</i>)	ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF MONO-, DI-, TRI- AND TETRANITROCALIX-[4]-ARENES AND THEIR MODELS
9:20		Marek PEDERZOLI (<i>bakalářské st., šk. J.Pittner</i>)	AB INITIO NON-ADIABATIC MOLECULAR DYNAMICS
9:40	PŘESTÁVKA NA KÁVU		
10:00	<u>Jan HEYDA</u>	Michal KAMAS (<i>diploant, školitel S. Civiš</i>)	VYUŽITÍ VYSOCE ENERGETICKÝCH ZDROJŮ ZÁŘENÍ PRO SIMULACI DOPADU MIMOZEMSKÉHO TĚLESA DO PLANETÁRNÍ ATMOSFÉRY TITANU
10:20		Radka BAKOVÁ (<i>I. ročník, školitel S. Záliš</i>)	THEORETICAL STUDY OF SPECTROSCOPICAL ASPECTS OF PLATINUM COMPLEXES
10:40		Milan ONČÁK (<i>I. ročník, školitel P.Slavíček a M.Fárník</i>)	TOWARDS COMPLEX THEORETICAL DESCRIPTION OF THE IONIZATION PROCESS IN BULK
11:00		Tomáš HEJZLAR (<i>magisterské st., školitel Z.Zelinger</i>)	FOTOAKUSTICKÁ SPEKTROMETRIE -MODELOVÁNÍ ZÁVISLOSTI HMOTNOSTI PLYNNÝCH POLUTANTŮ NA JEJICH ŠÍŘENÍ DO OKOLÍ
11:20	PŘESTÁVKA		
11:40	<u>Vít KALOUSEK</u>	Milan MAŠÁT (<i>II.ročník, školitel O. Votava</i>)	TIME DEPENDANT ABSORPTION IN PULSED SUPERSONIC NOZZLE
12:00		Věra HUDSKÁ (<i>I. ročník, školitel P.Janda</i>)	NEW THIN LAYER CELL FOR ELECTROCHEMICAL STUDY OF PHTHALOCYANINES STUDY OF
12:20		Jan HEYDA (<i>II.ročník, host z Přf UK</i>)	DIFFERENT DENATURATION PATHWAYS OF SMALL PEPTIDE TRIGGERED BY UREA AND GUANIDINIUM
PŘESTÁVKA NA OBĚD (OBĚD SE PODÁVÁ V RESTAURACI OD 12:45)			
14:15	<u>Jana BULÍČKOVÁ</u>	Ludmila ŠIMKOVÁ (<i>I. ročník, školitel J.Ludvík</i>)	ELEKTROCHEMICKÉ STUDIUM INTRAMOLEKULÁRNÍCH REDOX REAKCÍ 2,2-DINITROETHEN-1,1-DIAMINU
14:35		Lukáš SOBEK (<i>I. ročník, školitel J.Pittner</i>)	PHOTODYNAMICS STUDY OF INDOLE MOLECULE
14:55		Viliam KOLIVOŠKA (<i>I. ročník, šk. M.Hromadová</i>)	ADSORPTION PROPERTIES OF MOLECULAR WIRES
15:15	PŘESTÁVKA NA KÁVU A ZÁKUSEK		
15:35	<u>David BEK</u>	Martin FERUS (<i>I. ročník, školitel S. Civiš</i>)	SPONTANEOUS AND LASER INDUCED ^{18,16} O ISOTOPE EXCHANGE IN C ¹⁶ O/C ¹⁶ O ₂ -N ₂ -H ₂ ¹⁸ O MIXTURES
15:55		Martin ŠTEFL (<i>I. ročník, školitel M. Hof</i>)	CHARACTERIZATION OF PROTHROMBIN BINDING TO SPB'S BY Z-SCAN FCS

16:15		Barbora ŠUSTROVÁ (I.ročník, školitel V. Mareček)	ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY PRO SLEDOVÁNÍ BIOCHEMICKÝCH A TECHNICKÝCH MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ
16:35		Libor VEIS (I. ročník, školitel J. Pittner)	QUANTUM COMPUTATION OF MOLECULAR ENERGIES
17:00	UKONČENÍ DRUHÉHO DNE SEMINÁŘE. VEČEŘE V RESTAURACI OD 17:15 HODIN		

PROGRAM - Čtvrtek 21.5.2009

Čas	Předsedající	Přednášející	Název
8:15	Zahájení třetího dne semináře - prezentace studentů kategorie II.		
8:20	<u>Jan SKŘÍNSKÝ</u>	Radmila JANEČKOVÁ (II. ročník, školitel Z. Zelinger)	CURRENT STATE OF THE H ₂ ¹² C ¹⁶ O SPECTRO-SCOPIC STUDIES AND CO ₂ -LASER PHOTOACOUSTIC DETECTION OF GASEOUS N-PENTYLACETATE
8:40		Lenka BERANOVÁ (II. ročník, školitel M. Hof)	PROPERTIES OF OXIDIZED PHOSPHOLIPIDS REVEALED BY SOLVENT RELAXATION METHOD
9:00		Miroslav ŠULC (II. ročník, školitel R. Čurík)	ROTATIONAL EXCITATIONS OF POLAR MOLECULES BY COLD ELECTRONS
9:20	PŘESTÁVKA		
9:35	<u>Eva GRIGOROVÁ</u>	David BEK (II. ročník, školitel J. Čejka)	SBA-15 IMMOBILIZED RUTHENIUM CATALYSTS FOR OLEFIN METATHESIS
9:55		Jan SKŘÍNSKÝ (II. ročník, šk. Z. Zelinger)	HIGH RESOLUTION SPECTROSCOPY OF CH ₂ I RADICAL
10:15		Dana PROCHÁZKOVÁ (III. ročník, školitel J. Čejka)	ACYLATION OF DOUBLE BONDS OVER ZEOLITES
10:35	PŘESTÁVKA NA KÁVU A ZÁKUSEK		
11:00	<u>Dana PROCHÁZKOVÁ</u>	Radek MACHÁŇ (III. ročník, školitel M. Hof)	REAL-TIME MONITORING OF MELLITIN INDUCED PORE AND TUBULE FORMATION FROM SUPPORTED LIPID BILAYERS
11:20		Jana BULÍČKOVÁ (III. ročník, šk. L. Pospíšil)	ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF WATER SOLUBLE FULLERENES
11:40		Eva GRIGOROVÁ (III. ročník, šk. Z. Zelinger)	FTIR SPECTROSCOPY OF FCO ₂ RADICAL, TIME RESOLVED FTIR SPECTROSCOPY OF BRCN AND CH ₃ CN AND MICROWAVE SPECTROSCOPY OF CS ⁺ ION
12:00		Vít KALOUSEK (III. ročník, školitel J. Rathouský)	ORDERED MESOPOROUS FILMS OF TiO ₂ AS HIGHLY EFFICIENT PHOTOCATALYSTS FOR CLEAN ENVIRONMENT
12:20	UKONČENÍ PREZENTACÍ - PŘESTÁVKA NA HODNOCENÍ KOMISE		
12:45	SLAVNOSTNÍ VYHLÁŠENÍ VÝSLEDKŮ a ukončení Semináře studentů		
13:15 14:45	OBĚD V RESTAURACI od 13:30 hodin Odjezd do Prahy (autobusem z parkoviště u zámku ca ve 14:45 - 15:00 <i>bude upřesněno v Liblicích)</i>		

ÚČASTNÍCI SEMINÁŘE STUDENTŮ ÚFCH JH 2009

Kategorie I (16 studentů)

Studenti magisterského studia a diplomanti (6)

Hejzlar Tomáš (magisterské st., školitel Z. Zelinger)
Kamas Michal (diplomant, školitel S. Civiš)
Liška Alan (bakalářské studium, školitel J. Ludvík)
Pederzoli Marek (bakalářské studium, školitel J. Pittner)
Sovová Kristina (diplomantka, školitel S. Civiš)
Tkáč Ondřej (diplomant, školitel M. Fárník)

Studenti I. ročníku PGS (10)

Baková Radka (školitel S. Záliš)
Ferus Martin (školitel S. Civiš)
Hudská Věra (2. školitel P. Janda)
Kolivoška Viliam (školitel M. Hromadová)
Ončák Milan (školitel P. Slavíček, 2. školitel M. Fárník)
Sobek Lukáš (školitel J. Pittner)
Šimková Ludmila (školitel J. Ludvík)
Šustrová Barbora (2. školitel V. Mareček)
Štefl Martin (školitel M. Hof)
Veis Libor (školitel J. Pittner)

Hodnotící komise:

Předsedající:

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

Členové komise:

Mgr. Michal Fárník, Ph. D.

Mgr. Michal Horáček, Ph. D.

Ing. Petr Krtil, CSc.

Kategorie II (12 studentů)

Studenti II. ročníku PGS (7)

Bek David (školitel J. Čejka)
Beranová Lenka (školitel M. Hof)
Janečková Radmila (školitel Z. Zelinger)
Mašát Milan (školitel O. Votava)
Skřinský Jan (školitel Z. Zelinger)
Šulc Miroslav (2. školitel R. Čurík)

Heyda Jan (host, PGS student 2. roč. PřF UK)

Studenti III. ročníku PGS (5)

Bulíčková Jana (školitel L. Pospíšil)
Grigorová Eva (školitel Z. Zelinger)
Kalousek Vít (školitel J. Rathouský)
Macháň Radek (školitel M. Hof)
Procházková Dana (školitel J. Čejka)

Mimosoutěžní kategorie středoškolských stážístů a studentů 1.-2. ročníků vysokých škol:

Středoškoláci:

Svoboda Vít (MSŠCH Praha 1, stáž a SOČ u O. Votavy)

Štástka Matěj (SPŠ ST Panská, Praha 1,
stáž a SOČ u J. Čejky, maturitní práce u K. Stejskalové)

Vachek Karel (SPŠ ST Panská, Praha 1,
stáž, SOČ a maturitní práce u R. Čuríka)

Vysokoškoláci:

Dragounová Helena (bakalářské st. PřF UK,
stáž u P. Hrabánka)

Košťál Pavel (bakalářské st. MFF UK, stáž u M. Fárníka)

Peksa Mikuláš (bakalářské studium MFF,
stáž u M. Kočířika)

Parisová Martina (bakalářské st. PřF UK,
stáž u T. Navrátila)

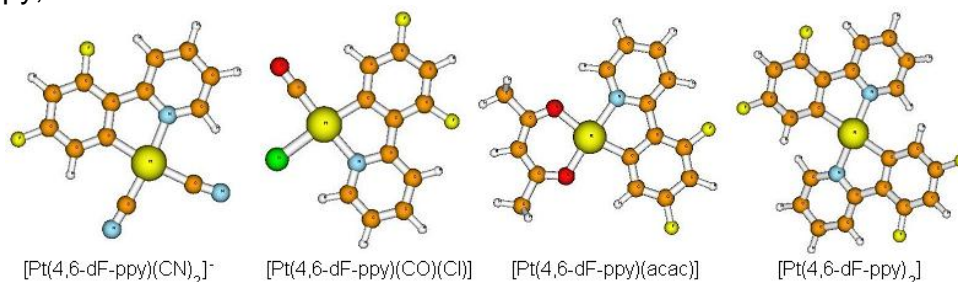


THEORETICAL STUDY OF SPECTROSCOPICAL ASPECTS OF PLATINUM COMPLEXES

Mgr. Radka Baková

Ing. Stanislav Záliš, CSc.

Coordination complexes of platinum are of a great importance to transition metal chemistry. Their spectroscopical properties in general are interesting not only from a practical point of view but also they can give us an insight into electronic structures. We have been studying a series of platinum(II) complexes characterized by the presence of the same 4,6-dF-ppy ligand. We have chosen four complexes containing one 4,6-dF-ppy ligand and differing in remaining ligands coordinated to platinum, CN^- , Cl^- , CO, acac and 4,6-dF-ppy, as shown below.



Three main reasons motivate us to perform *ab initio* calculations on these systems. Firstly, there is available experimental data. Secondly, the comparison of differences among four systems enables us to predict and derive types of electronic transitions in complexes and their variation due to the modification of the coordination sphere. Furthermore, these complexes have not been computed yet to our best knowledge. This is why it is challenging to calculate spin-orbit coupling (this relativistic effect becomes very important because of the presence of transition metal atom) and spectroscopical data on *ab initio* level of theory.¹ One of the best affordable method for this size of system is CASSCF/CASPT2.

I will give a brief introduction to possible electronic transitions found in coordination compounds, as well as quantum chemical methods that have been used. I shall stress problems associated with a proper choice of active space. Then I will present our calculated results and their connection to the experimental data and compare them to the ones obtained by TD DFT. In conclusion I will outline future plans and mention possible approaches we would like to use in our next research.

References:

1. Neese, F.; Petrenko, T.; Ganyushin, D.; Gottfried, O., *Coordination Chemistry Reviews*. **2007**, 251, 288-327.



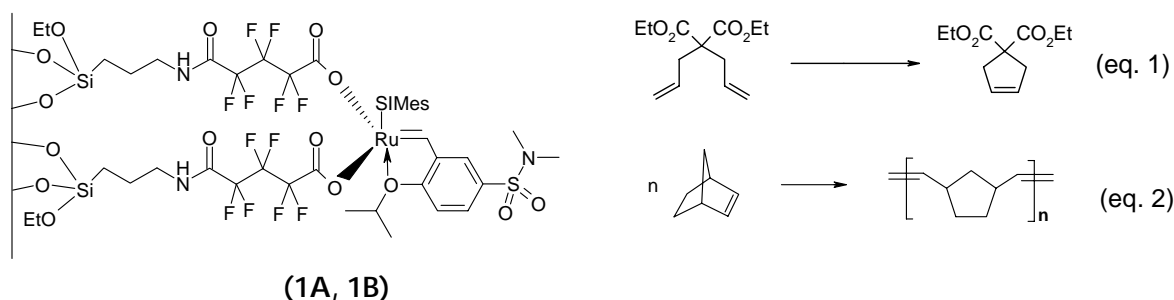
SBA-15 IMMOBILIZED RUTHENIUM CATALYSTS FOR OLEFIN METATHESIS

Ing. David Bek

Prof. Ing. Jiří Čejka, DrSc.

The Olefin metathesis is an important organic reaction, which has numerous applications in petrochemistry, polymer chemistry and fine chemical synthesis [1]. Ru based complexes are the most popular metathesis catalysts due to their high activity and tolerance to the variety of functional groups in substrate molecule. The high cost of Ru complexes used and the demands on product purity stimulate the development of Ru heterogenized catalysts, which enable easy catalyst - product separation and catalyst reusing.

New heterogeneous metathesis catalysts (**1A**, **1B**, where SIMes = 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidinylidene) have been prepared by immobilization [2] of the commercial Ru complex on (i) mesoporous molecular sieves SBA-15 (**1A**) and (ii) conventional silica (**1B**). The activity of the catalysts was tested in ring closing metathesis (RCM) of diethyl diallylmalonate (eq. 1) and ring opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene (eq. 2) as the model reactions.



In both reactions **1A** and **1B** exhibited high activity (TON up to 2900 in 22 hours). In RCM of diethyl diallylmalonate catalysts separated from products by filtration were reused 3 times without considerable loss in activity. In ROMP of norbornene, considerably higher yield of polymer was obtained with **1A** than with **1B**.

References:

- [1] Grubbs R.H., (Ed.), Handbook of Metathesis, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [2] Vehlow K., Maechling S., Köhler K., Blechert S., J. Organomet.Chem. **2006**, 691, 5267.



PROPERTIES OF OXIDIZED PHOSPHOLIPIDS REVEALED BY SOLVENT RELAXATION METHOD

Mgr. Lenka Beranová

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

Oxidized lipids are generated from unsaturated glycerophospholipids under conditions of oxidative stress¹. They influence the physical properties of biological membranes and also interact with specific receptors and affect signaling pathways. They are supposed to be involved in a range of human diseases. Therefore, they are extensively studied nowadays.

We would like to study the influence of oxidized phospholipids with truncated acyl chain ending with aldehyde or carboxyl group on the properties of the bilayer. This was previously studied by molecular dynamics². It was shown that PazePC (with carboxyl group) undergoes chain reversal and the truncated acyl chain points into the aqueous phase.

Employing the fluorescence solvent relaxation technique we will study the hydration properties of the bilayer – i. g. the amount of water hydrating lipids, the mobility of water molecules and the mobility of the hydrated lipids.

References:

[1] Fruhwirth, G. O.; Loidl, A.; Hermetter, A., *Biochim. Biophys. Acta* **2007**, *1772*, 718-736.

[2] Khandelia, H.; Mouritsen, O. G., *Biophys. J.* **2009**, *96*, 1-10.



ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF WATER SOLUBLE FULLERENES

Ing. Jana Bulíčková

Doc. RNDr. Lubomír Pospíšil, CSc.

Fullerene (C_{60}) is a highly hydrophobic compound and it is considered to be insoluble in water. Different approaches were described for preparing aqueous solutions of C_{60} . One of the possibilities is to create an inclusion complex of C_{60} inside a cavity of gamma-cyclodextrin (γ CD). Recently, we have shown that such complexes are capable of the electrochemical conversion of N_2 to ammonium ions [1].

Several attempts have been made to dissolve C_{60} in aqueous medium directly without the need of inclusion chemistry or chemical modification of the C_{60} moiety. One possibility is to use an ultrasonic treatment of a two-phase mixture of water and toluene containing C_{60} . Total evaporation of toluene from the mixture results in a brownish-yellow aqueous solution containing C_{60} [2].

The state of C_{60} in aqueous solutions is still being discussed. Some authors speculate about the modification of fullerene core by a variable number of OH groups leading to the formation of fullerenols. The measurements of Raman spectra of our aqueous solutions containing C_{60} suggest that the symmetry of C_{60} in water remains unchanged and further attempts to characterize „water soluble C_{60} “ are being made.

The most suitable techniques for the electrochemical characterization of the aqueous solution of C_{60} is the low-frequency phase-sensitive AC polarography and the steady-state voltammetry. The redox potential of fullerene in water is not known so far and our measurements could fill this gap.

The estimation of the formal redox potential of free $C_{60}/C_{60}^{\cdot-}$ couple will be compared in different solvents. This enables further application of the electrochemical methods for study of the host-guest interactions with cyclodextrins.

References:

- [1] Pospíšil L., Bulíčková J., Hromadová M., Gál M., Civiš S., Cihelka J., Tarábek J. Chem. Commun. 2270 (2007).
- [2] G.V. Andrievsky, M.V. Kosevich, O.M. Vovk, V.S. Shelkovsky, L.A.Vashchenko, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1281 (1995).



PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITE AFX

Helena Dragounová *

Ing. Pavel Hrabánek, Ph.D.

High-silica small pore zeolite such as SSZ-16 (AFX) could be a potential catalyst for catalytic reactions [1], in particular for reduction of NO_x [2]. It could also be used as adsorbent or membrane material for separation of small molecule gases. Zeolite SSZ-16 has three-dimensional pore network with channel size of 0.34×0.36 nm enabling molecular sieving for highly important process separation of CO_2 (0.33 nm) and CH_4 (0.38 nm). The hydrothermal syntheses of zeolite SSZ-16 were carried out inside Teflon lined autoclaves at autogenous pressure. The synthesis temperature was in the range of $140\text{-}160^\circ\text{C}$ with duration of crystallization from 7 to 35 days. The ageing time of synthesis mixture prior to hydrothermal synthesis ranged from 24 to 75 hours. It proceeded under vigorous stirring at room temperature. The prepared samples of zeolite SSZ-16 were characterized with X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM). The SEM micrographs revealed stacking of primary crystals to large spherical particles. The XRD diffractograms showed crystalline nature of final product with SSZ-16 as the main zeolite phase. Based on the current results, the optimization of synthesis conditions is performed with the aim to shorten the duration of crystallization and improve the zeolite phase purity of SSZ-16 in the final product.

Literature:

- [1] Abrams, L.; Corbin, D. R.; Keane, M., *J. Catal.* **1990**, 126, 9-21.
[2] Armor, J. N., *Catal. Today*, **1995**, 26, 147-158.

* * účastnice mimosoutěžní kategorie, studentka 1. ročníku PřF UK a stážistka v rámci řešení projektu MŠMT Tři nástroje r.g.2E08038



SPONTANEOUS AND LASER INDUCED $^{18,16}\text{O}$ ISOTOPE EXCHANGE IN $\text{C}^{16}\text{O}/\text{C}^{16}\text{O}_2\text{-N}_2\text{-H}_2^{18}\text{O}$ MIXTURES

Mgr. Martin Ferus

Doc. RNDr. Svatopluk Civiš, CSc.

A large-scale plasma was created in $\text{CO-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ gas mixtures by high-power laser-induced dielectric breakdown. The composition of the mixtures used corresponded to a commentary and/or meteoritic impact into the Earth's early atmosphere. A multiple-centimeter-sized fireball was created by focusing near-infrared laser pulse into the centre of cell. The laser-plasma formation in the mixtures mainly leads to a production of CO_2 . The competition of the $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ and $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ reactions in the CO_2 production was investigated using ^{18}O labeled water. An analysis of the isotopomers was carried out by means of high resolution FTIR spectroscopy.

To compare these results with spontaneous isotope exchange, the system was studied without irradiation. The spectra were collected during the period of two months. About forty transitions for each one of the reacting isotopomers were assigned in the measured spectra and served to obtain the time-dependent partial pressures. The theoretical equilibrium constants for the oxygen isotope exchange in the gas phase were affirmed by the experiment. The rate constants of the isotope exchange in the gas phase were determined and compared with the known constants in solution.

References:

- Ferus M., Matulková I., Juha L., Civiš S.: *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 60, 189-194.
Kaprálová P., Matulková I., Ferus M., Civiš S.: The Spontaneous Oxygen Isotope Exchange Rate between Water and Carbon Dioxide in Atmospheric-like Mixtures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2009**, submitted.



FTIR SPECTROSCOPY OF FCO₂ RADICAL, TIME RESOLVED FTIR SPECTROSCOPY OF BrCN AND CH₃CN AND MICROWAVE SPECTROSCOPY OF CS⁺ ION

ing. Eva Grigorová

doc. Ing. Z. Zelinger CSc., Dr. S. Bailleux

The infrared spectrum of ν_4 unperturbed, fundamental band of the FCO₂ radical [1,2] in the ground electronic state X^2B_2 , measured by Fourier – transform infrared spectroscopy, has been analyzed. More than 3300 ro – vibrational transitions have been assigned. Rotational constants, quartic centrifugal constants and fine constants have been determined for the first excited state for the first time.

The time resolved FTIR spectra of BrCN and CH₃CN molecules were measured in positive column of glow electric discharge. Reaction schemes included HCN, HNC and radical CN were investigated [3-6].

Rotational spectrum of CS⁺ cation radical [7] was measured by microwave spectroscopy. The searching of ion lines was based on *ab initio* quantum chemistry calculation. Nine rotational transition frequencies between 414 – 622 GHz were recorded. A global least-squares analysis including the previous and the newly observed transitions led to a more precise set of rotational, fine and hyperfine constants.

References:

- [1] Zelinger Z., Dréan P., Walters A., Moreno J. R. A., Bogey M., Pernice H., Ahsen von S., Willner H., Breidung J., Thiel W., Bürger H, *J. Chem. Phys.* **118** (3), 1214-1220 (2003).
- [2] Zelinger Z., Bailleux S., Babankova D., Simeckova M., Striteska L., Kolesnikova L., Musil P., Kania P., Urban S., Beckers H., Willner H., *J. Mol. Spectrosc.* **243** (2), 292-295 (2007).
- [3] Maki A. G., *J. Mol. Spectrosc.* **58**, 308-315 (1975).
- [4] Amano T., Zelinger Z., *J. Mol. Spectrosc.* **211**, 273-278 (2002).
- [5] Horka V., Civis S., Spirko V., Kawaguchi K., *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **69** (1): 73-89 (2004).
- [6] Civis S, Sedivcova-Uhlikova T, Kubelik P, et al., *J. Mol. Spectrosc.* **250** (1), 20-26 (2008).
- [7] Bailleux S., Walters A., Grigorova E., Margulès L.. *The Astrophysical Journal* **679** (1), 920-924 (2008).



FOTOAKUSTICKÁ SPEKTROMETRIE - MODELOVÁNÍ ZÁVISLOSTI HMOTNOSTI PLYNNÝCH POLUTANTŮ NA JEJICH ŠÍŘENÍ DO OKOLÍ

Bc. Tomáš Hejzlar

Doc. Ing. Zdeněk Zelinger, CSc.

Výhody fotoakustické spektrometrie byly využity při fyzikálním modelování distribuce plyných polutantů v závislosti na jejich hmotnosti. Pro experiment bylo zvoleno několik různě těžkých polutantů absorbujících v rozsahu emisních linií CO₂ laseru. Byl zkoumán vliv hmotnosti plyných polutantů na jejich šíření od místa úniku.

Měření probíhalo v simulované atmosféře aerodynamického tunelu. Při realizaci experimentu byl použit jednoduchý model komínku (výška 2 cm, vnitřní průměr 3,5 mm), který byl umístěn ve středu měřicího prostoru tunelu. Odběr polutantu byl zajištěn odběrovou sondou v určených souřadnicích. Měření probíhalo po ose proudění od místa úniku. Rychlost proudící atmosféry byla zvolena 1,2 m·s⁻¹.

Fotoakustická metoda byla před samotným měřením kalibrována pro každý plyn. Jak pro tuto kalibraci, tak i pro dávkování plynů do modelu emisního zdroje v simulované atmosféře byly použity koncentrační standardy, založené na permeační metodě.

Literatura:

1. Zelinger, Z.; Střížik, M.; Kubát P.; Jaňour Z.; Berger, P; Černý A.; Engst P. Laser remote sensing and photoacoustic spectroscopy applied in air pollution investigation. *Optics and Lasers in Engineering*, 2004, 42, 403-412.
2. Z. Zelinger, M. Střížik, P. Kubát, K. Lang, K. Bezpalcová and Z. Jaňour, *Int. J. Environ. Anal.Chem.* 86, (2006) 889 - 903.
3. DVOŘÁK, Rudolf. . *Aerodynamická laboratoř Ústavu termomechaniky AV ČR v Novém Kníně*. 1. vyd. Praha 8 : Ústav termomechaniky AV ČR, 2006. 28 s. ISBN 80-85918-99-4.



DIFFERENT DENATURATION PATHWAYS OF SMALL PEPTIDE TRIGGERED BY UREA AND GUANIDINIUM

Mgr. et Mgr. Jan Heyda

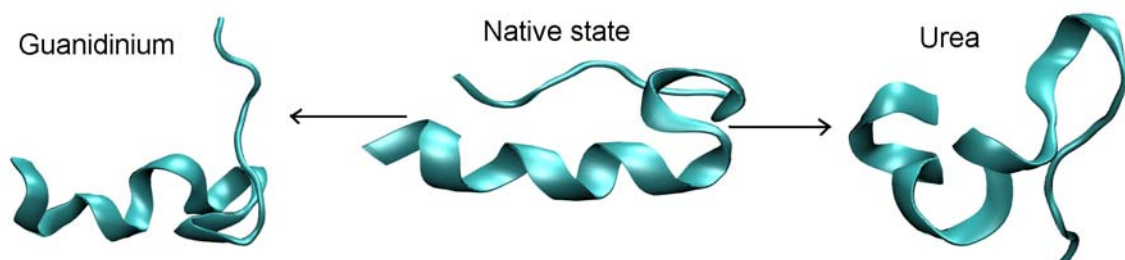
doc. Mgr. Pavel Jungwirth, CSc.

Classical molecular dynamics (MD) simulations (computer simulations) are well established nowadays and as common as classical laboratory measurements. While the classical experiments usually give macroscopic description and thermodynamic values, the computer simulations can provide valuable insight the mechanism at molecular level of the macroscopically phenomenon.

The classical MD is used to study the bulk as well as the surface properties of various solutions. The power of today's computers enables us to realistically describe both inorganic ions, biomolecules and various solvents explicitly.

In my talk I will give a brief introduction into the today's view on denaturation. After that I will show the results of our MD simulations comparing two strongest denaturants, urea and guanidinium chloride, acting on model protein, trpcage. The choice of relatively small system gives us the opportunity to study unfolding and denaturation process on nearly μ s timescale. I will present that the denaturation of this protein can follow different pathways depending on the denaturing agent. At the same time I will provide the reasons of molecular origin of these differences.

This observation will be supported by various complex analyses. This will also demonstrate the strength of MD simulation.



References:

Neidigh, J. W., Fesinmeyer, R. M., Andersen, N. H., *Nature Structural Biology Letters*, **2002**, 9, 425-430.

Zhou, R., *Proceedings of the National Academy of Science*, **2003**, 100, 13280-13285.



NEW THIN LAYER CELL FOR ELECTROCHEMICAL STUDY OF PHTHALOCYANINES

Mgr. Věra Hudská

Ing. Pavel Janda CSc.

Phthalocyanine electrochemical reactions are studied in a new developed cell, which consists of HOPG working electrode covered with a μm -thick layer of dichlorobenzene, where the phthalocyanine and supporting electrolyte are dissolved. The layer of dichlorobenzene solution is covered by aqueous phase with supporting electrolyte, reference and counter microelectrodes. The volume of nonaqueous phase is typically 5 μl , but it can be further lowered. This cell, which is modified Anson's ^[1] arrangement, allows performing electrochemistry of new synthesized phthalocyanines available usually in mg-amounts, "bulk" electrochemistry with relatively short time scale and advantageously, any shape of solid electrode can be utilized. With the same arrangement phthalocyanine mediated reactions with reactants residing in adjacent immiscible phases and cross-phase transfer can be examined. Phthalocyanine-catalyzed sulphide oxidation is examined for application in sulphide detection. The thin layers of organic solvent immobilised on HOPG can be used to concentrate analytes by extracting them from dilute aqueous solutions to enhance sensitivity in electroanalytical applications.

References:

Chung, T. D.; Anson, F. C. : *Anal. Chem.* **2001**, 73, 337-342.



CURRENT STATE OF THE $\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ SPECTROSCOPIC STUDIES AND CO_2 - LASER PHOTOACOUSTIC DETECTION OF GASEOUS N-PENTYLACETATE

Radmila Janečková

Doc. Ing. Zdeněk Zelinger, CSc.

More complete description of the microwave spectrum of formaldehyde in the excited vibrational states for possible astrophysical application was performed in the present study. Measurements were performed in the millimeter and submillimeter region 150 – 660 GHz. The Cologne database involves only rotational spectrum within ground vibrational state for various isotopic species of formaldehyde and this study will contribute to this database by new lists of rotational lines in the excited states ν_2 , ν_3 , ν_4 and ν_6 [1] in the millimeter-wave and submillimeter-wave region.

Gaseous n-pentylacetate (n-amylacetate) has been recently employed in dispersion studies instead of sarin. An extremely toxic nerve agent is represented by a non-toxic tracer with similar physical–chemical characteristics such as vapor pressure, boiling point and/or molecular mass. The models for nerve agents, as tools of simulation [2], are very important for risk estimation and for safety and security research. The absorption spectra of gaseous n-pentylacetate were investigated by FT IR spectroscopy as well as CO_2 -laser photoacoustic spectroscopy (PAS). CO_2 -laser emission lines were used for photoacoustic detection of n-pentylacetate with detection limit in the range of 1–3 ppm.

References:

- [1] Perrin A., Keller F., and Flaud J.-M.: New analysis of the ν_2 , ν_3 , ν_4 , and ν_6 bands of formaldehyde $\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ line positions and intensities in the 5–10 μm spectral region, *Journal of Molecular Spectroscopy* 221 (2003) 192–198.
- [2] Zelinger, Z.; Kubát, P.; Střížík, M.; Bezpalcová, K.; Jaňour, Z.; Danihelka, P.; Drábková, S.; Kozubková, M.; Berger, P.; Cerný, A.; Engst, P. In *Remote Sensing of the Atmosphere for Environmental Security*. Edit. by A. Perrin et al. Dordrecht: Springer, 2006 301-316.



ORDERED MESOPOROUS FILMS OF TiO₂ AS HIGHLY EFFICIENT PHOTOCATALYSTS FOR CLEAN ENVIRONMENT

Ing. Vít Kalousek

Ing. Jiří Rathouský CSc.

Air pollution and the soiling of the external surfaces of buildings are among the major present-day issues. Photocatalytic oxidation is a promising technology for the purification of air and removal of solid and liquid deposits. Its main advantage over other oxidation treatments is the ability to degrade pollutants at ambient pressure and temperature from the direct absorption of light. Providing the surfaces with a finish which is photocatalytically active and exhibits stable illumination-induced superhydrophilicity is a promising route how to render them self-cleaning.

We have developed a low-cost and feasible procedure for the preparation of mesoporous films of TiO₂, which is based on a template-assisted evaporation-induced self-assembly mechanism and spray-coating technique, enabling to deposit porous films with controlled thickness on surfaces of any shape and size. Their properties were optimized with respect to the efficiency in the photocatalytic oxidation of NO and the decomposition of layers of oleic acid, modeling the soiling of the surface. The films are 200-1000 nm in thickness, their porosity being about 40% and pore size 6-7 nm.

To sum up, mesoporous films of TiO₂ are promising photocatalysts for the decomposition of pollutants present at very low concentrations in the gas-phase and for the self-cleaning finish of the surfaces.

References:

- Devahasdin S., Fan C. jr., Li K., Chen D.H., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, 156, 161-170.
- Hashimoto K., Wasada K., Toukai N., Kominami H., Kera Y., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, 136, 103-109.
- Bosc F., Edwards D., Keller N., Keller V., Ayrat A., *Thin Solid Films* **2006**, 495, 272-279.
- Tschirch J., Bahnemann D., Wark M., Rathouský J., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2008**, 194, 181-188.
- Yang P., Zhao D., Margolese D.I., Chmelka B.F., Stucky G.D., *Nature* **1998**, 396, 152-154.
- Brinker C.J., Lu Y.F., Sellinger A., Fan H.Y., *Adv. Mater.* **1999**, 11, 579-585.



VYUŽITÍ VYSOCE ENERGETICKÝCH ZDROJŮ ZÁŘENÍ PRO SIMULACI DOPADU MIMOZEMSKÉHO TĚLESA DO PLANETÁRNÍ ATMOSFÉRY TITANU

Bc. Michal Kamas

Doc. RNDr. Svatopluk Civiš, CSc.

Fokusováním laserového svazku systému PALS (Prague Asterix Laser System) do směsi anorganických plynů dochází k dielektrickému průrazu plynu (laser-induced dielectric breakdown – LIDB). Vzniklá velká laserová jiskra je dobrým modelem simulujícím chemické projevy atmosférických dějů o vysoké hustotě energie, bleskové výboje nebo vysokorychlostní dopady mimozemských těles.

Námi studovaný model atmosféry Saturnova měsíce Titanu byl složen ze směsi methanu, dusíku a těžké vody ($\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-D}_2\text{O}$). Těžká voda (D_2O) byla do směsi přidána z důvodu identifikace původu atomu vodíku ve vznikajících produktech.

Pro diagnostiku vznikajícího plazmatu a krátce žijících produktů ze směsi uvnitř květy byl použit UV-Vis spektrometr s ICCD detektorem. Pomocí této metody byly ve směsi detegovány C, C_2 , CN, CH, H a další.

Stabilní produkty byly analyzovány infračervenou absorpční spektroskopií s Fourierovou transformací (FTIR) a metodou proudové trubice s vybranými ionty s hmotnostní detekcí (SIFT-MS). Těmito metodami byl detegován acetylen, kyanovodík, acetonitril a formaldehyd.

Literatura:

Babánková, D; Civiš, S; Juha, L: *Chemické projevy laserových jisker*, Chemické Listy, 99, 109 (2005)

Miller, S, L: *Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Condition*, Science 117, 528 (1953)



STUDY OF ADSORPTION PROPERTIES OF MOLECULAR WIRES

Mgr. Viliam Kolivoška

Mgr. Magdaléna Hromadová, Ph.D.

Molecular wires refer to conducting objects that are of a molecular-scale diameter. However, their length may exceed to macroscopic dimensions. They are regarded as basic building blocks of molecular electronic devices. We investigate the adsorption properties of a simple molecular wire with a structure based on extended viologens.

AC polarography is a powerful tool that enables one to investigate the structure of the electric double layer. Typically, a small sinusoidal voltage is superimposed on the linear potential ramp. The AC portion of the total resulting electrical current is measured and its phase shift with respect to the applied AC voltage is determined. Consequently, a real and an imaginary part of the electrode admittance are evaluated. The latter quantity is proportional to the differential capacity of the electric double layer that sensitively reflects processes occurring in the electrode-electrolyte interface. Its value tends to decrease as the adsorption takes place. Compact adsorbed layers show a constant value of the differential capacity irrespective of the temperature, applied electric potential and bulk concentration of the adsorbed species. However, the compact adsorbed film forms only in a certain range of potential values ("adsorption pit") with a width that is temperature and concentration dependent.

We use a stationary drop mercury electrode (SDME) as a suitable interface. A water/ethanol mixture is employed as a solvent. Potassium fluoride is taken as a supporting electrolyte as no preferential adsorption of it is usually expected. The adsorption process is studied by means of AC polarography and time-resolved electric double-layer capacity measurements. The film formation was found to be diffusion-controlled in the adsorption pit. However, we encountered a complicated behaviour beyond the pit. We employed the Koryta equation to calculate the surface concentration of the wire in its surface film and the area of a single molecule adsorbed on the electrode. We found the film to be a monolayer.

References:

- Bard, A.J.; Faulkner, L.R., *Electrochemical methods, Fundamentals and Applications*, 2nd edition, **2001**
Heyrovsky, J.; Kuta, J.; *Fundamentals of Polarography (in Czech)*, 1st edition, **1962**
De Levie, R.; Pospisil, L. *J. Electroanal. Chem.* **1969**, 22, 277-290.



VYUŽITÍ LABVIEW V EXPERIMENTU S KLASTRY V MOLEKULOVÝCH PAPRSCÍCH

Pavel Košťál *

Mgr. Michal Fárník, Ph. D.

V našem experimentu studujeme volné klastry v molekulových paprscích ve vakuu. Spojením molekul slabými mezimolekulovými interakcemi vznikají klastry. V našem experimentu můžeme vytvářet jak klastry nejrůznějších velikostí od dimérů po konglomeráty 10^3 a více molekul. Částice skládající se z desítek až stovek molekul mají rozměry nanometrů, a označujeme je tudíž jako *nanočástice*. Interakcí s laserovými svazky studujeme především fotochemii molekul v klastrech, zejména v částicích *atmosférického významu* (jako jsou nanočástice vody s molekulami halogenvodíků) a *fotochemii malých biomolekul* solvatovaných v klastrech.

Náš experiment je velice náročný a komplexní a ovládnutí měřicí aparatury je možné usnadnit sofistikovaným softwarem. K ovládnutí měřicí aparatury, sběru a vyhodnocování dat lze použít grafické programovací prostředí LabView, které na rozdíl od „klasického“ lineárního programování například v Pascalu dovoluje jednoduchou kontrolu toku dat a využití více-jádrových procesorů díky paralelnímu programování. S pomocí LabView lze podstatně zefektivnit proces měření a vyhodnocování experimentálních dat.

Literatura:

Fárník Michal: *Československý časopis pro fyziku* **2005**, 55, 596-604

Slaviček Petr, Ončák Milan, Poterya Vikroriya, Fárník Michal: *Chem. Listy* **2008**, 102, 467 – 473

* účastník mimosoutěžní kategorie, student 1. ročníku MFF UK a stážista - v rámci řešení projektu MŠMT „Tři nástroje“, r.g.2E08038.



ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF MONO-, DI-, TRI- AND TETRANITROCALIX-[4]-ARENES AND THEIR MODELS

Alan Liška

Doc. RNDr. Jiří Ludvík, CSc.

Due to their capability of the host-guest interaction, calixarenes are promising anion receptors as well as ligands for cations. For these reasons a suitable substitution namely on the upper rim is necessary. The title nitro calixarenes are a) key precursors enabling electrochemical introduction of other functional groups and prolongation of the pendant carbon chains, b) they represent molecular systems with multiple redox centers.

The presence of one, two, three or four nitro groups in one molecule provokes many principal questions: Are they reduced simultaneously or stepwisely? What is the intramolecular electronic interaction between them? What is the influence of the lower rim substitution on the reduction of the nitro groups? What is the influence of the conformation of the calix arene (CONE, PACO, 1,2-ALT, 1,3-ALT) on its reducibility? What is the influence of the reduction on the molecular geometry? What are the reduction intermediates and mechanisms in aprotic DMF? They should be answered using molecular electrochemistry approach. However, up to now, no such study has been performed.

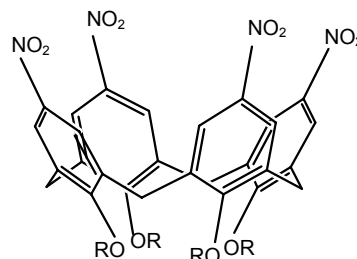
Before investigation of the authentic calix arenes, the electroreduction of a series of 14 monomeric model compounds - *para*-substituted nitrobenzenes - was studied. Besides the classical mechanism (1+3 electrons) anomalous ones (dianion formation, 6-electron reduction or autoprotonation mechanism) were observed and used for further interpretation.

The electroreduction of the CONE tetranitrocalix-[4]-arenes starts generally with two 2-electron reversible waves corresponding to the presence of two different couples of equivalent nitro groups. This interpretation has been proved by the x-ray structural analysis: the "calix" is in fact not circular, but pinched with a strong " π -stacking" of the opposite benzene rings. The first two waves are followed by a single 12-electron wave. The fact that the latter reduction is not divided into two steps, similarly like the initial reduction of the pinched calix arene indicates that the generated tetrakis-radical anion intermediate involves four equivalent nitro radical anions. This suggests a substantial change in geometry of the calix arene from the pinched form (symmetry c_{2v}) to the circular one (c_{4v}).

The reduction of mono-, di- and trinitrocalix-[4]-arenes with different lower-ring substitution were also performed, compared and the differences were discussed and interpreted in terms of molecular geometry and intramolecular electronic communication between the redox centers. The experimental results are currently correlated with quantum

chemical calculations.

Acknowledgement: *The authors thank to doc. P. Vojtíšek (PřFUK) and to prof. P. Lhoták (VŠCHT) for granting the compounds. The financial support of the research center LC-510 (MŠMT) is highly appreciated.*





REAL-TIME MONITORING OF MELLITIN INDUCED PORE AND TUBULE FORMATION FROM SUPPORTED LIPID BILAYERS

Mgr. Radek Macháň

Doc. Martin Hof, DSc.

Melittin, a peptide composed of 26 amino acid residues, is the principal component of bee venom. Permeation of biological membranes followed by dissipation of membrane potential is considered the key step of its biological activity. Melittin, like other membrane-active peptides has been extensively studied for possible pharmacological applications. Most widely accepted model of membrane permeation by melittin is the formation of toroidal pores, but other effects, like formation of long tubular structures, have been also reported (Domanov and Kinnunen).

We have combined ellipsometry, laser scanning microscopy (LSM) and fluorescence correlation spectroscopy (FCS) to characterize the effects of melittin on supported phospholipid bilayers (SPBs), a model of biological membranes. Ellipsometry monitors evolution of thickness and density of the bilayer after treatment with the peptide, while LSM visualizes changes in lateral distribution of lipids and FCS measures their mobility. The results of the three experimental methods complement each other and together form a comprehensive picture of the effects under investigation.

We found that melittin induced formation of pores and long tubular structures, which were characterized. Their formation depends on conditions like pH or ionic strength; the formation of pores is, on the other hand, a rather general phenomenon. Results are compared with a similar study of different peptides (Miszta et al.).

References:

Domanov, Y.; Kinnunen, P. *Biophys. J.* **2006**, *91*, 4427-4439.

Miszta, A.; Machan, R., Benda, A., Ouelette, A., Hermens, W., Hof, M. *J. Pept. Sci.* **2008**, *14*, 503-509.



TIME DEPENDANT ABSORPTION IN PULSED SUPERSONIC NOZZLE

Mgr. Milan Mašát

Mgr. Ondřej Votava PhD.

In our research we focus on the spectroscopy of molecular radicals, highly reactive species which play important role in broad range of chemical reactions in atmosphere. Due to their high reactivity, molecular radicals have to be generated and studied in-situ. In our experiment radicals are produced by stable precursor dissociation in an electric discharge followed by a supersonic expansion into vacuum. In such experiment molecular beam with a high concentration of internally cooled molecular radicals is produced. High resolution overtone spectroscopy is used to probe the produced radicals.

Overtone spectra of polyatomic molecules are quite complicated due to thermal population of higher states. By cooling the molecules in supersonic expansion the excited states are depopulated, thus reducing the spectra complexity. Furthermore, the temperature dependence of measured absorption intensities provide information on the initial state energies.

In this contribution we present an experimental technique for extracting the temperature dependence of line intensities from time-dependent absorption in pulsed supersonic expansion. From this dependence we are able to assign initial quantum states of molecules. Principle of the technique and preliminary data analysis will be presented.

References:

Gao, Bo, Samir Kassi, and Alain Campargue, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2009**, 253, 55-63.

O'Brien, J.J., and H. Cao. , *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* **2002**, 75, 323.



TOWARDS COMPLEX THEORETICAL DESCRIPTION OF THE IONIZATION PROCESS IN BULK

Ing. Milan Ončák

RNDr. Petr Slavíček, Ph.D.

Mgr. Michal Fárník, Ph.D.

For a long time, direct measurement of ionization spectra of chemical species was possible only in the gas phase. Recently, it became feasible to measure photoionization spectra of the solvated molecules, using microjet technique. This progress introduces a new challenge for computational chemists: the task to describe the bulk ionization spectra quantitatively. To do this, we need to calculate not only position of the ionization peaks, but also their widths.

In this work, photoionization spectra of several solvated molecules are calculated utilizing various computational techniques. The effect of solvent may be introduced by microsolvation, i.e. by subsequent addition of water molecules to the system. It may be also modeled implicitly by the non-equilibrium *polarizable continuum model* (PCM) which can be further combined with microsolvation approach. Alternatively, solvent molecules may be included in the molecular mechanics fashion, i.e. in a form of point charges (QM/MM approach). Finally, we suggest that partition of the molecular system to many subsystems, each of which is treated quantum-mechanically (QM:QM method), may fundamentally improve quality of the ionization spectra calculations even for difficult cases such as highly charged PO_4^{3-} anion.

To model the shape of the spectra, we employed *reflection principle approach* with ground state density calculated by either classical dynamics on model potential, Wigner transformation of nuclear vibrational wavefunction or using *path integral molecular dynamics* (PIMD).

The approaches introduced above are tested in several case studies, namely for water clusters, bulk water, solvated sodium atom, imidazole molecule and PO_4^{3-} anion. For all these systems, calculated values are directly compared to the reliable experimental data.

References:

Winter, B.; Weber, R.; Widdra, W.; Dittmar, M.; Faubel, M.; Hertel, I. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2625-2632.

Jagoda-Cwiklik, B.; Slavíček, P.; Nolting, D.; Winter, B.; Jungwirth, P. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7355-7358.

Parandekar, P. V.; Hratchian, H. P.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 145101.

Slavíček, P.; Winter, B.; Faubel, M.; Bradforth, S. E.; Jungwirth, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *in press*.



LEUKOVORIN – DERIVÁT KYSELINY LISTOVÉ A JEHO VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ NA PEVNÉ AMALGÁMOVÉ ELEKTRODĚ

Martina Parisová *

Dr. Ing. Tomáš Navrátil

Leukovorin (FA, folinic acid) patří mezi vlastní, biologicky účinné deriváty kyseliny listové (tetrahydro folátu) (THF) a vzniká působením enzymu dihydrofolátreduktázy [1]. FA stejně jako ostatní deriváty hrají důležitou roli při syntéze DNA, při krvetvorbě a zvláštní význam mají pro normální růst a vývoj plodu. Některé léky, jako například metotrexát, působí tím, že blokují metabolismus THF a jejich derivátů, a tím blokují i syntézu DNA. FA obnovuje metabolismus kyseliny listové, čímž ruší účinek metotrexátu a podobných léků [2].

V ÚFCH JH byla již před mnoha lety vyvinuta metoda polarografického stanovení THF [3, 4] a v současnosti se pracuje na metodice jejího stanovení na elektrodách neobsahujících kapalnou rtuť. Naším cílem, který bude prezentován v tomto příspěvku, je zpracování obdobné metody pro stanovení FA jak v modelových, tak reálných tělních tekutinách (moč). Pro měření je používána pevná amalgámová elektroda jak leštěná, tak modifikovaná rtuťovým meniskem [5].

Literatura:

- [1] R. K. Murray, K. D. Granner, P. A. Mayes, V. W. Rodwell, *Harperova Biochemie*, H&H, Jircany **2002**.
- [2] Z. Vodrazka, *Biochemie*, Academia, Prague **2002**.
- [3] M. Heyrovsky, B. Prokopova, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, *62*, 172.
- [4] B. Prokopova, M. Heyrovsky, *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1996**, *41*, 209.
- [5] J. Barek, J. Fischer, T. Navratil, K. Peckova, B. Yosypchuk, J. Zima, *Electroanalysis* **2007**, *19*, 2003.

* účastnice mimosoutěžní kategorie, studentka 2. ročníku PřF UK a stážistka - v rámci řešení projektu MŠMT „Tři nástroje“, r.g.2E08038.



AB INITIO NON-ADIABATIC MOLECULAR DYNAMICS

Marek Pederzoli

Mgr. Jiří Pittner Dr. rer. nat.

Since mid 1970s, when first force field molecular dynamics simulations of realistic systems were performed, molecular dynamics is still getting more and more popular and it is spreading to many fields of science. This is mainly caused by the growing power of modern computers that allows using more accurate calculations in shorter times.

In ab initio molecular dynamics, unlike in classical force field simulations, methods of quantum chemistry are used for calculating the potential.

Most of dynamical studies assume that the dynamics takes place on the ground electronic state alone. If the ground electronic state is well separated from low-lying excited states, this assumption is completely justified. However, often it is not the case.

There are many systems, especially in photochemistry, where non-adiabatic methods have to be used.

Basically there are two most popular ways for treating the non-adiabaticity: Ehrenfest method and Tully's hopping method. In this lecture I will discuss on the fly ab initio non-adiabatic molecular dynamics with the velocity-Verlet algorithm [1] using Tully's surface hopping method [2], which is implemented in the Newton X package [3]. As an example of our current work in this field I will discuss the dynamics calculation of photoisomerization reaction of azobenzene molecule using the Newton X and Columbus [4] packages.

References:

[1] L. Verlet, *Physical Review* **159**, 98 (1967).

[2] S. Hammes-Schiffer, and J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **101**, 4657 (1994).

[3] M. Barbatti, G. Granucci, M. Ruckebauer, J. Pittner, M. Persico, H. Lischka, *NEWTON-X: a package for Newtonian dynamics close to the crossing seam*, version 1.0, www.univie.ac.at/newtonx (2008).

[4] H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, M. Dallos, T. Müller, P. G. Szalay, F. B. Brown, R. Ahlrichs, H. J. Boehm, A. Chang, D. C. Comeau, R. Gdanitz, H. Dachsel, C. Ehrhardt, M. Ernzerhof, P. Höchtl, S. Irlle, G. Kedziora, T. Kovar, V. Parasuk, M. J. M. Pepper, P. Scharf, H. Schiffer, M. Schindler, M. Schüller, M. Seth, E. A. Stahlberg, J.-G. Zhao, S. Yabushita, Z. Zhang, M. Barbatti, S. Matsika, M. Schuurmann, D. R. Yarkony, S. R. Brozell, E. V. Beck, and J.-P. Blaudeau, *COLUMBUS, an ab initio electronic structure program*, release 5.9.1, www.univie.ac.at/columbus (2006).



STUDIUM TRANSPORTNÍCH VLASTNOSTÍ PORÉZNÍCH MATERIÁLŮ

Mikuláš Peksa *

*RNDr. Jan Lang, CSc.
RNDr. Milan Kočířík, CSc.*

Cílem mé bakalářské práce byla úvodní studie k vyšetření schůdnosti měření transportně strukturních parametrů modelových pórovitých materiálů pomocí techniky PFG spinového echa. Podstatou našeho přístupu jsou srovnávací měření samodifúzních koeficientů v kapalném n-hexanu a odpovídajících samodifúzních koeficientů v n-hexanu, který vyplňuje systém pórů pórovitého materiálu.

Měření jsem prováděl na zařízení Bruker Avance 500. Jako modelové pórovité systémy jsme zvolili nekonsolidované vrstvy částic skla. Použité vzorky skla se lišily velikostí částic a šířkou distribuce částic podle velikosti. Přitom byly použity jednak částice kompaktní, jednak pórovité s různou střední velikostí pórů. Příprava vzorků pórovitých materiálů naplněných kapalinou probíhala v aparatuře umožňující vyhřívání a evakuaci květ s pórovitým materiálem, plnění vzorků kapalinou a jejich následné zatavování. Takováto aparatura byla postavena v rámci tohoto studia.

Tato úvodní studie zahrnovala měření teplotních závislostí samodifúzních koeficientů n-hexanu v oboru teplot 200 až 335 K, přičemž difúzní časy se pohybovaly v rozsahu 30 – 450 ms. Dosavadní měření potvrdila výrazný vliv přítomnosti pórovité pevné látky na hodnoty samodifúzních koeficientů n-hexanu, což je nezbytný předpoklad pro využití metody ke stanovení příslušných transportně strukturních parametrů.

Literatura:

Marko A.; Wolter B., *Diffusion studies in porous media with the “inside-out” technique*, Magnetic Resonance Imaging, **2003**, 21, 363-364

* Účastník mimosoutěžní kategorie, student 3. ročníku MFF UK a stážista - v rámci řešení projektu MŠMT „Tři nástroje“, r.g.2E08038.



ACYLATION OF DOUBLE BONDS OVER ZEOLITES

Ing. Dana Procházková

Prof. Ing. J. Čejka DrSc.

Ing. M. Bejblová PhD.

Friedel-Crafts acylation was discovered at the end of 19th century. It belongs to the group of electrophilic substitution reaction. Products of acylation reactions are important intermediates in pharmaceutical, fragrance, flavour, dye and agrochemical industries. Olefin acylation was not yet satisfactorily applied in organic synthesis, in contrast to the analogous acylation of aromatics. The problem is that acylation of olefins is the consequence of the formation of reactive intermediates, which undergo different transformations by reactions such as additions, eliminations and isomerizations. Friedel-Crafts acylation is a reaction, in which an active and selective heterogeneous catalysts could replace the conventional homogeneous system. Zeolite-based catalysts offer several very important advantages: a tuned acidity, controlled site density, high thermal and hydrothermal stability and shape selectivity towards reactants, products and transition state.

In this contribution the effect of the structure of zeolite catalysts and their acidity on activity and selectivity in acylation of olefinic compounds with propionic anhydride were studied. Cyclohexene, 1-methylcyclohexene, 4-methylcyclohexene and limonene were used as substrates. Zeolites Beta, USY, and Mordenite with different Si/Al ratios were applied as catalysts. In addition, mesoporous molecular sieves (Al)MCM-41 and (Al)SBA-15 were tested. Catalytic tests were carried out in multi-experiment work station StarFish at temperatures 80 and 140 °C and at atmospheric pressure. Reaction products were analyzed by gas chromatography and mass spectrometry.

Cyclohexene acylation led to α,β -unsaturated ketone while acylation of 1-methylcyclohexene resulted in β,γ -unsaturated ketone. The highest conversion of cyclohexene was obtained over zeolite Beta with Si/Al ratio 37.5 (cyclohexene conversion 78.7 %, 1-methylcyclohexene conversion 60.7 %). Selectivities to cyclohexenylethyl ketone were up to 50 %, while selectivities to ethyl-(2-methylcyclohex-2-enyl) ketone were about 90 %. Conversions of 4-methylcyclohexene were in the range 46.6 – 57.5 %. Selectivities to ethyl(4-methylcyclohexenyl) ketone were in the range 32.6 – 47 %. Acylation of limonene was suppressed by isomerization reactions, therefore selectivity to acylated product was up to 10 %. It was clearly shown that the course of acylation of cyclohexene derivatives depends on the structural type of molecular sieve used and structure of substrate.

References:

M. Bejblová, D. Procházková, J. Čejka, *ChemSusChem*, **2009**, in press.



HIGH RESOLUTION SPECTROSCOPY OF CH₂I RADICAL

Ing. Jan Skřínský

doc. Ing. Zdeněk Zelinger, CSc¹

Dr. Stephane Bailleux²

prof. Georges Wlodarczak²

Many physical-chemical processes are controlled by open-shell species. They initiate mechanisms that could control the chemistry of the atmosphere, combustion or interstellar chemistry [1,2,3]. These high reactive species are present in relatively small number densities. Therefore, it is difficult to produce them in sufficient amount for spectroscopic detection.

CH₂I radical is a member of halogen substituted methyl radicals. These radicals change their structure from planar to non-planar on increasing halogen atom number. Such characteristic is understood as a change in the degree of unpaired electron delocalization from carbon atom to more electronegative halogen atom. It is therefore interesting to compare molecular and electronic structure of CH₂I radical with those of well-studied halogen analogues CH₂F•, CH₂Cl• and CH₂Br• [4]. In addition to its importance in spectroscopy is this radical also related to the possible extensive iodine-mediated atmospheric ozone destruction [5] and methane flame inhibition by CH₃I chemical extinguishment [6,7].

The first observation of the high-resolution rotation spectra of the CH₂I radical in the gas phase will be presented. Difficulties of production and detection process resulted into resolution of fine and hyperfine structure in the X²B₁ ground electronic state of this radical in the millimetre-wave and submillimetre-wave frequency region of electromagnetic radiation will be discussed. Obtained frequency transitions allowed determining of high accuracy molecular parameters of this reactive species. The molecular and electronic structure of the CH₂I radical will be therefore discussed on the basis of derived molecular constants.

References:

1. Comes F. J. *Angewan. Chem. Int. Ed.* **2003**, 33, 1816-1826.
2. Cong B., Qi F., Liao G. et al. *Chin. Science Bulletin* **2005**, 50, 1429-1434.
3. Amano T. and Zelinger Z. *J. Mol. Spectrosc.* **2002**, 211, 273-278.
4. Ozeki H., Okabayashi T., Tanimoto M. et al. *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 224301.
5. Carpenter L. J. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4953-4962.
6. Takahashi K., Inomata T., Moriwaki T. et al. *Chem. Soc. Jap.* **1989**, 62, 636-638.
7. Marshall P., Misra A., Berry R. J. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 265, 48-54.

¹ Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v. v. i.

² Université des Sciences et Technologies de Lille 1

Student PGS studium studuje v rámci programu spolupráce CZ-Francie, tj. na dvou vědeckých pracovištích (viz ^{1,2}).



PHOTODYNAMICS STUDY OF INDOLE MOLECULE

Ing. Lukáš Sobek

Mgr. Jiří Pittner Dr. rer. nat.

The indole molecule has attracted remarkable attention in research of proteins photochemistry. First of all, the fluorescence of indole molecule has become an important indicator of solvent structural changes, since the fluorescence spectrum of indole is highly sensitive to its local environment. Moreover, tryptophan, which is a derivative of indole, is the most strongly ultraviolet absorbing species among amino acids [1]. Since tryptophan is quite common in proteins, it plays an important role in their structural and dynamics properties. The photochemistry of aqueous tryptophan and of various derivatives of indole has been a subject of extensive study, particularly the UV inactivation of proteins that proceeds via electron ejection and formation of hydrated electrons [2].

The ground-state geometry of indole was optimized with the restricted Hartree –Fock (RHF) second – order Møller-Plesset (MP2) method. The next step was a computational study of the system in several active spaces with utilization of ab-initio methods: complete-active-space self-consistent field (CASSCF) and multi-configurational second-order perturbation theory (CASPT2), testing the accuracy of the description of its excited states. After the prerequisite „static“ calculations we will perform molecular dynamics simulations of the indole molecule in excited states based on the CASSCF and time-dependent density functional theory (TDDFT) methods.

References:

- [1] A.L.Sobolewski, W.Domcke, Chem.Phys.Letters 329 (2000) 130 - 137
- [2] A.L.Sobolewski, W.Domcke, Chem.Phys.Letters 315 (1999) 293 – 298



STUDIUM EXPLOZIVNÍCH LÁTEK POMOCÍ SPEKTROSKOPICKÝCH TECHNIK

Bc. Kristýna Sovová

Doc. RNDr. Svatopluk Civiš, CSc.

Pomocí spektroskopie laserem indukovaného plazmatu (LIBS)¹ a hmotnostní spektrometrie v proudové trubici s vybranými ionty (SIFT-MS)² byly studovány vzorky čtyř typů průmyslových trhavin (EMSIT 1, Ostravit C, Perunit 28E a Permonex V19) a vzorky čistých výbušnin (PETN, HMX, RDX, TNT, EGDN a NG)

LIBS technika využívá krátké laserové pulzy k odpaření části povrchu analyzovaného vzorku a vzniku plazmového oblaku. Tento oblak, který je složen z odpařených fragmentů molekul, iontů a atomů, je zdrojem emisního záření, které je analyzováno pomocí UV/Vis spektrometru ve spektrálním rozsahu 200 - 800 nm. Technikou LIBS byly studovány vzorky čistých látek. Výsledkem byla identifikace krátce žijících částic OH, C₂, CN a NH radikálů, atomárních linií C, H, N, O a z časově rozlišených měření byly určeny doby jejich života.

SIFT-MS, nebo-li hmotnostní spektrometrie v proudové trubici s vybranými ionty, je založena na chemické ionizaci během přesně definovaného času. Pomocí SIFT-MS bylo studováno složení výbušnin z headspace analýzy jejich výparů, složení povýbuchových zplodin po detonaci a zplodin adsorbovaných na částicích písku. Dále byl proveden experiment, který kombinoval obě metody. Plynné produkty vzniklé laserovou ablací byly simultánně analyzovány hmotnostním spektrometrem. Výsledky byly ve významné shodě s výsledky analýzy povýbuchových zplodin. Spojení LIBS a SIFT-MS technik umožnilo studium krátce žijících částic a molekul vznikajících při explozi v laboratorním prostředí.

LITERATURA:

1. Pasquini C., Cortez J., Silva L. and Gonzaga F.: J. Braz. Chem. Soc. 18, 463 (2007).
2. Smith D. and Španěl P.: Mass. Spectrom. Rev. 24, 661 (2005).



CHARACTERIZATION OF DIODE LASERS FOR HIGH SENSITIVITY SPECTROSCOPIC APPLICATIONS IN THE GAS PHASE

Vít Svoboda *

Mgr. Ondřej Votava, Ph. D.

Diode lasers are useful tools for spectroscopic applications. Each laser diode, including commercially available mass produced units, has more or less unique characteristics. For its successful application in a spectroscopic experiment it is necessary to have these characteristics determined in detail. There are two reasons: First, the characteristics must be known to utilize the device in full operation range without damage, and second, the characteristics such as threshold current and slope efficiency may change during laser aging, or when the laser is accidentally damaged. Therefore it is important to have a fixed and reproducible procedure for determination of laser characteristics so that we are able to compare the original performance with that at any future time. For this we need to generate data archive for each laser diode we use (called Accessory Page of Laser Diode). In this contribution I will present procedure developed for distributed feedback (DFB) diode lasers operating in the near IR region.

References:

1. Wieman, C.E., and L. Hollberg. 1991. Using diode lasers for atomic physics. *Rev. Sci. Instrum* **62**:

* Účastník mimosoutěžní kategorie, student 3. ročníku MSŠCH v Praze 1 - v rámci řešení projektu MŠMT „Tři nástroje“, r.g.2E08038.

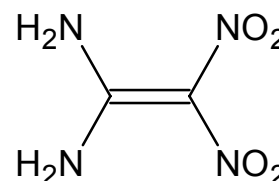


ELEKTROCHEMICKÉ STUDIUM INTRAMOLEKULÁRNÍCH REDOX REAKCÍ 2,2-DINITROETHEN-1,1-DIAMINU

Mgr. Ludmila Šimková

Doc. RNDr. Jiří Ludvík, CSc.

Hlavním směrem ve výzkumu explozivních látek je hledání takových, které by měly vysoký výkon a přitom nízkou iniciační citlivost. V dnešní době je velická pozornost soustředována na novou sloučeninu **2,2-dinitroethen-1,1-diamin (FOX-7)**, která tyto vlastnosti zatím nejlépe splňuje. Touto látkou se ale nezabýváme z hlediska jejího možného využití v praxi, ale z hlediska výzkumu chemických a elektronových interakcí mezi několika redox centry přítomnými v molekule. Redox vlastnosti této nové sloučeniny však dosud nebyly elektrochemicky zkoumány.



Struktura této molekuly je pozoruhodná především kombinací dvou geminálních snadno redukovatelných nitroskupin v sousedství dvou silně elektrondonorních aminů. Dochází tak ke stabilizaci elektronovou „push-pull“ delokalizací.^[1]

Experimenty (ve vodném roztoku, v organickém rozpouštědle i v kapalném SO₂) ukázaly, že látka FOX-7 není elektrochemicky oxidovatelná. Naopak na rtuťové kapkové elektrodě se ve vodném prostředí redukuje v řadě ireverzibilních stupňů, které vykazují pozoruhodnou pH závislost a které ve svém součtu odpovídají celkové spotřebě 18 F/mol. To ukazuje na úplnou redukci látky FOX-7 za vzniku 1,2-diaminoethanu (teor. spotřeba 18 el.), který byl kvalitativně prokázán jako produkt při chemické redukci zinkem v HCl.

Při opakované kompletní preparativní elektrolýze jak ve vodném tak i v nevodném prostředí byla však podle podmínek (pH, typ rozpouštědla) coulometricky naměřena spotřeba pouze 2–6 F/mol, přičemž výchozí látka byla zcela spotřebována a v roztoku po elektrolýze nebyl zachycen žádný organický produkt. Interpretace elektrochemických výsledků spolu se sledováním barevných změn během elektrolýzy v nevodném prostředí ukazuje, že primární redukce na elektrodě (zřejmě za vzniku radikálového aniontu) iniciuje následné intramolekulární redox reakce, které – analogicky jako exploze – vedou pouze k plynným produktům unikajícím z reakční směsi.

K lepšímu pochopení mechanismu elektrochemické redukce FOX-7 v protickém prostředí pomáhá srovnání průběhu elektrochemické redukce FOX-7 s elektrochemickou redukcí modelových molekul, v jejichž molekulách se vyskytují strukturální motivy látky FOX-7: nitroanilin, dinitroanilin, 1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzen, příp. některé acetamidiniové soli.

Literatura:

[1] Cibulka, R.; Liška, F. a kol.; 1,1-diamino-2,2-dinitroethen (FOX-7), strategie a taktiky syntézy. *Práce podle smlouvy č. 4621/2004/VÚPCH mezi Explosia, a. s., a VŠCHT 2004.*



PRAKTICKÁ VÝUKA CHEMIE – ZPRACOVÁNÍ DIDAKTICKÉ PŘÍRUČKY PRO VÝUKU ANORGANICKÉHO NÁZVOSLOVÍ A JEJÍ POUŽITÍ FORMOU PŘEDNÁŠKY (určeno pro žáky ZŠ)

Matěj Št'ástka *

Ing. Květa Stejskalová, CSc.

Tato maturitní práce je zaměřena na problematiku propojení praktické a teoretické výuky chemie, zejména na základních školách a víceletých gymnáziích. Obsahem práce je příručka, která zábavnou a dobře pochopitelnou formou vysvětluje praktický význam chemie spolu s výkladem látky anorganického názvosloví. V závěru práce jsou potom uvedeny výsledky průzkumu provedeného mezi žáky, účastníky ukázkové hodiny. V práci jsou rovněž uvedeny výsledky průzkumu rozšířenosti praktické výuky chemie na českých základních školách (výzkum mezi pedagogy).

Literatura:

Čajda, I.: Chemik detektivem, Státní nakladatelství dětské knihy, 1992.

Solárová, M.: Chemické pokusy pro základní a střední školu.

Holzhauser, P. –Slavíček, P.: Klíč k chemii, Albatros, 2006.

Klečková, M. – Šindelář, Z.: Školní pokusy z anorganické a organické chemie, Universita Palackého, 1993.

Janků, Z.: Školní pokusy z organické chemie, Karolinum, 2008.

* účastník mimosoutěžní kategorie „středoškolský student 4. ročníku SPŠ ST Praha 1- stážista v rámci řešení projektu MŠMT „Tři nástroje“, r.g.2E08038.



CHARACTERIZATION OF PROTHROMBIN BINDING TO SPB's BY Z-SCAN FCS

Mgr. Martin Štefl

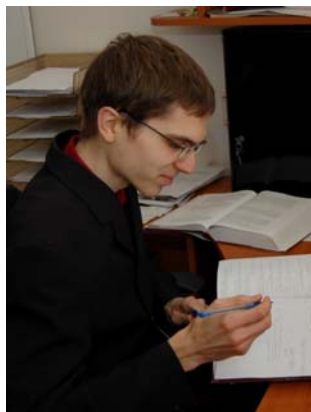
Doc. Martin Hof, Dr. rer. nat. DSc.

Prothrombin, one of the proteins involving in blood coagulation process, weakly interacts with the membrane surface via electrostatic interactions. Determination of prothrombin lateral diffusion coefficients as well as membrane lipids lateral diffusion coefficients and knowledge of the interplay between protein and lipid diffusion are necessary steps for full understanding of the role of prothrombin in blood coagulation process. However, obtaining of such protein characteristics is very complicated due to the presence of unbound fraction during measurements. Z-scan Fluorescence Correlation Spectroscopy (FCS), developed in our laboratory, in combination with pulsed interleaved excitation (PIE) is a method which simply enables determination of lateral diffusion coefficients for such weakly bound proteins.

Specifically, we measured lateral diffusion of fluorescently labelled bovine prothrombin on supported lipid bilayers (SPB's) containing different ratio of phosphatidylserine (PS) and phosphatidylcholine (PC), respectively. Moreover, from the dependencies of the particle numbers on the axial sample position at different protein concentration we obtained apparent equilibrium dissociation constants for different membrane compositions. Increasing amount of membrane bound prothrombin concentration is slowing down protein and lipid lateral diffusion due to the presence of impermeable diffusion obstacles indicating coupling of both protein and lipid molecules. However, prothrombin lateral diffusion coefficients are two-times lower than simultaneously measured lipid lateral diffusion coefficients.

References:

- Pearce, K. H.; Hof, M.; Lentz, B. R.; Thompson, N. L., *Journal of Biological Chemistry* 1993, 268, (31), 22984-22991.
- Huang, Z. P.; Pearce, K. H.; Thompson, N. L., *Biophysical Journal* 1994, 67, (4), 1754-1766.
- Benda, A.; Benes, M.; Marecek, V.; Lhotsky, A.; Hermens, W. T.; Hof, M., *Langmuir* 2003, 19, (10), 4120-4126.



ROTATIONAL EXCITATIONS OF POLAR MOLECULES BY COLD ELECTRONS

Mgr. Miroslav Šulc

Mgr. Roman Čurík, Ph.D.

The principal goal of our theoretical project is to develop and consequently also efficiently implement a minimal model suitable for description of scattering of cold electrons by polar molecules in a gas phase. We are closely following the pioneering work [1], where the authors use similar techniques in order to describe the rotational transitions of H₂O type molecules, whereas this treatment focuses predominantly on symmetric top molecules, especially methane monohalogen derivatives (CH₃Cl).

An ab-initio approach to rotational excitations of polar molecules has been also proposed (e.g. [2]) using the R-matrix method. In contrast to this procedure where the relevant electron-molecule interaction is calculated in an ab-initio manner, the aim of the presented work is to describe the low-energy rotational dynamics by exploiting conveniently the adiabatic approximation [3], while the presumably unknown short-range electron-molecule interaction is parameterized by a few quantities which are consequently determined from the experimental data (details about the experimental apparatus and techniques are given in [4–5]).

The presented model allows in principle not only to extract these parameters (termed short-range phase shifts) but also to separate the measured experimental cross-sections data into its elastic and inelastic parts as well as predict directly the energy dependence of an arbitrary state-to-state rotational transition cross-section. This is an important feature useful i.a. for estimating the ability of different molecular species to cool electron beams in plasmas.

References:

- [1] Čurík R., Ziesel J.P., Jones N.C., Field T.A., Field D., *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 97, 123202–123204.
- [2] Faure A., Gorfinkiel J.D., Tennyson J., *J. Phys. B.*, **2004**, 37, 801–807.
- [3] Chase D.M., *Phys. Rev.*, **1956**, 104, 838–842.
- [4] Field D., Lunt S.L., Ziesel J.P., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 291–298.
- [5] Hoffmann S.V., Lunt S.L., Jones N.C., Field D., Ziesel J.P., *Rev. Sci. Instr.*, **2002**, 73, 4157–4163.



ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY PRO SLEDOVÁNÍ BIOCHEMICKÝCH A TECHNICKÝCH MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ

Mgr. Barbora Šustrová

Prof. Ing. Vladimír Mareček, DrSc.

Prof. Ing. Karel Štulík, DrSc.

Elektrochemické měřicí techniky patří k nepostradatelným metodám studia membránových procesů. Výběr nebo vývoj senzoru, vhodného pro sledování studovaného procesu, je často limitujícím krokem použité metody. Zaměřili jsme se na vývoj biosenzoru, jehož principem je komplexační reakce mezi ligandem a sledovaným iontem, kde ligand je kovalentně vázán k povrchu kovové elektrody. Kovalentní vazbou molekul organických látek k povrchu elektrody přes thiolovou funkční skupinu získáme monovrstvu, tzv. self-assembled film. Principem funkce nového senzoru jsou rozdílné parametry ligandem modifikované elektrody před a po vytvoření komplexu s iontem. Vznik komplexu může ovlivnit potenciál elektrody a kapacitu elektrické dvojvrstvy. Dalším parametrem může být rychlost tvorby komplexu, která by měla být závislá na koncentraci iontu.

Pro tento účel jsme vybrali makrocyclickou sloučeninu kalix[4]aren, který je na spodním kruhu molekuly substituovaný přes fenolický kyslík thiolovou –SH skupinou. Prvním krokem studia je tvorba membrány na povrchu kovové elektrody, popis elektrochemických vlastností a studium její stability. Ve druhém kroku bychom chtěli substitucí horního kruhu molekuly kalix[4]arenu vhodnou funkční skupinou zvýšit selektivitu senzoru pro vybraný ion, sledovat podmínky vzniku komplexu a ovlivnění tohoto procesu například změnou pH základního elektrolytu nebo inhibitorem. Získaných poznatků využijeme k sestavení zlaté mikroelektrody pro sledování určitých buněčných membránových procesů.

LITERATURA:

- Guidelli R. et al.; *J. Electroanalytical Chem.* **2001**, 504, 1-28.
Krysinski P. et al.; *Electrochimica Acta* **2000**, 45, 1885-1892.
Rifai S. et al.; *J. Electroanalytical Chem.* **2002**, 531, 111-118.
Hong J., Ham S.; *Tetrahedron Letters* **2008**, 49, 2393-2396.
Konovalov A. I., Antipin I. S.; *Mendeleev Commun.* **2008**, 18, 229-237.
Becker A. et al.; *J. Electroanalytical Chem.* **2008**, 621, 214-221.
Yagi K. et al.; *J. Electroanalytical Chem.* **1996**, 401, 65-79.
Malel E. et al.; *Electrochimica Acta* **2008**, 53, 6753-6758.
Sheffer M. et al.; *Electrochemistry Commun.* **2007**, 9, 2827-2832.
Creavent B. S.; *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, 253, 893-962.



PHOTOCHEMISTRY OF CLUSTERS AND NANOPARTICLES WITH ATMOSPHERIC RELEVANCE

Bc. Ondřej Tkáč

Mgr. Michal Fárník, Ph. D.

Since the ozone hole discovery above the Antarctic, it has been postulated that the key role in the ozone depletion process plays a heterogenous chemistry: pollutant gas molecules (e.g. HNO_3 , HCl) react on the surface of the ice particles in the polar stratospheric clouds (PSC). These reactions transfer relatively inactive and for ozone harmless molecules (HCl) to the active species (Cl_2), which are readily dissociated by the UV radiation to the radicals ($\text{Cl}\cdot$) participating in the chain reaction leading to the ozone depletion.

Similar processes are studied in our molecular beam experiment. Large ice nanoparticles (clusters) $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 10^2$ - 10^3 are produced by supersonic expansion and doped with molecules, e.g. HCl . The molecules are photolysed by a UV laser pulse. The analysis of the kinetic energy distribution of the nascent fragments measured by a time-of-flight spectroscopy provides a detailed information about the photodissociation process at the molecular level.

Recent experiments with $\text{HX}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) [1,2] have shown, that the HX molecule undergoes acidic dissociation on water cluster and the zwitterionic ion $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{Cl}^-$ is formed. Then the neutral biradical $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{Cl}$ state is produced by a 193 nm excitation, and the neutral hydronium molecule H_3O then dissociates to an H atom which is ionized and detected.

Here we will present studies of similar important atmospheric systems: $(\text{H}_2\text{O})_n$ nanoparticles with HNO_3 and NO_2 molecules. These are potential sources of HONO molecules, which upon photodissociation releases the highly reactive free OH radical in the lower atmosphere [3]. Recently a mechanism has been proposed for generating HONO molecule by synthesis from NO_2 on the ice nanoparticles $(\text{NO}_2)_m(\text{H}_2\text{O})_n$: $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HONO} + \text{HNO}_3$ [4]. We aim to investigate this mechanism experimentally.

References:

- [1] Fárník, M.; Buck, U. *Physica Scripta*, **2007**, 76, C73 – C78.
- [2] Poterya, V.; Fárník, M.; Slavíček, P.; Buck, U.; and Kresin, V. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 071101.
- [3] Winer, A.M.; Biermann, H.W.; *Res. Chem. Intermed.* **1994**, 20, 423.
- [4] Gerber, B.; Kamboures, M.A.; Raff, J.D.; Miller, Y.; Phillips, L.F.; Finlayson-pitts, B.J.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 6019.



KVANTOVÝ POPIS ATOMU

(S- A P-ORBITALY ATOMU VODÍKU A ATOM HELIA METODOU HARTREE-FOCK)

Karel Vachek *

Mgr. Roman Čurík, Ph. D.

Tato práce se pokouší středoškolskou cestou vysvětlit kvantový popis atomu – výpočet vlnové funkce elektronu a vlastních hodnot energie. Vlnová funkce je reprezentována vektorem, báze zvoleného vektorového prostoru je tvořena tzv. gaussiány. Popis je vysvětlen na výpočtu s- a p-orbitalů atomu vodíku a atomu helia Hartree-Fockovou metodou self-konzistentního pole. Součástí práce je stručný výklad užitě pokročilé matematiky a sada prezentačních programů dokazujících správnost teorie.

Literatura:

- [1] Kadlec, V.: Učíme se programovat v jazyce C, 2. vydání Brno, CP Books, 2005, 277 s.
- [2] Welsh, M. - Kaufman, L.: Používáme Linux, 2. vydání Praha, Computer Press, 1997, 612 s.
- [3] Rektorys, K. a spol.: Přehled užitě matematiky I, 7. vydání Praha, Prometheus, 2000, 720 s.
- [4] Davydov, A. S.: Kvantová mechanika, 1. vydání Praha, SPN, 1978, 688 s.
- [5] Feynman, R. P. - Leighton, R. B. - Sands, M.: Feynmanovy přednášky z fyziky 3/3, 1. vydání Havlíčkův Brod, 2002, 435 s.
- [6] Marian, J.: Simulace kapalin částicovým přístupem a jejich vizualizace algoritmem Marching Cubes, Praha, 2008, 51 s., (<http://www.kubaz.cz/data/simulace.pdf>)
- [7] Kulhánek, P.: Kvantová teorie – studijní text, Praha, 2001, 130 s., (<http://www.aldebaran.cz/studium/kvantovka.pdf>)
- [8] Banerjee, A. - Kamal, C. - Chowdhury, A.: Calculation of ground- and excited-state energies of confined helium atom, arXiv:physics/0601152v1 [physics.atom-ph], 13 s.
- [9] http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_mechanics
- [10] <http://encyklopedie.rehanek.net/>
- [11] <http://farside.ph.utexas.edu/teaching/qmech/lectures/node128.html>
- [12] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/heliumtable1.htm>
- [13] <http://www.netlib.org/lapack/>

* účastník mimosoutěžní kategorie „středoškolský student 4. ročníku SPŠ ST Praha 1- stážista v rámci řešení projektu MŠMT „Tři nástroje“, r.g.2E08038.



QUANTUM COMPUTATION OF MOLECULAR ENERGIES

Mgr. Libor Veis

Mgr. Jiří Pittner, Dr. rer. nat.

Quantum chemical computations achieved a huge expansion in the last decades especially due to the enormous progress in computer technology. They undoubtedly became indispensable part of the basic as well as applied research in chemistry. The situation is however far from ideal. Exact solution of the Schrödinger equation within a finite one-particle basis set (called full configuration interaction, FCI) is limited only to diatomic and triatomic molecules because of the exponential scaling of its computational cost.

Computational quantum chemistry is therefore based on approximate methods with only polynomial scaling (e.g. DFT, MP2, CCSD). These methods often succeed in predicting different types of chemical properties of larger systems, but one should be very careful when interpret the results and it must be always done in the light of used approximation.

R. Feynman was the first who came up with the idea of simulation of one quantum system on another [1]. This was the foundation of a new field of computer science - quantum computation. Quantum computation manifested a real progress over the last twenty five years and it was in spite of the lack of a scalable quantum computer. The result of a wide importance is Shor's polynomial-time quantum algorithm for factoring integers. The result of a special importance for quantum chemistry is the polynomial-time quantum algorithm for finding eigenvalues and eigenvectors of a local Hamiltonian [2].

In my lecture, the basics of quantum computation with emphasis on the quantum fourier transform (QFT), which is a part of the Shor's algorithm as well as the aforementioned algorithm [2], will be presented. The application of [2] to calculation of molecular energies will follow. Finally, our progress in simulations of first quantum algorithms for calculation of molecular energies on classical computers will be mentioned.

References

- [1] R. P. Feynman, Int. J. Theor. Phys. **21**, 467 (1982).
- [2] D. S. Abrams, S. Lloyd, Phys. Rev. Lett. **83**, 5162 (1999).

**Seminář studentů ÚFCH JH 2009
Sborník příspěvků ze studentské konference
konané 19.-21. května 2009
v Konferenčním centru AV ČR Liblicích**

Kolektiv autorů

Sestavila: Květa Stejskalová

Vydává: Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.

Dolejškova 2155/3, 182 23 Praha, Česká republika

Tisk: Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.

Dolejškova 2155/3, 182 23 Praha

Vydání: první

Náklad: 75 kusů

Místo a rok vydání: Praha, 2009

Publikace neprošla jazykovou úpravou.

*Seminář byl finančně podpořen projektem Tři nástroje (reg. č. 2E08038)
v programu NPV II poskytovatele MŠMT.*

