

# Přednášky, cvičení a ukázky měření pro posluchače projektu TEAM CMV z Univerzity Pardubice

*na téma:*

***Nanomateriály: příprava, charakterizace a využití***

**22. - 26. února 2010**

*Odborný program je pořádán ve spolupráci Univerzity Pardubice s ÚFCH JH pro účastníky projektu Podpora odborného vzdělávání a rozvoje vědeckovýzkumného týmu Centra materiálového výzkumu Pardubice, reg. číslo CZ.1.07/2.3.00/09.0104 (Team CMV) a s finanční podporou tohoto projektu.*



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ  
Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky

## Nanomateriály: přednášky a praktická cvičení pro projekt TEAM CMV Univerzity Pardubice

## Seznam organizovaných přednášek:

(celkem 20 hodin; přednášky probíhají v přednáškovém sále či na jednotlivých pracovištích)

Prof. Ing. Jiří Čejka, DrSc. Úvodní souhrnná přednáška na téma Nanovědy a nanotechnologie na molekulární úrovni

## blok A - izolované nanostruktury

Mgr. Michal Fárník, Ph. D. Laserová chemie v létajících nanolaboratořích

## blok B - nanomateriály a nanotechnologie v katalýze a fotokatalýze

Mgr. Jiří Dědeček, CSc. Charakterizace nanostruktur a jejich chování v heterogenních katalyzátorech pomocí UV-Vis-NIR a FTIR spektroskopie

Ing. Jiří Rathouský, CSc. Organizované nanostrukturální vrstvy - nové materiály s atraktivními aplikacemi

Mgr. Michal Horáček, Ph. D. Studium struktury sloučenin pomocí ESR spektroskopie

RNDr. Libor Brabec, CSc. Studium nanomateriálů rastrovacím elektronovým mikroskopem

## blok C - uhlíkaté nanostruktury

RNDr. Ing. Martin Kalbáč, Ph. D. Uhlíkové nanotuby a jiné nanostuktury  
Ing. Pavel Janda, CSc. Mikroskopie rastrovací sondou a odvozené techniky

Ing. Květa Stejskalová, CSc. Představení Centra inovací v oboru nanomateriálů a nanotechnologií budovaného v ÚFCH JH v rámci ESF programu Praha-Konkurenceschopnost, 2008-2010; krátká exkurse do prostor centra... (přednáška tematicky patří k bloku B a C)

## Seznam organizovaných praktických cvičení a ukázek měření:

(celkem 20 hodin; probíhají na jednotlivých pracovištích)

- Praktikum I** Laserová chemie v létajících nanolaboratořích (M. Fárník, V. Poterya, O. Votava, m. 01 v suterénu)  
**Praktikum II** Studium nanomateriálů rastrovacím elektronovým mikroskopem (L. Brabec, m. 331 a J. Franc, m. 022 v suterénu)  
*(toto cvičení patří do bloku B i C)*
- Praktikum III** Studium struktury sloučenin pomocí ESR spektroskopie (M. Horáček, m. 408)  
**Praktikum IV** Studium nanostruktur metodami mikroskopie rastrovací sondou (P. Janda, m. 05 v suterénu)  
**Praktikum V** Charakterizace nanostruktur a jejich chování v heterogenních katalyzátorech pomocí UV-Vis-NIR a FTIR spektroskopie (J. Dědeček, P. Sazama a Z. Tvarůžková, m. 316-318)



## Uhlíkové nanotuby a jiné nanostruktury

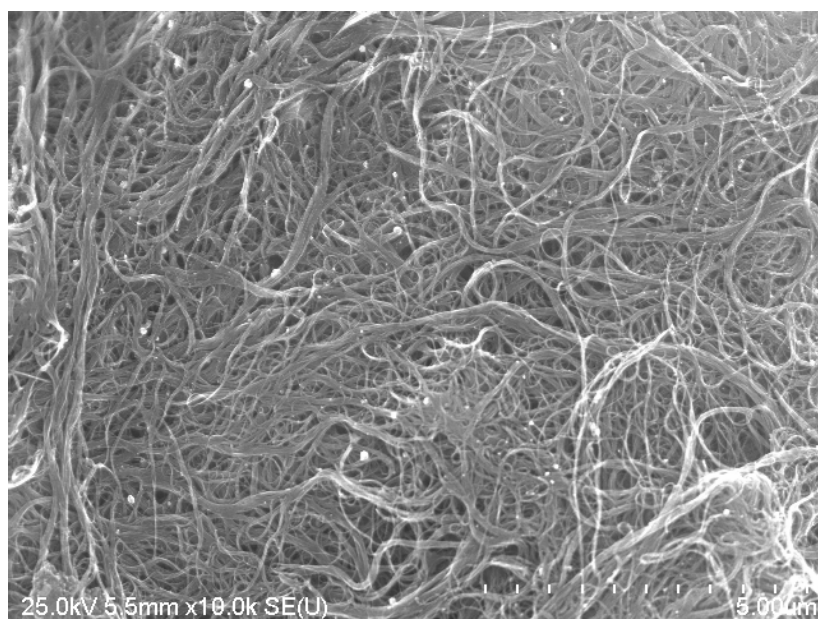
Martin Kalbáč

([martin.kalbac@jh-inst.cas.cz](mailto:martin.kalbac@jh-inst.cas.cz); 266053804)

V poslední době jsme svědky nebývalého nárůstu zájmu o uhlíkové nanostruktury, mezi které patří i fullereny, uhlíkové nanotuby nebo fullerénové peapody. Tyto nové materiály za svou popularitu vděčí svým zajímavým vlastnostem a z toho vyplývajících možnostmi praktického využití.

Jednotěnné uhlíkové nanotuby například vykazují obrovskou mechanickou pevnost. Bylo změřeno, že uhlíková nanotuba je asi desetkrát pevnější než ocel a zároveň je asi desetkrát lehčí. Je tedy jasné, jaký obrovský potenciál mají uhlíkové nanotuby pro konstrukci lehkých, a přitom velmi pevných součástek. Uplatnění mohou najít v leteckém, či automobilovém průmyslu, ale i při výrobě sportovního vybavení.

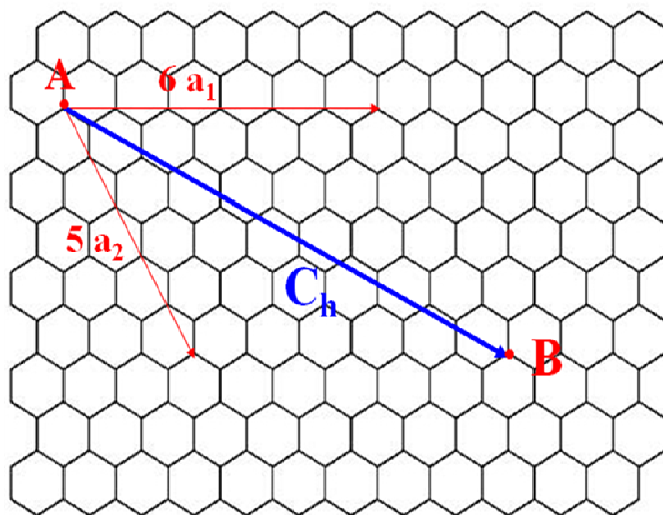
Uhlíkovou nanotubu si lze představit jako srolovaný list grafenu. Průměr jednotlivých nanotub je, jak již sám název napovídá, velmi malý, a tak je pro jejich zobrazení nutno využít elektronové mikroskopy (obr. 1). Pro představu typická tloušťka uhlíkových nanotub je 1-2 nm, což je přibližně 100 000 krát méně, než je tloušťka lidského vlasu. Jednotlivé nanotuby vytvářejí jakési provazy, které jsou dále vzájemně propleteny. Výsledný materiál pak vypadá jako černý papír.



**Obr. 1** Svazky jednotěnných uhlíkových nanotub. Snímek je pořízen elektronovým mikroskopem. Zvětšení je 10 000x.

Je zřejmé, že grafen může být srolován mnoha různými způsoby, a lze tedy získat řadu různých uhlíkových nanotub o různých průměrech. Důležité je, že způsob, jakým grafen srolujeme, má zásadní vliv na vlastnosti nanotub. Dají se získat nanotuby, které mají podobné vlastnosti jako kovy, či naopak nanotuby, které mají vlastnosti polovodičů. Z tohoto důvodu bylo také nutné zavést jednotný způsob označování uhlíkových nanotub, který jednoznačně určuje směr rolování. Například nanotubu s označením (6,5) si lze představit

tak, že spojíme body A a B (obr. 2). Body A a B jsou počátkem a koncem tzv. chirálního vektoru  $C_h$ , který je součtem 6-ti násobku vektoru  $a_1$  a 5-ti násobku vektoru  $a_2$ . ( $a_1$  a  $a_2$  jsou jednotkovými vektory mřížky grafenu.) Vlastnosti dané nanotuby umíme předpovědět na základě teoretických výpočtů. Jelikož způsob rolování určuje vlastnosti nanotuby, je tedy možné přímo z označení nanotuby usuzovat na její vlastnosti. Například všechny nanotuby označením  $(n,m)$ , kde  $n$ ,  $m$  jsou přirozená čísla a současně platí  $n-m$  je dělitelné číslem 3, jsou kovové.



**Obr. 2** Označení nanotub dle způsobu „rolování“ grafenu.

Srolováním listu grafenu získáme nanotubu s jednou stěnou. Kromě jedностěnných nanotub lze získat i vícevěnné. Ty se připravují snadněji, nicméně s rostoucím počtem stěn se jejich vlastnosti čím dál více podobají grafitu a tento materiál ztrácí svou jedinečnost. Výjimkou jsou dvojitěnné nanotuby. Jak již sám název napovídá, dvojitěnná nanotuba je složena pouze ze dvou tub, které jsou zasunuty jedna do druhé. Výhodou tohoto materiálu je, že lze ovlivňovat vlastnosti vnější i vnitřní nanotuby. To je zajímavé z vědeckého hlediska, ale i pro praktické aplikace. V současné době se například intenzivně studují možnosti využití uhlíkových nanotub pro zpevnění plastů. Pro dosažení kýženého efektu je nutné, aby byla nanotuba pevně svázána s vlákny daného plastu. To lze zajistit modifikací povrchu nanotub molekulami, které tvoří s plastem pevnou vazbu. Problém je, že v důsledku modifikace povrchu se zhoršují mechanické vlastnosti nanotuby. V případě dvojitěnné nanotuby lze modifikovat pouze vnější stěnu, mechanické vlastnosti vnitřních nanotub zůstávají beze změny.

### Získávání uhlíkových nanotub

Uhlíkové nanotuby se zatím nepodařilo nalézt v přírodě. Je tedy nutné je syntetizovat. V současné době existuje celá řada způsobů přípravy. Mezi nejrozšířenější metody přípravy uhlíkových nanotub patří: elektrický oblouk, katalytická depozice chemických par a laserová ablace. Každý z těchto způsobů má své výhody i nevýhody.

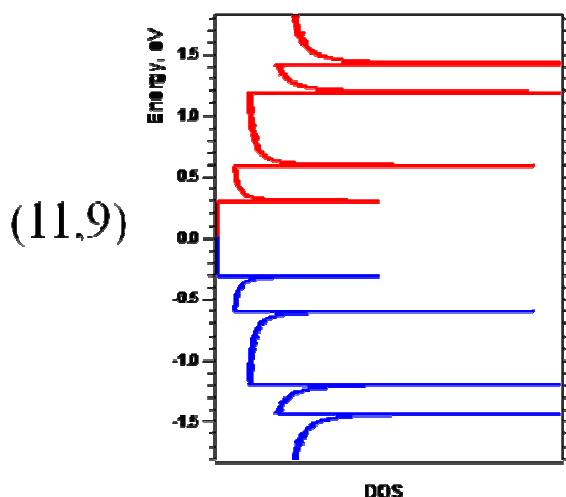
Nejjednodušší a nejlevnější je příprava v elektrickém oblouku mezi dvěma uhlíkovými elektrodami. Vysoká teplota způsobí, že se uhlík z elektrod odpaří a opět kondenzuje v chladnějších částech reaktoru za vzniku uhlíkových nanotub. Kromě uhlíkových nanotub však tímto způsobem vznikají i jiné formy uhlíku jako fullerény nebo grafit. Takto připravené vzorky nanotub jsou tedy značně znečištěné. Navíc je obtížné proces kontrolovat, což znesnadňuje nalezení optimálních podmínek syntézy. Druhým způsobem syntézy uhlíkových

nanotub je katalytická depozice chemických par (CVD). Tato metoda je založena na reakci zdroje uhlíku (např. ethanolu) při vysoké teplotě na katalyzátoru. Uvedená metoda je velmi rozšířená, neboť je poměrně jednoduchá, a navíc ji lze docela dobře kontrolovat. V závislosti na teplotě, katalyzátoru či zdroji uhlíku vznikají různé uhlíkové nanotuby (vícestěnné, jednostěnné, o různých poloměrech). Optimalizací parametrů lze získat nanotuby různé čistoty. Třetí možností přípravy uhlíkových nanotub je laserová ablace. Metoda spočívá v tom, že se uhlíkový terčik ostřeluje laserovými pulzy o vysoké energii. Reakci je nutné provádět při teplotě okolo 1000 °C a bez přítomnosti kyslíku. Náročnost metody je tedy více než zřejmá. Zásadním problémem je krátká životnost laseru, který je pro tuto metodu přípravy nanotub nezbytný. Cena takto připravených nanotub je proto mnohonásobně vyšší (přibližně 1000 eur/g) než v případě těchž nanotub připravených v elektrickém oblouku či katalytickou depozicí chemických par. Na druhou stranu je touto metodou možné připravit nejčistší nanotuby a také volbou parametrů ovlivňovat průměr připravovaných nanotub. Ideální způsob přípravy nanotub zatím neexistuje, je vždy nutné přizpůsobit metodu přípravy konkrétní aplikaci.

### Elektronické vlastnosti a jejich využití

Elektronické vlastnosti uhlíkových nanotub jsou pro jejich praktické aplikace důležité. Většina nanotub (dvě třetiny všech typů) má vlastnosti polovodičů, říkáme jim proto polovodivé nanotuby. Ty lze použít pro výrobu tranzistorů. Oproti křemíku, který se používá v tranzistorech dnes, snesou řádově větší proudové zatížení. Další jejich předností je běžná tloušťka jednostěnných nanotub, obvykle 1–2 nm, jsou tedy řádově menší než nejmenší křemíkové tranzistory. Je zřejmé, že by použití uhlíkových nanotub v tranzistorech řádově zvýšilo rychlost i výkon počítačů (navzdory jejich miniaturizaci).

Jak již bylo zmíněno, typický průměr uhlíkové nanotuby je asi 1,5 nm, jejich délka však může být až několik centimetrů. Jinými slovy nanotuby mají jeden rozměr (průměr) srovnatelný s velikostí molekul a druhý (délku) odpovídající velikosti makroskopických objektů. Důsledkem rozměrů uhlíkových nanotub je i jejich zvláštní elektronická struktura, ve které se vyskytují úzké oblasti s velmi vysokou hustotou stavů tzv. Van Hove singularity. Obrázek 3 ukazuje příklad elektronické struktury pro polovodivou nanotubu s označením (11,9).



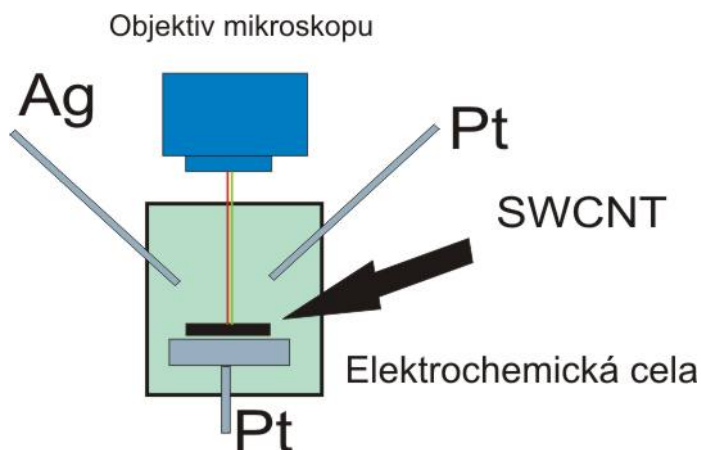
**Obr. 3** Elektronická struktura polovodivé jednostěnné uhlíkové nanotuby (11,9) je typická pro 1-D objekty (DOS znamená density of states -hustota stavů).

## Dopování uhlíkových nanotub

Dopování nanotub je velmi důležité pro praktické aplikace. Dopování může být uskutečněno pomocí různých chemikálií nebo elektrochemicky. Ke studiu efektů dopování na vlastnosti uhlíkových nanotub je praktičtější využít elektrochemii. Pomocí elektrochemie je možné snadno a poměrně přesně řídit míru dopování. Jinými slovy je možné změřit, kolik elektronů bylo do nanotuby přidáno, nebo z ní naopak odebráno. Dopování má zásadní vliv na vlastnosti nanotub a jeho důsledky lze studovat pomocí řady metod, například optickou nebo Ramanovou spektroskopií.

Optická spektroskopie ve viditelné, popřípadě blízké infračervené oblasti měří vlnovou délku světla, které je pohlcováno danou látkou. Dopováním uhlíkových nanotub lze ovlivnit, zda bude světlo o určité vlnové délce absorbováno. Tedy zda bude nanotubou procházet, nebo bude pohlceno.

Velkým pomocníkem pro studium uhlíkových nanotub je rezonanční Ramanova spektroskopie. Tato metoda měří intenzitu charakteristických vibrací molekul obsažených v měřeném materiálu. Z Ramanských spekter lze získat užitečné informace o vlastnostech uhlíkových nanotub, o kovovém či polovodivém charakteru nanotuby, jejím poloměru či míře dopování. Jak již sám název metody napovídá, spektra jsou rezonančně zesílena. Toto zesílení je řádově desetitisícinásobné, a proto je možné měřit i velmi malé množství vzorku. V určitých případech může být zesílení dokonce tak obrovské, že lze získat spektra i jedné nanotuby. K získání Ramanských spekter je nutno ozářit vzorek laserovým paprskem, přičemž použití laserových paprsků o různé vlnové délce umožní získat informace od různých nanotub. Pomocí červeného laseru tak například získáme spektra kovových nanotub s průměrem okolo 1,5 nm, použitím modrého laseru pak spektra polovodivých trubic o téměř průměru. To velmi usnadňuje interpretaci spekter vzorků uhlíkových nanotub obsahující téměř vždy směsi různých typů.



**Obr. 4.** Schématické znázornění cely pro studium uhlíkových nanotub pomocí in-situ Ramanské spektroelektrochemie.



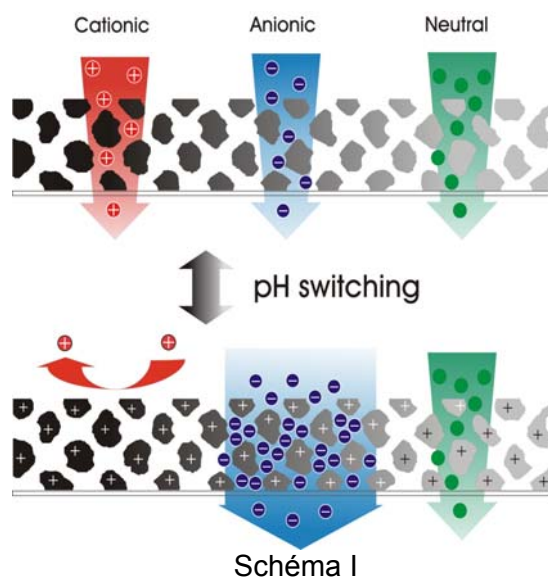
## Organizované nanostrukturní vrstvy - Nové materiály s atraktivními aplikacemi

Jiří Rathouský

([jiri.rathousky@jh-inst.cas.cz](mailto:jiri.rathousky@jh-inst.cas.cz); 266053945)

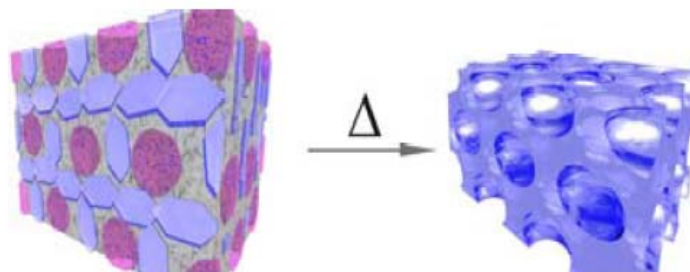
Jedním z hlavních témat soudobého výzkumu a vývoje jsou nové technologie založené na nanomateriálech, nanomotorech, nanozařízeních... Vědci hledají jednoduché a účinné metody pro organizaci materiálů do přesných nanostruktur, které mohou být převedeny do robustních inženýrských forem. Významným zdrojem inspirace pro technologická řešení je příroda - biologicky inspirovaný návrh materiálů či zařízení odvozený z přírody (tzv. biomimetika, bionika, biomimikry, biognosis). Pro přípravu organizovaných nanostrukturních vrstev hrají zásadní roli syntetické postupy, které napodobují biomineralizaci. Biologické organismy produkují komposity, které obsahují anorganickou a organickou složku ve složitých strukturách. Po odstranění organické složky termickou degradací nebo extrakcí vzniká porézní materiál s dobře definovanou porozitou, která odpovídá struktuře organické složky. Náš výzkum se zaměřuje na mesoporézní filmy na bázi amorfního  $\text{SiO}_2$ , krystalického  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  a transparentních vodivých oxidů. Pro jejich přípravu byly vyvinuty původní metody, které vycházejí z procesu EISA (evaporation-induced self-assembly).

V přednášce budou podrobněji představeny tři typy materiálů. První skupinou jsou pH-responsive systémy, založené na mesoporézních membránách  $\text{SiO}_2$  funkcionalizovaných aminoskupinami. Tyto materiály vykazují vynikající iontově selektivní membránové vlastnosti, které umožňují řídit selektivně tok iontů vrstvou změnou pH. Mohou kompletně blokovat nebo naopak zvýšit tok iontů v závislosti na jejich polaritě, přičemž zůstávají semipermeabilní pro neutrální molekuly (viz Schéma I).



Druhým typem materiálů jsou uspořádané vysoce krystalické mesoporézní filmy  $\text{TiO}_2$  připravené pomocí nové metody „bricks and mortar“ (tj. cihly a malty). Náš přístup je založen na spojení nanokrystalických „cihliček“ oxidu titaničitého pomocí „malty“, již je v podstatě amorfní oxid titaničitý připravený metodou sol-gel s využitím polymerních templátů. (viz Schéma II, modře označeny nanokrystaly, šedě amorfní  $\text{TiO}_2$ , fialově micely polymeru) Stejně chemické složení cihliček a malty vede k výrazné synergii v interakcích krystalických

a amorfních složek, takže dochází ke zvýšené krystalizaci při teplotním opracování. Vysoce porézní a zároveň vysoce krystalické struktury vznikají za velmi mírných podmínek. Metoda je velmi přizpůsobivá – např. lze dosáhnout lineárního vzrůstu tloušťky filmu, plochy povrchu a objemu pórů bez významnější změny charakteru porozity pomocí opakované depozice, jsou možné různé způsoby nanášení (dip-, spray-, spin-coating), lze nejrůznějším způsobem



kombinovat chemické složení obou komponent.

Schéma II

Připravené vrstvy vykazují vysokou fotokatalytickou aktivitu v různých systémech a pozoruhodnou účinnost v solárních článcích. Hlavní pozornost byla věnována odbourávání významným polutantů v plynné fázi (oxid dusnatý), v kapalně fázi (4-chlórphenol) a tenkých vrstvách organických nečistot (modelová nečistota kyselina olejová). Vysoce krystalické vrstvy oxidu titaničitého vykazují také pozoruhodně stabilní superhydrofilní chování, které z nich činí spolu s vysokou fotokatalytickou aktivitou vhodné materiály pro samočistící úpravu povrchů.

Třetí skupinou studovaných materiálů jsou mesopotézní transparentní vodivé oxidické vrstvy (m-TCO), které jsou velmi nadějnými nanostrukturními materiály pro fotovoltaiku, sensoriku (biosensory) apod. Tyto materiály jsou zpravidla založeny na dopovaných oxidech, např. cínem dopovaný oxid inditý (ITO) a antimonem dopovaný oxid cíničitý (ATO). Příprava m-TCO sol-gel metodami je značně obtížná, zejména vzhledem k značně odlišné sol-gel chemii obou komponent. Základním požadavkem je dosažení homogenní distribuce dopantu v krystalové mřížce základního oxidu při zachování trojrozměrného porézního systému.

Pro přípravu m-TCO byly vyvinuty dvě metody. Prvá z nich je založena na sol-gel postupu využívající speciální polymer pro vytvoření uspořádané porozity. Tento polymer vyniká vyšším hydrofobním kontrastem, nízkou citlivostí k alkoholům, větším průřezem micel a vyšší termální stabilitou. Není však komerčně dostupný a jeho příprava je úkolem pro specializovaná pracoviště v oboru makromolekulární chemie.

Velmi vhodná je proto alternativní metoda využívající postup „bricks and mortar“. Jako nanocihličky byly připraveny vodivé nanočástice oxidu cíničitého dopované antimonem o velikosti 3-4 nm s jedinečnými elektrickými vlastnostmi. Díky mimořádně vysoké elektrické vodivosti, malé velikosti částic a dispergovatelnosti v organických rozpouštědlech jsou tyto nanočástice vynikajícími stavebními jednotkami pro sestavování nanostrukturních transparentních vodivých oxidických materiálů s definovanou porézní architekturou. Samouspořádáním těchto krystalických nanočástic řízeným polymerními micelami byly vytvořeny mesoporézní krystalické elektrodové vrstvy. Zakotvením elektroaktivních činidel do



těchto vodivých vrstev byly připraveny nanokompozitní materiály s pozoruhodnými elektrochemickými vlastnostmi. (viz Schéma III, molekuly a micely polymeru označeny zeleně, nanokrystaly ATO šedě, šipka naznačuje tok elektronů do zakotvené elektroaktivní molekuly).

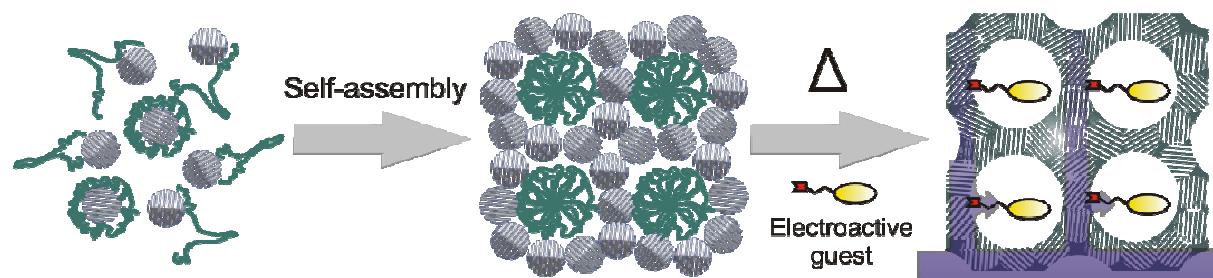


Schéma III.

Lze shrnout, že byla vyvinuta řada metod, které umožňují přípravu uspořádaných mesoporézních vrstev různých oxidických materiálů ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , ITO, ATO). Získané vrstvy vykazují vyjímečné morfologické, strukturní a elektrochemické vlastnosti a snadno se modifikují funkcionalizací jejich povrchu nebo inkorporací molekul nebo nanočástic. Mají zajímavý aplikační potenciál v řadě moderních technologií, jako např. v environmentální fotokatalýze, fotovoltaice, separacích, senzorce apod.

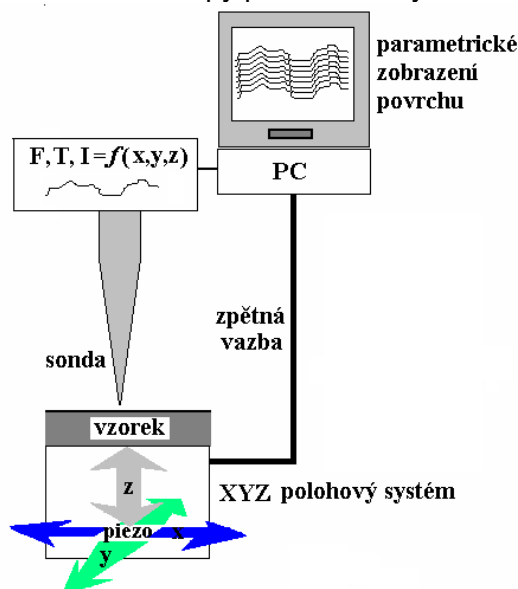
## Mikroskopie rastrovací sondou a odvozené techniky

Pavel Janda

(pavel.janda@jh-inst.cas.cz; 266053966)

*Anotace: Mikroskopie rastrovací sondou - mikroskopie atomárních sil (AFM) a tunelová mikroskopie (STM) umožňují zkoumání povrchu pevných látek nejen ve vakuu, ale i za atmosférického tlaku a v kapalinách, v rozsahu zvětšení, jehož horní hranice odpovídá molekulárnímu resp. Atomárnímu rozlišení. Informace, které lze tímto způsobem získat obsahují nejen topografická data plného 3D zobrazení povrchu, ale i materiálové parametry (tvrdost, elasticita, vazebné interakce, elektronová hustota). Analýzu povrchu lze provádět metodami odvozenými od AFM a STM – silovou spektroskopií AFM, optickou mikroskopií a spektroskopií blízkého pole (SNOM). Vysoce perspektivní technikou se v poslední době stává hrotem zesílená Ramanova a fluorescenční mikroskopie a spektroskopie (TERS-TEFS), která poskytuje informace o chemickém složení povrchu ve vysokém*

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 (adheze) – a tedy k vytváření parametrické mapy povrchu ve vysokém rozlišení.

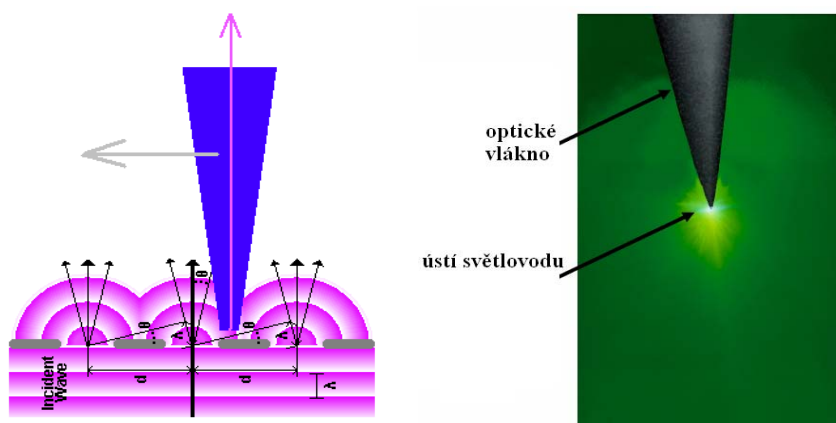


Obr. 1: Schématické znázornění mikroskopu rastrovací sondou

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.

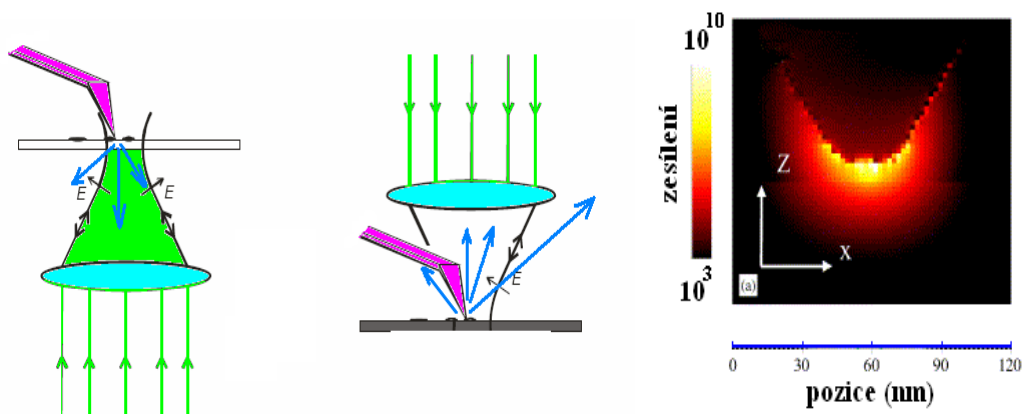
Objev optické mikroskopie blízkého pole (Near-Field Scanning Optical Microscopy and Spectroscopy, NSOM/SNOM), využívající systému mikroskopie rastrovací sondou v součinnosti s optikou blízkého pole (obr. 2) umožnil poprvé zobrazit světelným mikroskopem struktury s rozlišením téměř o dva řády větším než 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.**

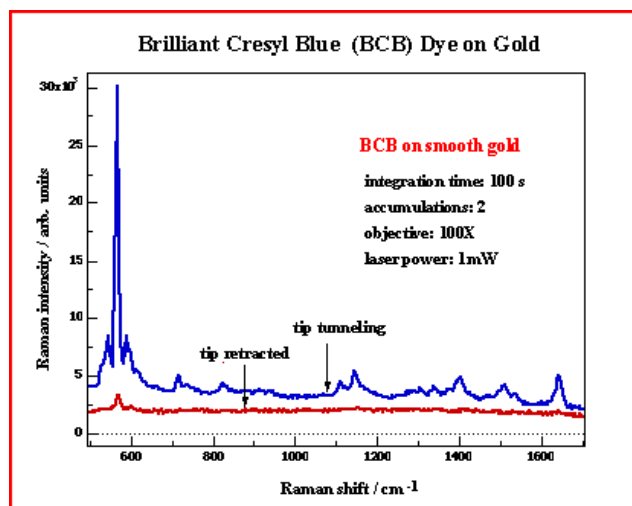
Spektroskopické použití této techniky pro chemickou analýzu se však ukázalo být sporné, díky tomu, že její citlivost je vzhledem k vysokým světelným ztrátám velmi nízká.

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 mikroskopii 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.]*

Na přednášku bude navazovat cvičení a ukázka měření s názvem „Studium nanostruktur metodami mikroskopie rastrovací sondou“.

# Laserová chemie v létajících nanolaboratořích

Michal Fárník

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

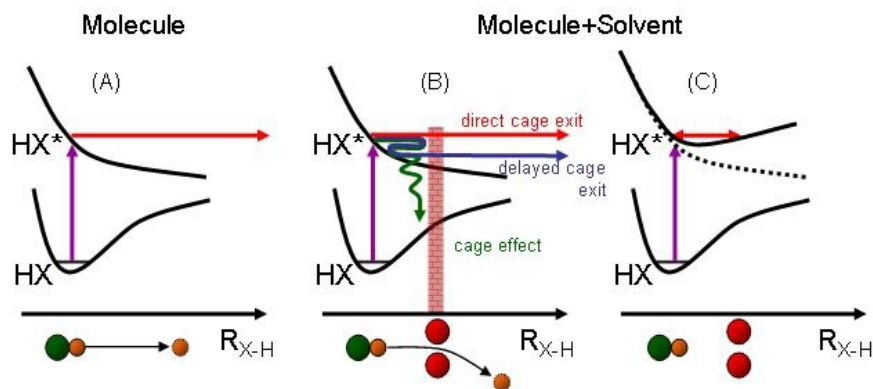
tel.: 2-6605-3267, e-mail: [michal.farnik@jh-inst.cas.cz](mailto:michal.farnik@jh-inst.cas.cz)

## 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-matice* 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.

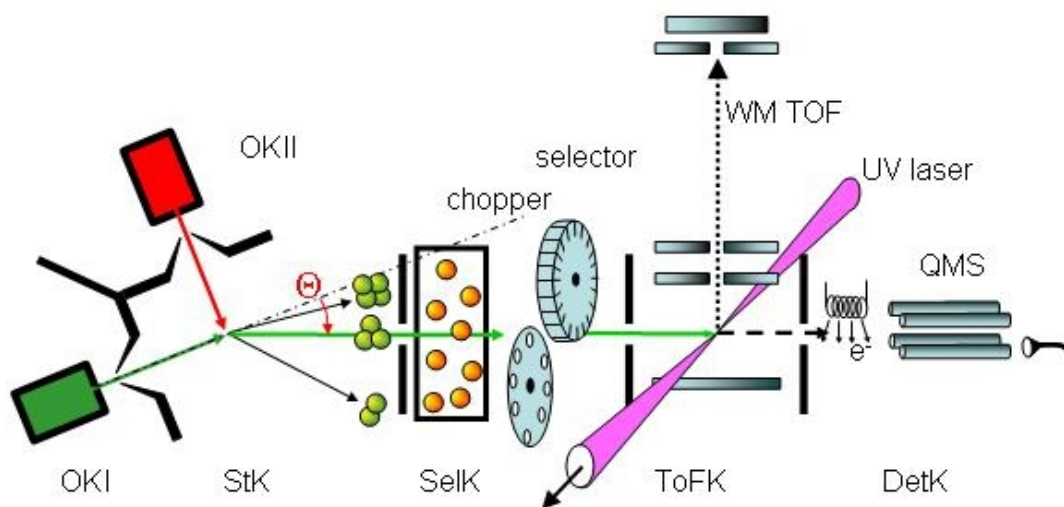
Tak složité procesy lze ovšem velmi těžko studovat v makroskopických látkách, protože bezprostřední

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 diferenciallyně 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.

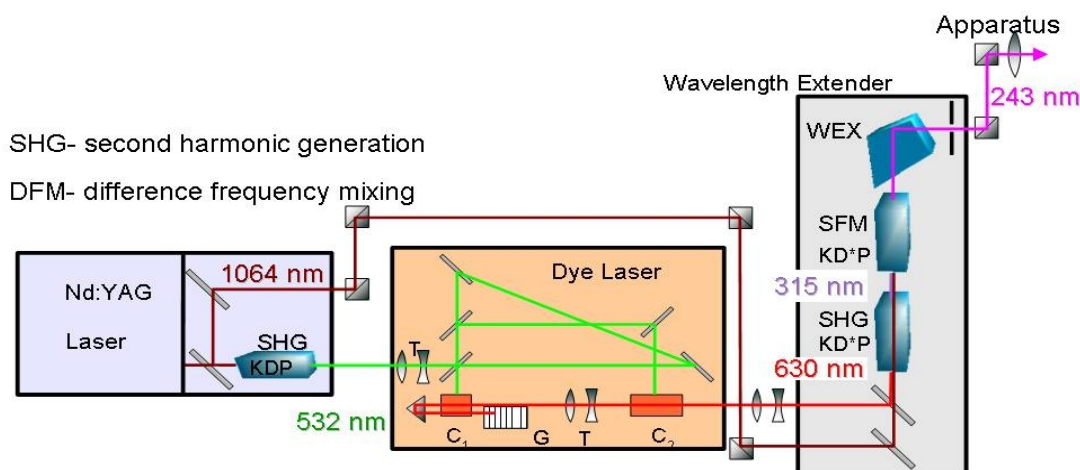


## Laserový systém

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.

## PRAKTICKÉ CVIČENÍ - číslo I

Jméno organizátora: Michal Fárník (*michal.farnik@jh-inst.cas.cz*; tel: 266053206)

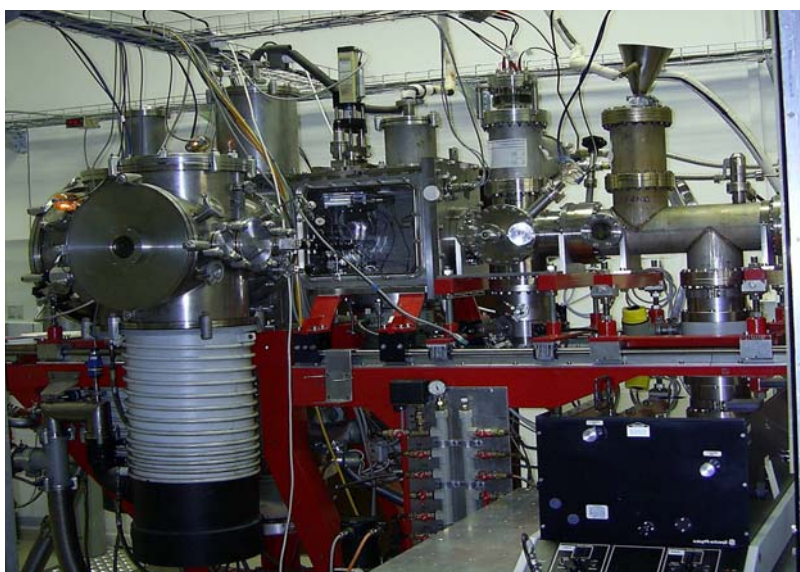
Název cvičení: Laserová chemie v létajících nanolaboratořích

### 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 několikadesítek m (hovoříme o tzv. „supersonické expanzi“). V praxi 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. kvadrupolová hmotnostní spektrometrie, „timeofflight“ spektrometrie kterou využíváme v různých módech jednak k měření hmotnostních spekter ale také k měření kinetické energie fragmentů po fotodisociaci. S těmito technikami budou studenti rovněž názorně seznámeni a v rámci praktika bude provedeno několik měření jak hmotových spekter, tak spekter kinetické energie fragmentů jejichž vyhodnocení a interpretace na základě nabitých znalostí bude úkolem pro studenty.



K fotodisociačnímu experimentu, který je hlavním experimentem na naší aparatuře, jsou v laboratoři

k dispozici dva ultrafialové (UV) pulsní laserové systémy: (1) Excimerový ArF/F2 laser pracující na frekvenci 193 nm a (2) laditelný UV systém, který se skládá z vysokovýkonového Nd:YAG laseru, laditelného barvivového laseru a jednotky pro nelineární směšování frekvencí.

Principiálně lze směšováním frekvencí v různých nelineárních krystalech jednotky WEX pokrýt rozsah vlnových délek od 217 nm do 400 nm. Oba laserové systémy budou studentům předvedeny a budou použity ve fotodisociačním experimentu.

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

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

## PRAKTICKÉ CVIČENÍ - číslo II

Jméno organizátora: Libor Brabec ([libor.brabec@jh-inst.cas.cz](mailto:libor.brabec@jh-inst.cas.cz); 266053775)

Název 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.



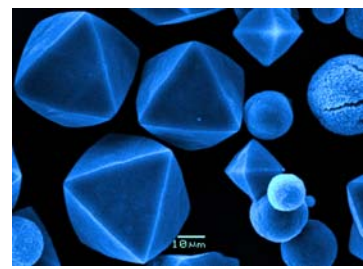
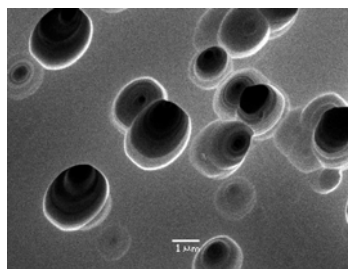
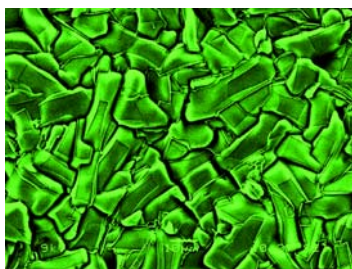
### Přístrojové vybavení:

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). Detekcí 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.





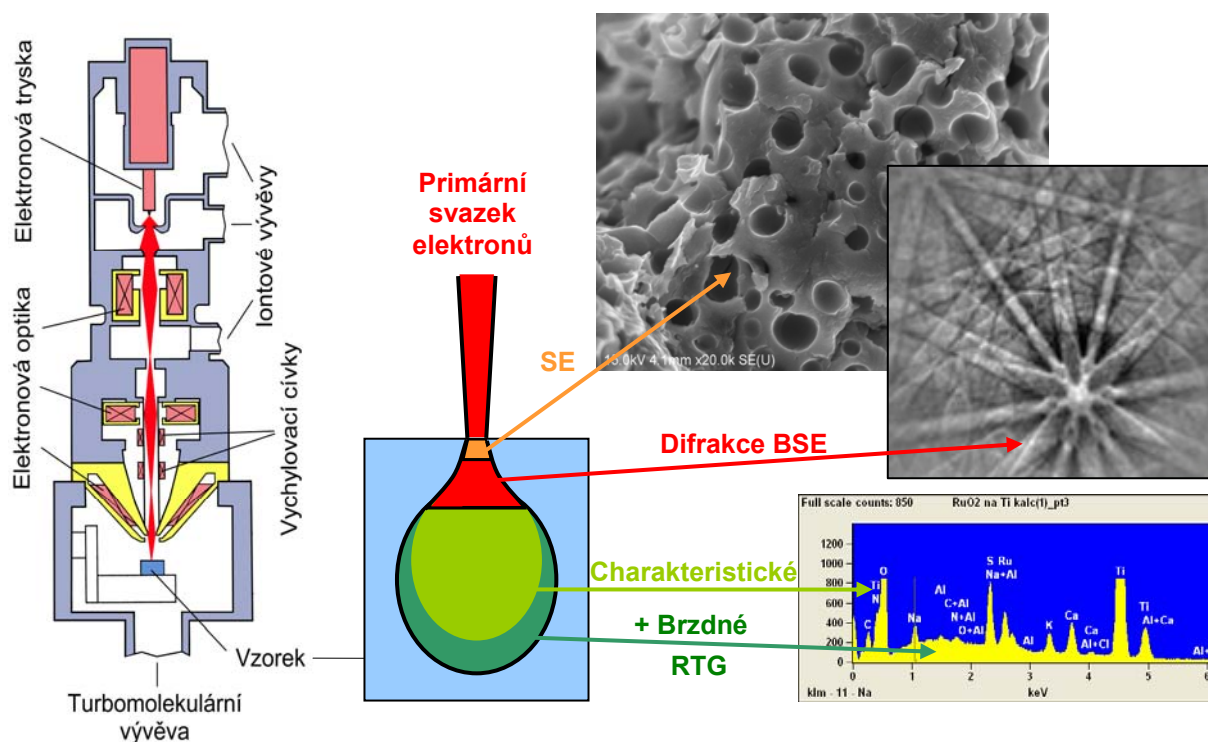
## PRAKTICKÉ CVIČENÍ - číslo II

Jméno organizátora: Jiří Franc ([jiri.franc@jh-inst.cas.cz](mailto:jiri.franc@jh-inst.cas.cz); 266053644)

### Název cvičení: Charakterizace nanomateriálů rastrovacím elektronovým mikroskopem - výklad s ukázkami

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 vyvolají 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 III

Jméno organizátora cvičení : Michal Horáček

([michal.horacek@jh-inst.cas.cz](mailto:michal.horacek@jh-inst.cas.cz); 266053735)

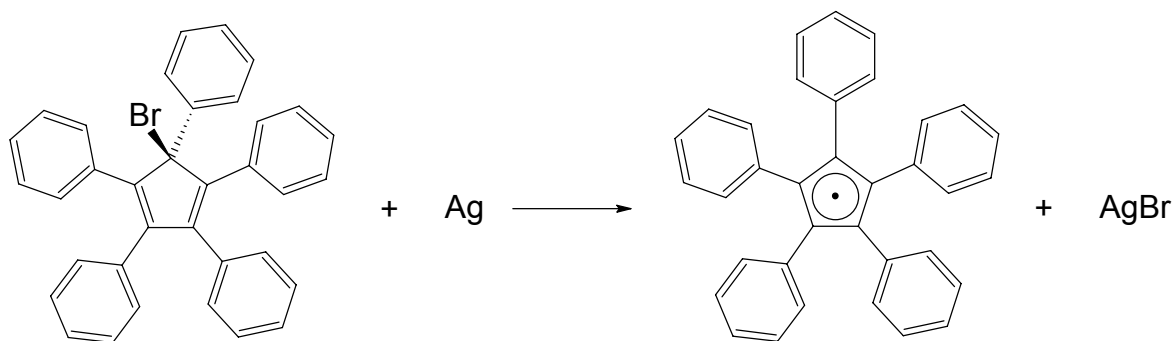
Název cvičení: **Studium struktury sloučenin pomocí ESR spektroskopie**

V rámci praktika bude přednesena a vysvětlena následující teorie:

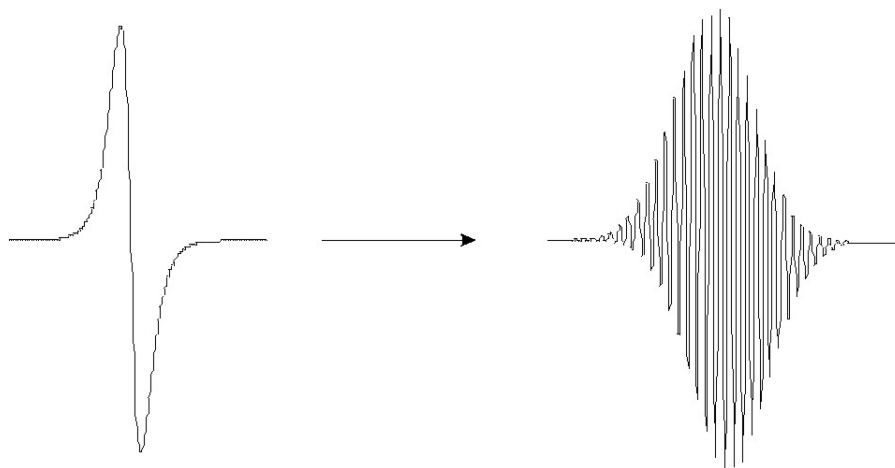
1. Princip metody, interakce vnějšího magnetického pole s volným elektronem a jádru majícími jaderný spin. Resonanční podmínka, přechody mezi spinovými stavy, výběrové pravidlo. Podmínky měření, relaxační procesy, saturace rezonančního signálu. Schéma přístroje a jeho funkce. Proč záznam spektra jako 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 plynoucích z měření ESR spekter. Příklady z praxe, simulace spekter.

*V průběhu 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 pentafenylcyklopentadienového 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.



## PRAKTICKÉ CVIČENÍ - číslo IV

**Jméno organizátora cvičení :** Pavel Janda  
(pavel.janda@jh-isnt.cas.cz; 266053966)

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

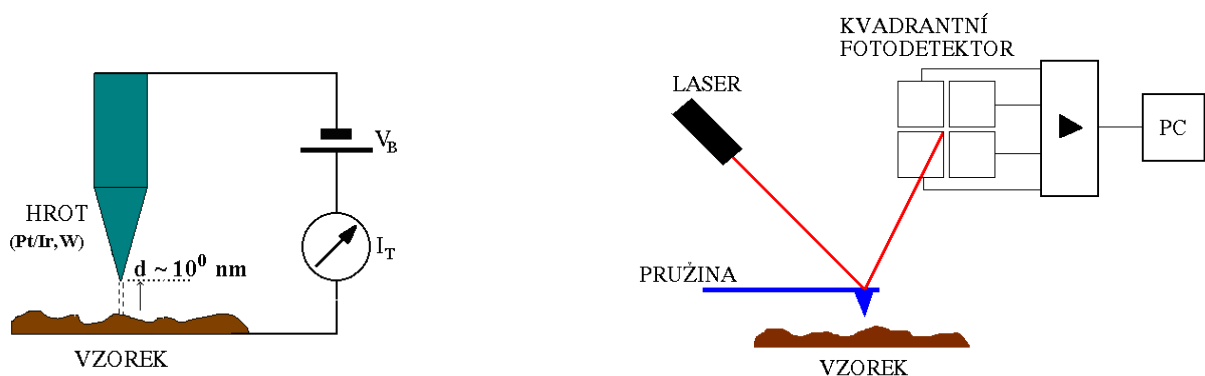
Cvičení navazuje na přednášku *Mikroskopie rastrovací sondou a odvozené techniky* a jeho cílem je seznámit posluchače s pracovištěm mikroskopie rastrovací sondou a jejím zaměřením.



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 úroveň. Mikroskopy využívají základních technik - tunelové mikroskopie (STM) v oblastech pikoampérových až nanoampérových tunelových proudů, elektrochemické mikroskopie (SECM) a mikroskopie atomárních sil (AFM) v kontaktním, semikontaktním a v režimu laterálních sil. Tato kombinace dovoluje studium látek různých fyzikálně-chemických vlastností: od izolantů po vodiče; od gelovitých až po tvrdé povrchy, na vzduchu i pod kapalinou. Vzhledem k propojení mikroskopů s čtyřelektrodovým potenciostatem, je též možné sledování (elektro)chemických dějů in-situ tj. v prostředí (elektro)chemického experimentu. Uvedené přístrojové vybavení a vyhodnocovací software umožňuje získat nejen topografické zobrazení povrchu s kótováním ve všech třech osách (např. drsnost, velikost a výška zrn), ale i fyzikálně-chemické informace (lokální elektrická vodivost, přítomnost funkčních skupin apod.).

Pracoviště se zabývá například studiem :

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



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



## Praktické cvičení - číslo V

**Jméno organizátora: Jiří Dědeček, Petr Sazama, Zdenka Tvarůžková**

([jiri.dedecek@jh-inst.cas.cz](mailto:jiri.dedecek@jh-inst.cas.cz) - 266053566; [petr.sazama@jh-inst.cas.cz](mailto:petr.sazama@jh-inst.cas.cz) - 266053325; [zdenka.tvaruzkova@jh-inst.cas.cz](mailto:zdenka.tvaruzkova@jh-inst.cas.cz) - 266053767 )

**Název cvičení: Charakterizace nanostruktur a jejich chování v heterogenních katalyzátorech pomocí UV-Vis-NIR a FTIR spektroskopie**

### Úvod do UV-Vis-NIR spektroskopie pevných látek

Viditelná a blízká UV a IČ oblast spektra pokrývá oblast energií, které odrážejí strukturu elektronických valenčních hladin. Díky tomu optická (elektronická) spektroskopie poskytuje zásadní informace o struktuře látek a struktuře energetických hladin jejich valenčních elektronů. Vzhledem k tomu že neexistuje jednoduchý univerzální způsob interpretace spekter, je třeba používat několik speciálních přístupů:

(i) *Teorie krystalového pole* je používána k interpretaci spekter d-d přechodů iontů přechodových kovů. Je založena na zjednodušujícím předpokladu výlučně elektrostatické interakce mezi elektronem v d orbitalu a ligandem reprezentovaným nábojem. Energie elektronu v orbitalu závisí na symetrii uspořádání ligandů a síle jejich pole. V případě více elektronových iontů dále rozhoduje rozdělení elektronů v orbitalech a jejich vzájemná interakce. Se symetrií problému a uspořádáním elektronů souvisí výběrová pravidla, určující intenzitu jednotlivých přechodů. Podobný, ale zjednodušený přístup se dá často použít pro interpretaci d-s a s-p přechodů nepřechodných prvků v blízké UV oblasti.

(ii) *Pásová teorie pevných látek* se používá k interpretaci spekter v případě delokalizovaných elektronů pohybujících se v periodickém systému jader (iontových zbytků) krystalů kovů, polovodičů a některých izolantů. Periodizace systému vede k nahrazení jednotlivých elektronických hladin širokými pásy s povoleným nebo zakázaným pohybem elektronů v recipročním prostoru vlnového vektoru elektronu. Přechod elektronu z nejvyššího obsazeného povoleného pásu do nejnižšího neúplně obsazeného povoleného pásu se odráží v typické absorpční hraně pevných látek. Snižování periodicity systému (přechod od balkového materiálu ke klastrům) je provázen posunem absorpční hrany k vyšším energiím.

(iii) *Teorie molekulových orbitalů* (HOMO-LUMO) je využívána pro popis spekter odpovídajících přenosu náboje mezi atomy systému, která jsou pozorována především v UV oblasti.

Je důležité poznamenat, že i za použití těchto modelů je interpretace spekter netriviální a nelze se opřít o přesné QM výpočty, které jsou v oblasti energií singletních stavů v lepším případě orientační, v případě přechodových kovů nerealizovatelné.

### Měření UV-Vis-NIR spekter pevných látek

Většina pevných látek se vyskytuje ve formě světlo rozptylujících materiálů a použití klasického transmisního uspořádání „kapalinového“ spektrometru pro měření spekter není možné, stejně jako v případě turbidních kapalin. V praxi se používají dva přístupy. Úprava klasického spektrometru pomocí zařízení přivádějícího signál rozptýlený na vzorku na detektor. Jednodušší je použití sběrných zrcadel (praying mantis), použití integrační koule přináší výrazně lepší výsledky v širší spektrální oblasti. Druhou možností je použití sondy využívající vláknovou optiku, obvykle v kombinaci s diodovým spektrometrem.

## Úvod do FTIR spektroskopie

V kondenzovaného stavu je na rozdíl od plynů možné měřit pouze vibrační část infračervených spekter. Teoretický popis vibrací molekul je na rozdíl od elektronických spekter snadno zvládnutelný pomocí teorie harmonického a anharmonického oscilátoru. I v případě kolektivních vibrací komplexních systémů lze dosáhnout uspokojujících výsledků, klíčový není výpočet vibrací, ale struktury systému. Je nutné si uvědomit, že složitější molekuly vykazují řadu pozorovatelných vibračních módů a navrch může docházet k tzv. kombinačním vibracím (overtonům).

Vibrační frekvence molekul nebo funkčních skupin jsou charakteristické a pod vlivem interakce molekuly s jejím okolím se mění jen nepříliš výrazně. To umožňuje využití vibrační IČ spektroskopii:

- (i) k identifikaci molekul a funkčních skupin ve zkoumaném materiálu pomocí charakteristické frekvence skupiny (např. skeletální vibrace zeolitů, analýza adsorbovaných komplexů na reakčním centru)
- (ii) k charakterizaci vlastností zkoumaného systému pomocí testovacích molekul se známým vztahem mezi měřitelnou změnou vibrační frekvence a zkoumaným parametrem (typický příklad je charakterizace acidobazických vlastností katalyzátoru pomocí prób).

## Měření FTIR spekter pevných látek

V současnosti je pro měření vibračních spekter dominantní použití FTIR spektrometru založeného na principu interferometru s následnou Fourierovskou transformací naměřeného signálu. Na rozdíl od UV-Vis spektroskopie lze pro měření FTIR spekter pevných látek použít transmisní uspořádání spektrometru, kdy je zkoumán vzorek buď ve formě samonosné pelety (destičky) nebo v některých případech KBr tablety. Lze samozřejmě využít i difúzně-reflexních metod (ATR).

### **Doporučená literatura**

*Základy teorie krystalového pole a spektroskopie iontů přechodových prvků jsou detailně shrnuty v knize "Inorganic Electronic Spectroscopy" (A.B. P. Lever, Elsevier, Amsterdam 1984).*

*Teorie pevných látek je vysvětlena v knize "Úvod do fyziky pevných látek" (Ch. Kittel, Academia, Praha 1985).*

*Výklad základů teorie vibračních spekter a zpracování poznatků o IČ spektrech složitých molekul jsou uvedeny v knize „Infračervená spektra a struktura molekul“ (M. Horák a D. Papoušek, Academia, Praha 1976).*

## **Projekt Centrum pro inovace v oboru nanomateriálů a nanotechnologií – cesta ke zvýšení kvality vzdělávání vysokoškolských a postgraduálních studentů**

Květoslava Stejskalová  
([kvetoslava.stejskalova@jh-inst.cas.cz](mailto:kvetoslava.stejskalova@jh-inst.cas.cz); 266053265)

*Centrum pro inovace v oboru nanomateriálů a nanotechnologií je projektem, který byl v září 2008 schválen usnesením Zastupitelstva hl. m. Prahy k financování z Operačního programu Praha – Konkurenceschopnost (oblast podpory 3.1 – „Rozvoj inovačního prostředí a partnerství mezi základnou výzkumu a vývoje v praxi“). Budování Centra, rozdělené do 4 etap, bylo zahájeno 1.10. 2008 a jeho uvedení do provozu je plánováno na listopad 2010. Celkové způsobilé náklady na projekt činí 34 694 tis. Kč.*

Projekt je zaměřen na zdokonalení inovační infrastruktury na území hlavního města Prahy, vyšší využití potenciálu pracovišť AV ČR a vysokých škol a efektivní aplikace výsledků výzkumu do praxe. Výsledkem projektu bude nová inovační infrastruktura realizovaná vybudováním Centra pro inovace v oblasti nanomateriálů a nanotechnologií v části 6. patra budovy ÚFCH JH s potřebným špičkovým vybavením pro high-tech syntézu nových materiálů, charakterizaci struktury a vývoj nanomateriálů pro vysoce specifické funkce v katalytických, fotokatalytických a elektrodoových procesech.

V rámci rekonstrukce (1.etapa) již byly provedeny opravy a modernizace inženýrských sítí a vzduchotechniky. V Centru byly tak zrekonstruovány prostory 11 laboratoří, 7 vědeckých pracoven, sociální zařízení a technické zázemí (sklady chemikálií a materiálu) a v současnosti, ve 2.etapě řešení projektu byly prostory vybaveny laboratorním a kancelářským nábytkem (viz obr.1). V současnosti probíhá 3. etapa - vybavení Centra přístroji (bude pokračovat i ve 4. etapě), které je koncipováno modulárně. Mimo základního laboratorního vybavení budou v Centru umístěny na sebe navazující technologické celky, sestávající se z několika aparátů, které umožní přípravu materiálu pro katalýzu, elektrodové procesy a fotokatalytické procesy. Tato zařízení jsou v některých případech doplněna o základní testovací jednotky pro operativní kontrolu funkce připravovaných materiálu. Centrum bude ve své činnosti úzce navazovat na stávající aktivity ÚFCH JH především po stránce odborné, tedy i ve využívání přístrojového vybavení, které již ústav vlastní, tak i po stránce technické, především ve využívání stávajících služeb ÚFCH JH. Dojde k formálnímu účetnímu oddělení těchto činností, vznikne samostatné středisko, ale tyto činnosti nebudou zajišťovány duplicitně. Současně bude Centrum školící a informační základnou pro Ph.D. studenty, pracovníky z průmyslu i širokou veřejnost.

Partnery projektu jsou vzdělávací instituce z území hlavního města Prahy (Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Vysoká škola chemicko-technologická Praha, Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., ) a podniky z území ČR, některé kategorie malý a střední podnik (Výzkumný ústav anorganické chemie a.s. v Ústí nad Labem a firmy Eurosupport Manufacturing Czechia, s.r.o. a ELMARCO, s.r.o.). Na využití výsledků výzkumu budou s Centrem spolupracovat například i firmy Aqua-Obnova staveb, s.r.o., Ingersoll-Rand Equipment Manufacturing CR, Rodenstock CR a TECERAM. Cílovou skupinou projektu je jeho nositel a partneři garantující realizaci výzkum-vývoj-inovace, s přímou vazbou řady akademických pracovišť, průmyslových partnerů i spolupracujících soukromých subjektů.

Pro nositele projektu se vybudování inovačního Centra projeví hlavně v oblasti aplikační a vzdělávací. V oblasti aplikační bude činnost Centra přímo navazovat na práce základního výzkumu prováděné v ústavu a ve spolupráci s akademickými a vysokoškolskými pracovišti. Předpokládá se, že pracovníci, kteří dospěli do předrealizačního stádia, budou využívat jednotlivé technologické celky umístěné v Centru tak, aby ve spolupráci s partnery a dalšími spolupracujícími organizacemi, připravili testovací vzorky a zkušební materiály pro

poloprovozní a provozní technologické testy jejich funkce, které jsou rozhodujícím kritériem pro rozhodnutí o zavedení a využívání příslušné technologie. Oblast vzdělávací je velmi důležitá nejen pro udržitelnost projektu, ale i pro další odborný rozvoj ústavu. Je nepochybné, že možnost práce ve špičkovém výzkumném ústavu na projektech směřujících k využití významnými průmyslovými subjekty, bude velmi atraktivní pro studenty ukončující magisterská studia, a zejména pro studenty - doktorandy.

Realizace projektu umožní těsnější sepjetí základního a aplikovaného výzkumu s praxí, a zvýšení kvality vzdělávání vysokoškolských a postgraduálních studentů, jakož i pracovníků z praxe. Je velmi cenné, že se jedná o oblast high-tech technologií, velmi příznivých pro životní prostředí a ve většině případů garantující udržitelný rozvoj společnosti. A to jak přímým kladným ovlivňováním životního prostředí, tak efektivnějším využitím zpracovávaných surovin. Pro partnery projektu z průmyslu je Centrum jedinečná příležitost získat přímý kontakt s výsledky špičkového výzkumu včetně podpory při jeho aplikaci do praxe. Pro vzdělávací VŠ instituce se jedná o příležitost významně zvýšit atraktivitu svých studijních oborů a zapojit své diplomanty a doktorandy do řešených konkrétních projektů. Význačným pozitivem projektu je jeho ekonomická střízlivost a realizovatelnost s minimem identifikovatelných rizik. Pro město Prahu bude mít realizace projektu zásadní přínos ve vytvoření unikátního výzkumně inovačního centra kombinující základní, aplikovaný a předrealizační výzkum s vazbou na široké spektrum významných podnikatelských subjektů v ČR a špičková evropská pracoviště v oblasti nanomateriálů a nanotechnologií.

Aktuální informace o budování Centra inovací naleznete na jeho webových stránkách s adresou <http://www.jh-inst.cas.cz/nanocentrum>.



Obr. 1: Ukázky některých zrekonstruovaných laboratoří vybavených novým laboratorním nábytkem (stav v lednu 2010).