

Akademie věd České republiky
Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského

Dolejškova 3, 182 23 Praha 8
Tel.: 286583014
Fax: 286582307
e-mail: director@jh-inst.cas.cz

Výroční zpráva za rok 2005

Prof. RNDr. Petr Čársky, DrSc.
ředitel

Obsah: 7 stran textu
4 strany anotací
tabulky IIA/ až IIC/

Leden 2006

1. Vědecká činnost pracoviště a uplatnění jejích výsledků

a) *stručná charakteristika vědecké činnosti pracoviště;*

Ústav v roce 2005 pokračoval v teoretickém i experimentálním výzkumu ve vybraných oblastech chemické fyziky, elektrochemie, katalýzy a přílehlých oborů, podílel se na aplikaci výsledků své badatelské činnosti v praxi, a rozsáhle spolupracoval s vysokými školami.

b) *několik nejdůležitějších výsledků vědecké činnosti a jejich aplikací;*

i) Vývoj katalyzátoru pro odstranění N_2O z průmyslových exhalátů jeho rozkladem na molekulární komponenty. Byla objasněna struktura a povaha aktivních center se zahrnutím jejich ligandového pole při rozkladu N_2O na vysoce aktivních Fe-zeolitech. Sledování isotopického složení molekul kyslíku a dusíku po rozkladu $^{15}N^{18}O_2$ ukázalo, že mřížkový kyslík skeletu zeolitu se účastní katalytické reakce a molekulární kyslík nevzniká prostou rekombinací ^{18}O atomů zachycených na aktivních Fe iontech. Bylo ukázáno, že malý přídavek NO vede k urychlení rychlosti rozkladu N_2O a současně zvyšuje počet kyslíků zeolitického skeletu, který se účastní na tvorbě molekulárního kyslíku. Výsledky jsou významné pro vývoj katalytického systému pro perspektivní technologii likvidace koncových plynů výroby kyseliny dusičné v souvislosti se zavedením limit pro N_2O exhaláty v r. 2007. (Z. Sobalík, J. Nováková, M. Schwarze).

ii) Aplikace laser-diodové fotoakustické detekce pro monitorování životního prostředí. Vývoj nových rychlých laserových detekčních technik (technika vysoce rozlišené fotoakustické detekce založené na snímání absorpčního signálu molekul pomocí série citlivých mikrofónů) spolu s vývojem nového typu GaSb polovodičového laseru pracujícím v kontinuálním režimu při pokojové a vyšší teplotě. Fotoakustická detekce byla současně otestována i jako nový nástroj pro monitorování limitních koncentrací atmosférického znečištění. Účinnost vyvinutého systému byla ověřována detekcí stopového množství plynů (CH_4 , NH_3 , N_2O) ve výfukových zplodinách při různých teplotách spalovacího motoru automobilu. Výsledky měření sloužily k technologickým úpravám heterostruktur a vedly k finální optimalizaci všech spektrálních vlastností vyvíjených laserů tak, aby mohly být komerčně vyráběny. (S. Civiš, V. Horká, J. Čihelka).

iii) Objasnění vlivu molekulární nano-kavity hostitelské molekuly na distribuci konečných rozkladných produktů elektrochemické redukce pesticidů (L. Pospíšil, M. Hromadová).

iv) Důkaz vlivu tvarové selektivity na elektrokatalytické vlastnosti nově syntetizovaných nanokrystalických oxidů s rutilovou strukturou. Krystaly, které mají na povrchu hrany oddělující plochy orientace $\{100\}$ a $\{110\}$, selektivně katalyzují vylučování kyslíku, zatímco klesající počet těchto hran zvyšuje selektivitu elektrodového materiálu k vylučování chloru (P. Krtil, K. Macounová).

v) První důkaz a návrh mechanismu elektrokatalýzy redukce kyslíku Pt nanočásticemi vyloučenými na polarizovaném rozhraní dvou nemísitelných roztoků elektrolytů (Z. Samec, A. Trojánek, J. Langmaier).

vi) Byla implementována nová experimentální metoda „Časově rozlišená fluorescenční korelační spektroskopie“ a demonstrována první biologická aplikace (M. Hof, A. Benda).

vii) Experimentální stanovení vlivu agregace a komplexace na fotofyzikální vlastnosti nových fotosensibilizátorů (porfyrinů a texapyrinů) pro detailnější pochopení procesů, které probíhají při fotodynamické terapii nádorů (P. Kubát).

viii) Byly identifikovány produkty srážek pomalých iontů polyatomových uhlovodíkových kationtů a dikationtů s povrchem uhlíku a určen mechanismus jejich vzniku (Z. Herman, J. Žabka, A. Pysanenko).

ix) Vývoj multireferenční Brillouin-Wignerovy metody spřažených klastrů s aproximativními iterativními triexcitacemi a její aplikace na přesné výpočty

potenciálových křivek a spektroskopických konstant základního a excitovaných stavů molekuly O₂ (*J. Pittner*).

x) Studium nanočástic Au modifikovaných karboranthioly byla zjištěna mimořádná stabilita vůči oxidaci a inkorporace karboranového klastru do nanočástice. Tyto nanočástice a SAM karboranthiolů na monokrystalických plochách Au jsou studovány z hlediska možnosti jejich využití jako stavebního prvku v nanoelektronice (*Z. Bastl*).

xi) Kvantově chemické studium fyzikálně chemických vlastností CuNO₂ a jeho kation radikálu. Tyto species mohou hrát klíčovou roli v selektivní katalytické redukci NO₂ na Cu-zeolitu. Vysoce přesné CCSD(T) výpočty užívající rozsáhlé ANO báze slouží jako standard rychlejší, ale více aproximativní DFT metody, které budou užívány pro studium reálnějších (t.j. zahrnujících více atomů) modelů katalýzy na zeolitech (*Š. Sklenák a J. Hrušák*).

xii) Příprava mesoporézních TiO₂ filmů o tloušťce 1 μm metodou opakované depozice z roztoku. V solárním článku senzibilizovaném barvivem zvyšují tyto filmy účinnost konverze solárního záření až o 50% oproti klasickým filmům o téže tloušťce připraveným ze statisticky uspořádaných nanokrystalů anatasu (*L. Kavan, M. Zukalová, A. Zukal*).

xiii) V rámci studia meziproduktů atmosférické chemie byly provedeny úspěšné vysoko rozlišené spektroskopické studie CH₂Cl a CH₂Br radikálů (*Z. Zelinger, S. Civiš*).

xiv) Vývoj teorie redukcí efektivních vibračně-rotačních Hamiltoniánů pro vzbuzené degenerované stavy molekul symetrie C_{3v} a její ověření na extrémně přesných datech měřených mikrovlnnou spektroskopií s Fourierovou transformací (*P. Pracna*).

Všechny výsledky jsou významné z hlediska badatelského a mají též potenciální význam aplikační. Podána 1 patentová přihláška.

c) *nejvýznamnější popularizační aktivity pracoviště:*

- Studio ČT 24, 22.6.2005, rozhovor u příležitosti ocenění Prémii O. Wichterleho (*R. Čurík*).
- Přednáška „Nanotechnologie na bázi TiO₂ pro dům 21.století“ v rámci 2. ročníku Salónu inovací a investic stavebního veletrhu ForArch 2005, 20.9.2005 (*L. Kavan*).
- Český rozhlas stanice Vltava, rozhovor u příležitosti otevření Laboratoře molekulových klastrů v pořadu Mozaika, 7.12.2005 (*M. Fárník*).
- Pořad „Divoké elektrony“ v rámci cyklu České hlavy vysílaného Českou televizí, 16.12.2005 (*P. Čársky, R. Čurík*).
- Seminář pro středoškolské učitele o některých směrech výzkumu v ústavu, 27.4.2005 (ve spolupráci s Nadačním fondem J. Heyrovského a UK Praha, 35 účastníků).
- Návštěva 10 studentů z FCHI VŠCHT v Praze, 2.5.2005.
- Návštěva 10 středoškolských studentů (z celé ČR) v rámci „Fyzikálního týdne“ organizovaného FJFI ČVUT Praha, 22.6.2005.
- Cyklus 7 popularizačních přednášek „Podivuhodný svět molekul“ pro středoškolské studenty a veřejnost, v rámci Týdne vědy, 10.11.2005 (172 účastníků).
- Dny otevřených dveří 10. a 11.11. 2005 v ústavu (165 účastníků)
- Předání cen vítězům středoškolských studentských odborných činností (ve spolupráci s Nadačním fondem J. Heyrovského a Domem dětí a mládeže MŠMT), 21.12.2005.
- 10 článků od 22 autorů z oddělení chemické fyziky pod souhrnným názvem „Chemická fyzika v ÚFCH JH AV ČR“ - Čs. čas. pro fyziku, v tisku.
- Publikace „Fyzik Václav Dolejšek“, matfyzpress, Praha 2005, ISBN 80-86732-38-X (*Z. Dolejšek, M. Heyrovský*).

- d) *domácí a zahraniční ocenění zaměstnanců;*
- Prémie O. Wichterleho (R. Čurík).
 - Cena za Chemii 2005 udělovaná společností Rhodia ČR (K. Novoveská - 1. místo, P. Fojtíková – 2.místo).
 - Cena za doktorskou disertační práci udělovaná společností Unipetrol, a.s., strategickým partnerem VŠCHT v Praze (P. Hrabánek).
 - Cena za nejlepší práci z oboru Spektroskopie v soutěži mladých autorů udělovaná Spektroskopickou společností J.M.Marci (V.Horká – obor vibrační spektroskopie).
 - Doctorat honoris causa Université de Montreal (R. Zahradník).
- e) *další specifické informace o pracovišti;*
- S účinností od 1.9.2005 došlo ke změně struktury vědeckých složek ústavu: vznikla dvě nová oddělení - odd. teoretické chemie a odd.biofyzikální chemie, oddělení katalýzy bylo rozděleno na odd. katalýzy I a II.
 - Vybudování dvou nových laboratoří v oddělení chemické fyziky - laboratoř pro výzkum klastrů v molekulových paprscích a laboratoř laserové a Fourierovy transformační spektroskopie.
 - Uspořádání Semináře studentů, Třešť u Jihlavy, 27.- 29.6.2005 (23 studentů).
 - 15. Brdičkova přednáška prof. Avelina Cormy, světové osobnosti na poli materiálové vědy a technologií z oblasti heterogenní katalýzy (Španělsko), 23.6.2005.

2. Vědecká a pedagogická spolupráce pracoviště s vysokými školami

- a) *nejvýznamnější vědecké výsledky pracoviště vzniklé ve spolupráci s vysokými školami (kromě výsledků uvedených v bodě 2 b);*
- i) Vývoj metody přípravy porézních filmů na kapalném rozhraní reakcí povrchově aktivního aminu s vícemocnými anionty ve vodné fázi, a její použití k přípravě křemičitanového filmu dopovaného ionty platiny (V. Mareček, spolupráce s PŘF UK a VŠCHT v Praze).
 - ii) Příprava bifunkčního katalyzátoru na bázi zeolitu Beta s Pd, který umožňuje v jednom reakčním kroku provádět acylaci toluenu isobutyryl anhydridem a současně hydrogenovat vzniklý isopropyltolyl keton na isobutyltoluen. Jde o modelovou reakci prvních reakčních kroků syntézy Ibuprofenu (J. Čejka, M. Bejblová , spolupráce s VŠCHT Praha).
 - iii) Elektrochemickými metodami a metodou XPS byly studovány kompozity polypyrrrol/PtCl₄²⁻ z hlediska jejich použití jako vodíkové elektrody např. v palivovém článku (Z. Bastl, spolupráce s VŠCHT v Praze).
 - iv) Provedeny syntézy termálně stabilních monomerních titanocenů a objasněny přesmyky méně stabilních titanocenů vedoucích ke vzniku reaktivních titan-karbylových komplexů (K. Mach, M. Horáček, L. Lukešová, J. Pinkas, J. Kubišta, spolupráce s PŘF UK Praha).
 - v) Připraveny nové hybridní katalyzátory metateze olefinů a metatezní polymerizace cykloolefinů. Tyto katalyzátory jsou odolné vůči vymývání Mo do reakčního prostředí a vykazují vysokou aktivitu a selektivitu (H.Balcar, spolupráce s PŘF UK Praha).
 - vi) Lokalizace centra oxidace a redukce v molekule a objasnění vlivu typu koordinace, substituce na ligandech a centrálního atomu na oxidační a redukční potenciály u série chelátových a nechelátových aminokarbenových komplexů chromu a wolframu - významných syntonů a potenciálních katalyzátorů (J. Ludvík, spolupráce s VŠCHT v Praze).
 - vii) Studium chemické aktivity systému Nb/Pd a NbOx/Pd pomocí adsorpce kyslíku a etylénu metodou fotoelektronové spektroskopie na synchrotronu Elettra v Terstu. Zatímco při pokojové teplotě k adsorpci etylénu nedocházelo ani u čistého paladia ani

u slitiny Nb/Pd, v případě že se na povrch Pd deponovalo velmi malé pokrytí NbOx k adsorpci etylénu docházelo a navíc následná adsorpce kyslíku způsobila jeho reakci s adsorbovaným etylénem (*J. Plšek, spolupráce s PŘF UK Praha*).

viii) Metodou fotoelektronové spektroskopie byly identifikovány povrchové funkční skupiny na plasmaticky modifikovaném práškovém polyethylenu. Výsledky přispívají k objasnění jejich vlivu na vlastnosti produktů získaných následnými technologickými operacemi (*Z. Bastl, spolupráce s TU Liberec*).

ix) Důkaz korelace mezi aktivitou katalyzátorů na bázi phenanthrolinových komplexů ruthenia a potenciálem redukce komplexu, kdy dochází k dechloraci a ke vzniku solvatového komplexu, a návrh mechanismu katalytické reakce, ve kterém klíčovou roli hraje substituce na η^6 aromatickém ligandu (*J. Ludvík, spolupráce s PŘF UK Praha*).

x) Pomocí metod spřažených klastrů a multireferenční konfigurační interakce byly vypočteny přesné hodnoty adiabatických elektronových afinit molekul BN, NO a NF (*R. Polák, spolupráce s PŘF UK*).

Ústav v roce 2005 pracoval na 31 grantových projektech společných s vysokými školami. Přehled o pedagogické činnosti pracovníků ústavu je shrnut v tabulkové části zprávy.

b) nejvýznamnější výsledky činnosti výzkumných center a dalších společných pracovišť ústavu AV s vysokými školami;

V roce 2005 v ústavu zahájila svou činnost dvě výzkumná centra (poskytovatel MŠMT); ve své činnosti pokračovalo 1 společné pracoviště ústavu s VŠ.

i) Studium spektroeлектроchemického chování uhlíkových nanotub, lusků a dvojstěnných nanotub metodami in-situ optické a Ramanovy spektroskopie. Objasnění vztahu mezi intenzitou Ramanova RBM pásu a elektrochemickým dopováním (*L.Kavan, Centrum nanotechnologií a materiálů pro nanoelektroniku, LC510-koordinátor FZÚ*).

ii) Objasnění mechanismu stárnutí vodných koloidních roztoků oxidu titaničitého stabilizovaných povrchovou protonací. Procesem tzv. Ostwaldova zrání dochází k souběžnému růstu střední velikosti nanočástic a poklesu jejich specifického povrchu, což je provázáno červeným posunem absorpčního spektra a zvyšováním fotokatalytické aktivity (*J.Jirkovský, Výzkumné centrum pro nanopovrchové inženýrství, 1M0577 NANOPIN - koordinátor ATG, s.r.o.*).

iii) Byla realizována první sub-Dopplerovská měření saturačním Lambovým zářezem. Tím byla zvýšena rozlišovací schopnost nově vybudovaného milimetrového spektrometru až ke 30kHz v oblasti 100GHz. Byla dokončena detailní studie vlivu tlaku na rotační, centrifugálně distorzní a hyperjemné konstanty acetonitrilu. Jde o první studii, kdy byl kvantifikován efekt tlaku na molekulové parametry (*Š. Urban, společné pracoviště ÚFCH JH AV ČR a VŠCHT v Praze – Laboratoř molekulové spektroskopie vysokého rozlišení*).

c) spolupráce s vysokými školami na uskutečňování doktorských studijních programů (DSP) a magisterského a bakalářského studia;

Ústav se v roce 2005 podílel na školení 58 doktorandů (v presenční a kombinované formě studia; z tohoto počtu v průběhu roku 2005 obhájilo 10 studentů), 8 diplomantů a 8 pregraduátů.

3. Spolupráce pracoviště s dalšími institucemi a s podnikatelskou sférou

a) společné projekty výzkumu a vývoje podpořené z veřejných prostředků;

V ústavu bylo v roce 2005 řešeno 5 grantů podporovaných Ministerstvem obchodu průmyslu:

- i) Metodami MAS-NMR, FTIR a SEM byly popsány základní strukturní závislosti při tvorbě geopolymérů jako podklad pro jejich cílenou syntézu a dosahování optimálních užitečných vlastností (Z. Sobalík, „Využití zbytkových a odpadních hliníkokřemičitanů pro výrobu stavebních hmot na bázi anorganických polymerů“, s VÚAnch, a.s.).
- ii) V roce 2005 byl studován vliv použitého rozpouštědla a způsobu zpracování mesoporézní aluminu na jejich výsledných texturních vlastnostech. Byla připravena mesoporézní alumina z aluminum chlorhydrolu, který je velmi levným zdrojem hliníku (J. Čejka, „Vývoj progresivních typů aluminu pro speciální aplikace“, s VÚAnch, a.s.).
- iii) Byl syntetizován nový typ katalyzátoru na bázi mesoporézních molekulových sítí s cínem pro oxidaci cyklických ketonů na laktony, který umožňuje tuto reakci za velmi nízkých teplot se selektivitou na vzniklý lakton téměř 100 % (J. Čejka, „Vývoj speciálních typů oxidačních katalyzátorů pro cílenou syntézu vonných látek II“, s VÚAnch, a.s.)
- iv) Vývoj standardní metody testování fotoaktivity koloidních roztoků resp. vrstev TiO₂ založené na fotokatalytické degradaci aniontového azobarviva oranžii II. Automatizovaný odběr vzorků a sledování reakční kinetiky metodou absorpční spektroskopie umožňují provádět několik testovacích pokusů současně (J. Jirkovský, „Fotokatalytické povrchy se samočisticími vlastnostmi a technologie výroby“, s ATG, s.r.o.).
- v) Popis chování Os-modifikovaných nukleotidů a Os-DNA na amalgamových elektrodách s aplikací při vývoji DNA-hybridizačního senzoru. Konstrukce snadno obnovitelných inkoustových filmových elektrod. Návrh metabolických drah suplementovaného kreatinu. Objasnění reakčního mechanismu kyseliny fenylglyoxylové na grafitové kompozitní elektrodě (T. Navrátil, „Výzkum a vývoj nového typu elektrochemického biosenzoru pro detekci sekvence nukleotidů v DNA a genotoxických agens v prostředí“, s BFÚ).

b) výsledky výzkumu a vývoje pro ekonomickou sféru;

- i) S tuzemskými subjekty byly uzavřeny 4 smlouvy (celkový objem financí 175 tisíc Kč). Za nejzajímavější lze označit studii pro Českou národní banku: Charakterizace povrchového chemického složení a oxidačních stavů přítomných prvků pamětních mincí metodami elektronové spektroskopie, která umožnila zjistit pravděpodobné příčiny koroze (Z. Bastl).
- ii) Se zahraničními subjekty byly uzavřeny 2 smlouvy (celkový objem financí 920 tisíc Kč).
 - s firmou CEGASA Španělsko :Vývoj metody pro testování proton inzerujících elektrodových materiálů založené na měření výstupní práce. Měřicí postupy optimalizovány tak, aby jejich výstupy byly kompatibilní se stávajícím systémem kontroly jakosti a bylo možno jich využít k optimalizaci technologických procesů (P. Krtil).
 - s firmou HPL, Švýcarsko: Výzkum elektrodových materiálů z TiO₂(B) a jeho shrnutí v jedné publikaci a patentové přihlášce. Uzavření nového kontraktu v prosinci 2005. (L. Kavan).

c) nové firmy, které vznikly na základě výsledků činnosti ústavu v oblasti aplikovaného výzkumu; 0

d) odborné expertizy zpracované v písemné formě pro státní orgány a instituce;
Zpracováno 53 posudků projektů pro GAČR, GA AV ČR, MŠMT.

4. Mezinárodní vědecká spolupráce pracoviště

a) přehled mezinárodních projektů

Celkem 25 projektů bylo finančně podporováno z následujících zahraničních zdrojů:

Evropská komise:

Network of Excellence (1- akronym: IDECAT v rámci 6. RP), projekty STREP a IP v rámci

5.a 6. RP (4 – akronym: UVREC, NENA, MOLYCELL, HETEROMOLMAT); Marie Curie Training Site (1); Research Training Network (2 – akronym EPIC, EIPAM); 1 projekt EuroPlaNet; 1 EURATOM; COST (12); KONTAKT (2).
International Atom. Energy Agency (1).

- b) *nejvýznamnější vědecké výsledky dosažené v rámci mezinárodní spolupráce;*
- i) Demonstrace až 50-procentního zvýšení účinnosti solárního článku s barvivem sensibilizovanou fotokatodou (*L. Kavan, EU projekt MOLYCELL - spolupráce 13 pracovišť*)
 - ii) Objasnění mechanismu oxidace ethylenu a propylenu na Au a Pt elektrodách ve vodném a nevodném prostředí (*Z. Samec, EU projekt NENA - spolupráce 9 pracovišť*)
 - iii) Charakterizace redox vlastností radikálu derivátu viologenu s arylovým můstkem, který je základní stavební jednotkou pro delší molekulární vodiče. (*L. Pospíšil, spolupráce s University of Colorado, USA*)
 - iv) Popis vzniku a dynamiky rozpadu směsného solvatomeru kationtu lithia v systému rozpouštědel voda/nitrobenzen s použitím metod NMR a FTIR (*V. Mareček, spolupráce s Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA*).
 - v) Vybudována speciální pyrolytická aparatura na generaci krátce žijících velice reaktivních radikálů a byla změřena první milimetrová rotační spektra radikálu FCO_2 (*Š. Urban ve spolupráci s Univerzitou ve Wuppertalu, Německo*).
 - vi) Nové metody pro určení laterálních difusních koeficientů v modelových membránách a v buňkách (*M. Hof ve spolupráci s Univerzitou ve Strasbourgu, Francie*).
 - vii) Studium rotačních excitací molekul nízkoenergetickými elektrony (*R. Čurík ve spolupráci s Univerzitou v Aarhusu, Dánsko*).
 - viii) Studium submilimetrových spekter vzbuzených stavů chloroformu (CHCl_3) s cílem získat informace dosud chybějící pro přesné experimentální určení molekulové struktury a silového pole (*P. Pracna ve spolupráci s Univerzitou v Lille, Francie*).
 - ix) Nalezení podmínek pro fokusaci a tím i lokalizaci intenzity ultrazvuku na určité místo v sonoelektrochemické cele. Tento efekt byl prokázán experimentálně a potvrzen numerickou simulací. Konstrukce první aparatury, ve které je již při nízkém výkonu ultrazvukového zdroje dosaženo vysoké lokální intenzity i ve velké vzdálenosti od zdroje (*J. Klíma, spolupráce 6 evropských pracovišť v projektu COST*).
 - x) Časově rozlišená FT emisní spektroskopie molekulárního iontu H_3^+ (*S. Civiš ve spolupráci s Okayama University, Japonsko*).
 - xi) Chemické reakce kationtů a dikationtů (*Z. Herman ve spolupráci s Univerzitě Paris-Sud, Orsay, Francie*)
 - xii) Vypracovány procedury přípravy kontinuálních kompozitních vrstev typu silikalit-1- α -alumina a silikalit-1-uhlík/ α -alumina na keramických nosičích. Byly stanoveny separační charakteristiky pro aplikace těchto vrstev v membránových reaktorech (*A. Zikánová ve spolupráci s BNRI Japonsko*).
 - xiii) Ukázáno, že tenké transparentní mesoporézní vrstvy oxidu křemičitého s definovanou a uspořádanou texturou jsou vhodnými univerzálními maticemi pro imobilizaci diskrétních elektroaktivních center. Tyto hybridní systémy mohou nalézt aplikace např. v nanotechnologiích využívajících jejich redoxní i optické vlastnosti (*J. Rathouský ve spolupráci s University Hannover, Německo*).
 - xiv) Připravena mikro/mesoporézní molekulová síta na bázi zeolitu Beta s MCM-41/-48, byla provedena jejich podrobná charakterizace a tyto katalyzátory byly testovány v alkylaci toluenu isopropyl alkoholem (*J. Čejka, A. Zuka, spolupráce s LMU Mnichov*).
 - xv) Spektroskopický důkaz rozdílného průběhu zhášení optických přechodů a rozdílné citlivosti elektronových stavů u vnější a vnitřní nanotrubičky dvojitěnných uhlíkových nanotub, která jsou důsledkem elektrochemického dopování. Opožděné zhášení RBM

pásů vnitřních nanotrubic potvrdilo, že náboj je přednostně lokalizován na vnější nanotrubicí (M. Kalbáč, L. Kavan, M. Zukalová, spolupráce s IFW Drážďany, Německo).

xvi) Objasnění mechanismu elektrochemické redukce různě substituovaných oximů v kyselém prostředí. Díky diprotonaci se nejdříve redukuje vazba N-O, a ve druhém kroku vazba C=N vzniklého iminu jako meziprojektu, což je důsledkem jeho vyšší hodnoty pKa (J. Ludvík, spolupráce s Clarkson University, USA).

xvii) Příprava a vlastnosti nové samovolně tvořené hetero-bimetalické mříže zahrnující Pt₄-Fe₂ strukturu stabilizovanou ligandy s kondenzovanými aromatickými kruhy (J. Fiedler, spolupráce s University of Stuttgart).

xviii) Příprava a strukturní charakterizace nových komplexů [Re(NCS)(CO)₃(α -diimine)] (α -diimine = 2,2' bipyridine, bis-*i*Pr-N,N-1,4-diazabutadien) jako modelů pro výzkum míšení přenosu náboje z kovu a ligandu v nízkoležících elektronových přechodech a excitovaných stavech. Důkaz delokalizovaného charakteru excitace a míšení excitací Re→diimine a ligand→diimine, kde elektronově bohatý axiální ligand je reprezentován NCS⁻, založený na měření ultrarychlé časově rozlišené IR spektroskopie a DFT výpočtech (S. Zálíš, spolupráce s Queen Mary College London, UK).

c) akce s mezinárodní účastí;

i) COST D32/004/04 Working Group Meeting

Praha, 24.-26. listopadu 2005, organizátoři J. Klíma a J. Ludvík.

13 účastníků, z toho 7 zahraničních.

ii) Electrochemical Seminar Prague-Dresden

Roztoky u Křivokláta, 21. -23. listopadu 2005, organizátoři P. Janda a J. Ludvík.

35 účastníků, z toho 16 zahraničních.

iii) 37th Symposium on Catalysis

Praha, 7. – 8. listopadu 2005, organizátor J. Čejka.

90 účastníků, z toho 18 zahraničních.

iv) 3rd International FEZA Conference

Praha, 23. -26. srpna 2005, organizátor J. Čejka. 417 účastníků, z toho

389 zahraničních. (konference mimořádné důležitosti, sborníky konference vydány nakladatelstvím Elsevier v edici Surface Science and Catalysis)

v) 1st FEZA School on Zeolites

Praha, 20. -21. srpna 2005, organizátor J. Čejka. 102 účastníků, z toho

84 zahraničních.

vi) 38th Heyrovský Discussion "Electrocatalysis in nanoscale"

Trešň, 12. – 16. června 2005, organizátor Z. Samec a P. Krtil. 38 účastníků, z toho

27 zahraničních.

vii) 25th International Seminar on Modern Electrochemical Methods

Jetřichovice, 23. -26. května 2005, spoluorganizátor T. Navrátil. 55 účastníků, z toho

5 zahraničních.

viii) European Winter School on Theoretical Methods for EPIC (Electron and Positron Induced Chemistry)

Praha, 14. – 18. února 2005, organizátoři R. Čurík a V. Brems. 19 účastníků, z toho

14 zahraničních.

d) výčet jmen nejvýznamnějších zahraničních vědců, kteří navštívili pracoviště;

Nejvýznamnějšími návštěvníky ústavu v roce 2005 byli prof. A. Corma (Instituto de Tecnología Química, Valencia), prof. J. Michl (University of Colorado), Prof. D. Field (Aarhus University), Prof. N. Seaton (University of Edinburgh), prof. M. Eic, (University of New Brunswick), Prof. B. Speiser (University Tuebingen).

e) počet fungujících meziústavních dvoustranných dohod: 0

Přílohy – 2 anotace v českém a anglickém jazyce

Soubor prací osvětlujících povahu povrchových změn při rozkladu N₂O na Fe-zeolitech

Zdeněk Sobalík, Jana Nováková, M. Schwarze

Konečným cílem našich studií je vývoj katalyzátoru pro odstranění N₂O, vysoce nebezpečného skleníkového plynu, z průmyslových exhalátů jeho rozkladem na molekulární komponenty, a to za současné přítomnosti NO/NO₂ oxidů. Vývoj selektivního a vysoce aktivního katalyzátoru je iniciován očekávanou limitou EU (od r. 2007) pro koncentrace N₂O v exhalátech.

Prezentované práce ^{1,2} navazují na naše výsledky z předchozích dvou let ^{3,4} a analyzují strukturu a reorganizaci aktivních center při rozkladu N₂O na Fe-zeolitech, a objasňují tak mechanismus působení Fe centra v ligandovém poli skeletálních kyslíkových atomů zeolitické matrice. Sledováním isotopického složení molekul kyslíku a dusíku při rozkladu ¹⁵N₂¹⁸O v plynné fázi jsme ukázali, že mřížkové kyslíky matrice zeolitu – tvořící ligandové pole Fe centra – se přímo účastní rozkladu N₂O v plynné fázi. Tento překvapivý výsledek popřel předpoklad, že molekulární kyslík vzniká prostou rekombinací O atomů vzniklých rozkladem N₂O a adsorbovaných na aktivních Fe iontech. V této souvislosti se náš výsledek, že dehydroxylace zeolitu, spojená s tvorbou elektron-akceptorových Al-Lewis center sousedících s redox Fe centry, zvyšuje zásadně rychlost rozkladu N₂O, jeví velice významným. Pro praktickou realizaci procesu je důležité, že přidavek stopové koncentrace NO molekul zvyšuje počet kyslíkových atomů zeolitického skeletu podílejících se na tvorbě molekulárního kyslíku a v konečném důsledku podstatně urychluje rozklad N₂O. Prokázali jsme tak, že NO_x sloučeniny jsou aktivními povrchovými meziprodukty reakce rozkladu N₂O.

Naše práce v souhrnu ukázaly na dynamiku a vzájemné propojení reakčních povrchových intermediátů a kyslíkových atomů tvořících hostitelskou mříž "inertní" aluminosilikátové matrice koordinující vlastní aktivní Fe centra. Poznáním strukturálních podmínek tvorby kyslíkové molekuly při rozkladu N₂O na Fe-zeolitických materiálech jsme položili základ pro průmyslový vývoj katalytického procesu likvidace koncových plynů (N₂O, NO, NO₂) z výroben kyseliny dusičné.

Publikace

1. Nováková, J., Schwarze, M., Sobalík, Z.: Role of zeolitic oxygens during the decomposition of ¹⁵N₂¹⁸O over Fe-ferrierite. - *Catal. Lett.* 104: 157-162 (2005).
2. Nováková, J., Sobalík, Z.: N₂O decomposition and formation of NO_x species on Fe-ferrierite. Effect of NO and CO addition on the decomposition and the role of surface species. - *Catal. Lett.* 105: 169-177 (2005).
3. Nováková, J., Schwarze, M., Tvarůžková, Z., Sobalík, Z.: Decomposition of Nitrous Oxide over Fe-Ferrierites. Effect of high-temperature pretreatment on the formation of deposited oxygen. - *Catal. Lett.* 98: 123-127 (2004).
4. Nováková, J., Sobalík, Z.: Comparison of 180 isotopic exchange after and during interaction of N₂O, NO and NO₂ with Fe ions in Ferrierites. - *Catal. Lett.* 89: 243-247 (2003).

Collection of papers elucidating the nature of surface processes during decomposition of N₂O over Fe-zeolite

Zdeněk Sobalík, Jana Nováková, M. Schwarze

The aim of the studies is development of a catalyst for N₂O abatement, the highly dangerous greenhouse gas, from industrial exhausts by its decomposition into molecular components under presence of NO/NO₂ oxides. Development of a selective and highly active catalyst is initiated by the anticipated limits of EU for N₂O starting from 2007. Presented papers^{1,2}, as a continuation of the systematic study of N₂O decomposition^{3,4}, analyze structure and reorganization of the active centers during N₂O decomposition over Fe-zeolites and thus elucidate the mechanism of the action of the Fe-site in the ligand field of the skeletal oxygens of the zeolitic framework. By following the isotopic composition of the oxygen molecules in the gas phase during decomposition of ¹⁵N₂¹⁸O we have shown that the framework oxygens of the zeolite lattice directly participate in N₂O decomposition. This surprising result contradicts generally anticipated simple recombination of the O-atoms formed by N₂O decomposition and adsorbed on the Fe active sites. In this connection it is important further result showing that dehydroxylation of the zeolite, inducing formation of electron-acceptor Al-Lewis sites in the vicinity of the redox Fe-sites, increases substantially decomposition of N₂O. For practical implementation of the process is of high importance that addition of a low concentration of NO molecules increases the number of framework oxygen atoms participating in the formation of molecular oxygen and increases substantially decomposition of N₂O. This finding has shown that surface NO_x species present the active intermediates of the N₂O decomposition.

In summary, our results elucidate dynamics and inter-connections between surface reaction intermediates and oxygen atoms forming the host network of the apparently „inert“ aluminosilicate network and coordinating the active Fe-centre. By understanding of the structural conditioning of the formation of the oxygen molecule during decomposition of N₂O over Fe-zeolite materials we have brought about important background for the development of a catalytic process for abatement of the exhaust gases (N₂O, NO, NO₂) from nitric acid production plants.

Reference

1. Nováková, J., Schwarze, M., Sobalík, Z.: Role of zeolitic oxygens during the decomposition of ¹⁵N₂¹⁸O over Fe-ferrierite. - *Catal. Lett.* 104: 157-162 (2005).
2. Nováková, J., Sobalík, Z.: N₂O decomposition and formation of NO_x species on Fe-ferrierite. Effect of NO and CO addition on the decomposition and the role of surface species. - *Catal. Lett.* 105: 169-177 (2005).
3. Nováková, J., Schwarze, M., Tvarůžková, Z., Sobalík, Z.: Decomposition of Nitrous Oxide over Fe-Ferrierites. Effect of high-temperature pretreatment on the formation of deposited oxygen. - *Catal. Lett.* 98: 123-127 (2004).
4. Nováková, J., Sobalík, Z.: Comparison of 180 isotopic exchange after and during interaction of N₂O, NO and NO₂ with Fe ions in Ferrierites. - *Catal. Lett.* 89: 243-247 (2003).

Aplikace laser-diodové fotoakustické detekce pro monitorování životního prostředí

Svatopluk Civiš, Veronika Horká, Jaroslav Cihelka

Cílem naší práce byl vývoj nových rychlých laserových detekčních technik spolu s vývojem nového typu GaSb polovodičového laseru (distributed feedback multiple quantum well – MQW) pracujícím v kontinuálním režimu při pokojové a vyšší teplotě (spolupráce s Fyzikálním ústavem - projekt EU GLADIS). Výhodou těchto laserů je jejich velice dobrá proladitelnost jak pomocí excitačního proudu, tak i změnou teploty (-1°C - 60°C) v rozsahu vlnočtů $4170\text{--}4360\text{ cm}^{-1}$.

Optimalizace jsme dosáhli pomocí absorpčních metod s vysokým rozlišením, ke kterým jsme s vysokou efektivitou využívali nový infračervený interferometr IFS Bruker 120. Společně se studiem vlastností laserů jsme pracovali na vývoji nové detekční techniky využitelné ve spojení s MQW lasery. Odzkoušeli jsme techniku vysoce rozlišené fotoakustické (PA) detekce založené na snímání absorpčního signálu molekul pomocí série citlivých mikrofónů. Tuto metodiku jsme otestovali pomocí absorpčních spekter metanu, oxidu uhelnatého a uhličitého, amoniaku, oxidu dusného, acetyleny, etanu a dalších plynů ve všech námi dostupných spektrálních oblastech (2100 , 3100 , 4300 , 6500 cm^{-1}). Fotoakustickou detekci jsme si otestovali i jako nový nástroj pro monitorování limitních koncentrací atmosférického znečištění. Zaměřili jsme se především na variaci intenzity získaného PA signálu v závislosti na celkovém tlaku. Při optimálním tlaku jsme určili detekční limity jednotlivých plynů ve směsi se vzduchem. Velké citlivosti jsme dosáhli v případě metanu, amoniaku a oxidu dusného. Účinnost vyvinutého systému jsme ověřovali pomocí detekce stopového množství těchto plynů ve výfukových zplodinách při různých teplotách spalovacího motoru automobilu. Nejlepších výsledků jsme dosáhli v případě amoniaku (detekční limit 100 ppbv). Průběžné výsledky našich měření sloužily k technologickým úpravám heterostruktur a vedly k finální optimalizaci všech spektrálních vlastností vyvíjených laserů tak, aby mohly být komerčně vyráběny. Uvažuje se o jejich možné aplikaci pro určování výhřevnosti zemního plynu a to jak v průmyslové sféře, tak i v domácnostech.

Naše studie jsme uskutečnili v rámci projektu s číslem A4040104 Grantové agentury Akademie věd ČR.

Publikace:

1. Civiš S., Horká V., Šimeček T., Hulicius E., Pankrác J., Oswald J., Petříček O., Rouillard Y., Alibert C., Werner R.: *Gamb based lasers operating near $2.3\ \mu\text{m}$ for high resolution absorption spectroscopy.* - *Spectrochim. Acta* 61 (13-14): 3066-3069 (2005).
2. Civiš S., Horká V., Cihelka J., Šimeček T., Hulicius E., Oswald J., Pangeáč., Vicet A., Rouillard Y., Salhi A., Alibert C., Werner R., Koeth J.: *Room temperature diode laser photoacoustic spectroscopy near $2.3\ \mu\text{m}$.* - *Appl. Phys. B* 81: 857-861 (2005).
3. Horká V., Civiš S., Xu L.H., Lees M.: *Laser diode photoacoustic detection in the infrared and near infrared spectral ranges.* - *Analyst* 130 (8): 1148-1154 (2005).
4. Cihelka J., Horká V., Civiš S.: *Diode Laser Photoacoustic Detection of Automobile Exhaust Emission.* - *ICTON*: 349-353 (2005).
5. Horká V., Cihelka J., Civiš S.: *Aplikace diodových laserů pro monitorování životního prostředí.* Čs. Čas. fyz., v tisku (2005).
6. Kania, P., Civiš, S.: *First Application of InAsSb/InAsSbP and Lead Chalcogenide Infrared Diode Lasers for Photoacoustic Detection in the 3.2 and $5\ \mu\text{m}$ Region.* - *Spectrochim. Acta A* 59: 3063-3074 (2003).

Kontakt pro potřeby konzultací: svatopluk.civis@jh-inst.cas.cz, telefon: 26605-3275,3205.

Environmental Application of the Diode Laser Photoacoustic detection

Svatopluk Civiš, Veronika Horká, Jaroslav Cihelka

The study was targeted on the development of new and fast laser based detection techniques and on the development a new type of GaSb- based semiconductor laser (distributed feedback multiple quantum well – MQW) operating in continuous-wave mode at room temperature and above (collaboration with the Institute of Physics in frame of EU program GLADIS). The lasers show good tunability both by the excitation current and the temperature from -1°C to +60°C (4170 to 4360 cm⁻¹).

The lasers were optimized using absorption high resolution methods for which the new high resolution Fourier Transform infrared IFS Bruker 120 spectrometer has been used.

Simultaneously with the study of the laser's features the new detection techniques has been developed. The technique of high resolution photoacoustic (PA) detection based on principle of the signal acquisition of the absorbing molecules using a very sensitive set of microphones was applied. A study of the infrared spectra of the CH₄, CO, CO₂, NH₃, N₂O, acetylene and ethane gases has been carried out in all available spectral ranges (2100, 3100, 4300, 6500 cm⁻¹).

The method of photoacoustic detection was tested together with the semiconductor emission as a new tool for monitoring of the limited concentrations of these atmospheric pollutants.

The variation of the intensity of the PA signal with pressure was studied. The detection limits were determined for the individual gases in mixtures with air at the optimum pressure. The spectra of automobile exhaust gases at various motor temperatures were measured qualitatively and quantitatively. The best sensitivity was achieved in case of CH₄, NH₃ (100 ppbv) and N₂O.

This work was carried out under project No. A4040104 Grant agency of Academy of Sciences of the Czech Republic.

Reference:

1. Civiš S., Horká V., Šimeček T., Hulicius E., Pankrác J., Oswald J., Petříček O., Rouillard Y., Alibert C., Werner R.: *Gamb based lasers operating near 2.3 μm for high resolution absorption spectroscopy.* - *Spectrochim. Acta* 61 (13-14): 3066-3069 (2005).
2. Civiš S. , Horká V., Cihelka J., Šimeček T., Hulicius E., Oswald J., Pangeáč., Vicet A., Rouillard Y., Salhi A., Alibert C., Werner R., Koeth J.: *Room temperature diode laser photoacoustic spectroscopy near 2.3 μm.* - *Appl. Phys. B* 81: 857-861 (2005).
3. Horká V., Civiš S., Xu L.H., Lees M.: *Laser diode photoacoustic detection in the infrared and near infrared spectral ranges.* - *Analyst* 130 (8): 1148-1154 (2005).
4. Cihelka J., Horká V., Civiš S.: *Diode Laser Photoacoustic Detection of Automobile Exhaust Emission.* - *ICTON*: 349-353 (2005).
5. Horká V., Cihelka J., Civiš S.: *Environmental Application of the Diode Laser Photoacoustic detection (in Czech).* *Čs. Čas. fyz., in print* (2005).
6. Kania, P. , Civiš, S.: *First Application of InAsSb/InAsSbP and Lead Chalcogenide Infrared Diode Lasers for Photoacoustic Detection in the 3.2 and 5 μm Region.* - *Spectrochim. Acta A* 59: 3063-3074 (2003).