

Akademie věd České republiky  
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, v.v.i.

Dolejškova 2155/3,  
182 23 Praha 8  
Tel.: 286583014  
Fax: 286582307  
e-mail: director@jh-inst.cas.cz

## ***Výroční zpráva za rok 2006***

Obsah: 9 stran textu  
5 stran anotací (včetně obrázků)

Prof. RNDr. Petr Čársky, DrSc.  
pověřený vedením ústavu

Leden 2007

## I. Textová část

### 1. Vědecká činnost pracoviště a uplatnění jejích výsledků

#### a) stručná charakteristika vědecké činnosti pracoviště;

*Ústav v roce 2006 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) výčet několika nejdůležitějších výsledků vědecké činnosti a jejich aplikací (označení „B“ – jedná se převážně o badatelský výstup, „C“ – o cílený výstup).

*První tři výsledky byly podrobně zpracovány formou anotace (viz příloha).*

1) V rámci práce byla vyvinuta nová metoda přípravy tenkých vrstev kovových iontů a kovů na polarizovatelném kapalném rozhraní, které by umožňovaly ovlivňovat mechanismus a rychlost mezifázové reakce přenosu náboje. Úsilí bylo zaměřeno zejména na přípravu vrstev křemičitanů pro selektivní zachycení iontů kovů, a vrstev tvořených přímo kovovými nanočásticemi. Bylo ukázáno, že křemičitanové vrstvy lze reprodukovatelně vytvářet na rozhraní voda/1,2-dichlorethan upravenou sol-gel technikou, založenou na přenosu templátového kationtu trimetyloktadecyl-ammonia z organické do vodné fáze, kde tento ion tvoří iontový pár s křemičitanovým prekursorem. (V. Mareček, H. Jänchenová, Z. Samec, A. Trojánek, J. Langmaier) - B

2) Byla vyvinuta nová metoda fluorescenční spektroskopie, tzv. Z-scan FCS, která umožňuje přesné určení difúze lipidů jak v modelových membránách, tak v membránách živých buněk. Metoda byla úspěšně použita nejen k objasnění základních otázek o pohyblivosti molekul v podporovaných fosfolipidových membránách, ale i k určení a charakterizaci lipidových mikrodomén, jejichž velikost v buňkách je menší než 250 nm, a tudíž také menší než rozlišení konfokálního mikroskopu. Tým jako první uvedl do praxe dva nové měřicí přístupy odvozené od fluorescenční korelační spektroskopie, a to tzv. časově rozlišenou FCS a dvouhnikovou FCS. (M. Hof, J. Humpolíčková, A. Benda, J. Sýkora) - B

3) Byla dokončena instalace a provedeno otestování nového experimentálního zařízení pro studium volných nanočástic a klastrů molekul ve vakuu metodou molekulových paprsků, které bylo získáno z Institutu Maxe-Plancka v Göttingen a převezeno do ÚFCH JH v r. 2005. To umožnilo měření prvních nových experimentů na tomto zařízení v Praze: i) Fotolýza klastrů pyrolu jako modelových systémů pro studium fotolýzy biomolekul. ii) Fotolýza molekul halogenvodíků na nanočásticích vody, relevantní v atmosférické chemii, zejména při procesu tvorby ozonové díry. (M. Fárník, V. Poteriya, P. Slaviček) - B

4) Metodou rozptylu synchrotronového záření při nízkých úhlech (GISAX) byla charakterizována morfologie organizovaných mesoporézních filmů z TiO<sub>2</sub> připravených technikou supramolekulárního templátování. Bylo zjištěno, že velikost mesoporů i velikost nanokrystalů anatasu se plynule zvětšuje ve směru od povrchu filmu do jeho objemu. Získaná data korelují s výsledky adsorpce Kr a organometalických barviv typu Ru-bipyridin jakož i s aktivitou těchto filmů při aplikaci jako fotoanody v solárních článcích (L. Kavan, J. Procházka, M. Kalbáč, O. Frank, A. Zuka, M. Zuka) – B.

5) Na základě teoretické analýzy procesů difúze byla zformulována obecná metoda absolutního výpočtu koncentrace stopových látek z hmotnostních spekter získaných v proudové trubici s vybranými ionty SIFT-MS. (P. Španěl) - B

6) S použitím kombinace triblokových kopolymerů s iontovými kapalinami se podařilo syntetizovat dokonale sférické částice mesoporézní siliky typu MCM-41. Tyto částice

vykazují dokonalou vnitřní strukturu a jednotlivé kanály směřují do středu částic.

(A. Zukal, J. Čejka) –

7) Byly popsány experimentální podmínky, za kterých dochází k periodickým změnám v rychlosti rozkladu  $N_2O$  na Fe- a FeM-zeolitech a navrženo kinetické schéma procesu, vycházející z výsledku in situ FTIR experimentů (Z. Sobalík, D. Kaucký, K. Jíša, A. Vondrová, J. Nováková) – B

8) Objasnění lokalizace atomu hliníku v zeolitech na základě porovnání teoretické predikce NMR chemických posunů pro jednotlivé struktury s experimentálními daty (Š. Sklenák, J. Dědeček) – B

9) Pro testování různých metod detekce hybridizace DNA v systému paralelních vzorků byl vyvinut multikanálový elektrochemický analyzátor, umožňující sekvenční měření na jednom až osmi zcela nezávislých čidlech, přičemž na každém z nich může být aplikována jiná elektrochemická metoda a jiná přípravná či měrná procedura; současně bylo vyvinuto „multielektrodové“ čidlo sestávající z osmi různých, na sobě nezávislých pracovních elektrod, na kterých lze rovněž provádět nezávislá měření. (T. Navrátil, B. Yosypchuk, I. Šestaková) – B i C ( podána přihláška vynálezu se žádostí o udělení patentu)

10) Příprava nových nanokrystalických oxidů v ternárních systémech Ru-Co-O, Ru-Fe-O a Ru-Ni-O s optimalizovaným redoxním složením, které umožňují snížit přepětí vylučování chlóru o 80 mV. Optimalizace redoxního složení zlepšuje možnou aplikaci těchto oxidů ve výkonových kondenzátorech (P. Krtíl, M. Makarova, K. Macounová) – B

11) Studium chemismu vysoce energetických laserových jisker PALS (Prague Asterix Laser System) pomocí vysoce rozlišené FT a UV- Vis časově rozlišené spektroskopie. (S. Civiš) – B

12) Byla uskutečněna první syntéza uspořádané mesoporézní aluminu pomocí iontových kapalin. Výsledkem je mesoporézní alumina s velmi úzkou distribucí velikosti porů. (N. Žilková, A. Zukal a J. Čejka) – B

13) Vyvinutí efektivnější metody pro řešení Lippmann-Schwingerovy rovnice v DMR reprezentaci pomocí fitování elektronové hustoty při výpočtu Coulombických integrálů. Výpočty nepružného rozptylu elektronu na molekule metanu provedené touto metodou dávají výsledky ve výborné shodě s experimentálními daty. (P. Čárský, R. Čurík) – B

14) Byla vyvinuta nová metoda deposice nanokrystalů  $TiO_2$  (anatasy) na jednotlivých uhlíkových nanotubách, využívající anodické oxidativní hydrolýzy  $Ti^{3+}$ . Připravené nanokrystalické heterostrukтуры byly charakterizovány Ramanovou spektroskopií, transmisí elektronovou mikroskopií a difrakcí, jakož i elektrochemickými metodami. Byla demonstrována vysoká aktivita těchto materiálů pro elektrochemickou inserci lithia (L. Kavan, M. Kalbáč, O. Frank, M. Zukalová) – B

15) Byla zvládnuta syntéza vysoce organizovaných mesoporézních oxidických vrstev tvořených  $TiO_2$  popřípadě  $TiO_2-SiO_2$  s mimořádnými vlastnostmi jako fotokatalyzátory. (J. Rathouský) – B

16) Elektrostatická repulze reaktivního nitroaromatického radikál-aniontu v poli elektrické dvojvrstvy významně ovlivňuje následný přenos tří elektronů a tvorbu konečných produktů. Tento efekt byl kvantitativně vyhodnocen. Byl prokázán vliv vzdálenosti molekulárního přiblížení k mezifázi na heterogenní reakční rychlost. (P. Mořkovská, M. Hromadová, L. Pospíšil) – B

**c) nejvýznamnější popularizační aktivity pracoviště;**

- 9 snímků o různých tematickách řešených v ústavu vysílaných v pořadu ČT České hlavy v průběhu února-června 2006 (M. Fárník, P.Španěl, Š. Urban, Z. Bastl, P. Krtil, J. Jirkovský, L. Brabec, M. Hof, L. Kavan)
- Program „Planeta Země“ o hmotnostní spektrometrii, vysíláno na programu ČT2 21.9.2006 (Z. Herman)
- Několik rozhovorů pro Český rozhlas 1 a Leonardo o hmotnostní spektrometrii, září 2006 (Z. Herman).
- Téměř 200 studentů převážně ze středních škol (z Prahy a Středočeského kraje) navštívilo v roce 2006 laboratoře ústavu v rámci exkursí a cyklů popularizačních přednášek (celkem 6 samostatných návštěv s různým programem). Na přípravě a realizaci programu se podílelo téměř 50 vědeckých a odborných pracovníků a doktorandů.
- Přednášky a exkurse v rámci Dne otevřených dveří (9 a 10.11.2006) navštívilo 245 studentů, pedagogů a zástupců laické veřejnosti.
- Zhotoven patnáctiminutový snímek o 12 laboratořích ústavu „Vítejte v ÚFCH JH“, určen pro středoškolské studenty a laickou veřejnost navštěvující ústav v rámci exkursí a popularizačních přednáškových cyklů (spolupráce ÚFCH JH a spol. Cittadella s.r.o.).
- Článek „Čeští vědci chytají sluneční paprsky“, Lidové noviny, 26.8.2006 (L. Kavan, M. Zukalová, J. Procházka)
- Článek „Z dechu lze poznat cukrovku, ale i rakovinu plic“, Mladá Fronta, 9.9.2006 (P. Španěl)
- Rozhovor o účasti pracoviště Mikroskopie rastrovací sondou v akademickém projektu Otevřená věda v Čs. časopisu pro fyziku č.4/2006 (H. Pelouchová a středoškolský student-stážista A. Těhník)
- Rozhovory několika mladých vědců z odd. chemické fyziky o tematickách výzkumu, na kterém se podílejí, pro Český rozhlas Leonardo, vysíláno v období květen-červenec 2006 (M. Fárník, O. Votava, D. Babánková)
- Krátký rozhovor o tématu analýza dechu v pořadu České televize Barvy života (pořad pro seniory), prosinec 2006 (P. Španěl).

**d) domácí a zahraniční ocenění zaměstnanců pracoviště (řády, medaile, ceny, čestné doktoráty apod.);**

- Cena Akademie věd za dosažené vynikající výsledky velkého vědeckého významu (V. Mareček, Z. Samec)
- Cena „European Conference on Dynamics of Molecular Systems“ MOLEC 2006 (Z. Herman)
- Prémie O. Wichterleho (M. Horáček)
- Cena ministryně školství, mládeže a tělovýchovy pro vynikající studenty a absolventy studia ve studijním programu (P. Sazama)

**e) další specifické informace o pracovišti:**

- S účinností od 1.9.2006 došlo ke změně struktury vědeckých složek ústavu: oddělení elektrochemie bylo rozděleno na odd. elektrokatalýzy a molekulární elektrochemie a odd. elektrochemických materiálů.
- Uspořádání Semináře studentů, 13.-14.června 2006 v Praze (23 studentů).
- 16. Brdičkova přednáška prof. Paula J. Crutzena, nositele Nobelovy ceny za chemii z roku 1995 (Max Planck Institut v Mainzu, Německo), 22.6.2006.

- Druhým rokem ústav aktivně pracuje v celoakademickém projektu „Otevřená věda“ věnovaném vzdělávání talentovaných středoškolských studentů a na pěti svých pracovištích vede stáže 6 středoškolských studentů.

## **2. Vědecká a pedagogická spolupráce pracoviště s vysokými školami**

Jmenovité zhodnocení všech významných domácích spoluprací pracoviště s vysokými školami:

### **a) nejvýznamnější vědecké výsledky pracoviště vzniklé ve spolupráci s vysokými školami (kromě výsledků uvedených v bodě 2 b);**

*Ústav v roce 2006 pracoval na řešení 41 grantových projektů společných s vysokými školami. Následující přehled shrnuje nejvýznamnější výsledky této spolupráce.*

1) Byl navržen nový postup potenciometrické detekce heparinu ve vodných roztocích a ve vzorcích krevní plasmy, a teoretický model funkce senzoru na principu smíšeného potenciálu. (Z. Samec, J. Langmaier, spolupráce s UK v Praze)

2) Byl vyvinut nový obecný postup přípravy cyklických acetalů z aktivovaných alkoholů, diolů, či triolů anodickou oxidací v bezvodém tetrahydrofuranu, či tetrahydropyranu na anodě ze skelného uhlíku. V tetrahydrofuranu se tvoří dioxepanové sedmičlenné kruhy, v tetrahydropyranu pak dioxocanové osmičlenné acetaly, které jsou zároveň novými látkami a prekurzory vysoce reaktivních aldehydů, jež jsou zajímavé pro organickou či metalorganickou syntézu. (J. Hlavatý, M. Polášek, spolupráce s PŘF UK)

3) Eliminace rychlé dimerizační reakce pomocí speciálních elektrochemických metod umožnila stanovení standardního redox potenciálu pro příjem druhého elektronu v derivátech rozšířených viologenů, které jsou stavebními jednotkami molekulárního vodiče. (L. Pospíšil, J. Fiedler, M. Hromadová, M. Gál, spolupráce s Universitou Karlovou a University of Colorado at Boulder)

4) Byly testovány vyrobené nanotextilie s obsahem porfyrinů, které generují při ozáření singletní kyslík, a mají baktericidní vlastnosti. Tyto nanotextilie jsou slibným materiálem pro výrobu samodeseinfekčních obvazů a filtrů na čištění vody. (P. Kubát, spolupráce s TU Liberec a PŘF UK Praha)

5) Byly připraveny katalyzátory na bázi nanočástic Pd nanosené na mesoporézní molekulová síta pro syntézu N-substituovaných pyrrolů. Takto připravené katalyzátory vykazují vysokou aktivitu a jsou opakovaně použitelné. (J. Čejka, spolupráce s PŘF UK Praha)

6) Metodami sol-gel a plasmovou depozicí byly připraveny nové fotoaktivní materiály na bázi nanokrystalického oxidu titaničitého a proměřeny jejich spektroskopické, fotochemické a elektrochemické vlastnosti. Pokračoval vývoj nových metod testování fotoaktivity založený na stanovení kvantového výtěžku fotokatalytické degradace modelových sloučenin. (J. Jirkovský, L. Kavan, spolupráce s VŠCHT Praha a TU-Liberec)

7) Byla vypracována nová metodika kvantitativního in-situ dynamického katalytického experimentu kombinující FTIR a UV-VIS spektroskopie a umožňující detailní modelování strukturních procesů na heterogenním katalyzátoru. (Z. Sobalík, H. Jirglová, K. Jíša; spolupráce s VŠCHT v Praze)

8) Studována interakce palladia s oxidovaným povrchem wolframu. Vývoj modelového katalyzátoru pro odstraňování CO a NO z výfukových plynů. (I. Jirka, J. Pišek, spolupráce s MFF UK Praha)

9) Metodou XPS bylo určeno chemické složení a oxidační stav prvků v povrchové vrstvě Co-Mn-Al smíšeného oxidu a jejich vztah ke katalytickým vlastnostem při rozkladu oxidu dusného. (Z. Bastl, spolupráce s TU Ostrava)

- 10) Byly dokončeny výpočty hyperploch potenciální energie základního a 2 excitovaných stavů systému  $\text{He}_3^+$ , včetně analytických fitů, které umožnily konstrukci semiempirických modelů na bázi triatomových příspěvků (TRIM) pro víceatomové iontové klastry helia. (*I. Paidarová ve spolupráci s Univerzitou v Ostravě*)
- 11) Metodou fotoelektronové spektroskopie byly kvantifikovány povrchové funkční skupiny generované na polyethylenu mikrovlnným plasmatem s cílem optimalizace podmínek pro následné technologické operace. (*I. Spirovová, Z. Bastl, spolupráce s TU Liberec*)
- 12) Byl objasněn vlivu typu koordinace, struktury ligandů a jejich substituce na oxidační a redukční potenciály u série chelátových a nechelátových aminokarbenových komplexů železa – potenciálních katalyzátorů. Formulace obecnějších principů na základě srovnání s analogickými komplexy chromu a wolframu. (*J. Ludvík, spolupráce s VŠCHT v Praze*)
- 13) Objasněna intramolekulární elektronická komunikace a z ní vyplývající možnosti oxidace dirutheniových komplexů, nesoucích dvě, tři, resp. čtyři redox centra, kde byl použit ethynylferrocen jako můstkový ligand a současně jako elektrochemická sonda. (*J. Ludvík, spolupráce s PŘFUK Praha*)
- 14) Byly provedeny MCSCF výpočty gradientu elektrického pole v dimeru NO. (*R. Polák ve spolupráci s PŘF UK v Praze*)
- 15) Velmi přesné ab initio (CCSD(T) a MRCI(ic)) výpočty hyperploch potenciálních energií pro 9 stavů  $\text{Kr}_3^+$  včetně relativistických (spin-orbit) korekcí ve velkém rozsahu geometrii pro i) evaluaci semiempirických DIM modelu pro víceatomové iontové klastry kryptonu a ii) spektroskopické experimenty (vertikální ionizace  $\text{Kr}_3^+ > \text{Kr}_3^+$ ). (*I. Paidarová ve spolupráci s Univerzitou v Ostravě*)
- 16) Systematické řešení procesu přípravy, komplexního popisu struktury a modelování transportu kompozitní membránou alumina-zeolit. (*M. Kočířík, A. Zikánová, P. Hrabánek, L. Brabec; spolupráce s VŠCHT v Praze*)
- 17) Byly provedeny studie tlakových posunů frekvencí rotačních přechodů a tlakových závislostí rotačních, centrifugálně distorzních a hyperjemných parametrů molekul  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ . (*M. Šimečková, spolupráce s VŠCHT Praha*)
- 18) V rámci atmosférických výzkumů byly provedeny spektroskopické studie lehkého, těžkého a reaktivního polutantu a vliv šíření nebezpečného polutantu (*Z. Zelinger, spolupráce s VŠB-TU Ostrava a v rámci mezinárodního projektu COST 729.*)
- 19) Sledovány těžké kovy v rostlinném materiálu za použití stříbrné amalgamové elektrody. Získané výsledky byly ověřeny metodami AAS a HMDE. (*I. Šestáková, spolupráce s Českou zemědělskou univerzitou v Praze*)
- 20) Byly připraveny titanocenové a zirkonocenové komplexy s Si-H skupinou na cyklopentadienylovém kruhu. Reakcí s hořčíkem byla nalezena nová metoda přípravy ansa-sloučenin abstrakcí H atomu a následným spojením cyklopentadienylových kruhů. (*M. Horáček, spolupráce s PŘF UK Praha*)
- 21) Byly objasněny metabolické pochody spojené s krátkodobě a dlouhodobě suplementovaným kreatinem (*T. Navrátil, B. Yosypchuk, spolupráce s 1. Lékařskou fakultou UK v Praze*)

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

V roce 2006 v ústavu zahájila svou činnost 3 výzkumná centra, ve své činnosti pokračovala druhým rokem 2 výzkumná centra (vše poskytovatel MŠMT) a 1 společné pracoviště ústavu s vysokou školou.

Obecné kinetické zákonitosti fotokatalytického odbourávání organických látek byly analyzovány porovnáním kinetiky degradace a oxidativní mineralizace různých typů modelových sloučenin. Rozdílné reakční řády těchto procesů se podařilo konsistentně vysvětlit na základě obecných mechanistických představ a s využitím kinetického konceptu fotostacionárního stavu. (*J. Jirkovský, Výzkumné centrum pro nanopovrchové inženýrství, 1M0577-NANOPIN*)

Kombinací chemického a elektrochemického dopování jednostěnných a dvojstěnných uhlíkových nanotub, jakož i fullerenových lusků C<sub>60</sub> a C<sub>70</sub> byla dokázána možnost nepřímé lokalizace protiiontů uvnitř lusků (intratubulární exohedrání fulleridy) a vně dvojstěnných nanotub. Byla potvrzena platnost rezonančního pravidla u Ramanova rozptylu dopovaných nanotub s kovovou vodivostí. (*L. Kavan, Centrum nanotechnologií a materiálů pro nanoelektroniku, LC510*)

Byla vyvinuta nová metoda pro charakterizaci mikrodomén v membránách živých buněk. Byl objasněn mechanismus adsorpce fosfolipidů na rozhraní dvou nemísitelných elektrolytů, zahrnující interakce protonizované formy fosfolipidu v organické fázi. (*M. Hof, Centrum Fluorescenční mikroskopie v biologickém a lékařském výzkumu, LC 06063*)

Byly připraveny organické ligandy s proměnnou substitucí na cyklopentadienylovém kruhu zavedením funkčních skupin do skeletu (fenyl, para-fluorofenyl, benzyl, tert-Butyl); připraveny titanocen dichloridy a zirkonocen dichloridy jako výchozí sloučeniny pro přípravu komplexů titanocenů a zirkonocenů v nižším mocenství a provedeny předběžné katalytické testy tvorby a štěpení C-C vazeb. (*M. Horáček, Struktura a syntetické aplikace komplexů přechodných kovů, Centrum LC 06070*)

Byly provedeny spektroskopické studie molekulových radikálů generovaných ve výbojové plazmě nebo pomocí vakuové pyrolýzy (*Z. Zelinger, Centrum pro kvazioptické systémy a terahertzovou spektroskopii, LC06071*)

Frekvenční rozsah mikrovlnného spektrometru byl rozšířen do 400 GHz a byla vybudována speciální kyveta umožňující využít Starkův jev pro extrémně přesná měření molekulových elektrických momentů. Publikována studie prezentující vliv tlaku na rotační, centrifugálně distorzní a hyperjemné konstanty acetonitrilu.

(*Š. Urban, společné pracoviště ÚFCH JH a VŠCHT – 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 2006 podílel na školení 45 doktorandů (v presenční, kombinované a distanční formě studia; z tohoto počtu v průběhu roku 2006 obhájilo 8 studentů); 5 diplomantů a 19 pregraduantů.

### **3. Spolupráce pracoviště s dalšími institucemi a s podnikatelskou sférou**

Jmenovité zhodnocení spolupráce s dalšími mimovysokoškolskými výzkumnými a mimoakademickými pracovišti:

#### **a) společné projekty výzkumu a vývoje podpořené z veřejných prostředků:**

V ústavu bylo v roce 2006 řešeno 7 grantů podporovaných Ministerstvem průmyslu a obchodu. Výsledky třech nejdůležitějších projektů jsou shrnuty v krátkých anotacích.

Podařilo se vyvinout velmi aktivní a zejména selektivní katalyzátor Baeyer-Villigerovy oxidace cyklických ketonů na laktony, který vychází z levné a snadno dostupné siliky modifikované cínem. Tato reakce je nesmírně důležitá pro syntézu vonných látek. (*J. Čejka, FT-TA/040: „Vývoj speciálních typů oxidačních katalyzátorů pro cílenou syntézu vonných látek II“, s VÚAnch, a.s.*)

Byl vyvinut zeolitický nízkoteplotní katalyzátor pro redukcí NO<sub>x</sub> amoniakem pro odplyný z výroben kyseliny dusičné. (**Z. Sobalík, FT-TA3/064:** „Vývoj struktury a technologie přípravy katalyzátorů pro současnou likvidaci NO/NO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>O z odplynů výroben kyseliny dusičné a dalších průmyslových zdrojů.“, s Eurosupport Manufacturing Czechia, a.s.)

Byl připraven nový typ bimetalického komplexu synproporcionační reakcí ansa-zirkonocenového komplexu s TiCl<sub>4</sub>; připraveny nemetalocenové titaničité komplexy s disubstituovanými fenoly a připraveny fenoxo-iminové (FI) ligandy s různými substituenty na atomu dusíku pro testování v katalytických procesech. (**M. Horáček, FT-TA3/078:** "Single site" katalyzátory pro polymeraci olefinů., s VÚAnch, a.s.)

**T. Navrátil, 1H-PK/42:** „Výzkum a vývoj nového typu elektrochemického biosenzoru pro detekci sekvence nukleotidů v DNA a genotoxických agens v prostředí“, s BFÚ, výsledky jsou shrnuty v bodě 1b této zprávy.

**J. Čejka, FT-TA/042:** „Vývoj progresivních typů aluminů pro speciální aplikace“, s VÚAnch, a.s.)

**Z. Sobalík, FI-IM/079:** „Vyžití zbytkových a odpadních hlinitokřemičitanů pro výrobu stavebních hmot na bázi anorganických polymerů“, s VÚAnch, a.s.)

**J. Čejka, FT-TA3/080:** „Syntéza titanosilikátů a jejich aplikace“, s VÚAnch, a.s.)

#### **b) výsledky výzkumu a vývoje pro ekonomickou sféru**

S tuzemskými subjekty bylo uzavřeno 9 smluv. Za nejzajímavější lze označit tyto studie:

i) charakterizace chemického složení bondploch elektronické komponenty pro osobní automobily pro zjištění příčin snížené mechanické pevnosti ultrazvukovým svářením vytvářených kontaktů (Z. Bastl - studie pro SWOTES s.r.o); ii) hodnocení zirkoniových vzorků gelů ZrO<sub>2</sub> - mapováním plasticity/elasticity povrchu vzorku metodou spektroskopie repulsivních sil byly detekovány nehomogenity uvnitř nanozrn tvořících povrch ZrO<sub>2</sub> gelů a tím i potenciální limity povrchové odolnosti materiálu (P. Janda a H. Pelouchová - studie pro ÚJP Praha).

Se zahraničními subjekty byla uzavřena 1 smlouva, v rámci které byly úspěšně demonstrovány možnosti zvýšení elektrické vodivosti olivinů LiFePO<sub>4</sub> a LiMnPO<sub>4</sub> pro aplikace v Li-ion bateriích pomocí pyrolytického uhlíku a uhlíkových nanotub. (*L. Kavan s firmou HPL Švýcarsko*)

#### **c) nové firmy, které vznikly na základě výsledků činnosti ústavu v oblasti aplikovaného výzkumu - žádné**

#### **d) odborné expertizy zpracované v písemné formě pro státní orgány a instituce:**

Zpracováno 68 posudků projektů (nejvíce pro agentury GAČR, GA AV ČR, MŠMT, MPO, Slovenská GA).

#### **4. Mezinárodní vědecká spolupráce pracoviště**

Informace o významných mezinárodních vědeckých spolupracích pracoviště:

#### **a) přehled mezinárodních projektů, které pracoviště řeší v rámci mezinárodních vědeckých programů;**

*Celkem 29 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 6. RP (6\_ – akronym: NENA, MOLYCELL, HETEROMOLMAT, DeSSANS, OrgaPVNet, Organisolar); Marie Curie Training Site (1 – akronym INDENS); Research Training Network (1– akronym EIPAM); 1 projekt EuroPlaNet; 1 projekt EURATOM; 12 projektů COST; 4 projekty KONTAKT.*

International Atom. Energy Agency (2).



**b) nejvýznamnější vědecké výsledky dosažené v rámci mezinárodní spolupráce;**

1) Demonstrace vysoce aktivní hybridní světlo emitující diody (HYLED) využívající námi vyvinutý film TiO<sub>2</sub>. Dosažena svítivost 6000 cd/m<sup>2</sup> při 8 V (*L. Kavan, EU projekt HETEROMOLMAT, spolupráce 9 evropských pracovišť*).

2) Studován vliv iontů lithia na organizaci vody v nitrobenzenu saturovaném vodou metodami NMR (DOSY) a neutronovou difrakční spektroskopií. (*V. Mareček, spolupráce s Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA*)

3) Byly identifikovány individuální formy adsorpce NO, zásadní pro proces selektivní katalytické redukce NO<sub>x</sub> na zeolitu Fe-FER, a vytvořen jejich relevantní model metodou DFT. (*Z. Sobalík, J. Dědeček; spolupráce s Universitát Wien, Austria*)

4) Zjištěno, že nová elektrochemická metoda detekce proteinů na bázi imunoassay v pevné fázi přináší zlepšený detekční limit a významné zjednodušení. Není třeba provádět separaci pevné fáze a analytu. (*M. Hromadová, M. Salmain, N. Fischer-Durand, L. Pospíšil, G. Jaouen*)

5) Výsledky získané pikosekundovou časově rozlišenou IR spektroskopií v kombinaci s DFT výpočty prokazují u nových amidových a fosfidových komplexů Re existenci nového typu excitovaného stavu (čistý LLCT = ligand to ligand charge transfer), ve kterém dochází ke kompletní oxidaci axiálního ligandu přenosem elektronu z amidu/fosfidu na bpy. (*S. Zálíš spolupráce s Queen Mary College, London*)

6) Bylo provedeno porovnání mikrovlnných a hydrotermálních syntéz mesoporézních molekulových sít modifikovaných cínem pro oxidaci cyklických ketonů na příslušné laktony. Podařilo se prokázat, že mikrovlnný ohřev umožňuje zabudovat větší množství cínu do struktury katalyzátoru, což vede ke zvýšení katalytické aktivity. (*J.Čejka, A. Zuka, spolupráce s Inha University, Incheon*)

7) Byly vyvinuty nové elektrochemické postupy (kombinace adsorpčního nahromadění a chronopotenciometrie s konstantním proudem), které umožnily objasnění reakcí výměny vázaných iontů v metalothioneinech a fytochelatinech a navržena dosud nepopsaná struktura komplexů se Zn(II). (*I. Šestákova spolupráce s Univerzitou v Barceloně*).

8) Kritická teplota fázového přechodu kompaktních molekulárních filmů pesticidů koreluje s rizikem kontaminace spodních vod. Tato veličina může sloužit v určitých případech k predikci znečištění u nově zaváděných derivátů pesticidů. (*M. Hromadová, R. Sokolová, L. Pospíšil, spolupráce s CNR v Pise*)

9) Byl vyvinut program pro ab initio neadiabatickou molekulovou dynamiku s přeskoky mezi hyperplochami na základě lokální diabatizace MRCI vlnových funkcí. (*J. Pittner, spolupráce s Univerzitou ve Vídni a s Humboldtovou Univerzitou v Berlíně*)

10) Byly připraveny vysoce aktivní a selektivní katalyzátory metathetických přeměn olefinů a některých nenasyčených etherů. Tyto katalyzátory využívají velký specifický povrch uspořádané mesoporézní aluminu a aktivní složkou je oxid rhenistý. (*J. Čejka, H. Balcar, N. Žilková, spolupráce s Michigan State University*)

11) Byly zmapovány fyzikálně chemické vlastnosti Transferosomů, které se využívají v cíleném transportu léčiv (*T. Navrátil, B. Yosypchuk, M. Heyrovský, spolupráce s firmou Idea, SRN*).

12) Nalezen způsobu popisu permeace dvousložkové směsi membránou tvořenou silikalitem-1 (*M. Kočířík, A. Zikánová, P. Hrabánek; spolupráce s Delft University of Technology, The Netherlands*)

13) Byly připraveny cyklopentadienylové komplexy prvků 4 skupiny s visícími fosfanidovými funkčními skupinami - fosfanidové analogy komplexů s vynucenou geometrií (CGC). Byl připraven nový titanocen dichloridový komplex nesoucí difenylfosfinofenylenovou skupinu na

cyklopentadienylovém kruhu (*K.Mach, spolupráce s Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig*)

14) Dvoustupňové redox systémy  $[\text{Cl}_5\text{Os}(\text{NO})]^{n-}$  ( $n = 1-3$ ) jsou charakterizovány redox potenciálem, který je ve srovnání s analogickými jednostupňovými systémy  $[\text{Cl}_5\text{Ru}(\text{NO})]^{n-}$  a  $[\text{Cl}_5\text{Ir}(\text{NO})]^{n-}$  ( $n = 1,2$ ) významně nižší. DFT výpočty pro několik oxidačních stavů ukazují na zvětšující se oslabování M-Cl vazby v trans-poloze při redukcii v pořadí  $M = \text{Ir} < \text{Os} < \text{Ru}$ . (*J. Fiedler, S. Zálíš, spolupráce s Universitou Stuttgart, SRN*)

15) Využití výpočetní simulace rozložení intenzity ultrazvuku k optimalizaci konstrukce sono-elektrolyzéro. Srovnání pěti různých metod měření intenzity ultrazvuku (el. výkon, kalorimetrie, radiační síla, sonochemiluminiscence, teplota vzorku) a teoretických výpočtů pro tři typy zdrojů resp. převodníků ultrazvuku (*J. Klíma, spolupráce v rámci programu COST*).

**c) akce s mezinárodní účastí:** V roce 2006 byl ústav organizátorem či spoluorganizátorem 11 konferencí s mezinárodní účastí.

**Konference mimořádné důležitosti:** Laboratoř molekulové spektroskopie vysokého rozlišení (*společná laboratoř ÚFCH JH a VŠCHT- výsledky shrnuty v bodě 2b*) uspořádala v září 2006 v Praze **19. Mezinárodní konferenci o molekulové spektroskopii vysokého rozlišení (260 účastníků z 29 zemí)**. Pod záštitou pražského primátora byla u příležitosti této konference upořádána již 4. přednáška Jana Marka Marků, kterou přednesl prof. T. Hänsch, nositel Nobelovy ceny za fyziku z r.2005.

Další významné konference:

**39. Heyrovský Discussions and 7. Electrochemical Impedance Symposium.**

Třešť, 4.-8.6.2006, 41 účastníků, z toho 35 zahraničních (organizátor: L. Pospíšil).

**XXXVIII Symposium on Catalysis.**

Praha, 6.-8. listopadu 2006, 85 účastníků, z toho 15 zahraničních (organizátor J.Čejka).

**Breath Analysis in Physiology and Medicine.**

Praha, 4.-5.9.2006, 95 zahraničních účastníků (organizátor P.Španěl).

**3rd Prague Seminar on Biophysics of Lipids.**

Praha, 1-4.11.2006, 41 účastníků, z toho 37 zahraničních (organizátor M.Hof).

**Interplay of Theory and Experiment in Molecular Spectroscopy and Dynamics (International Symposium in Honor of Pavel Rosmus).**

Praha, 15. září 2006, 51 účastníků, z toho 46 zahraničních (spoluorganizátor P. Čársky).

**From Molecules to Molecular Devices, Scientific Kick Off Conference of COST D35.**

Praha, 6-7.1.2006, 60 účastníků, z toho 50 zahraničních (organizátor A. Vlček).

**d) výčet jmen nejvýznamnějších zahraničních vědců, kteří navštívili ÚFCH JH;**

*Prof. T. Hänsch (nositel Nobelovy ceny za fyziku z r.2005, University of Mnichov, University of Stanford); prof. Paul J. Crutzen (nositel Nobelovy ceny za chemii z r. 1995, Max Planck Institute Mainz); Prof. K. Drauz (vicepresident pro mezinárodní styky, společnost Degussa); prof. J. Michl (University of Colorado); prof. M. Graetzel (EPF-Lausanne, Švýcarsko); prof. J. Paldus (University of Waterloo); prof. K. Tanaka (Kyushu University, Fukuoka, Japan); prof. J. Hafner (University of Wien, Austria); prof. P. Kinnunen (University of Helsinki); Prof. P. Zuman (Clarkson University, Potsdam, USA).*

**e) počet fungujících meziústavních dvoustranných dohod**

- žádné.

**Přílohy:** tři anotované výsledky v českém a anglickém jazyce

## Vrstvy kovových iontů a nanočástic na polarizovaných kapalných rozhraních

Vladimír Mareček, Hana Jänchenová, Zdeněk Samec, Antonín Trojánek, Jan Langmaier

Cílem této práce bylo vyvinout nové metody přípravy tenkých vrstev kovových iontů a kovů na polarizovatelném kapalném rozhraní, které by umožňovaly ovlivňovat mechanismus a rychlost mezifázové reakce přenosu náboje. Funkcionalizace kapalných rozhraní představuje zcela nový směr v elektrochemii, s předpokládanými aplikacemi v oblasti elektroanalýzy (ampérometrické iontově selektivní elektrody) a elektrokatalýzy přenosu elektronu (palivový mikročlánek). Naše úsilí bylo zaměřeno zejména na přípravu vrstev křemičitanů pro selektivní zachycení iontů kovů, a vrstev tvořených přímo kovovými nanočásticemi. Ukázali jsme, že křemičitanové vrstvy (viz obr.1) lze reprodukovatelně vytvářet na rozhraní voda/1,2-dichlorethan upravenou sol-gel technikou, založenou na přenosu templátového kationtu trimetyloktadecyl-ammonia z organické do vodné fáze, kde tento ion tvoří iontový pár s křemičitanovým prekursorem [1,2]. Proces a vlastnosti deponované vrstvy, jakož i současné zabudování kovového iontu (např. Pt), lze citlivě kontrolovat vloženým elektrickým napětím. Vrstvy kovových nanočástic (Pt, Au) na kapalném rozhraní lze podobně připravit potenciálově řízenou reakcí přenosu elektronu mezi komplexem kovu ve vodné fázi a vhodným donorem v organické fázi [3,4]. Studie vedla k objevu stochastického charakteru nukleace a růstu kovových nanočástic. Modelový výpočet ukázal, že pravděpodobnosti růstu, úbytku a neměnnosti rozměru vyloučené kovové částice jsou srovnatelné [3]. V následné studii [4] byl podán první důkaz o elektrokatalýze redukce kyslíku na polarizovatelném kapalném rozhraní v přítomnosti nanočástic Pt, které byly na rozhraní vyloučeny paralelně probíhající elektrochemickou reakcí. Realizace takového procesu je podmínkou pro další vývoj palivového mikročláneku pro konverzi chemické energie na elektrickou.

Tento výzkum byl podporován projekty GAČR 203/03/0822 (V. Mareček, 2003-2005, "Polymerace adsorbovaných vrstev na rozhraní kapalina/kapalina) a GA AVČR A4040407 (Z. Samec, 2004-2007, "Elektrolýza na kovových nanočásticích deponovaných na kapalně membráně").

### Publikace:

1. Mareček, V., Jänchenová, H.: *Electrochemically Controlled Formation of a Silicate Membrane at a Liquid/Liquid Interface*. - *J. Electroanal. Chem.* 558: 119-123 (2003).
2. Jänchenová, H., Štulík, K., Mareček, V.: *Preparation of a Silicate Membrane at a Liquid/Liquid Interface and its Doping with a Platinum Ion*. - *J. Electroanal. Chem.* 591: 41-45 (2006).
3. Trojánek, A., Langmaier, J., Samec, Z.: *Random nucleation and growth of Pt nanoparticle at the polarised interface between two immiscible electrolyte solutions*. - *J. Electroanal. Chem.* v tisku (2006).
4. Trojánek, A., Langmaier, J., Samec, Z.: *Electrocatalysis of the oxygen reduction at a polarised interface between two immiscible electrolyte solutions by electrochemically generated Pt particles*. - *Electrochem. Commun.* 8: 475-481 (2006).



Obr.1

Křemičitanový film vytvořený na rozhraní mezi organickou (dole) a vodnou (nahore) fází, dopovaný ionty platiny.

## Nové aplikace fluorescence jednotlivých molekul ve výzkumu biomembrán

Martin Hof, Jana Humpolíčková, Aleš Benda, Jan Sýkora

Během posledních let se jako jedna z metod pro měření difúze v membránách začala široce uplatňovat **fluorescenční korelační spektroskopie** (FCS). Tato metoda umožňuje mapovat difúzi v živých buňkách, aniž by došlo k jejich poškození. Její nevýhodou je však vysoká citlivost naměřených dat na umístění vzorku. Naše práce zaměřené na odstranění tohoto nedostatku vedly k vývoji nové metody, tzv. *Z-scan FCS*, která umožňuje přesné určení difúze lipidů jak v modelových membránách (např. fosfolipidů adsorbovaných na rozhraní dvou kapalin<sup>1</sup> či podporovaných fosfolipidových membránách (SPB)<sup>1,4</sup>, ale také v obřích jednolamelárních váčcích (GUV)<sup>4</sup>), tak v membránách živých buněk<sup>3</sup>.

Metodu *Z-scan FCS* jsme úspěšně použili nejen k objasnění základních otázek o pohyblivosti molekul v podporovaných fosfolipidových membránách, ale i k určení a charakterizaci lipidových mikrodomén (hovoří se o tzv. raftech). Velikost mikrodomén v buňkách je menší než 250 nm, a tudíž také menší než rozlišení konfokálního mikroskopu.

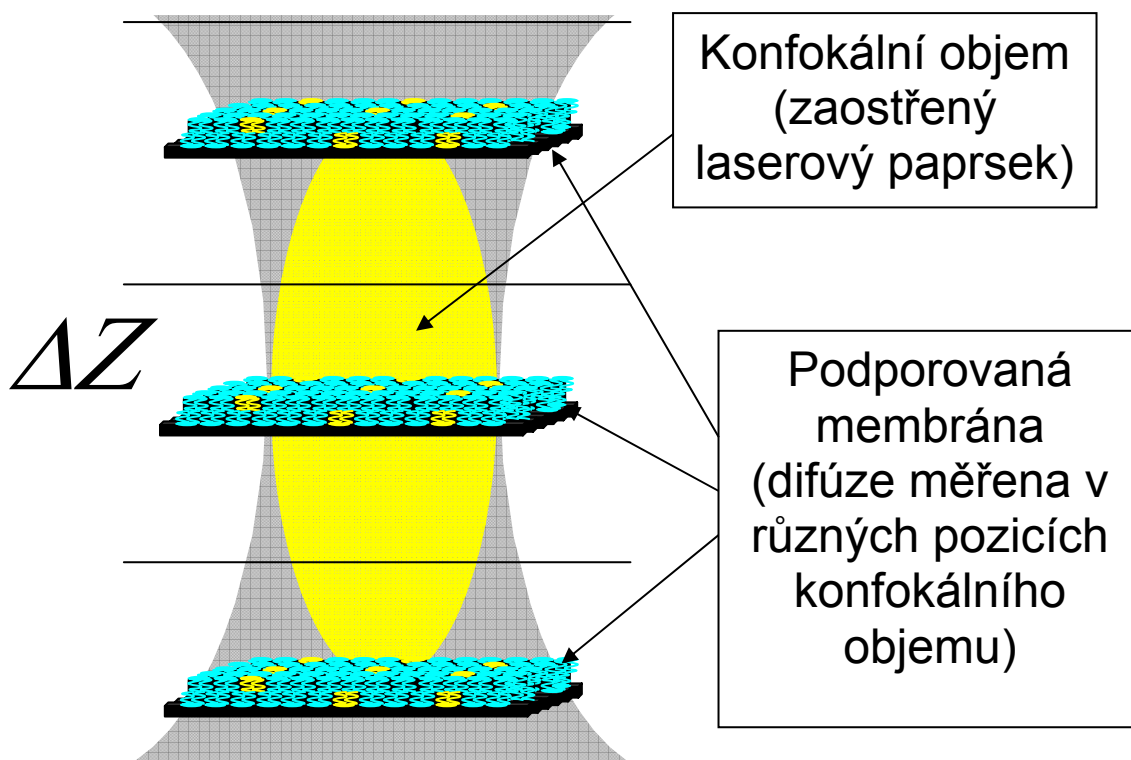
Našemu týmu se také jako prvnímu podařilo uvést do praxe dva nové měřicí přístupy odvozené od fluorescenční korelační spektroskopie, a to tzv. *časově rozlišenou FCS*<sup>2,5</sup> a *dvouhnikovou FCS*<sup>5,6</sup>. První z těchto metodik slouží ke sledování jednoho druhu fluorescenčních molekul, které jsou přítomny v různých mikrookolích ve vzorku. Druhá metodika potom slouží k dalšímu zpřesnění hodnot difúzních konstant naměřených fluorescenční korelační spektroskopii<sup>6</sup>.

### Publikace:

1. Benda, A., Beneš, M., Mareček, V., Lhotský, A., Hermens, W. T., Hof, M.: *How to determine diffusion coefficients in planar phospholipid systems by confocal fluorescence correlation spectroscopy*. - *Langmuir*. 19: 4120-4126 (2003).
2. Benda, A., Hof, M., Wahl, M., Patting, M., Erdmann, R., Kapusta, P.: *TCSPC upgrade of a confocal FCS microscope* – *Rev. Sci. Instr.* 76: 033106 (2005).
3. Humpolíčková, J., Gielen, E., Benda, A., Fagulová, V., Vercaemmen, J., vandeVen, M., Hof, M., Ameloot, M., Engelborghs, Y: *Probing diffusion laws within cellular membranes by Z-scan fluorescence correlation spectroscopy*. - *Biophys. J.* 91: L23-L25 (2006).
4. Przybylo, M., Sýkora, J., Humpolíčková, J., Benda, A., Zan A., Hof, M.: *Lipid diffusion in giant unilamellar vesicles is more than 2 times faster than in supported phospholipid bilayers under identical conditions*. - *Langmuir*. 22: 9096-9099 (2006).
5. Benda, A., Fagul'ova, V., Deyneka, A., Enderlein, J., Hof, M.: *Fluorescence lifetime correlation spectroscopy combined with lifetime tuning: New perspectives in supported phospholipid bilayer research*. - *Langmuir*. 22: 9580-9585 (2006).
6. Dertinger, T., von der Hocht, I., Benda, A., Hof, M., Enderlein, J.: *Surface sticking and lateral diffusion of lipids in supported bilayers* - *Langmuir* 22: 9339-9344 (2006).

Obr.1

Z-Scan FCS: difúze v membráně je proměřena v různých pozicích podél konfokálního objemu, což vede k přesnému určení difúzního koeficientu.



## Nové experimenty s klastry a nanočásticemi v molekulových paprscích

Michal Fárník, Viktoriya Poteriya, Václav Profant

V roce 2005 jsme získali z Institutu Maxe-Plancka v Göttingen v Německu nové experimentální zařízení a převezli jej do Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského v Praze. Instalaci náročné aparatury (obr.1) jsme dokončili počátkem roku 2006 a zahájili její testování. V jedinečném experimentu připravujeme metodou molekulových paprsků volné nanočástice a klastry molekul ve vakuu, jejichž velikost a složení lze kontrolovat a analyzovat. Do nanočástic můžeme vkládat jiné molekuly, a nanočástice pak slouží jako „létající nanolaboratoře“ pro výzkum vložených molekul a různých procesů na molekulové úrovni.

V průběhu roku 2006 jsme realizovali první nové experimenty na tomto zařízení v Praze. Nejdůležitější z nich zahrnují fotolýzu HBr na nanočásticích vody, která je relevantní v atmosférické chemii, zejména při procesu tvorby ozonové díry. Je známo, že důležitá část chemie, která vede k vytváření ozonové díry, probíhá na povrchu ledových částíček v polárních stratosférických mracích. Tam chemické reakce přeměňují relativně inertní tzv. zásobní molekuly (např. HBr) v molekuly aktivní, které jsou snadno fotolyzovány UV-slunečním zářením, čímž vznikají volné radikály reagující s ozonem. Tyto procesy jsme studovali v laboratoři depozicí molekul HBr na nanočástice  $(\text{H}_2\text{O})_n$  a jejich následnou fotolýzou UV-laserovým zářením. Zaměřili jsme se na studium detailů procesu fotolýzy (obr. 2): dochází k procesu acidické disociace molekuly HBr na iontovou formu  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k\text{Br}^-$ , která je pak vzbuzena UV-zářením do biradikálového stavu  $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k\text{Br}$ . Ten následně relaxuje a molekula hydronia  $\text{H}_3\text{O}$  se rozpadá na  $\text{H}+\text{H}_2\text{O}$ .

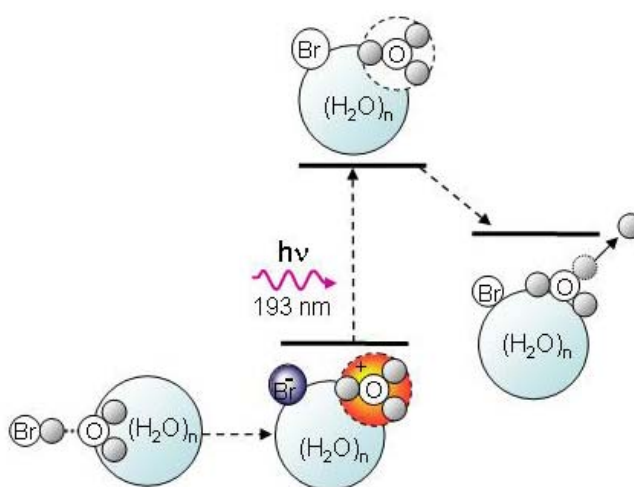
Studium takovýchto procesů na molekulové úrovni je důležité pro pochopení velmi komplexního procesu tvorby ozonové díry, které je důležité pro život na zemi. Výsledky těchto experimentů jsme nedávno zaslali k publikaci.<sup>1</sup>

### Publikace:

1. Poteriya, V., Fárník, M., Slaviček, P., Buck, U., Kresin, V.: *Photodissociation of hydrogen halide molecules on free ice nanoparticles*, submitted as *Communication* to *J. Chem. Phys.* 2007.



Obr. 1: Nové experimentální zařízení v ÚFCH JH AVČR.



Obr. 2: Model fotolýzy molekul HBr na nanočásticích vody.