

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 2004**

Prof. RNDr. Petr Čársky, DrSc.  
ředitel

Obsah: 7 stran textu  
6 stran anotací  
tabulky IIA/ až IIC/

**Leden 2005**

## 1. VĚDECKÁ ČINNOST PRACOVISTĚ A UPLATNĚNÍ JEJÍCH VÝSLEDKŮ

### a) *Stručná charakteristika vědecké činnosti pracoviště*

Ústav v roce 2004 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 nejdůležitějších výsledků vědecké činnosti*

i) Určení struktury a funkce nových typů nanostrukturních redox katalyzátorů pro selektivní redukci oxidů dusíku v exhalátech diesellových motorů. Významného pokroku ve vývoji katalyzátoru bylo dosaženo analýzou struktury nanooxidických materiálů s vnitřní porézní strukturou a jejich funkce na molekulární úrovni za podmínek komplexního katalytického procesu. Kombinace dvou typů katalyzátorů s optimalizovanou strukturou na bázi Ag/alumina a Cu-(Fe)-ZSM-5 zeolit vede v širokém rozsahu teplot ke konverším NO<sub>x</sub> splňujícím evropské limity obsahu NO<sub>x</sub> v uvedených exhalátech (*B. Wichterlová, Z. Sobalík, L. Čapek, J. Dědeček*).

ii) Rozvinutí teorie hyperjemných jaderných interakcí v molekulách a její aplikace na analýzu vysoce rozlišených rotačně-vibračních spekter vybraných sloučenin. Rozvinutá teorie dává předpoklady pro detailní analýzu atmosférických sloučenin, které obsahují atomy dusíku a halogenů působící výrazné hyperjemné efekty (*Š. Urban*).

iii) Změření a vysvětlení kinetiky tvorby fosfolipidových membrán na hydrofilních površích (slída, sklo, oxidovaný křemík) pomocí elipsometru. Výsledky vedly k rozpoznání mechanismů vzniku fosfolipidových membrán na těchto površích a zjištění, že mechanismus je určen chemickým složením povrchu, koncentrací iontů v použitém pufru a lipidovým složením membrány (*M. Beneš, A. Benda, M. Hof*).

iv) Příprava a charakterizace kation-radikálu isodusité kyseliny v plynné fázi a první experimentální důkaz jeho existence použitím hmotnostní spektrometrie, potvrzený teoretickými výpočty. Isodusitá kyselina H-NO<sub>2</sub>, termodynamicky méně stabilní izomer kyseliny dusité HONO, má pravděpodobně velkou roli ve spalovacích procesech, avšak dosud nebyla připravena a charakterizována. Její úspěšná příprava v ionizované formě kation-radikálu (rovněž až dosud experimentálně nedokázané) umožní využít ji jako prekurzor pro přípravu neutrální formy isodusité kyseliny a její charakterizaci neutralizační reionizační hmotnostní spektrometrií (*M. Polášek, J. Hrušák*).

v) Vyvinutí a aplikace techniky pro zjištění podmínek tvorby, eliminace a propustnosti nezeolitických difusních cest v kompozitním membránovém materiálu silikalit 1-alfa alumina. Technika umožnila určit podíl, kterým se defektní póry, v nichž dochází ke Knudsenově difúzi, účastní na celkovém toku látky membránou, a odhadnout míru jejich dostupnosti pro difuzanty (*L. Brabec, A. Zikánová, M. Kočířík*).

vi) Formulace kvalitativního modelu, který vysvětluje závislost inzerčního chování nanokrystalických oxidů na velikosti částice, a distribuci defektů struktury uvnitř částice. Nanokrystalické oxidy s vysokým stupněm lokalizace defektů na hranicích mezi koherentními doménami jsou odolnější vůči fázovým přeměnám, lze je snáze elektrochemicky nabíjet a vybíjet, a jsou proto vhodné pro stabilní elektrody v Li iontových bateriích. Model byl ověřen na nanokrystalických Li-Ti-O spinelech a nanokrystalickém RuO<sub>2</sub> s kontrolovanou velikostí koherentní domény (*J. Jirkovský, M. Makarova, P. Krtil*).

vii) První ab initio výpočet pro interpretaci spektra energetických ztrát elektronů (EELS - electron energy loss spectroscopy) větších než tříatomových molekul.

Teorie těchto spekter dosud chyběla, přestože jsou interakce elektron – molekula významné pro mikroelektroniku, chemii a fyziku atmosféry, a v poslední době zřejmě i pro molekulární biologii (*R. Čurík, P. Čársky*).

viii) Příprava nových heterogenizovaných katalyzátorů pro metathese lineárních 1-olefinů na bázi oxidů molybdenu a rhenia spočívající v nanosení (a) oxidu molybdenového na mesoporézní molekulové síto MCM-41 a (b) rhenistanu amonného na mesoporézní organizovanou aluminu. Tyto katalyzátory vykazují za mírných reakčních podmínek a bez rozpouštědla vysokou selektivitu a výrazně vyšší aktivitu ve srovnání s použitím konvenční siliky a aluminu jako nosiče (*H. Balcar, J. Čejka*).

ix) Řízení porézní struktury mesoporézních materiálů využitím zásadního vlivu rozpouštědla (acetonitril vs. voda) na strukturu micel neionických surfaktantů, které jako templát určují texturu organizované mesoporézní aluminu. Nalezený způsob modifikace micel představuje jednoduchou metodu pro řízení porézní struktury mesoporézní aluminu, i jiných mesoporézních oxidů (*J. Čejka, N. Žilková, A. Zukal*).

x) Srovnání výsledků matematického a fyzikálního modelování s reálnými spektroskopickými měřeními fyzikálních a chemických procesů probíhajících při znečištění atmosféry (*Z. Zelinger, P. Kubát*).

xi) Nový teoretický postup určení intenzity ultrazvuku v sonoelektrochemii založený na znalosti parametrů absorpce, šíření a vnitřního odrazu v elektrochemické cele, a na použití ultrazvuku o vysoké intenzitě v preparativní elektroredukci benzothiophenu (*J. Klíma, J. Ludvík*).

xii) Vývoj nové metody pro přípravu nanoklastrů katalyticky aktivních kovů (Au, Pd, Ni) napařováním na monokrystalický povrch s nízkou katalytickou aktivitou (HOPG-basální rovina) pro elektrokatalytickou oxidaci etylénu (*P. Janda, J. Weber, H. Pelouchová*).

Všechny výsledky jsou významné z hlediska badatelského a mají též potenciální význam aplikační.

Udělen 1 patent, podány 2 patentové přihlášky.

c) *Nejvýznamnější popularizační aktivity ústavu*

- Diskusní pořad v ČT „Inspirace pro utkání s budoucností“ 30.6.2004 (*R. Zahradník, B. Wichterlová*).
- Vystoupení hosta ústavu, laureáta Nobelovy ceny prof. R.A.Marcuse v pořadu ČT Události, komentáře 17.6.2004.
- Rozhovor Z. Hermana pro časopis Česká hlava (č.1, 2004).
- Návštěva 15 studentů Gymnázia z Kladna, květen 2004.
- Návštěva 25 studentů Střední průmyslové školy chemické J.Heyrovského, Ostrava 1.10.2004 .
- Dny otevřených dveří 12. a 13.11.2004 v ústavu (25 návštěvníků).
- Předání cen vítězům středoškolských studentských odborných činností (ve spolupráci s Nadačním fondem J. Heyrovského a Domem dětí a mládeže MŠMT), 16.12.2004
- M. Heyrovský: „Jaroslav Heyrovský and polarography“. Resonance (India). No.9 (2004).
- M. Heyrovský: „Early years of cooperation between Japanese and Czech polarographers“. Rev. Polarogr. (Japan) 50, 314 (2004).
- M. Heyrovský: „První polarograf“. Dějiny a současnost 6, 22 (2004).
- R. Kalvoda: „Polarografie a medicína“. Chem. Listy 98, 831 (2004).
- Z. Knor: „Jak skutečně vypadá atom?“ – zasláno do časopisu Vesmír.

- Z. Knor: „Mikroskopie s atomárním rozlišením“ – zasláno do časopisu Vesmír.
- R. Zahradník: „Jak to nejlépe říct mládeži“. Chem.Listy 98 (9), 823 (2004).

d) *Domácí a zahraniční ocenění zaměstnanců ústavu*

- Cena AV ČR za zvlášť úspěšné řešení programových a grantových projektů (B. Wichterlová - Z. Sobalík - J. Dědeček).
- Cena Josefa Hlávky (M. Horáček).
- Cena ministryně školství, mládeže a tělovýchovy pro vynikající studenty a absolventy studia v doktorském studijním programu (L. Čapek).
- Fellowship J. E. Purkyně (Š. Sklenák, M. Fárnik).

e) *Další závažné informace o pracovišti*

- Uspořádání Letní školy spektroskopie 30.8.- 4.9.2004 (65 účastníků).
- Uspořádání Semináře studentů, Třešť, 22.- 23.6.2004 (27 účastníků).
- 14. Brdičková přednáška nositele Nobelovy ceny prof.R.A.Marcuse (USA) 17.6.2004.
- Úspěšný výsledek evaluace činnosti a výzkumného záměru ústavu.

## 2. VĚDECKÁ A PEDAGOGICKÁ SPOLUPRÁCE S VYSOKÝMI ŠKOLAMI

a) *Nejvýznamnější vědecké výsledky vzniklé ve spolupráci s vysokými školami*

i) Substituce silylovými skupinami v titanocenových a zirkonocenových komplexech i v nenasycených substrátech vedla k přípravě strukturně nových komplexů s uplatněním nových reakčních mechanismů a přesmyků. Agostická interakce protonu v zirkonocenových komplexech bis(trimethylsilyl)acetyleny s terminálními acetyleny znemožňuje nebo zpomaluje jejich dimerizaci mechanismem známým pro titanocenové katalyzátory (K. Mach, M. Horáček, J. Kubišta, spolupráce s PŘF UK Praha).

ii) Výpočet hyperploch potencialní energie a transitních dipolových momentů pro teoretické studium iontových klastrů vzácných plynů kombinací semiempirického modelování (DIM) a přesných ab initio výpočtů. V rámci společných projektů (GAČR a Barrande) byly studovány struktura a absorpční spektra iontových klastrů kryptonu zakončující serii prací o Rgn+ z předchozích let. Modely jsou základem pro navazující studium dynamiky iontových klastrů a termodynamických vlastností klastrů, a poskytnou potřebné informace pro spektroskopické experimenty (I. Paidarová, spolupráce s katedrou fyziky Univerzity Ostrava).

iii) Objasnění mechanismu přenosu polyiontů přes kapalná rozhraní (Z. Samec, spolupráce s PŘF UK a 3. LF UK Praha).

iv) Experimentální určení distribuce elektronové hustoty v molekule purinu a její srovnání s kvantově-chemickým výpočtem (J. Ludvík, spolupráce s PŘF UK Praha).

v) Určení distribuce komponent v bimetalických koloidních částicích AgAu a energie plasmonů metodou fotoelektronové spektroskopie s vysokým rozlišením. Použitý způsob přípravy vede k nanočásticím s Ag jádrem pokrytým slupkou z AgAu slitiny, jejíž povrch je obohacen Ag. Výsledky přispívají k poznání vlastností bimetalických nanočástic, které jsou významné pro aplikace v optice a katalýze (Z. Bastl, spolupráce s PŘF UK Praha).

vi) Zvýšení permeability kompozitních membrán pro separaci H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Vytvořením kompozitní membrány obsahující silikalit-1 a polymerní matici (poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylen oxid) se dosáhlo průchodnosti polymerní matrice za současné vysoké selektivity pro separaci H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, která dosahovala molárních H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selektivit cca 100. (M. Kočřík a P. Hrabánek, spolupráce s VŠCHT Praha).

vii) Selektivní syntéza isopropyltolylketonu acylací toluenu isobutyryl chloridem

nebo anhydridem, která je modelovou reakcí pro první krok syntézy léku Ibuprofen. Optimalizací struktury zeolitu a reakčních podmínek bylo dosaženo 80 % selektivity tvorby isopropyltolylketonu při 70 % konverzi. Trojrozměrná struktura zeolitu Beta vykazuje optimální reakční prostor pro tuto reakci a vysokou odolnost proti deaktivaci (J. Čejka a J. Klisáková, *spolupráce s VŠCHT Praha*).

viii) Experimentální stanovení vlivu agregace a komplexace na fotofyzikální vlastnosti nových fotosensibilizátorů (porfyrinů a saporinů) pro detailnější pochopení procesů, které probíhají při fotodynamické terapii nádorů (P. Kubát a Z. Zelinger, *spolupráce s VŠCHT Praha*).

ix) Určení vlivu aplikace cetirizinu, potravy a stavu lidského organismu na vylučování TDGA (L. Novotný, *spolupráce s 1. LF UK Praha*).

Ústav v roce 2004 pracoval na 33 grantových projektech společných s vysokými školami. Přehled o pedagogické činnosti pracovníků ústavu je v tabulkové části zprávy.

b) *Nejvýznamnější výsledky činnosti výzkumných center a dalších společných pracovišť ústavu s vysokými školami*

i) Výzkumné centrum "Struktura a dynamika komplexních molekulových systémů a biomolekul"

viz bod iii) v oddíle 1.b.

ii) Společné pracoviště "Laboratoř molekulové spektroskopie vysokého rozlišení" s VŠCHT Praha

V roce 2004 byla rozšířena frekvenční oblast mikrovlnného spektrometru z původních 11 – 125 GHz na 11 – 250 GHz. Byla změřena spektra metylkyanidu vysoké kvality, která budou publikována.

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

Ústav se v roce 2004 podílel na školení 55 doktorandů (v prezenční a kombinované formě studia) a 10 diplomantů, a práce v ústavu se účastnilo 10 pregraduátů.

### 3. SPOLUPRÁCE S DALŠÍMI INSTITUCEMI A S PODNIKATELSKOU SFÉROU

a) *Společné projekty výzkumu a vývoje podpořené z veřejných prostředků: 0*

b) *Výsledky výzkumu a vývoje pro ekonomickou sféru na základě hospodářských smluv*

i) S tuzemskými subjekty bylo uzavřeno 12 smluv za 1 928 935 Kč.

Nejvýznamnější byla smlouva s VÚAnCH v Ústí nad Labem. V jejím rámci byla optimalizována syntéza křemičitanového mesoporézního molekulového síta s cínem, která umožnila použití tohoto katalyzátoru pro oxidaci adamantanonu Baeyer-Villigerovou reakcí na příslušný lakton. Postup zahrnoval homogenní srážení, hydrotermální syntézu a následnou modifikaci křemičitanového mesoporézního síta (J.Čejka).

ii) Se zahraničními subjekty byly uzavřeny 3 smlouvy za 2 092 516 Kč. Nejdůležitější byly smlouvy

- s firmou CEGASA, Španělsko: V rámci optimalizace elektrod z oxidu manganičitého byl objasněn vztah mezi elektrokatalytickou aktivitou elektrolytický připraveného oxidu manganičitého a jeho účinností v alkalických člancích a formulován odpovídající teoretický model. Byly rovněž vyvinuty analytické postupy umožňující praktickou aplikaci teoretického modelu v rámci mezistupňové kontroly výrobního procesu (P. Krtil);

- s firmou HPL S.A., Švýcarsko: Příprava nanokrystalického  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  a  $\text{TiO}_2$  pro aplikace v Li-ion bateriích (*L. Kavan*);
  - s firmou BNRI (Japonsko): Vývoj kompozitních membrán typu silicalit-1 alfa alumina pro separaci směsí voda-kyselina octová. (*A. Zikánová*).
- c) *Nové firmy, které vznikly na základě výsledků činnosti ústavu: 0*
- d) *Odborné expertízy zpracované v písemné formě pro státní orgány a instituce: 23 posudků projektů pro GA ČR, GA AVČR, MŠMT.*

#### 4. MEZINÁRODNÍ VĚDECKÁ SPOLUPRÁCE ÚSTAVU

- a) *Přehled mezinárodních projektů, které ústav řeší v rámci mezinárodních vědeckých programů*  
 25 projektů bylo finančně podporováno z těchto zahraničních zdrojů (v závorce uveden počet projektů):  
European Commission – KONTAKT (5), COST (8), GROWTH (2), Research Training Network (2), Marie Curie Training Site (1), UVREC (1), CRAFT (1), TROCAT (1), 6.RP (2: NENA, MOLYCELL).  
Int. Atom. Energy Agency (1).  
 Ústav je hlavním koordinátorem projektu “Advanced nanostructures metal/metaloxo/matrix catalysts for redox processes. Application for NO<sub>x</sub> reduction to nitrogen” 5. rámcového programu EC GROWTH (2001 – 2004).
- b) *Nejvýznamnější vědecké výsledky dosažené v rámci mezinárodní spolupráce*  
 Kromě výsledků *i)*, *ii)*, *iii)* a *vii)* v oddíle 1b to byly zejména
- i)* V EU projektu TROCAT (G5RD-CT-2001-00520), koordinovaném Universitou v Lipsku, byla na krakovacích katalyzátorech poprvé nalezena korelace samodifusních koeficientů reaktantů/produktů krakování uhlovodíků měřených NMR technikou s texturními charakteristikami (rozměry a objemy makropórů a mesopórů). PFG NMR technika měření samodifusních koeficientů v krakovacích katalyzátorech se tak stala jedinou účinnou technikou při optimalizaci transportně strukturních parametrů katalyzátorů (*A. Zikánová, M. Kočiřík – EU projekt, spolupráce 8 pracovišť v ČR, SRN, Španělsku, Řecku a Norsku*).
- ii)* První spektroskopická detekce významného atmosférického radikálu  $\text{CH}_2\text{Br}$  v mikrovlnné oblasti, první rotační spektrum tohoto radikálu. Výsledky byly přijaty jako „hot article“ v Phys.Chem.Phys. (*Z. Zelinger – spolupráce s Universitě Lille, Francie*).
- iii)* Rozsáhlé výpočty spinových i orbitálních magnetických momentů a magnetické anizotropie pro kobaltové klastry vnořené do povrchu Cu(001) v plně relaxovaných geometriích kombinací ab initio a semiempirických metod (*Š. Pick - spolupráce s MPI für Mikrostrukturphysik, Halle a Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg*).
- iv)* Nový způsob přípravy orientovaných, kvasi-isolovaných SWCNT, DWCNT a fullerenových lusků na povrchu Au(111) frikční depozicí (*M. Kalbáč, L. Kavan, P. Janda, M. Zukalová, H. Pelouchová – spolupráce s IFW Dresden*).
- v)* Kombinovaná experimentální a teoretická studie k poruchám DNA způsobeným záchytem elektronu (*J. Hrušák – spolupráce s Universitou Innsbruck*).
- vi)* Objasnění mechanismu fotochemické disociativní substituce karbonyl-diiminových komplexů *trans(X,X)-[Ru(X)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(bpy)]* (X = Cl, Br, I) a identifikace nízkoležících excitovaných stavů a reakčních meziproductů na základě ultrarychlých

- spektroskopických měření a kvantově chemických TD DFT výpočtů (*S. Zális – spolupráce s Queen Mary College, London*).
- vii) Příprava elektrochemicky samouspořádaných tenkých mesoporézních filmů oxidu zinečnatého modifikovaných barvivou. Vyvinutá procedura je flexibilní a účinnou metodou přípravy hybridních anorganicko/organických filmů pro solární články sensibilizované barvivou (*J. Rathouský – spolupráce s universitami Hannover a Giessen v SRN a Gifu v Japonsku*).
- viii) Detekce časově rozlišených spekter dimeru helia v infračervené oblasti spektra. (*S. Civiš – spolupráce s Okayama University, Japonsko*).
- ix) Rozšíření multireferenční metody BWCC na neúplný modelový prostor (*J. Pittner – spolupráce s University of Waterloo, Canada*).
- x) Úspěšné využití metody SIFT-MS v klinickém výzkumu. Vypracování přesné metody pro určování koncentrace HCN ve vzduchu obsahujícím vodní páru. HCN je uvolňován bakteriemi *Pseudomonas*, které způsobují závažné plicní infekce (*M. Polášek, P. Španěl – spolupráce s Keele University, U.K.*).
- xi) Spektroskopická (XPS) charakterizace elektronové struktury a chemického složení produktů fotochemické a termální reakce glyoxalu (GLY) a trimethylpropynyloxysilanu (TMPSi). Výsledků bude možno využít k řízené přípravě produktu s požadovaným chemickým složením a morfologií (*Z. Bastl – spolupráce s Chiba University, Japonsko*).
- xii) Důkaz redox reakcí derivátů fullerenu v kavitě cyklodextrinů ve vodném prostředí (*L. Pospíšil, M. Hromadová – spolupráce s Ecole Normale Supérieure, Paris*).
- c) *Akce s mezinárodní účastí, které ústav organizoval nebo spoluorganizoval*
- i) Concluding Meeting of the European Network Programme "Generation, Stability and Reaction Dynamics of Multiply-Charged Ions" (MCI-Net, 2000-2004). Praha, 10. a 11. června 2004, organizátoři Z. Herman a J. Hrušák. 24 účastníků, z toho 18 zahraničních.
- ii) 37th Heyrovský Discussion "Electrochemistry on Liquid-Liquid Interfaces" Třešť, 13.-17. června 2004, organizátoři Z. Samec a V. Mareček. 51 účastníků, z toho 40 zahraničních.
- iii) Satellite Meeting on Carbon Nanostructures Praha, 21. července 2004, spoluorganizátor L. Kavan. 19 účastníků, z toho 10 zahraničních.
- iv) 19th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy Praha, 8.-12. září 2004, organizátor Š. Urban. 196 účastníků, z toho 182 zahraničních.
- v) 7th Pannonian International Symposium on Catalysis Srní, 12.-16. září 2004, organizátor Z. Sobalík. 128 účastníků, z toho 73 zahraničních.
- vi) 2nd Prague Seminar on Biophysics of Lipids Praha, 6.-9. října 2004, organizátor M. Hof. 26 účastníků, z toho 17 zahraničních.
- vii) 36th Symposium on Catalysis.. Praha, 8.-9. listopadu 2004, organizátoři J. Čejka. 96 účastníků, z toho 21 zahraničních.
- d) *Nejvýznamnější zahraniční vědci, kteří navštívili ústav*  
Nejvýznamnějšími návštěvníky byli Prof. R.A. Marcus, laureát Nobelovy ceny za r. 1992 (California Institute of Technology), Prof. H. Schwarz (Technische Universität Berlin), Prof. J. Michl (University of Colorado)..
- e) *Počet fungujících meziústavních dvoustranných dohod:* 0

## 5. PŘEDPOKLÁDANÉ HLAVNÍ OKRUHY VĚDECKÉ ČINNOSTI ÚSTAVU V PŘÍŠTÍM ROCE

### Chemická fyzika

V oblasti teorie: zdokonalení teoretického modelu pro elektronový rozptyl na molekulách začleněním polarizace molekuly, analýza výsledků pro určení preferenčního směru rozptylu při vibrační excitaci. Implementace analytického gradientu MRBWCCSD metody a další vývoj metody BWCCSDT. Teoretický výzkum iontových klastrů vzácných plynů kombinací ab initio výpočtů a semiempirického modelování. Teoretický výzkum magnetických vlastností atomů a shluků atomů na povrchu pevných látek.

V oblasti experimentální: Výzkum přenosu energie a chemických reakcí ve srážkách kationtů  $C_3H_n^+$  a dikationtů s povrchy uhlíku a chemicky modifikovanými povrchy. Výzkum dynamiky chemických reakcí dikationtu  $C_4H_3^{2+}$ . Měření a výpočet difuzních koeficientů pro zvýšení přesnosti metody SIFT-MS. Experimentální a teoretický výzkum kinetiky vybraných radikálů metodou neutralizační reionizační hmotnostní spektrometrie. Studium reaktivity mono- a bimetalických systémů na oxidických nosičích a interakcí kov-substrát. Elektronová a iontová spektroskopie nanostruktur kovů a oxidů na površích polymerů a mezoporézních materiálů, a povrchů elektrod pro palivové články nové generace. Laserová spektroskopie biologicky důležitých fotosensibilizovaných procesů, laser-diodová a sub-milimetrová spektroskopie radikálů a molekulárních iontů, spektroskopie atmosféricky důležitých radikálů a vodních komplexů. Fluorescenční spektroskopie zaměřená na cílený transport genu nevirální cestou, strukturu molekul vody v biomembránách a konformaci DNA.

### Katalýza

Syntéza nových typů organických templátů a jejich využití pro syntézu zeolitů a isomorfně substituovaných molekulových sít, příprava nových mikro-mesoporézních materiálů a mikroporézních membrán a filmů. Analýza distribuce Al ve skeletu zeolitů pomocí NMR a lokalizace kationtů. Řízená syntéza Fe, Cu, Sn, Zn, Ti oxidických nano-struktur v rozličných maticích, jejich vývoj v redox katalytických reakcích za in-situ podmínek, modelování struktur. Vývoj kyselých katalyzátorů pro acylace a alkylace aromatických uhlovodíků, metathese lineárních olefinů a jejich derivátů, oxidace cyklických ketonů na laktony. Objasnění mechanismu redox reakcí NO, N<sub>2</sub>O, a selektivní oxidace uhlovodíků. Syntéza kationtových komplexů titanocenů a studium jejich reaktivity vůči olefinům a acetylenům. Reakce titanocenových sloučenin obsahující methylenové skupiny a Si-H skupiny, studium vlivu substituce na cyklopentadienylovém kruhu na vznik a reaktivitu těchto komplexů. Sorpční a transportní charakteristiky selektivních sorbentů a porézních membrán.

### Elektrochemie

Výzkum elektrochemických vlastností definovaných forem nanokrystalického uhlíku, oxidových materiálů a nanoklastrů kovů; elektrochemie molekul s více redox centry, biologicky aktivních látek, supramolekulárních systémů; vývoj biosenzorů.

## **ANOTACE**

## Struktura a funkce nanostrukturálních redox katalyzátorů v selektivní redukci NO<sub>x</sub> na dusík. Aplikace pro snížení NO<sub>x</sub> v exhalátech dieselových motorů

Blanka Wichterlová, Zdeněk Sobalík, Libor Čapek, Jiří Dědeček

Cílem naší práce byl vývoj vysoce selektivního katalyzátoru pro redukci kysličníků dusíku (SCR-NO<sub>x</sub>) dekanem na molekulární dusík v přebytku kyslíku a vodní páry, což odpovídá složení výfukových plynů dieselových motorů. Komplexní analýza krystalické pórzní struktury nano-oxidických materiálů, struktury jejich aktivních center a jejich funkce na molekulární úrovni, provedená přímo za podmínek reálného komplexního katalytického procesu, vedla k návrhu kombinace dvou typů katalyzátorů s optimalizovanou strukturou, a to Ag/aluminy a Cu-(Fe)-ZSM-5 zeolitu. Tento komplexní katalyzátor poskytuje v širokém teplotním rozsahu konverze NO<sub>x</sub> na dusík, které splňují koncentrační limity Evropské unie v roce 2005 pro NO<sub>x</sub> ve výfukových plynech dieselových motorů.

Optimalizace struktur katalyzátorů jsme dosáhli zejména pomocí spektroskopických metod FTIR a UV-Vis za *in-situ* podmínek katalytické reakce. Výsledky zahrnují *i)* identifikaci redox chování Ag<sup>+</sup> iontů a jejich transformace na kovové Ag nano-klastry (n=2-8) na alumině; *ii)* identifikaci a analýzu Cu a Fe center koordinovaných ke kruhu zeolitické matrice s dvěma skeletálními AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> skupinami jako aktivních center, jejichž struktura je stabilní i v přítomnosti vodní páry; *iii)* popis redox Cu(II)-Cu(I) a Fe(III)-[Fe(III)-O]-Fe(II) cyklů uplatňujících se v komplexní víceúrovňové transformaci NO<sub>x</sub> na dusík. Z FTIR spekter změřených za *in-situ* podmínek katalytické reakce jsme určili jednotlivé kroky reakce zahrnující postupně CH<sub>x</sub>-NO<sub>2</sub>, -NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -CN, -CNO, -NH a NH<sub>3</sub> jako reakční intermediáty, dále jsme objasnili významný pozitivní vliv přídavku vodíku do reakční směsi na konverzi NO<sub>x</sub>, a vysvětlili jak negativní vliv vodní páry na transformaci NO na NO<sub>2</sub>, tak její pozitivní efekt na hydrolyzu intermediátů NCO na NH, která je jedním z kroků komplexní reakce SCR-NO<sub>x</sub>.

Tyto práce jsme uskutečnili v rámci EU projektu "AMMONORE" v programu Growth # G5RD 2001-00595, jehož hlavním koordinátorem byl ÚFCH JH. Výsledky jsou předmětem 7 publikací a partnerů v průmyslu zvažují přípravu patentové přihlášky.

### Publikace

1. Wichterlová, B.: *Structural analysis of potential active sites in metallo-zeolites for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>. An attempt for the structure versus activity relationship.* - *Topics Catal.* 28: 131 (2004).
2. Arve K., Čapek, L., Klingstedt, F., Eränen, K., Kalantar-Neyestanaki, A., Lindfors, L. E., Murzin, D. Y., Dědeček, J., Sobalík, Z., Wichterlová, B.: *Preparation and Characterisation of Ag/alumina Catalysts for the Removal of NO<sub>x</sub> Emissions under Oxygen Rich Conditions.* - *Topics Catal.* 30-31: 91 (2004).
3. Brosius, R., Habermacher, D., Martens, J. A., Vradman, L., Herskowitz, M., Čapek, L., Sobalík, Z., Dědeček, J., Wichterlová, B., Tokarová, V., Gonsiorová, O.: *NO oxidation kinetics on iron zeolites: influence of framework type and iron speciation.* - *Topics Catal.* 30-31: 333 (2004).
4. Sazama, P., Čapek, L., Drobna, H., Sobalík, Z., Dědeček, J., Wichterlová, B.: *Enhancement of decane-SCR-NO<sub>x</sub> over Ag/alumina by hydrogen. Reaction kinetics and in-situ FTIR and UV-Vis study.* - *J. Catal.*, in press.

## Structure and function of nanostructured redox catalysts in selective reduction of NO<sub>x</sub> to nitrogen. Application to NO<sub>x</sub> abatement in diesel engine exhausts

Blanka Wichterlová, Zdeněk Sobalík, Libor Čapek, Jiří Dědeček

The study was targeted on the development of nano-structured highly selective catalyst for reduction of nitrogen oxides (SCR-NO<sub>x</sub>) by decane to molecular nitrogen under lean-burn conditions, *i.e.* in excess of oxygen and water vapor, a typical composition of exhaust gases from diesel engines. Complex analysis of the crystalline porous structure of oxide matrices, structure of active centers hosted in these matrices and their function on a molecular level under conditions of the real catalytic process led us to a design of a two-layered catalyst combined from Ag/alumina and Cu-(Fe)-ZSM-5 zeolite with optimized structures. This catalyst exhibits high conversion of NO<sub>x</sub> to nitrogen in a wide temperature range and fulfils limits for NO<sub>x</sub> emissions from diesel driven cars by European Union in 2005.

Spectroscopic FTIR and UV-Vis measurements under *in-situ* conditions of catalytic reactions provided the following information required for the optimization of the catalyst: *i)* identification of the redox behavior of Ag<sup>+</sup> ions and an analysis of their transformation to nano-sized metallic Ag<sub>n</sub> clusters (n = 2-8) on alumina; *ii)* identification of the structure of Cu and Fe centers which are coordinated to the ring of zeolite matrix containing two framework AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> groups, and represent active centers stable even in the presence of water vapor; *iii)* description of Cu(II)-Cu(I) and Fe(III) –[Fe(III)-O]-Fe(II) cycles taking part in the complex multi-step NO<sub>x</sub>-N<sub>2</sub> transformation. FTIR spectra taken at *in-situ* conditions of the catalytic reaction enabled us to identify individual steps of NO<sub>x</sub> transformation involving consecutively CH<sub>x</sub>-NO<sub>2</sub>, -NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -CN, -CNO, -NH and NH<sub>3</sub> reaction intermediates. Moreover, we elucidated the strong positive effect of hydrogen added to the reaction mixture on the NO-N<sub>2</sub> conversion, and both the negative effect of water vapor on the transformation of NO-NO<sub>2</sub> and its positive effect on the hydrolysis of -NCO to -NH intermediate, representing one step of the complex SCR-NO<sub>x</sub> reaction.

This work was carried out under the EC project "AMMONORE" of the program Growth # G5RD 2001-00595, coordinated by the Heyrovský Institute. The results are reported in 7 publications; and our partners in industry consider application of a patent.

### Publications

1. Wichterlová, B.: *Structural analysis of potential active sites in metallo-zeolites for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>. An attempt for the structure versus activity relationship.* - *Topics Catal.* 28: 131 (2004).
2. Arve K., Čapek, L., Klingstedt, F., Eränen, K., Kalantar-Neyestanaki, A., Lindfors, L. E., Murzin, D. Y., Dědeček, J., Sobalík, Z., Wichterlová, B.: *Preparation and Characterisation of Ag/alumina Catalysts for the Removal of NO<sub>x</sub> Emissions under Oxygen Rich Conditions.* - *Topics Catal.* 30-31: 91 (2004).
3. Brosius, R., Habermacher, D., Martens, J. A., Vradman, L., Herskowitz, M., Čapek, L., Sobalík, Z., Dědeček, J., Wichterlová, B., Tokarová, V., Gonsiorová, O.: *NO oxidation kinetics on iron zeolites: influence of framework type and iron speciation.* - *Topics Catal.* 30-31: 333 (2004).
4. Sazama, P., Čapek, L., Drobná, H., Sobalík, Z., Dědeček, J., Wichterlová, B.: *Enhancement of decane-SCR-NO<sub>x</sub> over Ag/alumina by hydrogen. Reaction kinetics and in-situ FTIR and UV-Vis study.* - *J. Catal.*, in press.

# Hyperjemné jaderné interakce v molekulách: rozvinutí teorie a její aplikace při interpretaci vysoce rozlišených spekter molekul významných v atmosférické chemii a astrofyzice

Štěpán Urban

Jednoduché molekuly obsahující atomy dusíku a halogenů jsou významnými polutanty zemské atmosféry a pravděpodobně hrají klíčovou roli při zmenšování koncentrace ozónu v horních vrstvách atmosféry. Kromě toho silně absorbují záření a mohou se tedy významně podílet na vzniku skleníkového efektu a přispívat ke globálnímu zahřívání planety. K řešení těchto problémů je v první řadě nutno znát jaké molekuly, radikály a molekulární fragmenty jsou přítomny v horních vrstvách atmosféry, v jakém jsou tam množství a jak jsou rozprostřeny v prostoru a čase. Odpovědi na tyto otázky lze v principu získávat pouze spektroskopickými metodami dálkové detekce, přičemž vyhodnocení těchto „remote sensing“ je založeno na detailních znalostech laboratorních experimentů, kde právě u molekul obsahujících halogeny a dusík má hyperjemná struktura zásadní roli.

Rozpracovali jsme proto kvantově mechanickou teorii jemných a hyperjemných interakcí v molekulách moderní technikou sférických tensorů tak, aby bylo možné odvozovat tzv. maticové elementy odpovědné za jemné a hyperjemné štěpení. Tyto maticové elementy příslušných hamiltoniánů pro tzv. jaderné kvadrupolové, jaderné spinově rotační, jaderné spin-spinové, spin-orbitální apod. interakce jsme zapracovali do speciálních algoritmů, které dovolují vypočítat konkrétní štěpení rovibračních kvantových stavů. Vytvořené algoritmy jsme pak aplikovali při vývoji počítačového software, který kromě přímých výpočtů energetických štěpení umožňuje interpretovat vysoce přesné experimenty s rozlišenou hyperjemnou strukturou, a dovoluje získat informace o mikrostruktuře molekul.

Srovnání vypracované teorie a vybudovaného software s vysoce přesnými experimentálními údaji, získanými na základě spolupráce s předními světovými laboratoři, přesvědčivě ukázalo, že teorie a software pro analýzu spekter poskytují předpoklady pro pokročilé studium vysoce rozlišených spekter molekul, zaměřené na klíčově důležité atmosférické specie obsahující atomy dusíku a halogenů.

## Publikace

1. Šimečková, M., Urban, Š., Fuchs, U., Lewen, F., Winnerwischer, G., Morino, I., Yamada, K.M.: Doppler limited ground state spectrum of methylcyanide up to 1.5 THz. – *J. Mol. Spectrosc.* 226: 123-136 (2004).
2. Brünken, S., Fuchs, U., Lewen, F., Urban, Š., Giesen, T., Winnerwischer, G.: Sub-doppler and doppler spectroscopy of DCN isotopomers in the terahertz region in the ground and first excited bending states  $v_2 = 1$ . – *J. Mol. Spectrosc.* 225: 152-161 (2004).
3. Lewen, F., Brünken, S., Winnerwischer, G., Šimečková, M., Urban, Š.: Doppler limited rotational spectrum of the NH radical in the 2 THz region. – *J. Mol. Spectrosc.* 226: 113-122 (2004).
4. Fuchs, U., Brünken, S., Fuchs, G.W., Thorwith, S., Ahrens, V., Lewen, F., Urban, Š., Giesen, T., Winnerwischer, G.: High resolution spectroscopy of HCN isotopomers in the ground and first excited bending vibrational states. – *Z. Naturforsch.* 59a: 861-872 (2004).
5. Urban, Š., Behrend, J., Pracna, P.: A computer assisted procedure of assignments of vibration-rotation bands of asymmetric and symmetric top molecules. – *J. Mol. Struct.* 690: 105-114 (2004).

**Nuclear hyperfine interactions: Development of a theory  
and its application to interpretation of high resolution spectra of molecules  
important in atmospheric chemistry and astrophysics**

**Štěpán Urban**

Simple molecules containing the halogen and nitrogen atoms are important atmospheric pollutants and they probably play a key role in depletion of the stratospheric ozone layer. Besides that, these molecules strongly absorb radiation and thus they contribute to the greenhouse effect and to the global warming of our planet. To tackle these problems it is necessary to know what molecular species (molecules, radicals, molecular fragments, ions) are present in the upper atmosphere, and what are their concentrations and distribution in space and time. Answers to these questions can be in principle only obtained by remote sensing offered by high resolution spectroscopy. The evaluation of the remote sensing measurements requires a detailed knowledge of laboratory experiments and their precise theoretical interpretation. Of crucial importance is a detailed theoretical analysis of the hyperfine structure in spectra of the molecules containing atoms of halogens and nitrogen.

Therefore, we have developed by means of advanced spherical tensor methods a quantum mechanics theory of molecular fine and hyperfine interactions which allows matrix elements responsible for the fine and hyperfine splittings to be easily derived. We have included these matrix elements of the corresponding Hamiltonians for nuclear quadrupole, nuclear spin-rotation, nuclear spin-spin, nuclear spin orbital etc. interactions into special algorithms which make feasible to calculate the corresponding splittings of rovibrational states. Using these algorithms we have developed a package of computer software allowing us to directly calculate the energy splittings and also to make an advanced interpretation of high precision hyperfine spectra and to obtain molecular micro-structure parameters.

Finally we have compared the elaborated theory and the computer software with highly precise experimental data obtained within the frame of a collaboration with top world laboratories. This comparison has shown that the elaborated theory and the special software have paved the way for the scheduled advanced studies of the high resolution spectra of molecules aimed in particular at the species containing the halogen and nitrogen atoms.

Publications

1. Šimečková, M., Urban, Š., Fuchs, U., Lewen, F., Winnerwisser, G., Morino, I., Yamada, K.M.: Doppler limited ground state spectrum of methylcyanide up to 1.5 THz. – *J. Mol. Spectrosc.* 226: 123-136 (2004).
2. Brünken, S., Fuchs, U., Lewen, F., Urban, Š., Giesen, T., Winnerwisser, G.: Sub-doppler and doppler spectroscopy of DCN isotopomers in the terahertz region in the ground and first excited bending states  $v_2 = 1$ . – *J. Mol. Spectrosc.* 225: 152-161 (2004).
3. Lewen, F., Brünken, S., Winnerwisser, G., Šimečková, M., Urban, Š.: Doppler limited rotational spectrum of the NH radical in the 2 THz region. – *J. Mol. Spectrosc.* 226: 113-122 (2004).
4. Fuchs, U., Brünken, S., Fuchs, G.W., Thorwith, S., Ahrens, V., Lewen, F., Urban, Š., Giesen, T., Winnerwisser, G.: High resolution spectroscopy of HCN isotopomers in the ground and first excited bending vibrational states. – *Z. Naturforsch.* 59a: 861-872 (2004).
5. Urban, Š., Behrend, J., Pracna, P.: A computer assisted procedure of assignments of vibration-rotation bands of asymmetric and symmetric top molecules. – *J. Mol. Struct.* 690: 105-114 (2004).

## Mechanismus tvorby podporovaných fosfolipidových dvojvrstev a kvantitativní určení jejich difúzních vlastností pomocí elipsometrie a fluorescenční korelační spektroskopie

Martin Beneš, Aleš Benda, Martin Hof

V roce 1984 bylo objeveno, že jsou-li hydrofilní pevné povrchy vystaveny suspenzi unilamelárních fosfolipidových vesikul (kulovitých fosfolipidových dvojvrstev), může dojít k samovolnému vytvoření tzv. podporovaných fosfolipidových dvojvrstev (supported phospholipid bilayers–SPBs). Ačkoliv SPBs jsou již využívány v oblasti biosenzorů, při vytváření buněčně-kompaktibilních povrchů medicínských implantátů, a při produkci katalytických rozhraní, souvislý obraz vzniku SPBs a parametry ovlivňující mechanismus vzniku a vlastnosti vzniklých adsorbovaných vrstev jsou stále nejasné. Nám se jako prvním podařilo aplikovat konfokální fluorescenční korelační spektroskopie na charakterizaci SPBs vytvořených na různých površích (muskovit [bílá slída], borosilikátové sklo, oxidovaný křemík).

Zjistili jsme, jaký je vliv povrchu na fluiditu membrány, a že muskovit je zřejmě nejvhodnějším povrchem pro systematické studium<sup>1</sup>. Dále jsme vypracovali obecný metodický postup pro přesná měření difúzních vlastností molekul v planárních fosfolipidových systémech, tzv. Z-scan<sup>2</sup>. Mezi jeho přednosti patří zvýšená přesnost měření (pokles relativní standardní odchylky z 30 na 10 procent), interní kalibrace, a rozlišení probíhajících procesů. Získané poznatky jsme poté aplikovali při měření biologicky relevantních interakcí proteinů s membránami<sup>3</sup>.

Jako další metodu jsme použili elipsometrii, pomocí které jsme studovali mechanismus a kinetiku tvorby SPBs<sup>4</sup>. Podařilo se nám tak rozpoznat různé mechanismy vzniku SPBs na jednotlivých aktivních površích (mimo jiné rozpoznat tzv. kritické pokrytí, při němž dochází k vytvoření dvojvrstvy), a určit vliv iontů a lipidového složení na vznik SPBs.

Nejnověji jsme provedli implementaci časově rozlišené FCS, která umožňuje v jednom experimentu měřit současně několik značených látek, separovaně je charakterizovat a případně zjistit míru jejich interakce<sup>5</sup>.

### Publikace

1. Beneš, M., Billy, D., Hermes, W. T., Hof, M.: *Muscovite(Mica) Allows the Characterisation of Supported Bilayers by Ellipsometry and Confocal Fluorescence Correlation Spectroscopy*. - *Biol. Chem.* 383(2): 337-341 (2002).
2. Benda, A., Beneš, M., Mareček, V., Lhotský, A., Hermes, W. Th., Hof, M.: *How to Determine Diffusion Coefficients in Planar Phospholipid Systems by Confocal Fluorescence Correlation Spectroscopy*. - *Langmuir* 19: 4120-4126 (2003).
3. Sheynis, T., Sýkora, J., Benda, A., Kolusheva, S., Hof, M., Jelinek, R.: *Bilayer Localization of Membrane-Active Peptides Studied in Biomimetic Vesicles by Visible and Fluorescence Spectroscopies*. - *Eur. J. Biochem.* 270(22): 4478-4487 (2003).
4. Beneš, M., Billy, D., Benda, A., Speijer, H., Hof, M., Hermes, W. T.: *Surface-Dependent Transitions during Self-Assembly of Phospholipid Membranes on Mica, Silica, and Glass*. - *Langmuir* 20(23): 10129-10137 (2004).
5. Benda, A., Hof, M., Wahl, M., Patting, M., Erdmann, R., Kapusta, P.: *TCSPEC Upgrade of a confocal FCS microscope*. - *Rev.Sci.Inst.*, in press ( 2005).

## Mechanisms of the formation of supported phospholipid bilayers and their diffusion properties characterised by ellipsometry and fluorescence correlation spectroscopy

Martin Beneš, Aleš Benda, Martin Hof

In 1984 it was discovered that the exposure of a solid support to suspensions of unilamellar phospholipid vesicles (spherical phospholipid bilayers) may lead to spontaneous formation of supported phospholipid bilayers (SPB's). Though SPB's have already been applied in the field of biosensors, in the creation of blood-compatible surfaces, of medical implantates, and in the production of catalytic interfaces, a consistent picture of SPB formation and the knowledge of parameters influencing the mechanisms of formation and the properties of the resulting adsorbed layers have been missing. We have succeeded to apply for the first time confocal fluorescence correlation spectroscopy to the characterisation of SPB's adsorbed onto a variety of different surfaces (mica, borosilicate glass, silica).

When characterising the influence of the support on the fluidity of the membrane, we have found mica to be the most suitable surface for systematic studies<sup>1</sup>. Further we worked out the so-called Z-scan, i.e. a general analytical method for the quantitative determination of diffusion coefficients in planar phospholipid systems<sup>2</sup>. The advantages of this method are high accuracy of the measurements (decrease of the mean deviation from 30 to 10 per cent), internal calibration, and the possibility to distinguish between different diffusion processes. This new approach has been used in the characterisation of biologically relevant protein-membrane interactions<sup>3</sup>.

The second method which we used for mechanistic studies of the SPB formation was ellipsometry<sup>4</sup>. We were able to distinguish between different mechanisms of SPB formation and to define the role of ions and of the lipid composition.

Most recently we have implemented the so-called time-resolved fluorescence correlation spectroscopy. This method allows simultaneous and independent monitoring of diffusion of several species in one sample as well as characterisation of their mutual interaction<sup>5</sup>.

### Publications

1. Beneš, M., Billy, D., Hermes, W. T., Hof, M.: *Muscovite(Mica) Allows the Characterisation of Supported Bilayers by Ellipsometry and Confocal Fluorescence Correlation Spectroscopy*. - *Biol. Chem.* 383(2): 337-341 (2002).
2. Benda, A., Beneš, M., Mareček, V., Lhotský, A., Hermes, W. Th., Hof, M.: *How to Determine Diffusion Coefficients in Planar Phospholipid Systems by Confocal Fluorescence Correlation Spectroscopy*. - *Langmuir* 19: 4120-4126 (2003).
3. Sheynis, T., Sýkora, J., Benda, A., Kolusheva, S., Hof, M., Jelinek, R.: *Bilayer Localization of Membrane-Active Peptides Studied in Biomimetic Vesicles by Visible and Fluorescence Spectroscopies*. - *Eur. J. Biochem.* 270(22): 4478-4487 (2003).
4. Beneš, M., Billy, D., Benda, A., Speijer, H., Hof, M., Hermes, W. T.: *Surface-Dependent Transitions during Self-Assembly of Phospholipid Membranes on Mica, Silica, and Glass*. - *Langmuir* 20(23): 10129-10137 (2004).
5. Benda, A., Hof, M., Wahl, M., Patting, M., Erdmann, R., Kapusta, P.: *TCSPC Upgrade of a confocal FCS microscope*. - *Rev.Sci.Inst.*, in press (2005).