

4P-01

ISOTOPE EFFECT IN DISSOCIATIVE ELECTRON ATTACHMENT CROSS SECTIONS IN ACETYLENE

OLIVIER MAY^a, JURAJ FEDOR^b, and MICHAEL ALLAN^a

^a Département de Chimie, Université de Fribourg, chemin du Musée 9, 1700 Fribourg, Suisse, ^b Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Czech Academy of Sciences, Pratur Michael.Allan@unifr.ch

Electron-driven chemistry has many applications, but, in contrast to photochemistry, we lack the theoretical tools to calculate theoretically the perhaps most important process – the dissociative electron attachment (DEA) to polyatomic molecules. The principle reason is that the potential surfaces of the intermediate negative ion, the resonance, have an imaginary component, the width Γ , which expresses the coupling of the resonance with the continuum of the detached electrons. Such potential surfaces are notoriously difficult to calculate – the standard quantum chemical codes are not applicable to them.

An important challenge in this field is thus the development of methods to calculate DEA to polyatomic molecules. An important step toward this goal was recently achieved by the group at UC Davies, and applied to the prototype case acetylene¹:



We present the experimental test and validation of their predictions, the absolute partial cross sections for dissociative electron attachment to C_2H_2 and C_2D_2 which have been measured using a new ‘quantitative’ time-of-flight ion spectrometer combined with a trochoidal electron monochromator^{2,3}.

We measured the cross section for $\text{C}_2\text{D}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ to be 15 times smaller than that for $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$, that is, we observe a dramatic isotope effect, albeit smaller than the predicted¹ factor of 30. A later improved calculation⁴ removed the discrepancy by taking into account initial thermal excitation of the bending vibrations. The cross section is a very steeply rising function of the initial vibrational quantum number and vibrational excitation already at 60 °C is important.

This work was supported by grant 200020-113599/1 of the Swiss National Science Foundation and by COST Action CM0601.

REFERENCES

1. Chourou S. T., Orel A. E.: Phys. Rev., A 77, 042709 (2008).
2. May O., Fedor J., Ibanescu B. C., Allan, M.: Phys. Rev., A 77, 040701(R) (2008).
3. May O., Fedor J., Allan M.: Phys. Rev., A 80, 012706 (2009).
4. Chourou S. T., Orel A. E.: Phys. Rev., A 80, 034701, (2009).

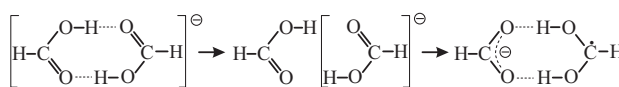
4P-02

ELECTRON COLLISIONS WITH FORMIC ACID MONOMER AND DIMER

MICHAL ALLAN

Département de Chimie, Université de Fribourg, chemin du Musée 9, 1700 Fribourg, Suisse
Michael.Allan@unifr.ch

Processes induced by the attachment of slow electrons to formic acid and its hydrogen-bonded dimer were studied¹. The elastic cross section and the cross section for the excitation of low quanta of discrete vibrations² were found to be of similar magnitude for both targets. A dramatic difference was found in the excitation of a vibrational quasicontinuum in the 1–2 eV range with the ejection of very slow electrons ($E < 0.1$ eV), which was about 20× more intense in the dimer (Fig. 1).



The association of two formic acid molecules to form a dimer thus dramatically increases the power to quasithermalize electrons arriving with energies in the 1–2 eV energy range. Rapid electron-driven intracluster proton transfer is invoked to explain the observation.

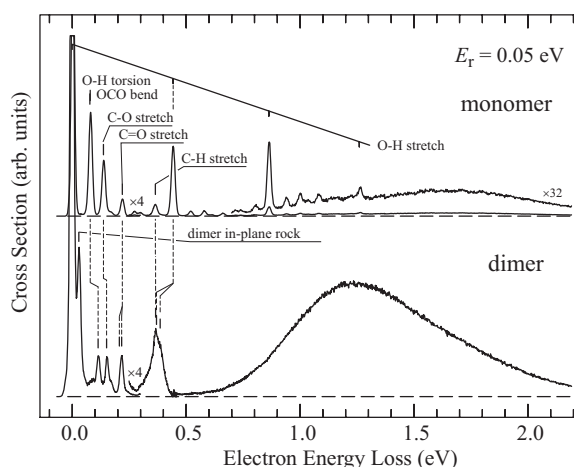


Fig. 1. Yield of slow electrons as a function of incident electron energy, from the monomer and the dimer of formic acid

This work was supported by grant 200020-113599/1 of the Swiss National Science Foundation.

REFERENCES

1. Allan M.: Phys. Rev. Lett. 98, 123201 (2007).
2. Chocholoušová J., Špirko V., Hobza P.: Phys. Chem. Chem. Phys. 6, 37 (2003).

4P-03**VLIV PŘEDÚPRAVY NA KATALYTICKOU AKTIVITU Fe-SILIKALITU V AMOXIDACI PROPANU****EVA BAĐUROVÁ a ROMAN BULÁNEK***Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice
eva.badurova@student.upce.cz*

V současné době je většina akrylonitrilu získávána především Sohio procesem, který je založen na amoxidaci propenu¹. Během několika posledních let, díky nedostatečné kapacitě a vysoké ceně propenu, se stále zvyšuje zájem o inovaci stávajících průmyslově užívaných procesů výroby. Jednou z možných alternativ je nahrazení alkenů levnějšími alkany. Velká pozornost je věnována přímé amoxidaci propanu na akrylonitril. Dosud žádný katalytický systém nedosáhl reakčních parametrů vhodných pro komerční aplikace². Velmi nedávno byl publikován, jako jeden z nadějných kandidátů pro přímou amoxidaci propanu, právě Fe-silikalit^{3,4}.

Katalytická aktivita tohoto systému je silně závislá na způsobu předúpravy katalyzátoru. Cílem této práce bylo prozkoumání vlivu podmínek předúpravy na katalytickou aktivitu Fe-silikalitů v amoxidaci propanu. Studie byla provedena na Fe-silikalit s obsahem železa 5000 ppm. Detailně byl studován vliv složení plynu pro předúpravu (propan/oxid dusný/kyslík/amoniak/vodní pára) na aktivitu materiálu v přímé amoxidaci propanu. Katalytické testy byly provedeny v mikroreaktoru s navázkou katalyzátoru 80 mg, teplotou reakce 540 °C a složením reakční směsi 2,5 obj. % propanu, 5 obj. % kyslíku a 5 obj. % amoniaku v heliu.

Výsledky výzkumu lze shrnout následovně:

- 1) Působení amoniaku a propanu na Fe-silikalit výrazně zvyšuje selektivitu na akrylonitril. Tento nárůst aktivity připisujeme tzv. reduktivní nitridaci povrchu katalyzátoru.
- 2) Vysoké efektivity námi navržené metody předúpravy katalyzátoru je zřejmě dosaženo synergií působením jak hydrotermální extrakce iontů železa ze silikátové mřížky, tak reduktivní nitridace povrchu zeolitových kanálů a mimomřížkových oxo-komplexů železa.
- 3) Fe-silikalit aktivovaný námi navrženým postupem dosahoval selektivity na akrylonitril přes 30 %. Zároveň katalyzátor produkoval 23 % propenu, který je možné použít v dalších výrobcích či dodatečně amoxidovat již stávající technologií. Celkově lze tedy za daných podmínek převést více jak 50 % propanu na žádaný produkt.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 203/08/H032.

LITERATURA

1. Rase H.F., v knize: *Handbook of Commercial Catalysis*, kap. 4, s. 43. CRC Press, New York 2000.
2. Brazdil J.F.: *Top. Catal* 38, 289 (2006).
3. Pérez-Ramírez J., Blangenois N., Ruiz P.: *Catal. Lett.* 104, 163 (2005).
4. Bulánek R., Částek F.: *Top. Catal.* 45, 233 (2007).

4P-04**AKTIVITNÍ KOEFICIENTY VODNÝCH ROZTOKŮ PEROXODISÍRANŮ A SÍRANŮ V ROZMEZÍ 0–50 °C****JAN BALEJ***Heřmanova 35, 170 00 Praha
balejan@seznam.cz*

Aktivitní koeficienty vodných nasycených roztoků peroxidisíranu a síranu sodného, draselného a amonného při 0–50 °C byly odvozeny na základě termodynamické podmínky rovnováhy mezi tuhou látkou a jejím nasyceným roztokem. Pro závislost aktivitních koeficientů nasycených roztoků na teplotě a složení byly odvozeny vhodné vztahy. Pro zjištění aktivitních koeficientů zředěných roztoků peroxidisíranů byla pro méně rozpustnou draselnou sůl použita jednoparametrová metoda podle Bromleye¹, pro dobře rozpustnou sodnou a amonnou sůl byla použita grafická metoda podle Meissnera^{2–4}. Aktivitní koeficienty odpovídajících síranů v celém uvažovaném oboru teplot a koncentrací byly zjištěny kombinací dílčích publikovaných dat a Bromleyovy metody¹ pro draselnou sůl a Meissnerovy metody^{2–4} pro sodnou a amonnou sůl.

Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury ČR (grant. č. 203/09/1343).

LITERATURA

1. Bromley L. A.: *AICHE J.* 19, 313 (1973).
2. Meissner H. P., Tester J. W.: *Ind. Eng. Process Des. Develop.* 11, 128 (1972).
3. Meissner H. P., Kusik C. L., Tester J. W.: *AICHE J.* 17, 661 (1972).
4. Messner H. P., Manning M. P., v knize: *Chemical Engineering Thermodynamics*, s. 339. Ann Arbor Sci., 1983.

4P-05**PHOTOCHEMICAL AND PHOTOBIOLOGICAL STUDIES ON SELENADIAZOLOQUINOLONES****ZUZANA BARBIERIKOVÁ, MAROŠ BELLA, VIKTOR MILATA, SOŇA JANTOVÁ, and VLASTA BREZOVÁ***Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
zuzana.barbierikova@stuba.sk*

Quinolone drugs, especially fluoroquinolones, are one of the most successful classes of antibiotics. These antimicrobial agents are considered to be well tolerated and have limited adverse effects during the therapy. Although their most significant side effect, the phototoxicity, has recently attracted a lot of attention to these compounds, the detailed mechanisms underlying the phototoxic reactions induced by quinolones are still unknown. Hence a great effort is made to understand structure-phototoxicity relationship of quinolones.

As the selenium-containing heterocyclic compounds may exhibit interesting properties, our study is focused on UV/vis spectroscopical characterization of novel 7-R-6-oxo-6,9-dihydro[1,2,5]selenadiazolo[3,4-*h*]quinoline (SeQ1–

SeQ6) and 8-R-9-oxo-6,9-dihydro[1,2,5]selenadiazolo[3,4-f]quinoline derivatives (SeQ1N–SeQ5N), where R = H, COOC₂H₅, COOCH₃, COOH, COCH₃ and CN. The ability of selenadiazoloquinolones to produce paramagnetic intermediates and singlet oxygen upon the photoexcitation by medium pressure metal halide lamp ($\lambda > 300$ nm) was studied by means of EPR spectroscopy. The cytotoxic/photocytotoxic effects of SeQ5 (R = COCH₃) were studied using murine and human cancer cell lines.

The generation of paramagnetic species upon photoexcitation of selenadiazoloquinolones was investigated in dimethylsulfoxide solutions by *in situ* EPR spin trapping technique. All investigated selenadiazoloquinolones revealed the ability to photoactivate molecular oxygen *via* electron transfer mechanism producing super oxide radical anion, and this process was quantified in our study by the evaluation of quantum efficiency of corresponding spin adduct formation.

The photoinduced generation of singlet oxygen upon continuous irradiation of acetonitrile solutions of selenadiazoloquinolone derivatives was monitored *via* the oxidation of 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine to the corresponding nitroxyl radical characterized with three-line EPR signal ($a_N = 1.575$ mT; $g = 2.0060$).

EPR investigations evidenced that selenadiazoloquinolones behave as photosensitizers, producing super oxide radical anions and singlet oxygen *via* quenching excited states by molecular oxygen. These photogenerated species may react with selenadiazoloquinolones by various mechanisms, which resulted in the degradation of selenadiazoloquinolones.

This study was financially supported by Scientific Grant Agency (VEGA Projects 1/0225/08, 1/0018/09) and Research and Development Agency (contract No. APVV-0055-07).

4P-06

ANALYSIS OF Fe SPECIES ACTIVE IN ODH OF ETHANE / PROPANE OVER Fe-ZEOLITES WITH N₂O

ŠÁRKA BOTKOVÁ^a, LUCIE SMOLÁKOVÁ^a, LIBOR ČAPEK^a, TOMÁŠ GRYGAR^b, and ROMAN BULÁNEK^a

^a Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice,

^b Institute of Inorganic Chemistry AS CR, 250 68 Řež
s.botkova@seznam.cz

Oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane and propane offers an attractive alternative to the traditional processes of ethene productions¹.

Nitrous oxide, a waste by-product generated in many industrial processes, has been shown to be an excellent oxidant for performing some oxidation processes. It should be mentioned that N₂O is effective oxidation agent mainly with iron modified zeolites for a lot of reactions such as ODH of ethane², ODH of propane³, oxidation of benzene to phenol, partial oxidation of methane to formaldehyde. Utilization of Fe-zeolites using N₂O as the oxidant results in ODH of light alkanes decreases the reaction temperature at around 200–300 °C.

The aim of the contribution is contribute to the under-

standing the active iron species in the ODH of ethane and propane. The information about the active sites in the ODH of light hydrocarbons can also be useful in other reactions catalyzed by Fe-zeolites.

Structure analysis of Fe-zeolites was performed with DR UV-Vis spectroscopy (GBS Cintra 303), FTIR (Nicolet), EPR (Bruker-Biospin), Mössbauer, voltammetry of microparticles and XRF (Elva X). ODH was carried out in a quartz through-flow micro-reactor at reaction temperature 350 °C and atmospheric pressure. The reaction mixture consisted of 8.0 vol.% C₂H₆ or 5 vol.% C₃H₈, 10 vol.% N₂O and a rest of He (W/F 0.12 g_{cat} s ml⁻¹). Concentration of reactants and products were provided by an on-line connected gas chromatograph Shimadzu GC 17A.

Fe-MFI and Fe-FER catalysts were prepared by Fe(III) ion exchange and impregnation of FeCl₃ in acetylacetone. The catalysts were tested in ODH of ethane and propane at iso-conversion conditions. Comparing the TOF values, the same TOF values were obtained for Fe-FERs containing isolated Fe ions and oligomeric Fe species.

The authors gratefully thank to the Grant Agency of Czech Republic for financial support (Projects No. P106/10/0196 and 203/08/H032) and Ministry of Education, Youth and Sports (No. MSM 0021627501).

REFERENCES

1. Cavani F., Ballarini N., Cericola A.: Catal. Today 127, 113 (2007).
2. Nowinska K., Waclaw A., Izbinska A.: Appl. Catal., A, 243, 225 (2003).
3. Pérez-Ramírez J., Gallardo-Llomas A.: Appl. Catal., A, 729, 117 (2005).

4P-07

NĚKTERÉ DŮLEŽITÉ KORELACE PO ETHANOLÝZE ŘEPKOVÉHO OLEJE

MICHAL ČERNOCH, FRANTIŠEK SKOPAL a MARTIN HÁJEK

Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice
michal.cernoch@student.upce.cz

Bionafta je alternativní palivo pro vznětové motory. Mezi její hlavní výhody patří mnohem lepší biologická odbouratelnost a nižší emise nebezpečných látek ve výfukových plynech v porovnání s používáním klasické (fosilní) motorové nafty. Mezi nevýhody patří zejména vyšší výrobní náklady a nemožnost plně nahradit spotřebu fosilní motorové nafty.

Bionafta se v našich zeměpisných podmínkách vyrábí nejčastěji transesterifikací řepkového oleje methanolem (methanolýza) za alkalické katalýzy. Možná je však náhrada methanolu ethanolem, tedy ethanolýza řepkového oleje. Výhodou použití ethanolu při transesterifikaci je, že jeho původ je v biomase, že výsledný ethylester řepkového oleje má mírně vyšší výhřevnost než analogický methylester a že lze dosáhnout vyššího teoretického výtěžku bionafty (pokud uvažujeme řepkový olej jako klíčovou složku). Nevýhodou je složi-

tější reakční proces.

Evropská norma pro methylestery rostlinných olejů (EN 14214:2003) udává více než 25 kvalitativních parametrů, jež musí být u bionafty splněny. Ačkoliv norma pro ethylestery ještě není zavedena, budou pro ni pravděpodobně platit obdobná kritéria. Parametry často nejsou nezávislé a existují mezi nimi vztahy.

Tato práce se zabývá několika korelacemi, např. závislostí bodu vzplanutí ethylesteru řepkového oleje na obsahu reziduálního ethanolu, korelací obsahu draselných iontů s glycerolem a karbonizačním zbytkem, korelací obsahu jednotlivých reziduálních glyceridů (mono-, di-, tri-) či vlivem teploty a některých nečistot na kinematickou viskozitu ethylesteru řepkového oleje.

Tato práce vznikla jakou součástí výzkumného záměru Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy MSM0021627502.

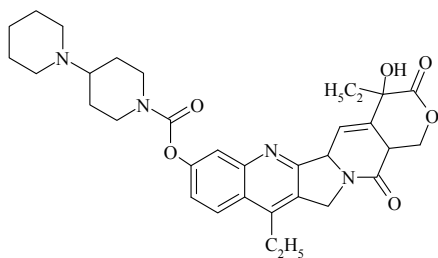
4P-08

PHOTOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF IRINOTECAN IN THE PRESENCE OF TRANSITION METAL IONS

DANA DVORANOVÁ, MIROSLAVA BOBENIČOVÁ, VLASTA BREZOVÁ, LUKÁŠ BUČINSKÝ, and MARIÁN VALKO

*Institute of Physical Chemistry and Chemical Physics, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
dana.dvoranova@stuba.sk*

The camptothecin family of anticancer medicines reveals a unique mechanism of action directed to the inhibition of Topoisomerase I. Watersoluble camptothecin analogue applied today in cancer treatment, irinotecan (CPT-11; Scheme 1), is a pro-drug, converted *in vivo* to its active metabolite. The presence of transition metal ions, as well as UVA exposure, could enhance the activity of several anticancer drugs, most probably *via* free radical mechanisms. CPT-11 photoactivated by UVA irradiation may behave as photosensitizer producing reactive oxygen species participating in anticancer action.



Scheme 1. Structure of irinotecan (CPT-11)

Our investigation was focused on photochemical transformation of CPT-11 in aqueous and nonaqueous media (dimethylsulfoxide, acetonitrile, methanol) and on its photo-

activation in the presence of equimolar amounts of Cu(II), Fe(III) or Co(II) ions. The deoxygenated as well as aerated solutions of CPT-11 without/with transition metal ions were irradiated by UVA, and the photoinduced changes in systems were monitored using EPR and UV/Vis spectroscopy. The EPR spin trapping technique applying different types of spin trapping agents were performed in order to identify radical intermediates produced.

This study was financially supported by Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of the Slovak Republic (Projects VEGA 1/0018/09) and Research and Development Agency of the Slovak Republic (contracts No. APVV 0055-07 and SK-AT-0016-08).

4P-09

ŠTÚDIUM INTERAKCIÍ DVOJMOCNÝCH KATIÓNOV S ACETONITRILOM METÓDOU SIMS

SOŇA HALÁSZOVÁ^{a,*}, MONIKA ARANYOSIOVÁ^{a,b}, OEGA VOLLÁROVÁ^a a JÁN BENKO^a

*^a Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, ^b Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava
sona.halaszova@gmail.com*

Cieľom práce je štúdium solvatácie iónov Sr^{2+} , Ba^{2+} a Pd^{2+} v zmesi voda-acetonitril hmotnostnou spektrometriou sekundárnych iónov – SIMS.

V tejto práci sa technika SIMS použila na analýzu zmrazenej kvapalnej vzorky, čo patrí medzi málo preskúmané oblasti. Na meranie boli použité roztoky $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ a SrCl_2 s koncentráciou $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ v zmesi voda-acetonitril s mólovým zlomkom acetonitrilu $x = 0,1$. Práca nadväzuje na štúdium interakcií jednomocných katiónov s acetonitrilom¹, avšak dôraz sa kladie na dvojmocné katióny Sr^{2+} , Ba^{2+} a Pd^{2+} . Vzhľadom na význam a uplatnenie solvatácie pri skúmaní chemickej kinetiky, chemickej rovnováhy a bioaktivity molekúl, je prirodzené, že tento jav sa intenzívne skúma.

Na základe rozpustnosti a z nej vypočítanej prenosovej Gibbsovej energie ΔG_i^0 týchto látok v zmesnom rozpúšťadle voda-acetonitril možno povedať, že ión Sr^{2+} je pri skúmanej koncentrácii acetonitrilu ($x = 0,1$) stabilizovaný a ión Ba^{2+} je destabilizovaný. Túto skutočnosť potvrdili aj namerané hmotnostné spektrá, keďže v hmotnostnom spektre SrCl_2 boli identifikované píky $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_2^+$ a $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3^+$. V hmotnostnom spektre $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ neboli píky, ktoré by zodpovedali solvatácii Ba^{2+} s viacerými molekulami acetonitrilu identifikované. V oboch spektrách boli identifikované aj píky BaOH^+ , BaH_2O^+ , SrOH^+ , $\text{SrOH}+\text{H}_2\text{O}^+$, ktoré sú pravdepodobne výsledkom solvatácie Ba^{2+} a Sr^{2+} s molekulami vody.

Najlepšia solvatácia acetonitrilom z vybraných iónov sa predpokladá pre ión Pd^{2+} s voľnými d-orbitálmi, podobne ako u Ag^+ , kde sa stabilizácia v acetonitrile prejavila na ΔG_i^0 a aj v SIMS spektrách¹. Štúdium Pd^{2+} iónu je významné z hľadiska jeho využiteľnosti pri syntézach vitamínov a hormónov, keďže je vhodným katalyzátorom.

Táto publikácia bola vytvorená realizáciou projektu „meta-QUTE: Centrum excelentnosti kvantových technológií“, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja a tiež grantu APVV-0491-07.

LITERATÚRA

1. Cernusak, I., Aranyosiova, M., Vollarova, O., Velic D., Kirdajova O., Benko J.: *Int. J. Quant. Chem.* **109**, 2365 (2009).

4P-10

COMPUTER SIMULATION OF Cu(II) EPR SPECTRA OF POWDERS, FLUID AND FROZEN SOLUTIONS

LUCIA HUSÁRIKOVÁ, ZUZANA REPICKÁ, LADISLAV MARTIŠKA, DUŠAN VALIGURA, MARIÁN VALKO, and MILAN MAZÚR*

*Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
milan.mazur@stuba.sk*

Traditionally, Cu(II) EPR spectra belong to the most frequently measured EPR spectra in our laboratory. In the case of solid samples with randomly oriented paramagnetic centers (polycrystalline samples, powders, glasses, frozen solutions) it is necessary to provide computer simulations of EPR spectra to obtain the relevant values of the spin hamiltonian parameters. The situation is more complicated when various paramagnetic centers are present in the same sample. Then a computer decomposition of the EPR spectra into individual subspectra is needed. When the solid samples are dissolved in non-viscous solutions, the paramagnetic centres are tumbling so rapidly that the anisotropic interactions are averaged. Then the EPR spectra can be characterised with isotropic values of spin hamiltonian parameters. However, when the tumbling is not sufficiently fast to completely average the anisotropic interactions, this incomplete averaging results into polynomial dependence of the EPR spectra linewidths.

This contribution presents an analysis of experimental Cu(II) EPR spectra of copper complexes with biologically active ligands by computer simulations. The following cases are discussed: (i) powder samples, with EPR spectra measured at room temperature and at 98 K, (ii) copper complexes dissolved in various non-viscous solutions, and their EPR spectra were collected at room temperature, and finally (iii) identical experimental situation with (ii), however, EPR spectra were measured in frozen solutions at 98 K. The illustrative Cu(II) EPR spectra of copper complexes were measured on Bruker EMX spectrometer. Original Bruker programs WinEPR¹ and SimFonia² were used for post-processing manipulations and simulations of EPR spectra.

In conclusion, using computer simulations, the hyperfine interactions of ^{63,65}Cu isotopes (I = 3/2) and superhyperfine interactions of ¹⁴N isotopes (I = 1) were studied. Obtained and simulated spectra are compared and discussed.

This work was supported by Science and Technology Assistance Agency under the contact No. APVV-0055-07 and by

Slovak Grant Agency for Science (VEGA 1/0018/09 and VEGA 1/0575/08).

REFERENCES

1. Thiele H., Etstling J., Such P., Hoefer P.: WIN-EPR, Bruker Analytic GmbH, Germany 1992.
2. Weber R. T.: WIN-EPR SimFonia, EPR Division, Bruker Instruments Inc., Billerica, USA 1995.

4P-11

FLUORESCENČNÁ SPEKTROSKOPIA SYSTÉMU KUMARÍN/ β-CYKLODEXTRÍN/ MICELA

EDUARD JÁNÉ^a, MICHAL ŽITŇAN^a, VOJTECH SZŐCS^a, TIBOR PÁLSZEGI^b, IGNÁC BUGÁR^b, OĽGA GRANČIČOVÁ^a a DUŠAN VELIČ^{a,b}

*^a Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, ^b Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava
eduardj1@azet.sk*

Naším cieľom bolo sledovať solvatačnú dynamiku vody v systéme kumarín/ β-cyklohextrín/ reverzná micela. Tieto systémy sme sledovali statickou a časovo rozlíšenou fluorescenčnou spektroskopiou. Ako fluorescenčnú sondu sme použili kumarín s označením C522, ktorého sumárny vzorec je C₁₄H₁₂NO₂F₃. Zaujímavou vlastnosťou β-cyklohextrínu je hydrofilný povrch a hydrofóbna kavita. V reverzných micelách bol povrchovo aktívna AOT (1,4-bis(2-etylhexyl) sulfosukcinát sodný, polárnou fázou bola voda, nepolárnou fázou bol *n*-heptán. Množstvom pridávanej vody môžeme regulovať veľkosť micely¹.

Ako prvý systém bol meraný kumarín v *n*-heptáne. Emisné maximum sa nachádzalo pri 440 nm. Následne bol meraný aj supermolekulový komplex (kumarín/ β-cyklohextrín/ reverzná micela). Emisné maximum sa nachádzalo pri 440 nm, čo predstavuje kumarín, ktorý bol solvatovaný *n*-heptánom a pri 520 nm, čo zodpovedá vlnovej dĺžke emisného maxima systému kumarín/ β-cyklohextrín. Micela s malým objemom vodnej fázy vykazuje vyššiu fluorescenčnú intenzitu pri 520 nm ako veľké micely. Tento intenzitný rozdiel môže byť spôsobený, že malé micely vytvoria komplex iba s jedným kumarínom, preto nenastáva samozhášanie. Ďalej bol nameraný aj systém kumarín/ reverzná micela. Namerané spektra boli takmer totožné. Preto je pravdepodobné, že kumarín sa nevytvoril supermolekulový komplex s β-cyklohextrínom, ale sa umiestnil na rozhraní polárnej a nepolárnej fázy v micelle. Tento predpoklad potvrdzujú a časovo rozlíšené fluorescenčné merania. Na rozhraní sa nachádza voda z nízkou permitivitou, preto sa čas solvatačnej relaxácie výrazne predlžuje. Kým vo voľnej vode je čas relaxácie nižší ako 1 ps¹ v našom systéme boli namerané časy rádovo v 10 ps.

Táto publikácia bola vytvorená realizáciou projektu „meta-QUTE: Centrum excelentnosti kvantových technológií“, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja a tiež grantu APVV-0491-07.

LITERATÚRA

1. Hirai M., Kawai-Hirai R., Sanada M., Iwase H., Mitsuya S.: J. Phys. Chem., B 103, 9658 (1999).
2. Jimenez R., Fleming G. R., Kumar P. V., Maroncelli M.: Nature 369, 471 (1994).

4P-12

KOALESCENČNÍ ČAS U ELIPSOIDNÍCH
VISKÓZNÍCH ČÁSTICJOSEF JÚZA, IVAN FORTELNÝ*, BOJAN DIMZOSKI
a MIROSLAV ŠLOUFÚstav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovského
nám. 2, 162 06 Praha 6
fortelny@imc.cas.cz

V dřívějších pracích byla studována koalescence (splývání) kulových částic viskózní kapaliny ve viskózním prostředí¹, v poslední práci² pak růst koaleskujících částic elipsoidního tvaru. Zde rozvádíme dílčí problém vlivu zploštění částic a vlastností materiálů na koalescenční čas.

Uvažujeme systém rotačních elipsoidů umístěných v mřížce. Jejich hlavní poloosa je $a = cR$, kde R je poloměr ekvivalentní koule. Růst kapek s časem t popisuje rovnice $dR/dt = R/3t_c$, v níž t_c označuje koalescenční čas. Za ten považujeme dobu poklesu střední vzdálenosti mezi povrchy sousedních částic $\langle h \rangle$ na kritickou hodnotu h_c . Střední vzdálenost anisometrické kapky od nejbližšího souseda je menší než pro kulové kapky. Její časový průběh je v modelu určen jednak van der Waalovými silami, jednak relaxací částic do kulového tvaru charakterizovanou relaxačním časem τ (cit.³⁻⁵). Rychlost změny lze popsat rovnicí

$$\frac{d\langle h \rangle}{dt} = -v_f(A, \eta_d, \eta_m, R, h) + v_R(R, c_0, t, \tau(\eta_d, \eta_m, R, \varphi, \sigma))$$

v níž nezáporné v_f je rychlost přibližování středů částic a nezáporné v_R rychlost vzdalování povrchů relaxací tvaru, φ je objemový zlomek částic, A Hamakerova konstanta, η_d a η_m viskozity kapek a matrice, σ mezifázové napětí, c_0 počáteční c .

Průběh přibližování částic se mění s většinou charakteristik materiálů uniformně; vymyká se závislost na relaxačním čase (tím i na mezifázovém napětí), na objemovém zlomku a protaženosti kapek. Konkurence mezi příspěvkem relaxace tvaru a přitahování se kapek van der Waalovými silami vede pro kratší relaxační časy k nemonotónní závislosti vzdálenosti kapek na čase. Převládá-li na počátku byť mírně relaxační člen, proces relaxace rychle převládá a přibližování se výrazně prodlouží. U reálných systémů částice zrelaxují do kulového tvaru dříve, než se stačí vliv jejich deformace projevit na koalescenčním procesu. Koalescenční čas roste poměrně výrazně s klesajícím relaxačním časem, nepřesáhne však čas pro kulové částice o stejném objemu a koncentraci, které však mají větší počáteční vzdálenost.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA AV ČR
IAA200500903.

LITERATURA

1. Fortelný I., Živný A.: Polymer 39, 2669 (1998).
2. Fortelný I., Jůza J., Šlouf M.: Polymer, submitted 2010.
3. Zhang X., Davis R. H.: J. Fluid. Mech. 230, 479 (1991).
4. Tucker C. L., Moldenaers P.: Annu. Rev. Fluid. Mech. 34, 177 (2002).
5. Palierne J. F.: Rheol. Acta 29, 204 (1990).

4P-13

CHEMICKÉ PROJEVY PLAZMATU VYTVOŘENÉHO
NA POVRCHU MOLEKULÁRNÍCH LEDŮ PULZNÍM
VÝKONOVÝM LASEREMMICHAL KAMAS^{a,b,c}, DAGMAR NOVOTNÁ^c, EVA
TESAŘOVÁ^b, IRENA MATULKOVÁ^c, HANA
TURČÍČOVÁ^a, JAROSLAV HUYNH^a, ONDŘEJ
NOVÁK^a, VIOLETTA SHESTIVSKÁ^c, MIROSLAV
POLÁŠEK^c, JAROSLAV CIHELKA^{a,c}, SVATOPLUK
CIVIŠ^c a LIBOR JUHA^{a*}^a Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i., Na Slovance 2, 182 21 Praha
8, ^b KFMCH PFF UK v Praze, Hlavova 8, 128 40 Praha 2,
^c Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, v.v.i., Dolejškova 3,
2155/3, 182 23 Praha 8
juha@fzu.cz

Chemické změny spojené s generací plazmatu pulzním laserovým svazkem fokusovaným do různých molekulárních soustav¹ jsou nyní studovány především jako efektivní způsob laboratorní simulace procesů o vysoké hustotě energie (blesky, vysokorychlostní dopady vesmírných těles) přirozeně probíhajících v prostředí různých planet, ať již v historickém nebo současném.

Výskyt molekulárních ledů na povrchu různých těles (většinou měsíců vzdálenějších planet) sluneční soustavy a jejich zastoupení v prachových částicích putujících mezihvězdným prostorem je číni, kromě homogenních plynů a aerosolů, předmětem astrobiologicky motivovaného laserového plazmochemického zkoumání².

V kryogenní kyvetě temperované vhodným chladicím médiem (např. kapalným dusíkem, ochlazeným ethanolem, atp.) jsme vytvořili ledy z kapalně vody, methanolu, formamidu, 1-methoxy-2-propanolu, 2-amino-1-butanolu a řady dalších modelových a zájmových sloučenin. Plazma je na povrchu ledu vytvářeno fokusovaným svazkem výkonového laserového systému SOFIA (vlnová délka: 1,3 μm ; energie a doba trvání laserového impulsu: 25 J ve 2 ns; podrobnosti viz cit.³) na intenzitách dosahujících úrovně až $10^{13} \text{ W cm}^{-2}$.

Optická emisní spektroskopie (OES) nám poskytuje informace o složení a parametrech laserového plazmatu. Chemická analýza produktů odčerpaných z kyvety je prováděna pomocí plynové (GC) a kapalinové (HPLC) chromatografie. Popsané experimentální uspořádání a zmíněné metody nám umožní zjistit, které produkty vznikají z plazmového výtrysku a které následkem interakce laserového impulsu přímo v ledu, především působením rázové vlny.

Práce byla finančně podpořena granty MŠMT ČR (LC510,
LC528 a ME10046), GAČR (P208/10/2302) a AV ČR
(IAAX00100903).

LITERATURA

1. Juha L., Civiš S., v knize: *Lasers in Chemistry*, Vol. 2, kap. 31, s. 899. WILEY-VCH, Weinheim 2008.
2. Nna-Mvondo D., Khare B., Ishihara T., McKay C. P.: *Icarus* 194, 816 (2008).
3. Dostál J., Turcicova H., Kralikova B., Kral L., Huynh J.: *Appl. Phys.*, B 97, 687 (2009).

4P-14

MULTIREFERENCE R12 COUPLED CLUSTER THEORY

STANISLAV KEDŽUCH^a, ONDŘEJ DEMEL^b, JIŘÍ PITTNER^b, and JOZEF NOGA^{a,c}

^a Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, 845 36 Bratislava, ^b J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, 182 23 Prague 8, ^c Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, 842 15 Bratislava
uachksta@savba.sk

In order to account for static correlation, the explicitly correlated coupled cluster theory based on the R12 Ansatz is formulated with respect to a multideterminantal reference using the Brillouin-Wigner approach. Though the latter avoids appearance of the intruder states, one pays for this desired feature by the loss of size extensivity. However, to some extent this can be remedied by an a posteriori correction. Since the BWCC method offers simplest form of amplitude equations among Hilbert space MRCC ones, we have chosen it as the first step when developing MRCC-R12 approaches. It is shown that introducing of the basis set incompleteness correction via an explicit inclusion of the correlation factor into the wave function, separately for each reference, is easily realizable. Test calculations for the H4 model using an R12 optimized 9s6p4d3f basis and its subsets with increasing highest angular momentum show the potential of the MR-CC-R12 approach. R12 results with mere s functions are very close to values obtained by using a conventional approach and the full 9s6p4d3f basis set.

This work has been supported by the Grant Agency of the Ministry of Education of the Slovak Republic and Slovak Academy of Sciences (VEGA project No. 2/0079/09) and by the Slovak Research and Development Agency (APVV-20-018405), as well as by the Grant Agency of the Czech Republic (GACR Project No. 203/07/0070). Also, this work has benefitted from the Centers of Excellence program of the Slovak Academy of Sciences (COMCHEM, Contract no. II/1/2007).

4P-15

MODELOVÁNÍ CHEMICKO-TECHNOLOGICKÝCH PROCESŮ POMOCÍ SOFTWARE ANSYS-FLUENT

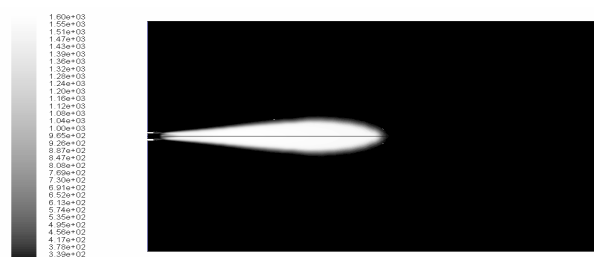
**ERVÍN KOZUBEK^a, MILADA KOZUBKOVÁ^b,
MARIAN BOJKO^b a STANISLAV BARTUSEK^a**

^a FMMI, VŠB - Technická univerzita, ^b FS, VŠB - Technická univerzita, tř. 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba
ervin.kozubek@vsb.cz

Modelování různých technologických procesů, při kterých dochází k přenosu hmoty a energie včetně současně probíhajících chemických reakcí je možno řešit numericky metodou konečných objemů pomocí komerčních software, např. Ansys-Fluent¹.

V příspěvku je prezentován problém hoření methanu dle chemické rovnice $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ve dvou variantách vstupu methanu do vzduchu (mezikružím a středovým prouděním) do válcového reaktoru o délce 1,8 a průměru 0,45 m. V laminárním režimu (dáno rychlostí proudění) je proces hoření popsán Navier-Stokesovými rovnicemi pomocí finite rate modelu a rychlost chemické reakce je řízena Arrheniovým vztahem (aktivační energií a předexponenciálním faktorem)². Při turbulentním proudění je použit standardní nebo RNG k-ε model turbulence a rychlost reakce závisí na turbulentních veličinách, tj. rychlosti disipace turbulentní kinetické energie (eddy-dissipation model). Výše popsané postupy jsou základem výpočtů při změně parametrů proudění a chemické reakce.

Výsledky je možno znázornit barevnými konturami koncentrace reaktantů a produktů, hustoty, rychlosti reakce, rychlosti proudění reagujících plynů, teploty atd. (obr. 1).



Obr. 1. Rozložení teplot v plameni methanu (300–1600 K)

Závěrem lze konstatovat, že uvedenou metodou lze modelovat i podstatně složitější chemicko-technologické procesy, jako je spalování vyšších uhlovodíků, uhlénoho prachu a modelování složitých pyrolyzních procesů včetně probíhajících chemických reakcí a pohybu materiálů.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 105/08/1414.

LITERATURA

1. Fluent 12 - User's guide, Fluent Inc. VŠB-TU, Ostrava 2007. <URL: <http://spc.vsb.cz/portal/cz/documentation/manual/>>
2. Dobrego K. V., Gnesdillov N. N., Lee S. H., Choi H. K.: *Chem. Eng. J.* 144, 83 (2008).

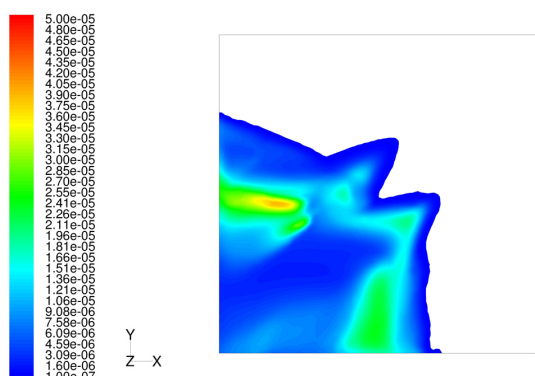
4P-16

DYNAMICKÉ MODELOVÁNÍ DISTRIBUCE
POLUTANTŮ S VYUŽITÍM LETOVÝCH MĚŘENÍPAVEL PLATOŠ^{a*}, STANISLAV BARTUSEK^a,
ERVÍN KOZUBEK^a a MILADA KOZUBKOVÁ^b^a FMFI, VŠB - Technická univerzita, ^b FS, VŠB - Technická
univerzita, tř. 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba
pavel.platos@vsb.cz

Dynamický model šíření polutantu NO byl aplikován na území v oblasti sídla společnosti ArcelorMittal Ostrava a.s. (100 km²), kde bylo dne 29. 4. 2008 prováděno letové měření koncentrací NO, NO₂, NO_x a SO₂. Základní parametry modelu: třída stability: indifferenční teplotní zvrstvení, rychlost větru u_{10} : 5 m s⁻¹, teplota t_0 : 15 °C, atmosférický tlak p_0 : 101 325 Pa. Dynamický model neuvažoval interakci NO s okolím.

Pro vytvoření geometrie terénu se použilo propojení prostředků GIS s programem GAMBIT. Výpočet šíření polutantu byl proveden v programu FLUENT 6.3. (cit.^{1,2}). Testováním se osvědčila výpočetní síť tvořená buňkami šestistěnu. Z hlediska udržení stratifikace rychlosti, měrné hmotnosti a statické teploty a absolutního tlaku se nejlépe osvědčil statistický turbulentní model RNG k-ε.

Vizualizace výsledků výpočtů byla provedena programem FLUENT (obr. 1).



Obr. 1. Hmotnostní zlomek NO ve výšce 100 m nad terénem

Popisovanou metodikou lze dynamicky modelovat havarijní úniky škodlivých látek v oblasti chemického a metalurgického průmyslu.

LITERATURA

1. Kozubková M.: *Numerické modelování proudění, FLUENT I*. VŠB – TU Ostrava, Ostrava 2008.
2. Fluent 6.3 - User's guide, Fluent Inc. VŠB-TU, Ostrava 2006. <URL: <http://spc.vsb.cz/portal/cz/documentation/manual/>>.

4P-17

VLIV DEMETHANOLIZACE NA SLOŽENÍ REAKČNÍ
SMĚSI PO VÝROBĚ METHYLESTERŮ
Z ŘEPKOVÉHO OLEJEJIŘÍ KWIECIEN, FRANTIŠEK SKOPAL a MARTIN
HÁJEKKatedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická,
Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice
jiri.kwiecien@post.cz

Bionafta jako alternativní palivo pro vznětové motory se nejčastěji vyrábí katalytickou methanolýzou rostlinných olejů, případně živočišných tuků. Jelikož se jedná o reakci rovnovážnou, používá se k posunu rovnováhy a zvýšení reakční rychlosti přebytku reakčního činidla, methanolu. Aby reakcí získaný produkt byl uznán jako palivo, musí splňovat požadavky stanovené normou EN 14214:2003, v které je mimo jiné zakotveno maximální množství obsaženého methanolu na nízké úrovni 0,2 hm.%. Tento požadavek může být splněn pouze za předpokladu odstranění přítomného přebytku, například destilací. Protože je reakce vratná, je nutné k udržení dosažené konverze deaktivovat přítomný katalyzátor v reakční směsi, v našem případě jím je KOH. Námí používaná patentovaná technologie¹ neutralizuje KOH plyným CO₂ na KHCO₃ a K₂CO₃. Avšak i K₂CO₃ je v literatuře také popisován jako možný katalyzátor transesterifikačních reakcí² a budí tím skepsi vůči této technologii v očích odborníků.

Byla proto provedena studie zabývající se účinkem jednak původního katalyzátoru, tedy KOH a potenciálního katalyzátoru K₂CO₃ na demethanolizaci v používané technologii. Byly sledovány časové průběhy změn koncentrací reakčních produktů a meziproductů a množství přítomného katalyzátoru. Množství methanolu bylo charakterizováno parametrem bodu vzplanutí, který je s obsahem methanolu záměnný.

Výsledkem je fakt, že i K₂CO₃ je schopný katalyzovat transesterifikační reakci. Jeho koncentrace však narůstá až s dobou demethanolizace. V okamžiku, kdy se jeho katalytické vlastnosti projeví, splňuje již produkt parametr bodu vzplanutí normou požadovanou hodnotu.

Autoři děkují za finanční podporu ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci výzkumného projektu MSM 0021627502.

LITERATURA

1. Skopal F., Komers K., Machek J., Koropecský I.: Způsob výroby bionafty z rostlinných olejů, zejména z řepkového oleje. Patent č. CZ 289417, 20.11.2001.
2. Arzamendi G., Arguiñarena E., Campo I., Zabala S., Gandia L. M.: *Catal. Today* 133-135, 305 (2008).

4P-18

DFT A EMPIRICKÉ MODELÝ INTERAKCÍ V MONTE CARLO SIMULACÍCH KLASTRŮ MOLEKUL VODY

LENKA LIČMANOVÁ^a, ALEŠ VÍTEK^a, IVANA PAIDAROVÁ^b a RENÉ KALUS^a

^a Ostravská univerzita v Ostravě, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyziky, 30. dubna 22, 701 03 Ostrava, ^b Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8
lenkalicmanova@seznam.cz

Klastry molekul vody hrají velmi důležitou roli v mnoha oblastech vědy a v současnosti patří k velmi intenzivně zkoumaným systémům. Ukázalo se, že jednoduché empirické potenciály, běžně používané v mnoha teoretických výpočtech a částicových simulacích, mohou selhat a pouze modelování mezimolekulových interakcí založené na kvantově-chemických výpočtech elektronové struktury systému může přinést realistická data. Kvantově-chemické metody jsou díky své enormní časové náročnosti obvykle využívány pouze pro výpočet energie jedné konkrétní konfigurace, pro strukturní optimalizace nebo pro vibrační analýzu systému (nejčastěji v harmonické aproximaci). Doposud nebyly použity v termodynamických simulacích, které vyžadují velké množství opakovaných výpočtů energie v různých konfiguracích (řádově statisíce až milióny).

Naše práce je zaměřena na simulace klastřů vody metodou Monte Carlo s upravenými empirickými modely interakcí, které jsou kombinovány s kvantově-chemickými výpočty založenými na metodě funkcionálu hustoty prostřednictvím algoritmu *Boltzmann-reweighting*¹, s cílem získat pro tyto klastry termodynamická data v kvantově-chemické přesnosti. Za tímto účelem jsme vyvinuli novou metodu kombinující algoritmy *Boltzmann-reweighting* a *multiple histogram*² s metodou Monte Carlo ve variantě *parallel-tempering*³, která umožňuje snížit celkový počet kvantově-chemických výpočtů nutných pro dosažení konvergence na přijatelné množství. Použití této metody ilustrujeme na speciálních příkladech čtyř- a šestimolekulového klastřů vody, stručně analyzujeme i nutnost použití empirických korekcí pro zahrnutí van der Waalových interakcí^{4,5}.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA AV ČR IAA-401870702. Využity byly prostředky Superpočítačového centra VŠB-TU Ostrava, Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR a Centra numericky náročných výpočtů OU.

LITERATURA

1. Hansen J. P., MacDonald I. R.: *Theory of Simple Liquids*. Academic, London 1986.
2. Tsai C. J., Jordan K. D.: *J. Chem. Phys.* 99, 6957 (1993).
3. Zeyer C. J., in: *Computing Science and Statistics: Proceedings of the 23rd Symposium on the interface*, American Statistical Association, New York, 1991.
4. Silvestrelli P. L.: *Chem. Phys. Lett.* 475 (2009).
5. Grimme S.: *J. Comp. Chem.* 27, 1787 (2006).

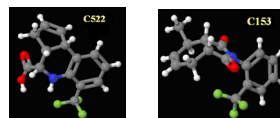
4P-19

FLUORESCENCIA KUMARÍNU V PROSTŘEDÍ HYDRATOVANÝCH SOLÍ NaCl A LiCl

MARCEL LOFAJ^a, IGNÁC BUGÁR^b a DUŠAN VELIČ^{a,b}

^a Univerzita Komenského, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzikální a teoretické chemie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, ^b Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, Bratislava
lofaj@fns.uniba.sk

Kumaríny sa bežne využívajú ako fluorescenčné farbivá, ktoré sú potrebné pre rôzne typy anorganických, či organických štúdií fotoluminiscenčných vplyvov sústavy. Podstatou merania emisných spektier, ktoré boli namerané časovo rozlíšenou fluorescenciou, je snaha o objasnenie dynamiky solvatacie v systéme kumarínu (C522 o $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, C153 o $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) – kovové ióny alkalických zemín (LiCl, NaCl) – rozpúšťadlo (H_2O).



Okolo hydratovaných iónov dochádza k vzniku hydratačného obalu. Teda ide o elektrostatické pôsobenie dipólov, ktoré sú priestorovo usporiadané vo vodnom roztoku. Hydratačné obaly stabilizujú hydratované ióny a nedochádza k spätnému zlučovaniu. Tento jav má pozitívny vplyv na zhasávanie, čo spôsobuje výrazný pokles kvantového výťažku a teda má celkový negatívny dopad na fluorescenciu skúmanej sústavy. O tomto fakte nás presvedčili namerané hodnoty excitačných a emisných spektier z merania jednotlivých typov v uvedených systémoch pri zadefinovanej koncentračnej škále (od 1 mol dm^{-3} až po $1 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$). Hodnota maximálnej intenzity kumarínu C153 ($1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) pri excitačnom spektre je $I_{\text{max}} 243228,06 \text{ cps}$, ktorá po pridaní roztoku NaCl ($1 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$) a následnom zmiešaní v pomere 1:1 sa maximálna meraná intenzita emisného spektra viditeľne znížila na hodnotu $I_{\text{max}} 206473,08 \text{ cps}$. Kontinuálne klesanie maximálnej intenzity sme namerali aj pri roztoku NaCl ($1 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$), kden je $I_{\text{max}} 151949,9 \text{ cps}$. Totožné správanie sme zaznamenali aj pri nameranom emisnom spektre, ktorého hodnota maximálnej intenzity kumarínu C153 ($1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) je $I_{\text{max}} 633089,94 \text{ cps}$. Postupovali sme rovnaký spôsobom aj pri pridaní roztoku NaCl ($1 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$), kde som nameril $I_{\text{max}} 576135,06 \text{ cps}$ a sledoval kontinuálne klesanie pri znižovaní koncentrácie roztokov solí. Pre roztok NaCl ($1 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$), je v emisnom spektre $I_{\text{max}} 473559,4 \text{ cps}$.

LITERATÚRA

1. Arzhanster S., Ito N., Hertz M., Maroncelli M.: *Chem. Phys. Lett.* 381, 278 (2003).
2. Chapman F.C., Maroncelli M.: *J. Phys. Chem.* 95, 23 (1991).
3. Zitnan M., Stoe V., Janek M., Bugar I., Bdzych J., Pal-szegi T., Link G., Velic D.: *Langmuir* 25, 6800 (2009).

4P-20

IN SITU ESR AND UV-VIS SPECTROELECTRO-CHEMISTRY OF DIKETO-PYRROLO-PYRROLE DERIVATIVES

KAROL LUŠPAI^{a,*}, PETER RAPTA^a, ANDREA VARGOVÁ^a, STANISLAV LUŇÁK Jr.^b, JAN VYŇUCHAL^d, LUKÁŠ HAVEL^b, RADIM HRDINA^b, MARTIN VALA^c, and MARTIN WEITER^c

^a Institute of Physical Chemistry and Chemical Physics, Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ^b Department of Technology of Organic Compounds, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, ^c Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, ^d Research Institute of Organic Syntheses, Rybitví 296, 533 54 Rybitví
karol.luspai@stuba.sk

Derivatives of 3,6-diphenyl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione exhibit outstanding chemical, heat, light, and weather fastness. Their physical properties are exceptional in view of the low molecular weight relative to pigment standards. Due to the interesting properties, there is wide range of possible applications covering pigments, charge generating materials for laser printers and information storage systems, solid-state dye lasers or gas detectors^{1,2}. During oxidation of new synthesized diketo-pyrrolo-pyrrole (DPP) derivatives the corresponding ion radicals were formed in the region of the first oxidation peak^{3,4}. The unpaired spin density is delocalized along the phenyl-pyrrole-pyrrole-phenyl axis. Because of delocalized spin, EPR spectra exhibit singlet pattern without a hyperfine structure. First oxidation potential significantly depends on the substitution of the phenyl ring, but only partially on the substitution of hydrogen atoms in –NH– groups. However, the substitution of these hydrogens can significantly influence the solubility of these compounds in non-polar organic solvents what has strong impact to the applications of these new materials in optoelectronics (deposition of thin films from solutions). The substitution of hydrogen atoms in –NH– groups with bulky substituent probably leads also to the improvement of the ion radical stability. In this case protonation and deprotonation reactions as well as dimerization processes are suppressed.

This work was supported by of SGA VEGA by the Slovak Scientific Grant Agency (Project No. 1/0018/09).

REFERENCES

1. Luňák S. Jr., Vyňuchal J., Vala M., Havel L., Hrdina R.: *Dyes Pigments* 82, 102 (2009).
2. Vala M., Weiter M., Vyňuchal J., Toman P., Luňák S. Jr.: *J. Fluoresc.* 18, 1181 (2008).
3. Lušpai K.: *Thesis*. Slovak University of Technology, Bratislava 2009.
4. Vargová A.: *Ph.D. Thesis*. Slovak University of Technology, Bratislava 2009.

4P-21

CHARACTERIZATION OF Ni AND Mo SPECIES IN NiMo-ALUMINA CATALYSTS FOR HYDRODEOXYGENATION OF RAPESEED OIL

PETER PRIECEL^{a,*}, LIBOR ČAPEK^a, and DAVID KUBÍČKA^b

^a University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice

^b Research Institute for Inorganic Chemistry, Záluží 1, Litvínov
peter.priecel@student.upce.cz

Negative prognoses for availability of fossil fuels and global warming problems place increasing emphasis upon developing and using biofuels. Hydrodeoxygenation (HDO) is a possible way to produce diesel-like fuels from vegetable oils. It offers an alternative to the transesterification producing FAME type biodiesel. Dual NiMo, CoMo or NiW supported on γ -alumina, primarily used as hydrosulfurization catalysts, are typical catalysts proposed to be employed in hydrodeoxygenation¹. Still, there is no final agreement on the description of the active species in these catalysts. Therefore, further attention is needed upon characterization of these catalysts.

The aim of this work was to contribute to the understanding of the description of the active Ni and Mo species in the NiMo-alumina catalysts. The attention was focused on the characterization of these catalysts and on the correlation between structural analysis of Ni and Mo species and activity of NiMo-alumina catalysts in the hydrodeoxygenation of rapeseed oil.

The structural analysis of the catalysts was performed by: X-Ray Diffraction to identify crystallinity of the catalysts phases, X-Ray Fluorescence Spectrometry to determine active phase concentration, Scanning Electron Microscopy with EDX attachment to detect active phase surface dispersion, N₂-physisorption experiments to measure the specific surface area of the catalysts, UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and H₂ Temperature Programmed Reduction to ascertain the changes in Ni and Mo distribution.

HDO reaction was performed under 3.5 MPa of H₂ pressure, in the 240–280 °C temperature range and 1–6 h⁻¹ WHSV range. Desired products of the reaction were C₁₇ and C₁₈ alkanes and oxygenated hydrocarbons were observed as intermediates. All reaction products were analyzed by Shimadzu GC-2010 gas chromatograph equipped with AOC-20i on-column auto injector.

The authors gratefully thank to the Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic (project FT-TA3/074) and Ministry of Education, Youth and Sports (No. MSM 0021627501).

REFERENCE

1. Furimsky E., Massoth F.E.: *Appl. Catal.* 52, 381 (1999).

4P-22

DEGRADÁCIA CHOLESTEROLU
NA FOTOKATALYZÁTORE TiO₂: SIMS – ŠTÚDIAMICHAL PROCHÁZKA^{a,*}, MONIKA STUPAVSKÁ^{a,b},
MONIKA ARANYOSIOVÁ^{a,b} a DUŠAN VELIČ^{a,b}^a Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, ^b Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava
missoprochazka@gmail.com

Oxid titaničitý TiO₂ je polovodičový fotokatalyzátor, na ktorého povrchu pôsobením UV svetla, s vlnovou dĺžkou menej ako 387,5 nm, vznikajú z naadsorbovanej vody a kyslíka veľmi reaktívne častice, •OH radikály a superkyslík •O₂⁻. Tieto radikály následne zabezpečujú rozkladanie organických molekúl na povrchu. V našej práci sme sledovali degradáciu cholesterolu. Tento rozpadový mechanizmus sme sledovali hmotnostným spektrometrom sekundárnych iónov – SIMS. Táto technika je vhodná práve na analýzu zloženia povrchov tuhých materiálov.

V práci sme používali vzorky cholesterolu nanosené na sklenom substráte, na sklenom substráte s tenkým filmom nanokryštalického TiO₂ bez ožiarenia, s ožiarení 1 hodinu a 8 hodín. Rozdiely v spektrách cholesterolu nanosenom na tenkom filme TiO₂ pred a po ožiarení UV svetlom boli pozorované hlavne na intenzite signálu celej molekuly a v zmenách fragmentačného radu molekuly. Kým pri neožiarenom povrchu bolo množstvo nedegradovaného cholesterolu väčšie, po 8 hod. ožiarení sa zmenšilo na polovicu. To je možné vysvetliť reakciami s reaktívnymi časticami, ktoré rozkladajú najmä alifatický reťazec cholesterolu. Tento rozklad sme sledovali v zmenách fragmentačného radu, kde sme videli zvýšenú intenzitu niektorých iónov ako [M-C₅H₁₀]⁺, [M-C₇H₁₄]⁺ a hlavne [M-C₇H₁₄OH]⁺, ktorý bol výrazný aj po 8 h ožiarení. Pri dostatočne dlhom ožarovaní by sa celá molekula mala rozložiť na najjednoduchšie látky, ako sú základné uhľovodíky, CO₂ a H₂O.

Táto publikácia bola vytvorená realizáciou projektu „meta-QUTE: Centrum excelentnosti kvantových technológií“, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja a tiež grantu APVV-0491-07.

LITERATURA

1. Fujishima A., Zhang X.: Cr. Chim. 9, 750 (2006).
2. Gnaser H., Orendorz A., Ziegler C., Rowlett E., Bock W.: Appl. Surf. Sci. 252, 6996 (2006).
3. Meissner M.: Diplomová práca. Západočeská univerzita v Plzni, Plzeň 2007.
4. Aranyosiová M.: ChemZi 2/2, 52 (2006).

4P-23

SPECIATION OF Fe(III) IN Fe-ZEOLITES

LUCIE SMOLÁKOVÁ^{a,*}, TOMÁŠ GRYGAR^b, LIBOR ČAPEK^a, and RADEK ZBOŘIL^c^a University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice,
^b Institute of Inorganic Chemistry ASCR, v.v.i., 250 68 Řež,
^c Palacký University, 771 46 Olomouc
luciesmolakova@seznam.cz

Fe(III) modified aluminosilicates belong to arsenal of chemical materials of the last two decades. Thus, the analysis of Fe species in Fe modified aluminosilicates is a significant problem that solution can bring a light to a lot of catalytic reactions.

This work contributed to the analysis of the synthesis specimens. Structure and crystallinity of zeolites were verified by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The Fe-zeolites catalysts were analysed by XRF to get total Fe and by DR UV-Vis spectroscopy, voltammetry of microparticles, ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, EPR and FTIR to describe main Fe species. Aim was to specify the number of species present in the catalysts. In order to determine the various activities of the individual Fe species, the catalysts were tested in the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane to ethene by nitrous oxide as an oxidant agent at 350 °C.

Fe-FER and Fe-MFI zeolite were prepared by four impregnation methods (by conventional Fe ion exchange using (i) ferric nitrate or (ii) ferrous sulphate, impregnation of (iii) ferric acetylacetonate in ethanol or (iv) anhydrous ferric chloride in acetyl acetone) followed by calcination in the temperature range 500–800 °C. The ODH reaction was carried out in the mixture consisted of 8.0 vol. % C₂H₆, 10 vol. % N₂O and a rest of He was kept at a total flow of 100 ml min⁻¹ (W/F 0.12 g_{cat} s ml⁻¹). Concentrations of CO₂, CO, O₂, and hydrocarbons were provided by an on-line connected gas chromatograph Shimadzu GC 17A.

The prepared catalysts achieved a different distribution of iron species: (i) isolated monomeric units with octahedral or tetrahedral coordination, (ii) oligonuclear complexes or oxidic nanoclusters and (iii) Fe(III) oxides. Monomeric or dimeric Fe ions had only UV absorption bands and some of them evolved voltammetrically identifiable [Fe(OH)_x]^{3-x} ions in contact with acetic acid-sodium acetate buffer. Fe oxidic nanoclusters characterised by UV band at about 28 000 cm⁻¹ are not detected by voltammetry. The presence of ferrihydrite was found in non-calcined iron-modified zeolites, while amorphous, nanocrystalline and crystalline Fe (III) oxides were distinguished in calcined catalysts.

The species with best selectivity were monomeric to low-condensed oligomeric Fe(III) ions. Ferric oxides were indifferent in the catalytic reaction and did not decrease reaction selectivity.

The authors gratefully thank to the Grant Agency of Czech Republic for financial support (Projects No. P106/10/0196 and No. 203-08/H032) and Ministry of Education Youth and Sports (No. MSM0021627501).

4P-24

IONIZAČNÍ POTENCIÁLY KLASTRŮ VZÁCNÝCH PLYNŮ

PAVLA SVRČKOVÁ, ALEŠ VÍTEK a RENÉ KALUS

Ostravská univerzita v Ostravě, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyziky, 30. dubna 22, 701 03 Ostrava
pavla.svrckova@centrum.cz

Vlastnosti a interakce vzácných plynů jsou oproti klastřům ostatních prvků odlišné, jsou jednodušší. Interakce mezi atomy těchto prvků poměrně snadno popsat s vysokou přesností. Této jednoduchosti využíváme při teoretickém studiu těchto klastřů.

Klastry můžeme zkoumat teoreticky i experimentálně. Teoretický výzkum se provádí obvykle pomocí počítačových simulací. Existují dvě základní simulační metody využívané při studiu klastřů, metoda molekulární dynamiky a metoda Monte Carlo. V této práci byly veškeré výsledky získány metodou "parallel-tempering" Monte Carlo¹. Základní charakteristikou získávanou z experimentů založených na srážkové ionizaci elektrony je pak tzv. "ion appearance energy", tj. minimální energie dopadajících elektronů nutná k ionizaci neutrálního klastru, která je vždy větší nebo rovna adiabatickému ionizačnímu potenciálu, a předpokládáme, že bude při ionizaci urychlenými elektrony i větší nebo rovna vertikálnímu ionizačnímu potenciálu. Experimenty provedené Olofem Echtem a spol.² pro klastry helia a argonu ale naznačují, že za jistých okolností můž být "ion appearance energy" menší než vertikální ionizační limita. Pro velikosti klastřů menší než 10 atomů byly experimentální hodnoty menší než teoretické hodnoty vertikálního ionizačního potenciálu jak pro helium, tak i pro argon. V současnosti je možné řešení tohoto jevu otevřeným problémem.

V této práci prověřujeme hypotézu, že se jedná o projev termálních excitací v „experimentálních“ klastrech. Naším cílem je nalezení teplotních závislostí vertikálních ionizačních potenciálů prostřednictvím simulací metodou "parallel-tempering" Monte Carlo. Toto provádíme pro velikosti od 4 do 19 atomů v klastru při použití čtyř interakčních modelů, kdy k nejjednoduššímu modelu "diatomics-in-molecule" postupně přidáváme spin-orbitální interakci, trojčásticové interakce indukovaných dipólů a trojčásticové disperzní interakce.

Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury AV ČR, grant IAA401870702. Využity byly prostředky Centra numericky náročných výpočtů OU a Superpočítačového centra VŠB-TU Ostrava.

LITERATURA

1. Swendsen R. H., Wang J. S.: Phys. Rev. Lett. 57, 2607 (1986).
2. Echt O., Fiegele T., Rummele M.: J. Chem. Phys. 123, 084313 (2005).

4P-25

DYNAMIKA FLUORESCENCIE TENKÝCH FILMOV OLIGOTIOFÉNOV A JEJ ZÁVISLOST OD MORFOLÓGIE

JÁN ŠEPELÁK^a, IGNÁC BUGÁR^b, DANIEL HAŠKO^b, GABRIEL ČÍK^c, DUŠAN LORENC^{b,d} a DUŠAN VELIČ^{a,b}

^a Univerzita Komenského, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, ^b Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava 4, ^c Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ^d Vienna University of Technology, Wien
sepelak@fns.uniba.sk

Oligo a polytiofény sú lacnejšou alternatívou polovodičov, veľký záujem o nich pramení z ich potenciálneho využitia v zariadeniach ako sú svetlo emitujúce diódy, fotovoltaiické zariadenia¹, solárne články a iné elektronické zariadenia, kde je dôležitá vysoká vodivosť, prenos náboja a environmentálna stabilita². Skúmaný blokovaný kopolymér je veľmi dobre rozpustný v bežných organických rozpúšťadlách, v tuhom stave vytvára doposiaľ neobjasnené štruktúrne organizované klastre, v závislosti od procesu deponovania vzorky.

Práca sa zaoberá charakterizáciou oligomérnych reťazcov tioféno v kvapalnej a tuhej fáze predovšetkým pomocou ultra-rýchlej časovo-rozlišenej laserovej spektroskopie, statickej fluorescence a atómovej silovej mikroskopie.

Pozornosť sa upiera na prípravu tuhých filmov metódami deponovania na SiO₂ a následného odparenia rozpúšťadla, metódou spin-coating, čo sleduje súčasný trend využitia týchto organických polovodičov vo forme tenkých filmov, dokonca monovrstiev, hlavne pre ich elektroluminiscenčné a fotoluminiscenčné vlastnosti. Časovo-rozlišené spektrá boli merané v rozsahu 490–600 nm, v rozsahu 20 ps, pričom relaxačné časy τ oligotiofénu sa pohybovali v rozmedzí 5–10 ps. Analýzou ultrarýchlych procesov prebiehajúcich vrámci a medzi reťazcami molekuly oligotiofénu a následnou charakterizáciou morfológie tuhého filmu je možné optimalizovať proces prípravy, rozlíšiť prechody elektrón-dierového páru, objasniť zháňajúce efekty fotoluminiscencie resp. potvrdiť schopnosť týchto látok samousparadúvať sa v tuhom stave.

Táto publikácia bola vytvorená realizáciou projektu "meta-QUTE: Centrum excelentnosti kvantových technológií", na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja a tiež grantu APVV-0491-07.

LITERATÚRA

1. Harrison M. G., Friend R. H.: Electronic Materials: The Oligomer Approach (Mullen K., Wegner G., ed.), pp. 515–558. Wiley-VCH, Weinheim 1998.
2. Allard D., Allard S., Brehmer M., Conrad L., Zentel R., Stromberg C., Schultze J.W.: Electrochim. Acta 48, 3137 (2003).

4P-26

APLIKACE DOSY NMR SPEKTROSKOPIE
NA STUDIUM HYDRODYNAMICKÉHO CHOVÁNÍ
NATIVNÍHO A MODIFIKOVANÉHO
HYALURONANUDANIELA ŠMEJKALOVÁ*, MARTINA
HERMANNOVÁ, TEREZA EHLOVÁ a VLADIMÍR
VELEBNÝContipro C, Dolní Dobrouč 401, 561 02 Dolní Dobrouč
smejkalova@centrum.cz

Hyaluronan (HA) je vysoce hydratovaný polyanion, skládající se z opakujících se disacharidových jednotek – kyseliny D-glukuronové a N-acetyl-D-glukosaminu. HA tvoří jednu z hlavních složek extracelulární matrix u obratlovců a kromě pojivových, epiteliálních a nervových tkání je rovněž součástí očního sklivce, kůže a synoviální tekutiny. Transport a biochemické vlastnosti tkání jsou výrazně ovlivněny hydrodynamickými vlastnostmi HA^{1,2}.

Hydrodynamické chování HA v nativní a modifikované formě bylo studováno pomocí DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) NMR spektroskopie. Difúzní koeficienty byly porovnávány jak ve vodném roztoku tak v pufovaném prostředí o definovaném pH (pH 7,5) a iontové síle ($I = 0,1$ M). V případě nízkomolekulárního HA (10–70 kDa) bylo zjištěno, že s rostoucí iontovou silou dochází k výrazné kontrakci molekulární domény HA. Podobný efekt byl zaznamenán i při modifikaci COOH skupiny kyseliny D-glukuronové funkční skupinou, která se nepodílí na tvorbě H vazeb. Opačný případ – molekulární expanze – nastal při acylaci HA v poloze 6 na N-acetyl-D-glukosaminu. Zvětšení hydrodynamického objemu HA řetězců bylo vysvětleno přidávnou stabilizací HA hydrofóbními interakcemi, které se vytvářely mezi nepolárními alkylovými řetězci. Přítomnost takovýchto hydrofóbních interakcí mezi polysacharidovými řetězci v nemodifikovaném HA nebyla detegována.

LITERATURA

1. Laurent T. C., v knize: *Interstitial, Connective Tissue and Lymphatics*, kap. 1, s. 1-12. Portland Press, London 1998.
2. Lapcik L. Jr., Lapcik L., De Smedt S., Demeester J., Chabracek P.: *Chem. Rev.* 98, 2663 (1998).

4P-27

FLUORESCENCIA SYSTÉMOV KUMARÍN C153/
β-CYKLODEXTRÍN, KUMARÍN C153/SILYLOVANÝ
β-CYKLODEXTRÍN a KUMARÍN C153/TIOLOVANÝ
β-CYKLODEXTRÍNMARIANNA TREŇCANOVÁ^a, EDUARD JÁNÉ^a
a DUŠAN VELIČ^{a,b}^a Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Mlynská dolina, 845 45 Bratislava, ^b Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava
trencanka@gmail.com

Cieľom našej práce bolo zistiť, či modifikácia cyklodextrínu vo forme Heptakis(6-*O*-*t*-butyldimetylsilyl)-2,3-di-*O*-acetyl)-β-cyklodextrín alebo 6-deoxy-6-monothio-β-cyklodextrín ovplyvní tvorbu supramolekulových komplexov medzi kumarínom a cyklodextrínmi. Tento vplyv bol dokumentovaný fluorescenčnými spektrami. Motiváciou je v budúcnosti z daných cyklodextrínov vytvoriť povrchové supramolekulové štruktúry.

Kumarín C153 je organická látka so schopnosťou fluorescencie v dôsledku konjugovaných násobných väzieb a pevného skeletu molekuly³. Cyklodextríny sú sacharidy zložené zo 6 až 8 glukózových jednotiek kužeľovitého tvaru s hydrofílnym povrchom molekuly a hydrofóbnou kavitou. Tu bol použitý β-cyklodextrín, ktorý obsahuje 7 glukózových jednotiek a jeho modifikácie: Heptakis (6-*O*-*t*-butyldimetylsilyl)-2,3-di-*O*-acetyl)-β-cyklodextrín, nazývaný Silylovaný β-cyklodextrín a 6-deoxy-6-monothio-β-cyklodextrín, nazývaný Tiolovaný β-cyklodextrín⁴.

Fluorescencia kumarínu 153 bola meraná vo vodných roztokoch troch cyklodextrínov, β-cyklodextrín vlnová dĺžka maximá fluorescencie 540 nm. Silylovaný β-cyklodextrín vlnová dĺžka maximá fluorescencie je 520 nm. Tiolovaný β-cyklodextrín má dve maximá 480 nm a 535 nm. Rozdiely v maximách vlnových dĺžok jasne dokumentujú solvatačné podmienky pre kumarín C153 v závislosti od modifikácie cyklodextrínu.

Táto publikácia bola vytvorená realizáciou projektu „meta-QUTE: Centrum excelentnosti kvantových technológií“, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja a tiež grantu APVV-0491-07.

LITERATURA

1. Lakowicz R. J. v knize: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, s. 25. Kluwer Academic Plenum publishers, New York 1995.
2. Moore J. H., Spencer N. D.: *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry*. Institute of Physics, 2001.
3. Atkins P. W.: *Fyzikálna chémia*. STU Bratislava, Bratislava 1999.
4. Sen P., Roy D., Mondal S. K., Sahu K., Ghosh S., Bhattacharyya K.: *J. F. Chem.*, A 109, 9716 (2005).

4P-28

ELECTRIC AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF LOW-LYING EXCITED STATES OF ACETONE

LUKÁŠ F. PAŠTEKA^a and MIROSLAV URBAN^{a,b*}

^a Department of Physical and Theoretical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, ^b Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Materials Science and Technology, Institute of Materials Science, J. Bottu 25, 917 24 Trnava
urban@fns.uniba.sk

We present ab initio calculations of electric and spectroscopic properties of the ground state and especially low-lying excited states (${}^1,3n-\pi^*$, ${}^1,3\pi-\pi^*$, ${}^1,3\sigma-\pi^*$) of acetone using the CASSCF and CASPT2 methods.

Geometry optimization was performed with the aug-cc-pVTZ basis set. Molecule undergoes significant change in geometry upon the excitation.

Vertical and adiabatic excitation energies were computed using the series of augmented Dunning basis sets aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q).

To determine the electric properties, the Finite-Field approach was used with the 3–11-points central differentiation formulae with equidistant steps with external fields 0.001 a.u., 0.002 a.u., and 0.005 a.u. We also used a polynomial fit through the obtained points.

First four derivatives of the energy with respect to all three coordinates (i.e. the dipole moment, polarizability, and the first two hyperpolarizabilities) and first two derivatives of the expectation values (only for CASSCF method) of the dipole moment were determined. The latter allowed us to obtain some of the off-diagonal terms of the electric properties tensors. The results obtained with aug-cc-pVDZ and aug-cc-pVTZ basis sets were very close to each other, i.e. the energy was converged in terms of the basis set size. Accuracy of the obtained values decreases significantly with the order of the derivation.

In some states there is a considerable change of molecular properties upon excitation. For example, the dipole moment in the ground state, 1.16 a.u., diminishes to 0.71 a.u. and 0.64, respectively, in the excited singlet (triplet) $n-\pi^*$ state. The mean dipole polarizability undergoes much smaller change (ground state value is 41.7 a.u., the ${}^1n-\pi^*$ and ${}^3n-\pi^*$ polarizability is 43.5 and 43.3 a.u., respectively), but the anisotropy lowers by a factor of two due to the $n-\pi^*$ excitation (ground state value is 24.2 a.u., ${}^1n-\pi^*$ 11.1 a.u., and the ${}^3n-\pi^*$ state value is 10.8 a.u.).

Alterations of electric properties result from the geometry change in the ground state and in the excited state (C_{2v} and C_s symmetry, respectively) and from the change of the molecular electronic structure. Both effects are discussed and analyzed.

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency, contract No. APVV-LPP-0155-09, and the Slovak Grant Agency VEGA under the contract No. 1/0520/10.

4P-29

PRÍPRAVA NOVÝCH NANO – MATERIÁLOV S FLUORESCENČNÝMI VLASTNOSTAMI NA BÁZE INTERKALOVANÉHO KAOLINITU

TOMÁŠ ZACHER^{a*} a MARIÁN JANEK^{a,b}

^a Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Mlynská dolina CH1, 842 15 Bratislava 4, ^b Technologický inštitút SAV, Dúbravská cesta 9, 845 13 Bratislava
zacher@fns.uniba.sk

V predkladanej práci sa venujem príprave organických derivátov minerálu kaolinitu. Organické deriváty minerálov sú zaujímavé najmä pre vznik štruktúry s novými fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami oproti pôvodnému anorganickému materiálu¹. Kaolinit napriek jeho širokému zastúpeniu v prírode a zaujímavými interkalačnými vlastnosťami je menej študovaný ako prekursor na báze minerálu pre nové materiály „minerál – organická molekula“ v porovnaní s ostatnými ílovými minerálmi napr. smektitom čo je ovplyvnené prakticky nie celkom jednoduchou expandovateľnosťou medzivrstvia kaolinitu oproti ostatným expandovateľným vrstevnatým silikátom².

Kaolinity sú prítomné v našom každodennom živote, od keramických materiálov po medicínu, od papiera a náterových farieb po časti katalyzátorov v autách.

Predložená práca rieši problematiku prípravy organických derivátov kaolinitu s fluorescenčnými farbivami kumarínovej rady, ktoré doposiaľ ešte neboli študované. Cieľom chemickou modifikáciou prírodných nano – materiálov môžeme pripraviť funkcionalizovaný hybridný nano – materiál s požadovanými vlastnosťami pre konkrétne použitie³. Tieto funkcionalizované systémy majú potenciál byť „inteligentné“ materiály⁴. Nový typ anorganicko – organického nanokompozitu, by mohol byť použitý pri príprave antiseptických systémov (napr. náterové farby, textilné vlákna a pod.), nakoľko tieto systémy majú potenciál produkovať singletový kyslík, ktorý má antiseptické a dezinfekčné účinky.

Táto práca vznikla za podpory grantu UK/144/2009, VEGA 1/4457/07 a APVV-0491-07.

LITERATÚRA

1. Rausell – Colom J. A., Serratos J. M.: *In Chemistry of Clays and Clay Minerals*, p. 371 (Newman A. C. D. ed.). Mineralogical Society, London 1987.
2. Okada A., Usuki A., Kurauchi T., Kamigaito O.: *In Hybrid Organic – Inorganic Composites*, p. 55 (Mark J. E., Lee C. Y. C., Bianconi P. A., ed.). American Chemical Society, Washington DC 1995.
3. Gómez – Romero P., Sanchez C.: *Functional Hybrid Materials*, p. 33. Wiley-VCH, Weinheim 2004.
4. Ruiz – Hitzky E.: *Chem. Rec.* 3, 88 (2003).

4P-30

**ŠTÚDIUM JEDNODUCHÝCH ZLÚČENÍN POMOCO
TERAHERZOVEJ SPEKTROSKOPIE V ĎALEKEJ
INFRAČERVENEJ OBLASTI****DANIEL ZICH^{a,*}, IVAN ČERNUŠÁK^a, MARIÁN
MATEJDES^a, IGNÁC BUGÁR^b a MARIAN JANEK^{a,c}**

^a Univerzita Komenského prírodovedecká fakulta, Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, ^b Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, ^c Slovenská akadémia vied, technologický inštitút, Dúbravská cesta 9, 845 13 Bratislava
daniel.zich@gmail.com

Cieľom práce bolo porovnanie teoretických a experimentálnych spektier vybraných plynov v blízkej a ďalekej IČ oblasti. Ako vybrané plyny boli použité H₂O, NH₃, CH₄, N₂O, CO₂. Predpokladom práce boli malé posuny v polohe maxima pri porovnaní teoretických a experimentálnych spektier. Ďalším predpokladom experimentu bolo testovanie metód výpočtu poskytujúcich modelové spektrá podobné spektrám experimentálnym. Tieto sme porovnali s publikovanými údajmi z literatúry.

Štúdium malo dva parciálne ciele a to zistenie optimálnej metódy výpočtu a voľba vhodnej bázy atómových orbitálov. Na výpočet bol použitý program Gaussian 98 a na štúdium báz boli použité bázy 3-21G, 6-31G*, 6-311G**. Pre každú molekulu sme zoptimalizovali geometriu na úrovni Hartreeho–Fockovej aproximácie (s každou bazou atómových orbitálov) a vypočítali modelové infračervené spektrum v harmonickom priblížení.

Druhým cieľom bolo experimentálne stanovenie spektra vybraných plynov v THz oblasti. Voda bola meraná vo forme vodných pár. Namerané THz spektrá vody boli porovnané s vypočítanými spektrami a spektrami publikovanými v literatúre uvádzajúcich spektrá vybraných plynov^{1–5}. Zo zistených experimentálnych ako i vypočítaných spektier boli zistené frekvencie absorpčných pásov, ktoré budú využité pri výskume vybraných ílovitých minerálov modifikovaných molekulami obsahujúcimi študované väzby.

Tato práca vznikla za podpory grantu APVV-0491-07 a VEGA 1/4457/07.

LITERATÚRA

1. Plusquellic D. F., Korter T. M., Fraser G. T., Lavrich R. J., Benck E. C., Bucher C. R., Domench J.: *World Scientific* 13, 385 (2003).
2. NIST Chemistry Webbook
<http://webbook.nist.gov/chemistry>, 2010.
3. van Exter M., Fattinger Ch., Grischkowsky D.: *Optics Letters* 14, 20 (1989).
4. Cheville R. A., Grischkowsky D.: *J. Opt. Soc. Am. B* 16, 317 (1998).
5. Podobedov V. B., Plusquellic D. F., Fraser G. T.: *J. Quant. Spectrosc. Ra.* 91, 287 (2004).