

SPEKTROSKOPICKÁ SPOLEČNOST JANA MARKA MARCI



thermo
scientific

Authorized Distributor



Generálními sponzory Spektroskopické společnosti Jana Marka Marci jsou firma ThermoFisher Scientific spolu s partnery Pragolab s.r.o. a Nicolet CZ s.r.o. a firma Agilent Technologies Inc. zastoupená autorizovaným distributorem HPST, s.r.o.

BULLETIN
SPEKTROSKOPICKÉ SPOLEČNOSTI
JANA MARKA MARCI

178

únor 2018

<http://www.spektroskopie.cz>

e-mail sekretariátu: immss@spektroskopie.cz

telefonní číslo sekretariátu: 722 554 326

P.F. 2018

Redakční rada Bulletinu přeje všem členům Spektroskopické společnosti Jana Marka Marci do nového roku hodně štěstí, zdraví a úspěchů v práci i v osobním životě. Předem děkujeme za Vaše příspěvky a upozornění na zajímavé akce u nás i v zahraničí.

103. schůze hlavního výboru Společnosti

Viktor Kanický

Dne 30. listopadu 2017 se konala 103. schůze hlavního výboru naší Společnosti. Uskutečnila se

v Brně, a to v areálu Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity na ulici Kotlářská. Program schůze zahrnoval zprávu o hospodaření za 1. až 3. čtvrtletí 2017 a o proběhlých odborných akcích.

Nejdůležitějším bodem programu brněnského setkání byla Soutěž mladých spektroskopiků. Do soutěže bylo přihlášeno 10 prací v kategorii A a 10 prací v kategorii B. Průběhu soutěže a výsledkům je věnován samostatný příspěvek v Bulletinu.

Soutěž o nejlepší práci mladých autorů v oboru spektroskopie, ročník 2017

Tomáš Matoušek

Prosincová schůze Hlavního výboru Spektroskopické společnosti s nejdůležitějším bodem programu, každoročními prezentacemi prací přihlášených do Soutěže o nejlepší práce mladých autorů v oboru spektroskopie, se uskutečnila už podruhé v prostorách Přírodovědecké fakulty Masarykovy Univerzity v Brně. Tentokrát se prezentace odehrávaly ve velmi pěkných prostorách nově zrekonstruovaného půdního sálu na jejím děkanátu na Kotlářské.

V posledních letech nám setrvale roste počet přihlášených prací. Letos jsme dostali v kategorii A- diplomové práce rekordních 10 přihlášek a v kategorii B- publikované práce a jejich soubory také 10 přihlášek, i když prezentováno jich bylo nakonec pouze 7. Potěšitelné je, že v obou kategoriích byly přihlášené práce velmi dobré úrovně.

V obou kategoriích jsou práce hodnoceny na základě prezentace před Hlavním výborem společnosti. Na pomoc máme posudky vypracované odborníky z úzkého oboru soutěžní práce, po jednom na diplomové práce a po dvou na příspěvky v kategorii B, které byly letos opět k dispozici spolu se souhrny prací ve sborníku k soutěži. Role čestného předsedy poroty letošního ročníku se ujal pan docent **Ivan Novotný**.

Mezi diplomovými pracemi jsme vybrali jako nejlepší práci **Mgr. Lenky Kubičkové** z Laboratoře Mössbauerovy spektroskopie Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy charakterizující nanočástice oxidů železa aplikovatelné jako kontrastní látky při zobrazování magnetickou rezonancí. Druhé ceny byly uděleny hned dvě, **Mgr. Adamu Pruškovi** za práci obhájenou na Ústavu chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy Univerzity a věnovanou přípravě vzorků pro zobrazování pomocí MALDI MS a **Mgr. Pavlu Michalovi** z Katedry optiky Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci za práci užívající Ramanovy optické aktivity. Na stejné technice byla založena i diplomová práce **Ing. Patrika Fagana** z Ústavu analytické chemie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, která získala třetí cenu.

V kategorii publikovaných prací a jejich souborů byly letos prezentovány skvělé příspěvky. První cena byla udělena **RNDr. Martinu Kozákovi, Ph.D.** z Katedry chemické fyziky a optiky Matematicko-

fyzikální fakulty Univerzity Karlovy za excelentní soubor prací studující experimentálně i teoreticky interakce elektronových svazků s elektromagnetickým polem femtosekundových optických impulzů. I další soubor prací byl vynikající, druhou cenu získal **Ing. Erik Andris** z Katedry organické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy se souborem dvou prací využívajících kryogenní vibrační spektroskopii ke studiu hypervalentních sloučenin železa. O dvě třetí ceny se pak podělili **Jan Voráč, Ph.D.** z Ústavu fyzikální elektroniky Přírodovědecké fakulty Masarykovy Univerzity za práce popisující software ke zpracování molekulárních spekter a **RNDr. Stanislav Musil, Ph.D.** z Ústavu analytické chemie AV ČR za rozsáhlý soubor prací rozvíjející generování těkavých specií přechodných kovů pro analytickou atomovou spektrometrii.

Závěrem bych rád poblahopřál oceněným a poděkoval i ostatním soutěžícím, na které se už ceny nedostaly, za prezentaci výborných prací. Pevně doufám, že se můžeme těšit na podobně skvělé práce mladých spektroskopiků i v příštích ročnících soutěže.

Souhrny oceněných prací přinášíme dále.

Kategorie diplomových prací



Lenka Kubičková, 1. cena v kategorii diplomových prací

Relaxivita magnetických nanočástic oxidů železa obsahujících diamagnetické kationty

Mgr. Lenka Kubičková

Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta
Katedra fyziky nízkých teplot
Laboratoř Mössbauerovy spektroskopie
E-mail: sagittaria.64@gmail.com

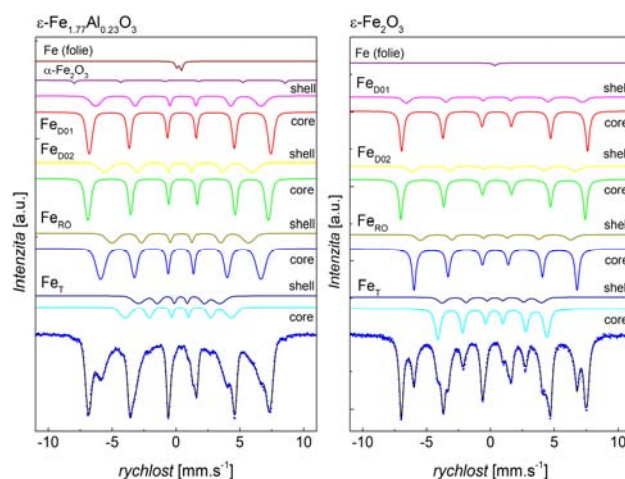
Diplomová práce vznikla ve spolupráci s Fyzikálním ústavem AV ČR, v. v. i. (Oddělení magnetik a supravodičů) a Institutem klinické a experimentální medicíny (Pracoviště klinické a experimentální spektroskopie).

Magnetické nanočástice si získaly v biomedicíně velkou pozornost díky svému aplikačnímu potenciálu, např. v diagnostice nebo v léčbě rakoviny. Magnetické nanočástice se mimo jiné mohou stát vhodnými nosiči léčiv, neboť se s nimi dá snadno manipulovat vnějším magnetickým polem a navíc mohou zároveň posloužit pro lokalizaci přenášeného léčiva v těle pomocí zobrazovacích metod, např. zobrazování pomocí magnetické rezonance (MRI)¹.

Kontrast ve snímcích MRI je generován rozdílem v hustotě jader ^1H a jejich relaxačních časů T_1 a T_2 v různých tkáních. Pokud bychom chtěli dosáhnout lokálního zvýšení kontrastu a tedy i rozlišení, lze využít magnetické nanočástice jako kontrastní látky, které výrazně zkracují relaxační časy jader ^1H v tkáni, jež je bezprostředně obklopuje. Pro snadné zhodnocení efektivity kontrastní látky byla zavedena veličina relaxivita, která kvantifikuje schopnost kontrastní látky při dané koncentraci urychlit relaxační rychlosti (převrácené hodnoty relaxačních časů) jader ^1H ve svém okolí.

Vhodnými kandidáty na kontrastní látky pro T_2 -vážené MRI se zdají být oxidy železa, které vynikají svou nízkou toxicitou a relativně vysokou příčnou relaxivitou r_2 . Nanočástice pro medicínské využití jsou enkapsulovány do inertního materiálu, aby se zabránilo jejich degradaci a shlukování v organismu a také aby se snížila jejich toxicita. Obalový materiál zároveň může posloužit k navázání dalších látek se specifickými funkcemi (např. léčiv).

V této práci jsem se zaměřila na fyzikální charakterizaci a zhodnocení relaxivity r_2 nanočástic $\varepsilon\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, konkrétně na její závislost na vnějším magnetickém poli, teplotě a tloušťce obalu ze siliky, metodou nukleární magnetické rezonance (NMR). Tento materiál jsme zvolili na základě předchozí studie relaxivity nanočástic ferrimagnetického $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v blokovaném stavu a předpokladu, že nahrazení atomů železa v tetraedrických polohách $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ diamagnetickými atomy hliníku povede k nárůstu magnetizace a následně podle teoretických modelů také k zvýšení relaxivity. Analyzované nanočástice byly syntetizovány impregnací mezoporézní matrice² z SiO_2 prekurzory $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a po odstranění matrice obaleny amorfni silikou (hydratovaným oxidem křemičitým) nebo stabilizovány citrátem. Ze spektra rentgenové fluorescence (XRF) jsme stanovili sumární chemické složení $2 - x = 1,77(1)$ železa a $x = 0,23(1)$ hliníku. Velikost nanočástic získaná analýzou snímků z transmisní elektronové mikroskopie (TEM) byla ~ 21 nm, tloušťka obalu ze siliky $\sim 6, 10, 17$ a 21 nm. Magnetizace nanočástic ($\sigma_{\text{T}} = 21,1 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$) narostla o ~ 30 % oproti $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

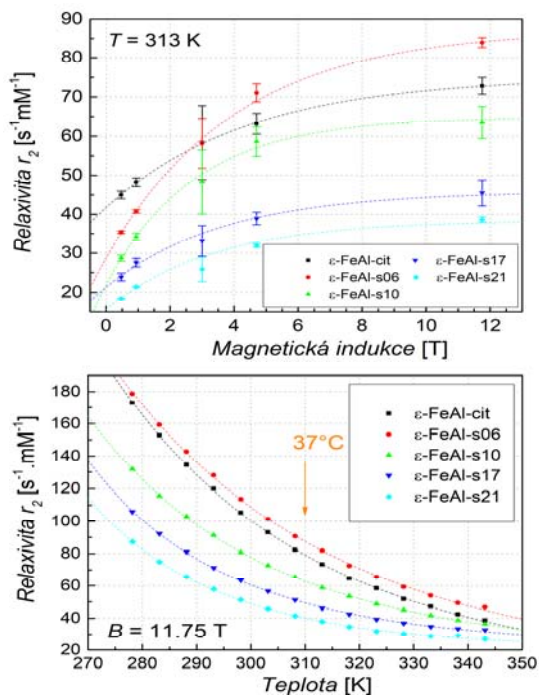


Obr. 1. Mössbauerovská spektra nanočástic $\varepsilon\text{-Fe}_{1,77}\text{Al}_{0,23}\text{O}_3$ (vlevo) a $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (vpravo) s rozkladem do příspěvků jednotlivých neekvivalentních pozic ^{57}Fe s uvážením core-shell modelu.

Analýza mössbauerovských spekter poskytla hyperjemné parametry jader ^{57}Fe ve čtyřech

krystalograficky neekvivalentních pozicích železa a zároveň také potvrdila domněnku, že hliník přednostně obsazuje tetraedrickou polohu. Při fitaci spekter jsme využili tzv. *core-shell model*³, který předpokládá kolineární uspořádání magnetických momentů uvnitř nanočástice („*core*“) a vysokou míru neuspořádanosti momentů v povrchové vrstvě („*shell*“), zatímco izomerní posuv zůstává pro obě polohy stejný. Při srovnání se spektrem $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (obr. 1) je patrné rozšíření spektrálních čar související s širší distribucí hyperjemného pole na jádrech železa kvůli přítomnosti atomů hliníku ve struktuře.

Příčnou relaxivitu r_2 jsme změřili na suspenzích různých koncentrací nanočástic ve vodě. Vzhledem k velikosti částic a jejich magnetického momentu by naměřená relaxivita měla spadat do tzv. režimu pohybového středování (*Motional Averaging Regime, MAR*)⁴, při němž na jádra ^1H v molekule vody difundující v okolí nanočástice během relaxace působí široká distribuce magnetických polí. Nicméně naměřený saturační trend závislosti relaxivity na vnějším magnetickém poli (obr. 2) a její lineární pokles s rostoucí tloušťkou siliky nelze v rámci modelu MAR popsat. Na druhou stranu pseudo-arrheniovská teplotní závislost naměřená v 0,47 T a 11,75 T (obr. 2) by se jím dala kvalitativně vysvětlit. Zkoumané vzorky s obalem tenčím než 10 nm dosáhly vyšší relaxivity než $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, zatímco u vzorků s tlustším obalem nebyl zjištěn významný rozdíl, což rovněž nesouhlasí s předpovědí MAR.



Obr. 2. Vybrané závislosti příčné relaxivity vztážené na atomy železa na vnějším magnetickém poli (nahore, 313 K) a na teplotě (dole, 11,75 T).

V současném výzkumu byla věnována experimentální validaci teoretických modelů příčné relaxivity jen malá pozornost. Výsledky této práce tak poukazují na omezení současných teoretických modelů. Velmi nízká úroveň cytotoxicity umožňuje budoucí využití zkoumaných nanočástic ve studiích *in vivo* a výhledově také v medicíně.

Literatura:

- ¹ S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, and R.N. Muller, *Chem. Rev.* **108**, 2064 (2008).
- ² P. Brázda, J. Kohout, P. Bezdička, and T. Kmječ, *Cryst. Growth Des.* **14**, 1039 (2014).
- ³ L. Kubíčková, J. Kohout, P. Brázda, M. Veverka, T. Kmječ, D. Kubániová, P. Bezdička, M. Klementová, E. Šantavá, and K. Závěta, *Hyperfine Interact.* **237**, 1 (2016).
- ⁴ A. Roch, R.N. Muller, and P. Gillis, *J. Chem. Phys.* **110**, 5403 (1999).



Pavel Michal a Adam Pruška, 2. ceny v kategorii diplomových prací

Studium přípravy vzorků pro zobrazení tkání pomocí hmotnostní spektrometrie MALDI

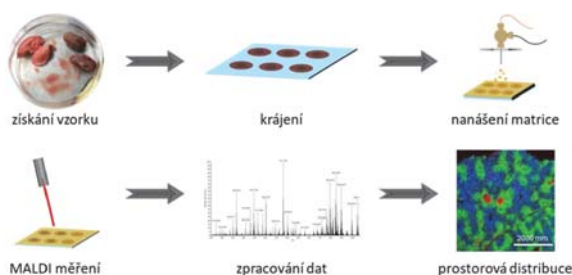
Mgr. Adam Pruška

Justus-Liebig Universität Gießen
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 bernhard.spengler@anorg.chemie.uni-giessen.de

Diplomová práce byla obhájena na oddělení analytické chemie Ústavu chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy Univerzity.

Zobrazovací hmotnostní spektrometrie (MSI) se za poslední dvě dekády stala cenným a značně využívaným analytickým nástrojem. Poskytuje informace o distribuci nejen prvků ale i organických molekul. Laserová desorpce a ionizace za účasti matrice (MALDI) je v současné době nejčastěji

používanou ionizační technikou v MSI umožňující generování molekulových iontů v širokém hmotnostním rozsahu.

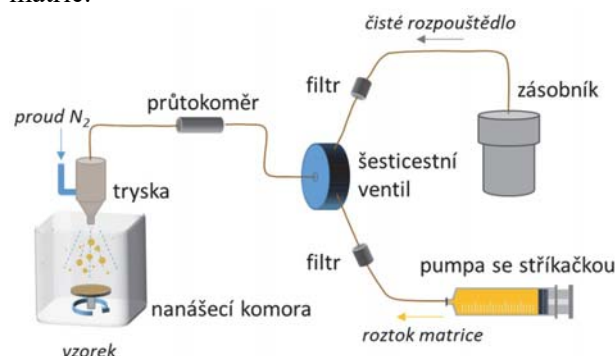


Obr. 1. Postup měření biologických vzorků pomocí MALDI MSI.

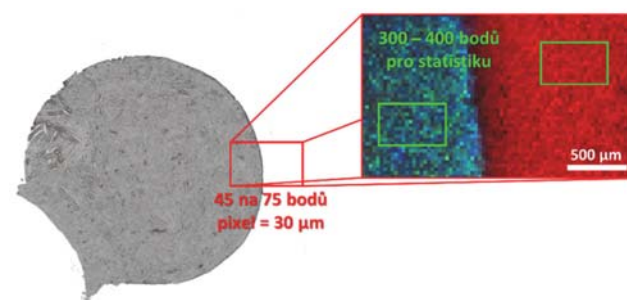
Předkládaná diplomová práce se zabývá studiem vlivu jednotlivých nanášecích parametrů na výslednou kvalitu nanesené vrstvy matrice. Zároveň ukazuje nový přístup k optimalizaci nanášení dvou nejběžněji používaných matic pro MALDI MSI s vysokým prostorovým rozlišením a vysokou hmotnostní rozlišovací schopností, konkrétně 2,5-dihydroxybenzoové (DHB) a α -kyano-4-hydroxyskořicové kyseliny (CHCA). V práci je přitom zohledněna nejen homogenita vrstvy matrice, ale také velikost krystalů matrice, tloušťka vrstvy, rozdíly v účinnosti extrakce hodnocené pomocí absolutních intenzit signálů.

Pro nanášení matic byl využit v laboratoři sestavený pneumatický sprej SMALDIPrep s rotujícím držákem vzorku umístěným v nanášecí komoře (Obr. 2). Všechny vzorky byly měřeny pomocí iontového zdroje AP MALDI navrženého v laboratoři, který byl spojen s orbitální pastí jako analyzátozem. Část práce je věnována přípravě kvazi-homogenní tkáně (QHT) z kuřecích jater jako modelového vzorku tkáně. Takováto univerzální QHT umožňuje novým, inovativním způsobem charakterizovat vrstvu nanesené matrice a určení optimálních nanášecích podmínek, které vedou k dosažení účinné extrakce analytů z tkáně a minimalizaci laterální difúze. Hlavní část práce je poté zaměřena na charakterizaci vrstvy matrice pomocí optického pozorování a MSI měření. U obou matic bylo dosaženo homogenní vrstvy matrice poskytující vyrovnané intenzity signálů u DHB matrice s RSD pod 10 % na skle. Pro signály QHT byly RSD intenzit vyšší. Pohybovaly se okolo 25 % bez jakékoli dodatečné normalizace dat. Obdobných výsledků u QHT bylo dosaženo i s použitím CHCA matrice, která ale na skle tvořila velmi nehomogenní strukturu. V závěru práce je na řezech myších jater demonstrováno dosažení prostorového rozlišení 8 μm při použití DHB matrice a na transverzálních řezech myších mozků je ukázána možnost analyzovat i biologické vzorky s velkou plochou při prostorovém

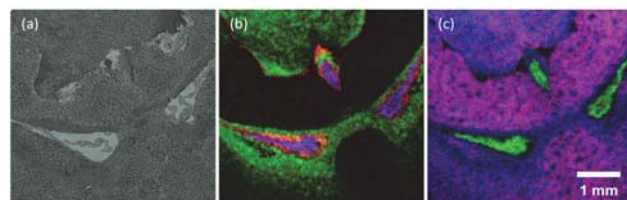
rozlišení 25 μm za použití obou výše zmíněných matic.



Obr. 2. Schéma nanášecího zařízení SMALDIPrep.



Obr. 3. Fotografie QHT z kuřecích jater s příkladem MALDI MSI měření a oblastí pro statistické hodnocení.



Obr. 4. Optický (a) a MALDI MS obrázky transverzálních řezů myšního mozku s CHCA matricí. Velikost pixelu 25 μm ; (b) PC $[M+K]^+$, m/z 742.5350 (červená); SM $[M+K]^+$, m/z 825.6252 (modrá); PC $[M+K]^+$, m/z 854.6044 (zelená); (c) PG $[M+K]^+$, m/z 793.5024 (červená); PA $[M+K]^+$, m/z 749.4492 (modrá); SM $[M+K]^+$, m/z 825.6252 (zelená).

Použití Ramanovy optické aktivity ke studiu interakce rozpuštěné látky s rozpouštědlem

Mgr. Pavel Michal

Univerzita Palackého v Olomouci
Přírodovědecká fakulta, Katedra optiky
E-mail: michal@optics.upol.cz

Ramanova optická aktivita (ROA) patří mezi analytické techniky vysoce citlivé k prostorovému uspořádání chirálních molekul a jejich konformační dynamice. Naměřená Ramanova a ROA spektra jsou

obvykle interpretována na základě kvantově-chemických *ab initio* výpočtů a molekulární dynamiky.¹ V dnešní době je známo, že *ab initio* simulace ve vakuu jsou nerealistické, a proto se zahrnutí modelů rozpouštědla do simulací stalo běžnou praxí.² Rozdílná interakce rozpuštěné látky s rozpouštědlem se projevuje změnou intenzity pásů v Ramanových a ROA spektrech z důvodu zesílení pole excitačního záření dielektrikem. Mezi další možné projevy patří změna prostorového uspořádání molekul vlivem vzájemného působení nebo specifická interakce vedoucí ke vzniku vodíkových vazeb.

Hlavním cílem této práce bylo měření a následná analýza interakce vybrané organické molekuly s rozpouštědly různé polarizace pomocí Ramanovy optické aktivity. Za předmět zkoumání byla zvolena chirální molekula kafru, která je dobře rozpustná v řadě rozpouštědel, obsahuje typické funkční skupiny zprostředkovávající interakce v biomolekulách, má omezený konformační prostor a je dostatečně malá, což umožňuje testovat pokročilé výpočetní postupy s relativně velkou přesností a rovněž měřit roztoky o vysoké koncentraci.³

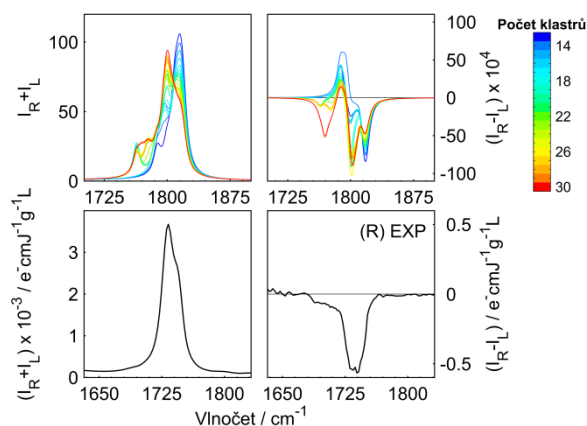
Oba enantiomery kafru byly rozpuštěny ve vybraných rozpouštědlech různé polarizace (methanol, voda, cyklohexan a tetrachlormethan) a jejich koncentrace dosahovala ~ 200 mg/ml (pro vodu ~ 1 mg/ml). Vzorky byly měřeny pomocí unikátního ROA spektrometru, založeném na SCP modulaci v geometrii zpětného rozptylu, který byl vybudován na Katedře optiky Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

Naměřená Ramanova a ROA spektra v intervalu vlnočtů $80 - 2000$ cm^{-1} byla detailně porovnávána s různými *ab initio* simulačními přístupy využívající implicitních solvatačních modelů (PCM, CPCM) a explicitních modelů ve formě klastrů molekulární dynamiky (molekula kafru s první solvatační sférou molekul rozpouštědla) v rámci jednoho rozpouštědla i vzájemně mezi sebou.

V rámci jednotlivých výpočetních metod bylo zjištěno, že rozdíl mezi CPCM a PCM implicitním modelem je zanedbatelný. Naproti tomu výpočty CPCM modelu ve verzích programu Gaussian 09 A02 a D01 se markantně liší, a to u silně polárních rozpouštědel. V případě explicitních modelů ve formě 15 průměrovaných klastrů byl rovněž zkoumán vliv okrajových podmínek. Pro oblast vyšších vlnočtů, zejména u C=O valenční vibrace, bylo dosaženo viditelně lepších výsledků pro klastry navíc umístěné do implicitního modelu CPCM než u klastrů pouze ve vakuu.

Z překryvu Ramanových a ROA spekter všech rozpouštědel bylo na základě analýzy intenzitních změn spektrálních pásů zjištěno, že explicitní model rozpouštědla umístěný do CPCM kavity je v dobré shodě s experimentem, zatímco pouhý implicitní model žádný faktor zesílení nepostihuje.

Klíčovým bodem této studie byla detailní analýza vodíkových vazeb kafru v methanolu a jejich příspěvků do spektrální oblasti C=O valenční vibrace ($1700 - 1900$ cm^{-1}), kde se projevují mezimolekulární interakce nejvýrazněji. Na základě spekter jednotlivých klastrů molekulární dynamiky byly rozlišeny dva druhy mezimolekulárních vazeb, vodíkové s OH skupinou methanolu a nevodíkové s CH skupinou methanolu, které se přímo podílí na tvaru kombinovaného pásu C=O valenční vibrace. Výsledný profil spektrálního pásu tak závisí na typu mezimolekulární interakce s rozpouštědlem, vzájemné vzdálenosti molekul a jejich počtu, což přímo souvisí s koncentrací měřených vzorků. Postupným průměrováním většího množství klastrů (Obr. 1) tak bylo možné kvantifikovat relativní zastoupení vodíkových vazeb v naměřeném spektru.

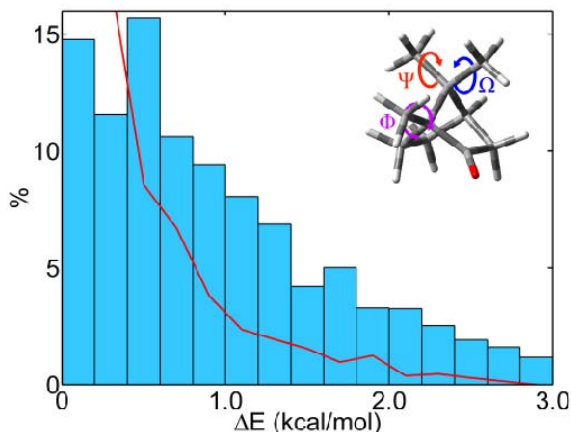


Obr. 1: Vliv počtu průměrovaných klastrů explicitního modelu na spektrální oblast C=O valenční vibrace kafru v methanolu a porovnání spektrálních profilů s experimentem.

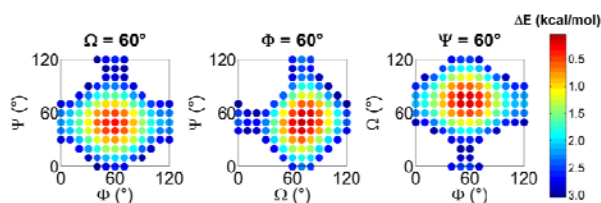
Práce byla završena studiem konformační volnosti methylových (CH_3) skupin molekuly kafru. Při 1D energetické analýze, kdy bylo rotováno pouze jednou CH_3 skupinou a zbylé dvě byly ponechány volně, bylo zjištěno, že CH_3 skupiny jsou na sobě nezávislé. Jelikož jednorozměrná analýza trojrozměrné molekuly nedokáže postihnout celý konformační objem, bylo žádoucí provést také 3D energetickou analýzu, kdy bylo rotováno všemi CH_3 skupinami současně. Zatímco konformery generované 1D analýzou mají v Boltzmannově rozdělení rovnoměrné zastoupení, v případě 3D analýzy může četnost konformerů o vyšší potenciální energii být zřetelně vyšší a jejich příspěvek oproti 1D případu již nebude

zanedbatelný (Obr. 2). Boltzmannovsky vážený průměr konformerů o energii do 2 kcal/mol tak přispěl k výraznému zlepšení nejen nízkofrekvenčních vibrací, ale také vibrací v intervalu 1400 – 1600 cm⁻¹.

a)



b)



Obr. 2: a) Percentuální rozdělení Boltzmannovsky vážených konformerů vzhledem k potenciální energii (kcal/mol) molekuly kofeinu v CPCM modelu methanolu pro případ 1D (červená) a 3D (modré sloupce) energetické analýzy. b) Ortogonální řezy konformačním prostorem torzních úhlů všech tří CH₃ skupin kofeinu.

Tato práce představuje komplexní studii interakce vybrané organické molekuly s rozpouštědly různé polarity. Výsledky jsou velmi cenné jak z hlediska hodnocení možností Ramanovy optické aktivity jako analytické techniky tak i různých přístupů k simulaci interakce s rozpouštědlem a je možné je použít jako měřítko pro další vývoj těchto výpočetních metod.

Literatura:

- 1) Parchaňský, V.; Kapitán, J.; Bouř, P. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 57125-57136.
- 2) Hopmann, K.; Ruud, K.; Pecul, M.; Kudelski, A.; Dračínský, M.; Bouř, P. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 4128-4137.
- 3) Hudecová, J.; Profant, V.; Novotná, P.; Baumruk, V.; Urbanová, M.; Bouř, P., *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 3096–3108.



Patrik Fagan, 3. cena v kategorii diplomových prací

Studium projevů optické aktivity drog na bázi alkaloidů a jejich derivátů

Ing. Patrik Fagan

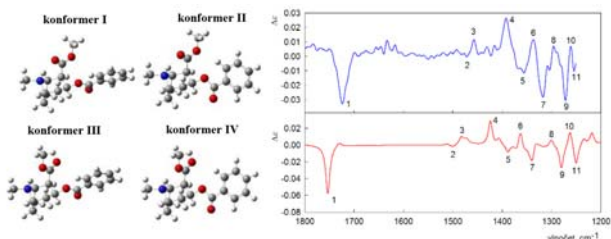
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Ústav analytické chemie
E-mail: faganpa@vscht.cz

V dnešní době je zneužívání drog zvěšujícím se problémem, a to nejen v České republice, ale také v celosvětovém měřítku. Ve většině případů jsou zneužívány takzvané tvrdé drogy. Jedná se o biologicky aktivní látky na bázi alkaloidů, tedy o organické sloučeniny zásaditého charakteru, a podle původu je lze dělit na rostlinné a živočišné. Díky svému účinku na nervovou soustavu mají nejen potenciál k využití ve farmacii, ale jsou také často zneužívány narkomany^{1,2}. V České republice se z tvrdých drog vyskytuje nejčastěji kokain a heroin. Jelikož většina alkaloidů jsou opticky aktivní látky, kde v některých případech je fyziologicky aktivní pouze jeden z diastereoizomerů, je znalost jejich struktury důležitým faktorem. Pro strukturní analýzu mohou být účinným nástrojem chiroptické metody, které jsou velmi citlivé na změnu vnitřní struktury a geometrie. Mezi nejběžnější z nich patří zejména elektronový cirkulární dichroismus (ECD), vibrační cirkulární dichroismus (VCD) a Ramanova optická aktivita (ROA). Tyto metody jsou založeny na rozdílné interakci levotočivé a pravotočivé kruhové polarizované složky záření s opticky aktivními analyty³.

Tato práce se zabývá strukturní analýzou standardů kokainu a heroinu pomocí VCD, ECD a ROA doplněných o konvenční IR a Ramanovu spektroskopii. Dále pak analýzou kokainu a heroinu v roztoku za využití kvantové chemických výpočtů a simulací, s cílem nalézt stabilní konformery a následnou simulací příslušných spekter. V neposlední řadě se tato práce zabývala také

využitím chiroptických metod v identifikaci reálně zadržených vzorků kokainu a heroinu, jenž byly získány z KÚP Praha Policie ČR.

Pro strukturní analýzu a následnou simulaci spekter bylo využito DFT výpočtů na úrovni B3PW91/6-311++G** (pro kokain) a B3LYP/6-311++G** (pro heroin). Byl také zohledněn vliv rozpouštědla pomocí modelu polarizovaného kontinua (PCM). Byly nalezeny 4 stabilní konformery protonované formy kokainu vyskytující se ve vodném roztoku (Obr. 1).



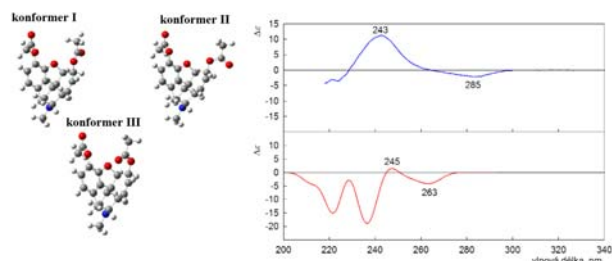
Obr. 1: Nalezené stabilní konformery molekuly kokainu (vlevo) a porovnání experimentálního (modře) a vypočteného (červeně) spektra VCD (vpravo).

Tyto konformery mají dle Boltzmannova rozdělení následující rovnovážné zastoupení: konformer I - 71 %, konformer II - 27 %, konformer III - 1 % a konformer IV - 1 %. Zvýšená stabilita konformerů I a II je pravděpodobně zapříčiněna přítomností vodíkové vazby mezi NH skupinou a kyslíkem C=O skupiny. Bylo potvrzeno, že heterocyklická část molekuly zaujímá židličkovou konformaci s N-methylovou skupinou v ekvatoriální poloze a hlavním rozdílem mezi jednotlivými konformery je orientace acetylové a esterové skupiny. Podrobnější detaily strukturní analýzy již byly publikovány (Fagan P., et al.: ChemPhysChem 18, 2258 (2017)).

V případě heroinu byly nalezeny tři energeticky stabilní konformery (Obr. 2) vyskytující se v CDCl₃, u kterých bylo na základě Boltzmannova rozdělení zjištěno rovnovážné zastoupení konformeru I - 77 %, konformeru II - 22 % a konformeru III - 1 %. Bylo zjištěno, že značně rigidní je nejen část molekuly tvořená cykly, ale také acetylová skupina připojená k aromatickému jádru. Konformery se však lišily orientací acetylové skupiny vázané k alifatické části molekuly. Konformer I je energeticky nejvýhodnější pravděpodobně díky stabilizaci geometrie slabými vodíkovými interakcemi.

Dále bylo analyzováno pomocí VCD, ECD a IR spektroskopie 22 reálně zadržených vzorků kokainu spolu se standardy vybraných adulterantů. Ve všech vzorcích se podařilo účinnou látku spolehlivě identifikovat, a to i v případě jejího relativně nízkého obsahu (např. 17 %). Bylo analyzováno také

6 reálných vzorků heroinu a standardy přítomných adulterantů. I v tomto případě se podařilo identifikovat účinnou látku ve všech vzorcích. U pěti vzorků byl identifikován další adulterant, který nebyl deklarován KÚP Policie ČR a díky použití chiroptických metod bylo zjištěno, že s největší pravděpodobností se jedná o látku chirální.



Obr. 2: Nalezené stabilní konformery molekuly heroinu (vlevo) a porovnání experimentálního (modře) a vypočteného (červeně) spektra ECD (vpravo).

Kvantově chemické výpočty umožnily detailně popsat strukturu molekul kokainu a heroinu vyskytujících se v roztoku, a to na atomární úrovni, což může být velmi důležité nejen pro další studie zaměřené na vazebné možnosti, transport, distribuci a metabolismus těchto látek v organismu, ale také pro studie komplexů kovů s kokainem. Tyto komplexy jsou velmi často využívány dealery pro maskování kokainu. Takto komplexovaný kokain je pak označován jako „black cocaine“ a jeho identifikace v terénu je problematická. Chiroptická spektroskopie se ve spojení s ab initio výpočty ukázala jako účinný nástroj nejen pro studium struktury kokainu a heroinu v roztocích, ale zároveň také pro identifikaci jejich reálných vzorků. Pokud je mi známo, jednalo se o první systematickou studii, která se zabývala strukturní analýzou těchto molekul v roztoku pomocí metod chiroptické spektroskopie, tedy na základě přímého sledování projevů jejich optické aktivity.

Práce byla realizována za účelové podpory projektu Ministerstva vnitra ČR (VI20172020056).

Literatura:

1. Riedl O., Vondráček V.: Klinická toxikologie. Avicenum Zdravotnické nakladatelství, Praha 1980.
2. Staněk J.: Alkaloidy. Československá akademie věd, Praha 1957.
3. Setnička V., Urbanová M., v knize: Moderní přístupy k farmaceutické analýze (Dohnal J., Jampilek J., Král V., Řezáčová A., Eds.), kap. 4.6., Farmaceutická fakulta Veterinární a farmaceutické univerzity Brno, Brno 2010.

Kategorie publikovaných prací



Martin Kozák, 1. cena v kategorii publikovaných prací

Ultrarychlá kontrola volných elektronů pomocí jejich interakce s elektromagnetickým polem femtosekundových laserových pulzů

RNDr. Martin Kozák, Ph.D.

Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta
Katedra chemické fyziky a optiky
E-mail: kozak@karlov.mff.cuni.cz

Seznam soutěžních prací:

1. Kozák, M.; McNeur, J.; Leedle, K. J.; Deng, H.; Schönerberger, N.; Ruehl, A.; Hartl, I.; Harris, J. S.; Byer, R. L.; Hommelhoff, P.

Optical gating and streaking of free electrons with sub-optical cycle precision.

Nat. Commun. **2017**, 8, 14342.

2. Kozák, M.; McNeur, J.; Leedle, K. J.; Deng, H.; Schönerberger, N.; Ruehl, A.; Hartl, I.; Hoogland, H.; Holzwarth, R.; Harris, J. S.; Byer, R. L.; Hommelhoff, P.

Transverse and longitudinal characterization of electron beams using interaction with optical near-fields.

Opt. Lett. **2016**, 41, 3435-3438.

3. Kozák, M.; Beck, P.; Deng, H.; McNeur, J.; Schönerberger, N.; Gaida, C.; Stutzki, F.; Gebhardt, M.; Limpert, J.; Ruehl, A.; Hartl, I.; Solgaard, O.; Harris, J. S.; Byer, R. L.; Hommelhoff, P.

Acceleration of sub-relativistic electrons with an evanescent optical wave at a planar interface.

Opt. Express **2017**, 25, 19195-19204.

4. Kozák, M.; Eckstein, T.; Schönerberger, N.; Hommelhoff, P.

Inelastic ponderomotive scattering of electrons at a high-intensity optical travelling wave in vacuum.

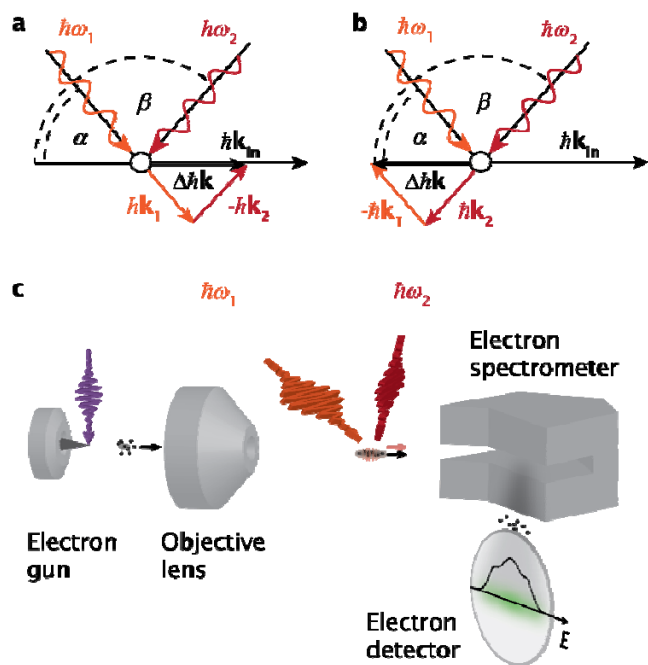
Přijato k publikaci v Nature Physics.

Předkládaný soubor prací ukazuje výsledky studia interakce volných elektronů s optickými poli ultrakrátkých laserových pulzů. Cílem těchto experimentů je kontrolovat svazky elektronů na časových škálách kratších než 1 femtosekunda ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). Hlavní motivací je využití takto krátkých elektronových pulzů v experimentech časově rozlišené elektronové difrakce a mikroskopie. Tyto nově se rozvíjející experimentální techniky dnes umožňují zkoumání dynamiky chemických procesů, fázových přechodů či kmitů atomů v molekulách a pevných látkách s časovým rozlišením stovek femtosekund a vysokým prostorovým rozlišením ($<1 \text{ nm}$). Nicméně dynamika elektronů (vývoj vlnového balíku v čase po excitaci krátkým impulzem) v atomech, molekulách a pevných látkách se odehrává na ještě kratších časových škálách, typicky $<1 \text{ fs}$, které nejsou momentálně pomocí elektronové difrakce dosažitelné. Výsledky prezentované v předkládaném souboru článků přispívají k rozvoji technik dovolujících generovat pulzy volných elektronů, které by studium na takto krátkých časových škálách umožnily. Spektroskopie je v tomto případě důležitou pomůckou, protože umožňuje získat informace o časové struktuře generovaných elektronových balíků.

V prvních třech článcích je interakce mezi elektrony a světlem zprostředkována přítomností dielektrické nanostruktury (rovného povrchu v případě článku 3.). Na povrchu dielektrik je generováno optické blízké pole ve formě evanescentní vlny, které se šíří spolu s elektrony podél povrchu vzorku. V případě, že fázová rychlost evanescentní vlny odpovídá rychlosti šíření elektronů, dojde k rozšíření energetického spektra elektronů. Pokud stejný elektron interaguje se dvěma po sobě jdoucími pulzy, jeho výsledná energie závisí na relativním fázovém rozdílu pole těchto dvou pulzů. Díky tomu lze přenést přesnou informaci o čase interakce elektronu do jeho kinetické energie, která je měřena pomocí elektrostatického (články 1.-3.) nebo magnetického (článek 4) spektrometru.

Ve čtvrtém článku je poprvé experimentálně demonstrován nový typ interakce mezi elektrony a ponderomotorickým potenciálem optické vlny generované dvěma laserovými pulzy na rozdílných frekvencích. Díky tomu, že frekvence laserových pulzů nejsou shodné, výsledný interferenční obrazec není statický, ale posouvá se ve směru šíření elektronů. Při splnění podmínek pro frekvence pulzů a úhly dopadu laserových svazků vůči směru šíření elektronového svazku dochází k silné modulaci energie elektronů (viz. Obr. 1). Tento jev je analogií tzv. Kapitza-Diracova jevu, kdy je svazek elektronů difragován na optické stojaté vlně generované pomocí dvou pulzů na stejné frekvenci. V tomto

případě se ovšem energie elektronů nemění, mění se pouze příčná složka jejich hybnosti. Nová metoda dovolující modulovat kinetickou energii, respektive podélnou složku hybnosti, volných elektronů může v budoucnu sloužit ke generaci attosekundových pulzů ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) volných elektronů.



Obr. 1. Zvýšení (a) či snížení (b) kinetické energie/podélné složky hybnosti volného elektronu v důsledku interakce se dvěma fotony na různých frekvencích ve vakuu. (c) Experimentální uspořádání použité k demonstrování tohoto typu stimulovaného Comptonova rozptylu.



Erik Andris, 2. cena v kategorii publikovaných prací

Kryogenní vibrační spektroskopie hypervalentních sloučenin železa

Erik Andris

Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta
Ústav organické chemie
E-mail: erik.andris@natur.cuni.cz

Seznam soutěžních prací:

1. Andris, E.; Navrátil, R.; Jašík, J.; Terencio, T.; Srnc, M.; Costas, M.; Roithová, J.

Chasing the Evasive Fe=O Stretch and the Spin State of the Iron(IV)-Oxo Complexes by Photodissociation Spectroscopy

J. Am. Chem. Soc. **2017**, *139*, 2757-2765.

2. Andris, R.; Navrátil, R.; Jašík, J.; Sabenya, G.; Costas, M.; Srnc, M.; Roithová, J.

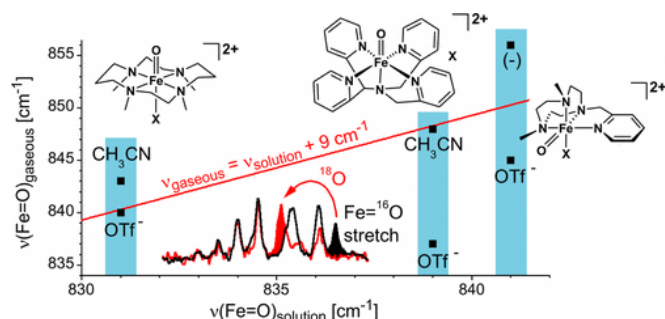
Spin State-Controlled Photodissociation of Iron(III) Azide to Iron(V) Nitride Complex

Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, přijato, doi: 10.1002/anie.201707420.

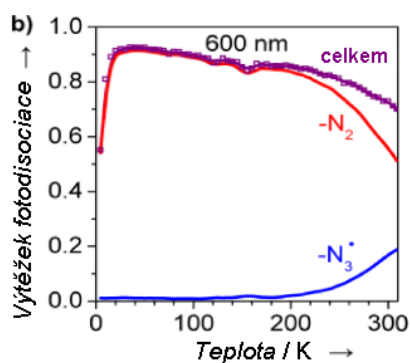
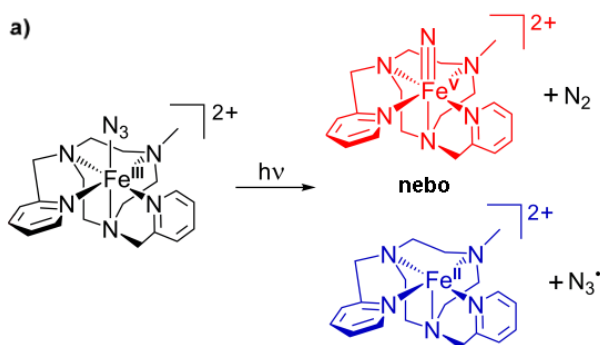
Hypervalentní sloučeniny železa se účastní mnoha oxidativních enzymatických transformací, z nichž byly nejpodrobněji studovány reakce enzymů ze skupiny cytochromů P450.¹ V aktivním místě těchto enzymů se nachází ferrylová (Fe=O) jednotka, která je součástí molekuly hemu. Jinou skupinou s ferrylovou jednotkou jsou enzymy neobsahující molekulu hemu. Tyto nehemové enzymy se účastní například syntézy neurotransmiterů nebo opravy DNA. Mechanismy jejich působení jsou v současnosti intenzivně studovány.² Při studiu těchto biologicky důležitých procesů se ukázalo jako nezbytné získání spolehlivých spektroskopických dat na modelových systémech, která umožňují interpretaci spekter studovaných enzymů. Za tímto účelem bylo syntetizováno velké množství modelových komplexů s různou geometrií a s různými spinovými stavy atomu železa, které obsahují Fe=O jednotku.³ Tyto komplexy jsou stejně jako jejich biologické vzory velmi reaktivní a jejich charakterizace konvenčními technikami je proto ztížena.

V první z předložených prací⁴ jsme využili techniku infračervené fotodisociační spektroskopie iontů v plynné fázi za kryogenních podmínek (teplota 3 K) k získání infračervených spekter modelových komplexů, která posloužila především k určení frekvence vazby Fe=O. Tato klíčová charakteristika závisí na mnoha faktorech, proto jsme studovali vliv geometrie ligandu, náboje komplexu, solvatace (Obr. 1) a především spinového stavu atomu železa. Díky experimentům v plynné fázi jsme dále získali přístup k některým dalším izomerním komplexům,

kteří jsou jinými metodami nedostupné. Také jsme studovali reaktivitu komplexů v plynné fázi. Zatímco frekvence Fe=O vazby je jen málo ovlivněna studovanými faktory, reaktivita se často dramaticky liší. Získané znalosti jsme následně využili při charakterizaci Fe=O frekvence komplexu s *N*-heterocyklickým ligandem,⁵ kterou nebylo možné určit jinými metodami.



Obr. 1. Korelace mezi vibračními frekvencemi Fe=O v roztoku a v plynné fázi. Otištěno s povolením z Ref. 4. Copyright 2017 American Chemical Society.



Obr. 2. (a) Fotochemie azidu železa, (b) závislost fotodisociačních výtěžků na teplotě.

V druhé práci⁶ jsme studovali fotochemii komplexů železa(III) s azidovým ligandem, které po ozáření světlem fotolyzují za vzniku nitridů železa(V) obsahujících vazbu Fe≡N. Jejich vznik jsme studovali pomocí teplotně závislých (3 - 310 K) IČ a VIS fotodisociačních experimentů. Pozorovali jsme, že tvorba nitridů je podmíněna spinovým stavem železa výchozího azidu. Při nízké teplotě je

studovaný azid populovaný v dubletovém stavu a fotodisociuje na žádaný nitrid a molekulu dusíku (Obr. 2a). Zvyšováním teploty dochází k nárůstu populace sextetového stavu, což je doprovázeno konkurenční fotodisociací na azidový radikál a komplex železa(II) (Obr. 2b). Efekt spinového stavu prekursoru na výsledek reakce jsme pozorovali také u dalších systémů.

Obě práce ukazují úspěšné využití iontové spektroskopie pro charakterizaci nestabilních intermediátů a otevírají zcela nové možnosti pro studium hypervalentních sloučenin kovů relevantních pro biologické procesy.

Literatura:

- 1) Meunier, B.; de Visser, S. P.; Shaik, S. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3947-3980.
- 2) (a) Solomon, E. I.; Brunold, T. C.; Davis, M. I.; Kemsley, J. N.; Lee, S.-K.; Lehnert, N.; Neese, F.; Skulan, A. J.; Yang, Y.-S.; Zhou, J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 235-349. (b) Krebs, C. Galonić Fujimori, D.; Walsh, C. T.; Bollinger, J. M., Jr. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 484-492.
- 3) Klein, J.E.M.N.; Que, L., Jr. Biomimetic High-Valent Mononuclear Nonheme Iron-Oxo Chemistry. In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*; R.A. Scott, Ed.; John Wiley: Chichester, 2016.
- 4) Andris, E.; Navrátil, R.; Jašík, J.; Terencio, T.; Srnc, M.; Costas, M.; Roithová J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2757-2765.
- 5) Ye, S.; Kupper, C.; Meyer, S.; Andris, E.; Navrátil, R.; Krahe, O.; Mondal, B.; Atanasov, M.; Bill, E.; Roithová, J.; Meyer, F.; Neese, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14312-14325.
- 6) Andris, E.; Navrátil, R.; Jašík, J.; Sabenya, G.; Costas, M.; Srnc, M.; Roithová, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, přijato, doi: 10.1002/anie.201707420.



Stanislav Musil a Jan Voráč, 3. ceny v kategorii publikovaných prací

Generování těkavých specií přechodných kovů pro analytickou atomovou spektrometrii se zaměřením na účinnost generování, prekoncentraci, identitu těkavých specií a studium mechanismu generování

RNDr. Stanislav Musil, Ph.D.

Ústav analytické chemie AV ČR, v. v. i.
Oddělení stopové prvkové analýzy
detašované pracoviště Praha
E-mail: stanomusil@biomed.cas.cz

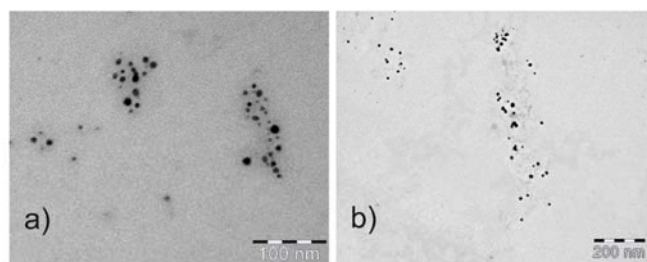
Seznam soutěžních prací :

1. Musil S., Kratzer J., Vobecký M., Hovorka J., Benada O., Matoušek T.: Chemical vapor generation of silver for atomic absorption spectrometry with the multiatomizer: Radiotracer efficiency study and characterization of silver species. *Spectrochim. Acta Part B* **2007**, 64, 1240–1247.
2. Musil S., Kratzer J., Vobecký M., Benada O., Matoušek T.: Silver chemical vapor generation for atomic absorption spectrometry: minimization of transport losses, interferences and application to water analysis. *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, 25, 1618–1626.
3. Arslan Y., Matoušek T., Kratzer J., Musil S., Benada O., Vobecký M., Ataman O. Y., Dědina J.: Gold volatile compound generation: optimization, efficiency and characterization of the generated form. *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, 26, 828–837.
4. Musil S., Matoušek T.: Modulární atomizátor pro in-situ prekoncentraci a detekci těkavých specií kovů, Patentová přihláška PV 2012-237 přihlášena dne 5.4.2012, patent č. 303735 udělen Úřadem průmyslového vlastnictví ČR dne 27.2. 2013.
5. Musil S., Kratzer J., Vobecký M., Matoušek T.: In situ collection of volatile silver species in a new modular quartz tube atomizer for atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **2012**, 27, 1382–1390.
6. Musil S., Dědina J.: Sapphire tube atomizer for on-line atomization and in situ collection of bismuthine for atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **2013**, 28, 593–600.
7. Arslan Y., Musil S., Matoušek T., Kratzer J., Dědina J.: Gold volatile species atomization and preconcentration in quartz devices for atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta Part B* **2015**, 103–104, 155–163.
8. Musil S., Matoušek T., Dědina J.: Sapphire: a better material for atomization and in situ collection of silver volatile species for atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* **2015**, 108, 61–67.

9. Šoukal J., Benada O., Matoušek T., Dědina J., Musil S.: Chemical generation of volatile species of copper – Optimization, efficiency and investigation of volatile species nature. *Anal. Chim. Acta* **2017**, 977, 10–19.

Použití generování těkavých specií jako techniky vnášení vzorku pro metody analytické atomové spektrometrie nabízí oproti technice zmlžování roztoku vzorku řadu výhod. Pro generování těkavých specií se nejčastěji využívá chemické reakce stanovovaného prvku v kyselém prostředí s roztokem NaBH₄. Nejpopulárnější těkavé specie generované touto reakcí jsou hydridy prvků As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn a Te, atomární páry Hg a těkavé specie Zn či Cd, které se běžně generují pro analytické účely. Reakcí s NaBH₄ se dají generovat i analyticky užitečné těkavé specie dalších přechodných prvků. I když bylo pro tyto prvky publikováno i několik prací s analytickými aplikacemi, většímu rozšíření metody zatím brání dosahované účinnosti generování, t.j. převod analytu na těkavou specií a její transport do detektoru, které jsou podstatně nižší než 100 % u klasických hydridů. Mechanismus generování nebyl zatím uspokojivě vysvětlen, stejně tak nebyla doposud odhalena identita konečného produktu v plynné fázi, který je zaváděn do detektoru.

Předkládaný soubor 8 publikovaných prací a jednoho patentu se věnuje právě této problematice. Zaměřili jsme se na studium mechanismu generování a identifikaci těkavých specií v plynné fázi při generování Ag¹, Au³ a Cu⁹ s detekcí AAS. Pomocí přístrojů pro charakterizaci velikosti částic aerosolu a transmisní elektronové mikroskopie jsme identifikovali nanočástice těchto kovů v plynné fázi (obr. 1).



Obr. 1a,b: Zobrazení generovaných nanočástic zachycených z plynné fáze pomocí TEM; a) Ag (měřítko = 100 nm), b) Au (měřítko = 200 nm)

Pomocí radioaktivních izotopů ¹¹¹Ag a ^{198,199}Au jsme stanovili účinnosti generování^{1,3}, případně byl generovaný analyt zachycen na vhodném sorbentu a jeho množství v plynné fázi zpětně stanoveno metodou ICP-MS⁹. Při optimálních podmínkách generování tyto účinnosti činily 8 % pro Ag¹, 12 %

pro Au³ a 31-32 % pro Cu⁹. Z experimentů dále vyplynulo, že těkavé specíe Ag i Cu jsou transportovány v plynné fázi s velkými ztrátami^{1,2,9}. Po úpravě designu křemenného atomizátoru pro AAS, kdy bylo jeho přírodní rameno vyhříváno a přímo napojeno na výstup z generátoru, bylo dosaženo podstatného zvýšení účinnosti transportu a tím i účinnosti generování².

Pro podstatné snížení mezi detekce byla zkoumána možnost in situ kolekce těkavých specií přímo v křemenném atomizátoru pomocí změny složení plynné fáze (nadbytek O₂ pro záchyt, nadbytek H₂ pro uvolnění). Účinnosti záchytu i následného uvolnění zachyceného analytu pomocí H₂ byla více jak 90 % pro Ag⁵. Vlivem vysokých koncentrací použitých reakčních činidel (zejména NaBH₄), které se jako vedlejší produkt reakce ve formě kapiček aerosolu dostávají do horkého atomizátoru, docházelo k rychlé devitrifikaci vnitřního povrchu křemenné trubice, což nebylo příznivé pro in situ kolekci ani pro životnost křemenného atomizátoru⁵. Proto byla navržena a patentována modulární konstrukce atomizátoru se snadno vyměnitelnou optickou trubicí⁴. Jako nejlepší materiál, co se týče životnosti a odolnosti, byl posléze nalezen safír (čistý Al₂O₃). Použitelnost safírové trubice byla nejprve testována pro atomizaci a in situ kolekci hydridu Bi⁶ a následně byla využita pro prekoncentraci těkavých specií Ag⁸. V obou případech safírová trubice vykazovala stejné vlastnosti jako trubice křemenná s tím rozdílem, že nedocházelo k žádnému postupnému opotřebení vnitřního povrchu optické trubice. Také byl detailně studován mechanismus atomizace Au v různých křemenných atomizátorech. Na základě experimentů a termodynamických výpočtů bylo navrženo, že těkavé specíe Au jsou při vyšších teplotách přeměněny na AuH, který je následně atomizován pomocí vodíkových radikálů⁷.

Za posledních deset let jsme dosáhli významných pokroků v tomto oboru, kdy jsme zejména přispěli pro budoucí objasnění mechanismu generování přechodných kovů reakcí s NaBH₄. To je důležitým faktorem pro další vývoj metody i pro širší uplatnění v analýze stopových koncentrací přechodných kovů metodami analytické atomové spektrometrie.

massiveOES: open source software ke zpracování molekulárních spekter

Mgr. Jan Voráč, Ph.D.

Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta
Ústav fyzikální elektroniky
E-mail: vorac@mail.muni.cz

Seznam soutěžních prací:

1. Voráč, J., Potočňáková, L., Synek, P., Hnilica, J., & Kudrle, V.

Gas mixing enhanced by power modulations in atmospheric pressure microwave plasma jet.

Plasma Sources Science and Technology **2016**, 25(2), 025018.

2. Voráč, J., Synek, P., Potočňáková, L., Hnilica, J., & Kudrle, V.

Batch processing of overlapping molecular spectra as a tool for spatio-temporal diagnostics of power modulated microwave plasma jet.

Plasma Sources Science and Technology **2017**, 26(2), 025010.

3. Voráč, J., Synek, P., Procházka, V., & Hoder, T. State-by-state emission spectra fitting for non-equilibrium plasmas: OH spectra of surface barrier discharge at argon/water interface.

Journal of Physics D: Applied Physics. **2017**, 50(29), 294002

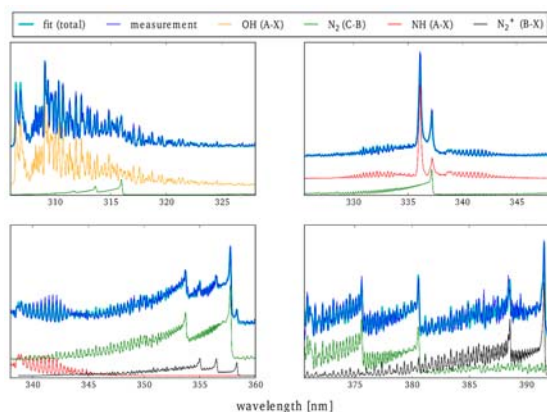
Při diagnostice mikrovlnné plazmové trysky s modulovaným dodávaným výkonem jsme pozorovali periodické natahování a smršťování aktivního výboje. Byl-li nárůst výkonu dostatečně rychlý, bylo prodloužení aktivní zóny doprovázeno vznikem vírového prstence, nejlépe pozorovatelného na 308 nm, kde dochází k emisi elektronového přechodu OH(A²Σ⁺ → X²Π). K vytváření a excitaci OH radikálu nejčastěji docházelo právě na rozhraní plazmatu a okolní atmosféry. Naše pracovní hypotéza tehdy byla, že při prudkém zvyšování výkonu dochází zároveň k zahřátí plynu a izobarické expanzi směrem ven z trysky. Téměř skoková změna rychlosti proudění z trysky pak měla mít za následek vznik vírového prstence na rozhraní mezi plynem tekoucím z trysky ven a okolní statickou atmosférou [1].

Pro ověření této hypotézy jsme sestavili experiment, při němž jsme uspořádaným svazkem 64 optických vláken sledovali spektra čtyř dvouatomových molekul podél osy výboje [2]. Detekce signálu byla synchronizovaná s modulací výkonu (a tedy i pulsováním samotného výboje) a zaznamenali jsme 12 časových oken s různou fází. Zvolili jsme čtyři spektrální okna o šířce cca 20 nm (tolik se na použitém spektrometru dalo dosáhnout bez otáčení

mřížky), přičemž v každém spektrálním okně se překrývala emise alespoň dvou různých molekul, viz obr. 1. Jednalo se o tyto elektronové přechody: $\text{OH}(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$, $\text{NH}(A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-)$, $\text{N}_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ a $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$.

Tímto způsobem jsme získali 4262 spekter ke zpracování – tedy vyhodnocení rotační a vibrační teploty molekul, přičemž rotační teplota bývá v atmosférických výbojích považována za věrohodný ukazatel teploty plynu. Z dostupných programů ke zpracování elektronově-vibračně-rotačních přechodů ve dvouatomových molekulách žádný nenabízel podporu dávkového zpracování, byli jsme tedy nuceni tento software vytvořit sami. Funkce je podobná ostatním programům – vypočítá se teoretické spektrum s teplotou jako vstupním parametrem a pak se metodou nejmenších čtverců hledá teplota nejlépe odpovídající měření. V současnosti jej nabízíme volně ke stažení včetně zdrojového kódu na webu¹ pod názvem *massiveOES*, jako pravděpodobně jediný program pro zpracování spekter optimalizovaný na rychlost. Po vyhodnocení se prudké zahřívání plynu v trysce neprokázalo. Nejedná se tedy o izobarický děj.

¹ https://bitbucket.org/OES_muni/massiveoes



Obr. 1. Měřené spektrální oblasti v mikrovlnné plazmové trysce. Pro přehlednost je přidáno vertikální odsazení jednotlivých křivek.

U rozšířeného způsobu fitování popsaného výše se předpokládá termální rotační rozdělení. Tento předpoklad ale v některých případech nemusí být

splněn a takto získaná teplota pak nemá žádný fyzikální smysl. Typickým příkladem je emise OH radikálu ve výbojích s vysokým obsahem vodních par či v kontaktu s vodní hladinou. Při vyhodnocování takových spekter je vždy třeba sestavit tzv. Boltzmannův graf (BG), tedy závislost populací jednotlivých emitujících rotačních stavů na jejich energii. Pokud se v logaritmické škále neukáže jako přímka, neplatí předpoklad termálního rozdělení a k určení teplot z takových spekter je třeba přistupovat obezřetně. K sestavení BG se obvykle používá výška čar příslušných k jednotlivým rotačním stavům, což ale vyžaduje spektrum s vysokým rozlišením a je to zdlouhavá práce. Pro řešení tohoto problému jsme vyvinuli inovativní metodu fitování spekter po jednotlivých rotačních stavech [3], jejíž implementace je nyní volně přístupná jako součást *massiveOES*. V tomto přístupu není optimalizovaným parametrem teplota, nýbrž samotné populace emitujících stavů. Je tedy sice nutné optimalizovat desítky až stovky parametrů najednou, ale s výhodou se využije linearita problému.

V praxi tak program nejprve nasimuluje sadu spekter s předpokladem, že je populován právě jeden emitující stav. Optimální fit je pak lineární kombinací těchto příspěvků a jeho koeficienty vyjadřují populace jednotlivých stavů. Tato metoda překvapivě dobře funguje i na spektra s horším rozlišením a je mnohonásobně rychlejší než dosavadní obvyklý přístup zjišťování výšky čar. Abychom ukázali její sílu v odpovídající aplikaci, naměřili jsme spektra OH radikálu ve streamerových výbojích na vodní hladině v argonové atmosféře. Díky přesnému zpracování spekter jsme byli schopni z výsledných BG oddělit příspěvek molekul, které byly v termální rovnováze s okolím, příspěvek molekul, které vznikly disociací vody těsně před emisí fotonu a molekul, které pravděpodobně přešly do emitujícího stavu z nejbližšího vyššího vibračního stavu a část zbylé energie se přeměnila na rotační excitaci. Díky rychlosti zpracování jsme pak mohli představit výsledky s rozlišením pro různé polarizace výboje a různé vzdálenosti od hladiny.



16th Czech – Slovak Spectroscopic Conference

Harmonie Hotel, Luhačovice, Czech Republic

May 27 - 31, 2018

organized by Ioannes Marcus Marci Spectroscopic Society
and Slovak Spectroscopic Society

The aim of the 16th CSSC is to bring together experts from universities, academia, official centers, various laboratories and industry, to summarize the current progress in different areas of spectroscopy and trends in applications such as chemical, environmental, geological, biological, food, pharmaceutical and industrial materials and to stimulate contacts and mutual exchange of experiences and ideas.

CONFERENCE TOPICS

- Spectroscopy and spectrometry: theory, techniques, trends, development and applications in the analysis of the chemical, environmental, geological, biological, food, pharmaceutical, industrial and other materials
- Atomic spectrometry (AAS, AFS, OES, etc.)
- Molecular spectroscopy (UV-Vis absorption, luminescence, Raman, IR, NMR etc.)
- X-ray spectrometry (EDS, WDS, XRF, PIXE, XANES, EXAFS, etc.)
- Mass spectrometry (LC-MS, GC-MS, ESI MS, MALDI – MS, ICP-MS, TIMS, SIMS, etc.)
- Instrumental radioanalytical methods (Gamma spectroscopy, NAA, etc.)
- Mössbauer spectroscopy
- Laser spectroscopy
- Synchrotron techniques
- Special spectroscopy techniques
- Sample preparation and sample introduction techniques
- Trace and ultratrace analysis
- Speciation analysis
- Quality of measurement and metrology

CONFIRMED SPEAKERS

- Maryam AGHAEI (*Department of Chemistry, University of Antwerp*)
- Günther ALLMAIER (*Institute of Chemical Technologies and Analytics, Vienna University of Technology*)
- Alessandro D'ULIVO (*Institute of Chemistry of Organometallic Compounds, UOS of Pisa, National Research Council of Italy*)
- Joachim FRANZKE (*Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften - ISAS - e.V., Dortmund*)
- Martin HOF (*J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the CAS, v.v.i., Prague*)
- Norbert JAKUBOWSKI (*Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin*)
- Margaretha de LOOS-VOLLEBREGT (*Department of Chemistry, Ghent University*)
- Marcel Bruno MIGLIERINI (*Institute of Nuclear and Physical Engineering, Slovak University of Technology in Bratislava*)
- Jürgen POPP (*Institute of Physical Chemistry, Friedrich-Schiller University Jena*)
- Vladimír SKLENÁŘ (*Central European Institute of Technology, Masaryk University, Brno*)
- Martin URÍK (*Institute of Laboratory Research on Geomaterials, Comenius University in Bratislava*)
- Zdeněk WEISS (*Institute of Physics of the CAS, v.v.i., Prague*)
- Renato ZENOBI (*Department of Chemistry and Applied Biosciences, ETH, Zürich*)



REGISTRATION DEADLINES

- | | |
|--------------------------------|------------------|
| • Registration – opening | January 10, 2018 |
| • Registration – closing | May 10, 2018 |
| • Early registration | March 31, 2018 |
| • Abstract submission deadline | April 22, 2018 |



CONFERENCE FEES

Early registration – until March 31, 2018

- | | |
|---|-----------------------------|
| • Regular participation (members of IMMSS or SSS) | 7000 CZK / 280 EUR |
| • Regular participation (non-members of IMMSS or SSS) | 10 000 CZK / 400 EUR |
| • Students | 3500 CZK / 140 EUR |
| • Company partners | 3500 CZK / 140 EUR |
| • Accompanying person | 2800 CZK / 110 EUR |

Late registration – after March 31, 2018

- | | |
|---|-----------------------------|
| • Regular participation (members of IMMSS or SSS) | 8400 CZK / 340 EUR |
| • Regular participation (non-members of IMMSS or SSS) | 12 000 CZK / 480 EUR |
| • Students | 4200 CZK / 170 EUR |
| • Company partners | 4200 CZK / 170 EUR |
| • Accompanying person | 3500 CZK / 130 EUR |

SCIENTIFIC COMMITTEE

- | | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| • Yaroslav Bazef (Slovakia) | Peter Matúš (Slovakia) |
| • Ernest Beinrohr (Slovakia) | Marcel Bruno Miglierini (Slovakia) |
| • Tomáš Černožský (Czech Republic) | Karel Novotný (Czech Republic) |
| • Jiří Dědina (Czech Republic) | Jan Preisler (Czech Republic) |
| • Bohumil Dočekal (Czech Republic) | Silvia Ružičková (Slovakia) |
| • Martin Hof (Czech Republic) | Jozef Sitek (Slovakia) |
| • Viktor Kanický (Czech Republic) | Jiřina Sysalová (Czech Republic) |
| • Jan Kratzer (Czech Republic) | Štěpán Urban (Czech Republic) |
| • Pavel Matějka (Czech Republic) | Blanka Vlčková (Czech Republic) |

CONTRIBUTIONS

Both oral presentation and poster presentation should be submitted solely via online forms at the conference website. The best poster presentation and the best young scientist oral presentation will be awarded.

CONTACTS

Tomáš Vašina - Ioannes Marcus Marci Spectroscopic Society

email: immss@spektroskopie.cz

<http://16cssc2018.spektroskopie.cz>



SPEKTROMETRY A MIKROSKOPY



DLOUHÁ ŽIVOTNOST | VÝKONNOST | ŠIROKÁ NABÍDKA PŘÍSLUŠENSTVÍ | JEDNODUCHÁ OBSLUHA

FT-IR spektrometry a mikroskopy pro nejrůznější aplikace od R&D až po rutinní práci



Kompletní sortiment Ramanových přístrojů od handheldu až po pokročilý R&D mikroskop



Aplikace v nanovědách

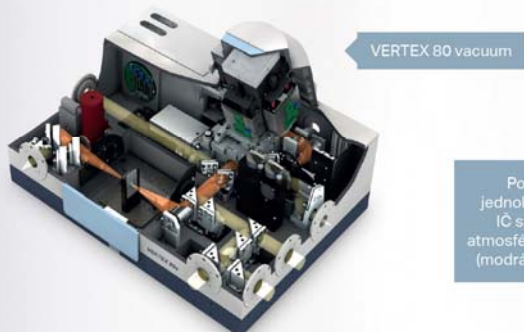
- Analýza ultratenkých vrstev pomocí dedikovaného reflexního příslušenství, grazing-angle objektivu, wafer-ATR příslušenství, PM-IRRAS aj.
- Analýza meta-materiálů
- Chemické mapování nanoobjektů s prostorovým rozlišením až 500 nm.
- UV/VIS až THz spektroskopie
- Spektroskopie s časovým rozlišením (110 spekter/s)
- IČ spektroskopie ve vakuu (pod 0,2 hPa)

PM-IRRAS analýza tenkých vrstev

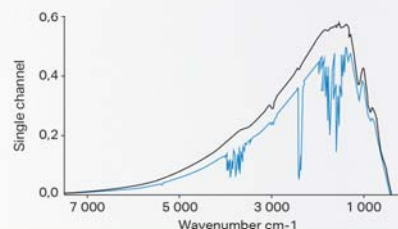
PMA modul ve spojení s IČ spektrometrem VERTEX umožňuje dodatečnou polarizaci IČ svazku. Tím je ve výsledku dosaženo vyšší intenzity při měření ultra-tenkých vrstev na kovovém substrátu. PM-IRRAS je vhodnou technikou pro detekci, identifikaci a pokročilý výzkum tenkých vrstev.

Unikátní vakuový IČ spektrometr VERTEX

Výzkumný FTIR spektrometr VERTEX dosahuje té nejvyšší citlivosti. Díky unikátní vakuové optice a silné ocelové konstrukci umožňuje dosažení vakuu pod 0,2 hPa, a tím jsou potlačeny příspěvky atmosférických plynů jako je CO₂ a vodní pára na minimum.



Porovnání jednokanálového IČ spektra za atmosférického tlaku (modrá) a ve vakuu



OFICIÁLNÍ ZÁSTUPCE



www.brukeroptics.cz



HPST, s.r.o.
Na Jetelce 69/2
190 00 Praha 9
Česká republika

Tel.: +420 244 001 231
Fax: +420 244 001 235
E-mail: info@hpst.cz
Web: www.hpst.cz

Autorizovaný
distributor
Agilent
Technologies



Authorized
Distributor

UV-VIS SPEKTROFOTOMETR AGILENT CARY 60

Univerzální spektrofotometr s výjimečnými vlastnostmi:

- Duální paprsek
- Nízké provozní náklady díky životnosti xenonové lampy více než 10 let
- Možnosti měření pomocí optického vlákna bez nutnosti používání drahých kyvet
- Snadné měření malých objemů vzorků již od 0,5 μ l pomocí speciální mikroobjemové kyvety
- Měření s otevřeným kyvetovým prostorem bez ovlivnění výsledků – “room light immunity”
- Proměření celého rozsahu vlnových délek (190-1100 nm) za méně než 3 sekundy
- Mimořádně rychlý sběr dat – rychlost skenování 24 000 nm/min
- Rozsah měření až do 4 Abs – není nutné časté ředění
- Výběr různého příslušenství, díky kterému zvládnete nejrůznější typy a velikosti vzorků



Díky naší jedinečné akci si teď můžete CARY 60 pořídit za velmi výhodných finančních podmínek! Více informací naleznete na www.hpst.cz/analyticka-chemie/uvvis-spektrofotometry/jedinecna-nabidka-na-spektrofotometr-cary-60 nebo nás kontaktujte na:
Martina Háková | martina.hakova@hpst.cz | 730 572 998



plynová chromatografie ICP-OES příprava vzorku
elementární ANALÝZA elektrochemie SEA
analýza povrchů separační techniky
DVS REOLOGIE ATOMOVÁ spektroskopie
GC temperace kapalinová chromatografie
UV-VIS spektrometrie GC-MS lyofilizátory
konfokál B.E.T. LIMS MIKROSKOPIE koncentrátory
CHNSO analýza AAS analýza částic HPLC
hmotnostní SPEKTROMETRIE centrifugy EXTRUZE
ICP-MS **SERVIS** termická analýza AIR monitoring
XPS widefield TEXTURA spotřební materiál NMR
DLS automatické dávkování iGC TOC analýza RVC

www.pragolab.cz



SPECTRO CS S.r.o.

Certifikace dle ISO 9001: 2009, Certifikát TÜV SÜD Czech číslo: 05.094.716-1
 Rudná 1361/51, 700 30 Ostrava – Zábřeh, Tel: +420 596 762 840, Fax: +420 596 762 849, info@spectro.cz, www.spectro.cz

specialisté v oboru spektrometrie nabízejí přístroje firem:



Ruční a mobilní spektrometry	Jiskrové spektrometry	ED - RTG spektrometry	ICP-OES spektrometry	ICP-MS spektrometry	Příprava materiálu pro RTG
Analýza v terénu, RTG a jiskrové/obloukové přístroje	Analýza kovových materiálů	Analýza pevných, kapalných a práškových materiálů	Analýza roztoků pro ultra nízké limity detekce	Plně simultánní MS spektrometr	Tavičky, lisů, mlynky, spotřební a referenční materiály pro XRF
Referenční materiály	Automatické systémy	GD spektrometry	Analýzátory otěrových kovů	Ruční IČ spektrometry	Analýzátory částic
Referenční materiály všeho druhu od firmy MBH	Kontejnerová laboratoř na klíč od firmy FL5midth	Hluboká analýza materiálu Distribuce prvků dle hloubky	Přístroje pro prediktivní údržbu pomocí analýzy olejů a maziv - kompletní zařízení pro tribotechnickou analýzu - na požádání zašleme podrobné informace		

Zastoupení na Slovensku: SPECTRO APS spol. s r.o., Izabely Textorisovej 13, 036 01 Martin, www.spectroaps.sk

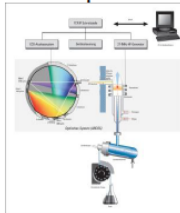
ICP spektrometr SPECTRO ARCOS Vlaková loď firmy SPECTRO

Jedná se o nový model (2015) ICP spektrometru, který je nástupcem velice úspěšného původního ICP spektrometru SPECTRO ARCOS, jenž se osvědčil zejména při analýze těžkých a komplikovaných matic (podle sloganu „tam kde ostatní končí, my začínáme...“).

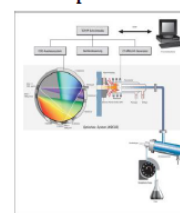
Přístroj se vyrábí jak s axiálním, tak s radiálním snímáním plasmu:



Radiální pohled - SOP



Axiální pohled - EOP

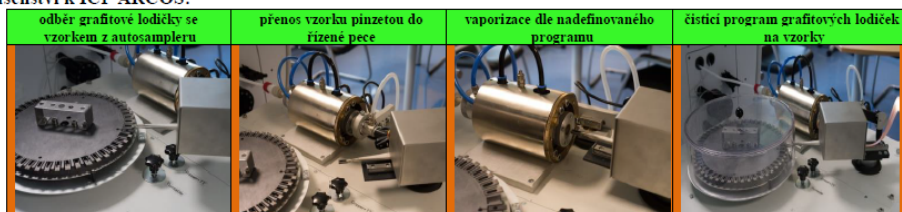


a nově i v provedení MULTI VIEW.

MULTI VIEW je systém s kombinací axiálního a radiálního pohledu, který v rozdílu od systému DUAL VIEW nabízí oba pohledy v plnohodnotné kvalitě. Přístroj s DUAL VIEW je v podstatě vždy zařízení s axiálním pozorováním doplněné o radiální pohled, který však nemá nejlepší parametry. Naproti tomu náš systém MULTI VIEW vám skutečně nabízí dva plnohodnotné přístroje v jednom. Tím si zajistíte neomezené možnosti jeho použití v široké škále aplikací, od pitných vod přes matrice půd, kalů až po složité analýzy kovových vzorků, zasolených roztoků, skla, drahých kovů atd. Přístroj je ovládán příjemným analytickým SW, analýza je rychlá (sken za 3 sekundy) a nezávislá na počtu zvolených čar a prvků při velmi dobrém stabilním rozlišení. Provoz spektrometru je velmi ekonomický bez nároku na další spotřebu argonu, klimatizaci laboratoře, externí chlazení vodou apod.

Díky tomu, že spektrometr umožňuje simultánní měření a zpracování tranzientního signálu (závislost intenzity na čase) pro libovolný počet čar a prvků, je vhodný pro spojení se vstupním vnašecím zařízením pro rychlé děje jako je laserová ablace, elektrotermická vaporizace (ETV) apod., a tím poskytuje možnost analyzovat mikromnožství pevných vzorků bez nutnosti převádění do roztoku!

ETV jako příslušenství k ICP ARCOS:



NABÍDKA PUBLIKACÍ SPEKTROSKOPICKÉ SPOLEČNOSTI JMM

2. Podzimní škola rentgenové mikroanalýzy 2012 - sborník přednášek na CD	199,- Kč
Škola luminiscenční spektrometrie 2011 - sborník přednášek na CD	199,- Kč
Podzimní škola rentgenové mikroanalýzy 2010, sborník přednášek na CD	199,- Kč
Inorganic Environmental Analysis	161,- Kč
Referenční materiály (přednášky)	93,- Kč
Názvosloví IUPAC (Part XII: Terms related to electrothermal atomization; Part XIII: Terms related to chemical vapour generation)	35,- Kč
Kurz ICP pro pokročilé	245,- Kč
5. kurz ICP spektrometrie 2009	350,- Kč
6. kurz ICP spektrometrie 2011	350,- Kč
Kurz AAS pro pokročilé (1996)	120,- Kč
Metodická příručka pro uživatele FTIR	149,- Kč
Skripta Kurz HPLC/MS (2001)	100,- Kč
12. Spektroskopická konference	190,- Kč
13. Spektroskopická konference (2007 Lednice)	130,- Kč
Sborník přednášek ze semináře Radioanalytické metody IAA '03	62,- Kč
Sborník přednášek ze semináře Radioanalytické metody IAA '04	78,- Kč
AAS II – kurz pro pokročilé (2006)	435,- Kč
Sborník přednášek ze semináře Radioanalytické metody IAA '05	126,- Kč

Spektroskopická společnost Jana Marka Marci

se sídlem: Ke Karlovu 2027/3, 120 00 Praha 2 - Nové Město e-mail: immss@spektroskopie.cz
<http://www.spektroskopie.cz>

Adresa pro zasílání korespondence: Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2,
611 37 Brno

Adresa sekretariátu pro osobní kontakt: Univerzitní kampus Bohunice, pavilon A14

Úřední hodiny: úterý 10 – 12 h, čtvrtek 10 – 12 h

Telefon: 549 49 1436, fax: 549 49 2494, mobil: 722 554 326, tajemník Tomáš Vašina

redakční rada:

prof. RNDr. Josef Komárek, DrSc. (předseda)
prof. Ing. Josef Čáslavský, CSc., prof. RNDr. Viktor Kanický, DrSc.
tech. redakce: Mgr. Rostislav Červenka, Ph.D.

redakční uzávěrka: 8. 1. 2018

uzávěrka příštího čísla: 9. 4. 2018