

SPEKTROSKOPICKÁ SPOLEČNOST JANA MARKA MARCI



thermo
scientific

Authorized Distributor



Agilent

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., firma Agilent Technologies Inc. zastoupená autorizovaným distributorem HPST, s.r.o., firma Optik Instruments s.r.o. oficiální distributor společnosti BRUKER Optics v oblasti FTIR a Ramanovy spektrometrie

BULLETIN
SPEKTROSKOPICKÉ SPOLEČNOSTI
JANA MARKA MARCI

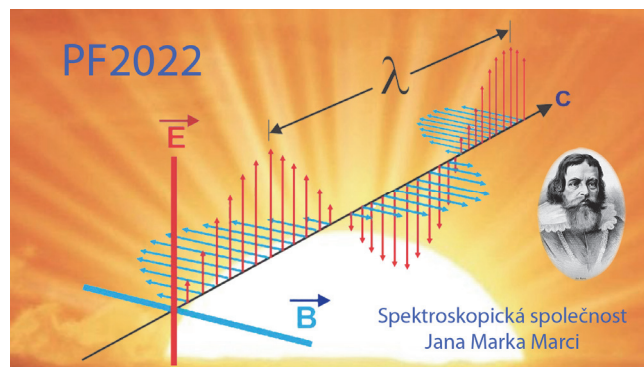
192

prosinec 2021

<http://www.spektroskopie.cz>
e-mail sekretariátu: immss@spektroskopie.cz
telefonní číslo sekretariátu: 722 554 326

P.F. 2022

Redakční rada Bulletinu přeje všem členům Spektroskopické společnosti Jana Marka Marci příjemné prožití vánočních svátků a 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.



Kurzy vibrační spektroskopie

30. 8. – 10. 9. 2021

Martin Člupek

Kurz MĚŘENÍ VIBRAČNÍCH SPEKTER

Ve dnech 30.8. - 3.9. 2021 proběhl v prostorách VŠCHT Praha tradiční kurz „Měření vibračních spekter“. Tentokrát jsme se s ohledem na epidemiologické limity museli smířit s letním termínem a omezenou kapacitou – již se těšíme na další ročník. Osmnáct platících účastníků z Česka i Slovenska absolvovalo tradiční sérii přednášek věnovaných základním principům vibrační spektroskopie, přípravě vzorků, reflexním technikám, kombinovaným technikám, stejně jako zpracování výsledných spektrálních dat. Tyto přednášky byly dále doplněny o další informace týkající se dostupných odborných zdrojů. Frekventanti byli dále seznámeni se základními principy a instrumentací v oblasti technik mikro- a nano- spektroskopie. Kurz s dlouholetým zkušeným zázemím odborníků z VŠCHT Praha a Přírodovědecké fakulty UK Praha obsahoval vedle rozšířených a aktualizovaných přednášek i šest standardních praktických cvičení. Tématy cvičení byly: „kapaliny, plyny“, „pevná fáze“, „ATR spektra, DRIFT a spekulární reflexe“, „mobilní spektrometrie“, „mikro-Ramanova spektrometrie a IR nanozobrazování“ a „zpracování spekter, knihovny spekter“. Cvičení frekventanti absolvovali ve skupinách po cca 6 účastnících. Závěrem si organizátoři dovoluují poděkovat za tradiční dlouholetou spolupráci firmě Nicolet CZ s.r.o. a též Dr. Ivorovi Dominákovi z firmy Nicodom s.r.o. za presentaci komerčně dostupných spektrálních knihoven.

Kurz INTERPRETACE VIBRAČNÍCH SPEKTER

V týdnu od 6.9. do 10.9. 2021 navázal na kurz měření vibračních spekter kurz věnovaný jejich interpretaci. Kurzu se zúčastnilo 27 platících frekventantů z různých průmyslových firem, výzkumných a vysokoškolských pracovišť i státních organizací. Kurz byl zahájen seznámením účastníků s principy molekulových vibrací a jejich spektrálními projevy, tak aby všichni frekventanti získali elementární představu o souvislostech mezi měřenými průběhy spekter a kmitů atomů v molekulách. Po úvodní teorii následovaly přednášky a intenzivní cvičení věnovaná vždy určité skupině chemických látek. Všichni účastníci byli seznámeni s interpretačními programy a stále dokonalejšími internetovými pomůckami pro

interpretaci spektrálních dat, ale také si na sadě spekter vyzkoušeli samostatné využití těchto prostředků při interpretaci spekter. Nabyté znalosti účastníci uplatnili v tradiční páteční interpretační soutěži o ceny sponzorované kromě SSJMM také firmou Nicolet CZ s.r.o.

22. Škola hmotnostní spektrometrie

Robert Jirásko a Michal Holčapek

Fotografie: Tomáš Hájek

Letošní ročník této tradiční akce se konal ve dnech 5.-10. září 2021 a opět se uskutečnil v srdci Národního parku Šumava, v Hotelu Srní. Již během června, a to i navzdory určité možnosti zrušení akce z důvodu možných pandemických opatření, se registrace musela uzavřít vzhledem k naplnění maximální kapacity. Situace okolo „covidu“ se během léta stabilizovala a možná právě kvůli dlouhému konferenčnímu půstu se nakonec akce zúčastnilo rekordních 264 lidí.

Odborný program odstartovalo pět krátkých kurzů, o které byl i letos velký zájem a na něž se celkem přihlásilo více než 110 účastníků. V neděli odpoledne paralelně probíhaly tři kurzy: „Statistické plánování a vyhodnocení studie“, kterým nás provázela lektorka Tereza Hrnčiarová z firmy Sotio, dále kurz „MZmine software“, jenž si vzal na starost sám autor softwaru Tomáš Pluskal působící v současné době na Ústavu organické chemie a biochemie AVČR, a první část kurzu „Interpretace EI spekter“ pod vedením Miroslava Poláška z Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AVČR. Druhá část posledního zmíněného kurzu pokračovala i v pondělí dopoledne společně s kurzem „Metabolomická analýza“ pod taktovkou Ondřeje Nováka a Davida Friedeckého z Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci a kurzem „Lipidomická analýza“, který připravil tým z Univerzity Pardubice, jmenovitě M. Chocholoušková, O. Peterka, R. Jirásko a M. Holčapek.

Hlavní vědecký program zahrnoval 42 přednášek a tentokrát byl směřován k tématice malých molekul. Vyslechli jsme si prezentace zaměřené na postupy jejich identifikace, interpretace hmotnostních spekter nebo jejich kvantitativní analýzy. Samostatné sekce byly věnovány také GC/MS, využití softwaru ve vyhodnocování a procesování LC/MS dat, statistické analýze a nejrůznějším aplikacím.



Cena Vladimíra Hanuše za nejlepší publikovanou práci v oboru hmotnostní spektrometrie byla letos sponzorována firmou Amedis a byla předána v rámci slavnostní sekce v pondělí odpoledne. Jako vítěznou práci odborná komise vybrala článek „Drug Penetration Analysis in 3D Cell Cultures Using Fiducial Based Semiautomatic Coregistration of MALDI MSI and Immunofluorescence Images“ kolektivu autorů Markéta Machálková, Barbora Pavlatovská, Jan Michálek, Adam Pruška, Karel Štěpka, Tereza Nečasová, Katarzyna Anna Radaszkiewicz, Michal Kozubek, Jan Šmarda, Jan Preisler a Jarmila Navrátilová. Práce byla publikována v časopise Analytical Chemistry a formou krátké přednášky ji auditoriu představila bioložka Jarmila Navrátilová působící na Ústavu experimentální biologie Masarykovy Univerzity. Kolektivu autorů této práce gratulujeme.

Po loňském úspěchu sekce „Mláďi vpřed“ jsme i letos zařadili jednu odpolední sekci, kde dostalo 6 mladých vědců příležitost prezentovat svoje výsledky formou krátké přednášky, které byly následně hodnoceny odbornou komisí. Bodování bylo tentokrát velice těsné a vítězem se stal Štěpán Strnad s přednáškou „MALDI hmotnostně spektrometrické zobrazování lipidů pro studium neurodegenerace“.

Další ocenění byla udělena v rámci hodnocení plakátové sekce sponzorované rovněž firmou Pragolab. Z celkem 42 prezentací vybrala odborná komise tři nejlepší postery:

1. místo

J. Idkowiak a kolektiv: „Changes in sphingomyelin and sulfatide profiles of plasma, urine, and tissue samples observed in patients with kidney cancer“;

2. místo

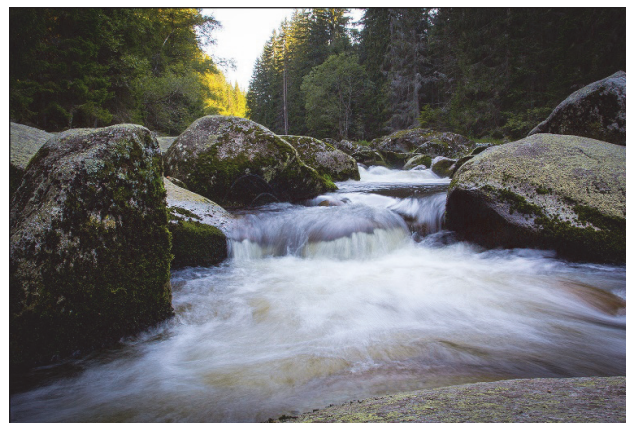
M. Antonelli a kolektiv: „UHPSFC/MS method development for the analysis of biomolecules towards a wide polarity range: from the screening of stationary phases to the chromatographic parameter evaluation“;

3. místo

A. Bednařík a kolektiv: „Ionizace pomocí iontů Au⁺: nová technika pro analýzu těkavých sloučenin v sub-atmosférickém MALDI zdroji“.

Věříme, že se obě tyto sekce, které dávají prostor zejména mladším kolegům, zachovají i v budoucnu.

Po kvalitním odborném programu následoval každý večer pestrý společenský program. První večer byl sponzorován firmou Amedis. Účastníci nahlédli do tajemných koutů Šumavy v rámci prezentace „Šumava čarovná“ excelentního fotografa Vladislava Hoška a dále se zábava nesla v duchu motto „Hmotníkáři sobě aneb vědci se opět baví“. Pondělní večer, který byl okořeněn jazzovou atmosférou skupiny DiJazzTiva, sponzorovala firma HPST. Následující večer zpestřila hudební skupina The Cupcake Collective v režii firmy Shimadzu. Partnerem středečního večera byla firma Waters, která si přichystala koncert hudební skupiny DUENDE v latinsko-americkém rytmu s prvky africké muziky a flamenca. Poslední večer, který patřil firmě Bruker, nám na rozloučenou zahrála rocková skupina LA SKLEROSA. Kromě společenských večerů nechybělo ani středeční volné kulturně-sportovní odpoledne, kdy proběhly tři organizované výlety: prohlídka hradu Rabí a dva pěší výlety v krásném prostředí šumavské přírody.



Velké poděkování patří všem přednášejícím, bez nichž by nebylo možné sestavit kvalitní odborný program. Škola hmotnostní spektrometrie nám i letos dokázala, že takové akce jsou stále potřeba, ať už pro prohloubení našich vědeckých poznatků, setkání se s přáteli nebo navázání nových kontaktů. Realizace této akce na dané úrovni, která zahrnuje kvalitní vědecký a společenský program, by nebyla možná bez podpory firemních partnerů. Letošní ročník sponzorovaly následující firmy: Amedis, Bruker, HSPT, Shimadzu a Waters jako generální sponzoři, dále pak Leco, Perkin Elmer Systems a Pragolab v kategorii hlavních sponzorů, Chromservis, Merck a Phenomenex jako sponzoři a také mediální partneři

Chemagazín a LabRulez. Závěrem bychom rádi poděkovali všem členům organizačního výboru za dobře odvedenou práci, zejména pak Miroslavě Bittové a Tomášovi Vašinovi ze Spektroskopické společnosti J.M.M. a svým kolegům z Univerzity Pardubice: Michaele Chocholouškové, Ondřeji Peterkovi, Zuzaně Vaňkové, Karlovi Hořejšímu, Jakubovi Idkowiakovi a Tomášovi Hájkovi. Zvláštní poděkování patří také týmu Hotelu Srní za jejich profesionální přístup, vstřícnost, flexibilitu a velký podíl na bezproblémové organizaci celé akce.

Organizace příštího ročníku Školy hmotnostní spektrometrie proběhne v režii Josefa Cvačky z Ústavu organické chemie a biochemie AVČR a uskuteční se v termínu 4.-9. září 2022 v hotelu Orea Resort Devět Skal na Vysočině. Těšíme se a přejeme, ať se vše organizátorům vydaří.

Konference o historických perspektivách hmotnostní spektrometrie

Josef Cvačka

Ve dnech 13.-14. října 2021 se uskutečnila konference Prague Meeting on Historical Perspectives of Mass Spectrometry, která připomněla sedmdesátiletou historii hmotnostní spektrometrie v Česku a oficiálně otevřela České muzeum hmotnostní spektrometrie.

Počátky hmotnostní spektrometrie u nás sahají do 50. let minulého století. V roce 1953 byl v Praze uveden do provozu první hmotnostní spektrometr, který zkonstruovali mladí pracovníci tehdy nově založeného Ústavu fyzikální chemie ČSAV, Vladimír Čermák, Vladimír Hanuš, Josef Cabicar a Čestmír Jech. Byl to mimořádný počin ztěžovaný poválečným nedostatkem potřebných součástek a značnou mezinárodní izolací socialistického Československa. Postupně se na akademických i jiných pracovištích začaly objevovat komerční přístroje a hmotnostní spektrometrie nabývala na významu. Dnes má tato technika nezastupitelnou roli v mnoha oblastech výzkumu a v analytických aplikacích.

České muzeum hmotnostní spektrometrie si klade za cíl shromažďovat a vystavovat exponáty z oboru hmotnostní spektrometrie, a to hlavně ty, které jsou spojené s naší geografickou oblastí. Studenti, odborníci i laici si mohou prohlédnout klíčové komponenty spektrometrů a pochopit, jak hmotnostní spektrometry fungují. Technická řešení a příběhy, které se skrývají za exponáty, mohou inspirovat mladé vědce i zkušené konstruktéry. Toto unikátní

muzeum, které pravděpodobně nemá ve světě obdoby, je umístěno v Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR v Praze (<http://www.ms-museum.org/>).



Program mezinárodní konference byl sestaven ze zvaných přednášek předních osobností hmotnostní spektrometrie, vývojářů komerčních spektrometrů i mladých kolegů a kolegů stojících na počátcích svých kariér. Přednášky doplnila sekce plakátových sdělení. Během konference byla diskutována řada témat, včetně počátků a rozvoje hmotnostní spektrometrie v Česku, historického vývoje přístrojů v předních komerčních společnostech až po aktuální problematiku současné hmotnostní spektrometrie. Celkem zaznělo 17 přednášek od pozvaných řečníků, 6 přednášek v sekci mladých a 38 příspěvků bylo prezentováno formou plakátových sdělení. Na odborný program konference bezprostředně navázal workshop, ve kterém byly debatovány hmotnostně-spektrometrické přístupy využívané při řešení OP VVV projektu „Chemická biologie pro vývoj nových terapií“. Program i konferenční sborník jsou k dispozici na webových stránkách <http://ms-prague2021.uochb.cas.cz/>.



Přednášky probíhaly v Ballingově sále Národní technické knihovny v Praze – Dejvicích, sekce plakátových sdělení a společenský večer pak v historických prostorách Staré čistírny odpadních vod v Praze - Bubenci. Během konference měli

účastníci možnost navštívit expozici Českého muzea hmotnostní spektrometrie formou komentovaných prohlídek s průvodcem. Společenský program nabídl kromě prostoru k setkáním a diskusím také exkurze do podzemí historické čistírny a několik krátkých uměleckých vystoupení ze světa opery, operety a muzikálu.



Konference přilákala více než 190 účastníků, což lze považovat za mimořádný úspěch v nejjisté době pandemie virové choroby covid-19. Kvůli ztíženým podmínkám cestování proběhla tato akce hybridní formou s několika přednáškami ve virtuální podobě. Účastníci hodnotili tuto konferenci velmi pozitivně. Rád bych na tomto místě poděkoval všem, kteří přispěli k přípravám i zdárnému průběhu této konference, a to jak členům organizačního a vědeckého výboru, tak zástupcům pořadajících institucí. Těmi byly Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci a Česká společnost pro hmotnostní spektrometrii. Velký dík patří partnerům a sponzorům, kteří konferenci podpořili. Finančně se na pořádání konference podílel operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání prostřednictvím projektu CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000729, a dále společnosti Pragolab, Amedis, Bruker, HPST, Waters, Leco, Shimadzu, Merck a Phenomenex. Mediálními partnery byly Chemické listy a LabRulez.

Na závěr bych si dovolil ocitovat z e-mailu Prof. Helmuta Schwarze: „...everything was just perfect from the technical organization and the superb scientific program. What I appreciated in particular was the insight about the crucial role Czech mass spectrometrists played in the early development of the method. No doubt, without the Russian invasion in 1968, their contributions would have been even much larger. With all good wishes, Helmut“

Soutěž o nejlepší práci mladých autorů v oboru spektroskopie, ročník 2021

Tomáš Matoušek

Už podruhé v tomto roce proběhla Soutěž o nejlepší práci mladých autorů v oboru spektroskopie, po jarním kole přeloženém z podzimu 2020 se v obvyklém termínu konal ročník 2021. Bohužel ani tentokrát jsme vzhledem ke covidové situaci nemohli využít pohostinství a příjemných prostor Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice, jak bylo původně naplánováno. Prezentace přihlášených prací nakonec proběhly elektronicky na platformě MS Teams ve středu 1. prosince. Soutěžící tedy alespoň online přivítala proděkanka fakulty pro vnější vztahy a propagaci **Mgr. Lucie Stříbrná, Ph.D.** Funkce čestného předsedy poroty a dohledu nad průběhem soutěže se laskavě ujal **prof. Ing. Jan Kučera, CSc.**

Přestože už dva roky covid ztěžuje na vysokých školách výuku i řešení studentských prací, kategorie diplomových prací byla jednou z nejlepších za posledních několik ročníků. Bylo přihláшено a prezentováno 11 prací a všechny byly skvělé. Porotě se nejvíce líbila a první cenu získala diplomová práce **Ing. Petra Lišky** o optické charakterizaci pokročilých nanomateriálů, která vznikla na Ústavu fyzikálního inženýrství Fakulty strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně. Pověst Matematicko – fyzikální fakulty Univerzity Karlovy, která obvykle soutěži dominuje, zachránil **Mgr. Štěpán Jílek** z jejího Fyzikálního ústavu s druhou cenou za diplomovou práci o vibrační optické aktivitě nukleotidů. Z velmi podobného oboru byly i obě diplomové práce ohodnocené třetími cenami, **Ing. Adama Sklenáře** a **Ing. Věry Schrenkové**, obě vypracované na Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR a obhájené na Ústavu analytické chemie Vysoké školy chemicko – technologické v Praze.

V kategorii publikovaných prací a jejich souborů bylo prezentováno jen 5 příspěvků, možná vlivem většího počtu prací přihlášených na jaře. První cena této kategorie putuje na stejné pracoviště jako u diplomových prací, na Ústav fyzikálního inženýrství Fakulty strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně. **Ing. Filip Ligmajer, Ph.D.** velmi názorně představil své studie laditelných optických metapovrchů na bázi oxidu vanadičitého. Druhou cenou byly oceněny publikace průkopníka NMR aerosolomiky **Ing. Štěpána Horníka** z Ústavu chemických procesů AV ČR. Třetí cenu získala **Mgr. Joanna Olszówka, Ph.D.** z Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR za práci na určení speciace,

umístění a distribuce Zn ve ferrieritu pomocí luminiscenční a FTIR spektroskopie.

Kromě peněžitých cen mohou vítězové obou kategorií letošního ročníku počítat i s hrazenou účastí a přednáškou na European Symposium on Analytical Spectrometry a Česko-slovenské spektroskopické konferenci v září 2022 v Brně.

Vedle gratulace oceněným bych rád vyzdvihl i práci autorů recenzí soutěžních prací a jejich ochotu najít si čas na pečlivé posouzení jednotlivých příspěvků, pomáhající porotě porovnávat práce z velmi rozličných spektroskopických oborů.

Souhrny oceněných prací jsou jako obvykle součástí tohoto čísla Bulletinu.

Smuteční oznámení

Zarmoucení oznamujeme, že dne 7. 12. 2021 zemřel pan prof. Ing. Eduard Plško, DrSc., dlouholetý člen Československé spektroskopické společnosti, čestný

člen Slovenskej spektroskopickéj spoločnosti a Spektroskopické společnosti Jana Marka Marci.

Čest jeho památce!

Soutěž o nejlepší práci mladých autorů v oboru spektroskopie 2021

1. cena v kategorii diplomových prací

- **Ing. Petr Liška**
Ústav fyzikálního inženýrství, Fakulta strojního inženýrství, VUT v Brně

Optická charakterizace pokročilých nanomateriálů s vysokým laterálním rozlišením

2. cena v kategorii diplomových prací

- **Mgr. Štěpán Jílek**
Fyzikální ústav, Matematicko- fyzikální fakulta, Univerzita Karlova

Vibrační optická aktivita nukleotidů a kratších segmentů nukleových kyselin

3. cena v kategorii diplomových prací

- **Ing. Věra Schrenková**
Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i., Praha

Interpretace Ramanovy optické aktivity nukleových kyselin

- **Ing. Adam Sklenář**
Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i., Praha

Charakterizace opticky aktivních látek v tuhém stavu kombinací spektroskopických metod

1. cena v kategorii publikovaných prací

- **Ing. Filip Ligmajer, Ph.D.**
Ústav fyzikálního inženýrství, Fakulta strojního inženýrství, VUT v Brně

Laditelné optické metapovrchy na bázi oxidu vanadičitého

2. cena v kategorii publikovaných prací

- **Ing. Štěpán Horník**
Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha

NMR aerosolomika

3. cena v kategorii publikovaných prací

- **Mgr. Joanna Olszówka, Ph.D.**
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i., Praha

Determination of Zn Speciation, Siting, and Distribution in Ferrierite Using Luminescence and FTIR Spectroscopy

Optická charakterizace pokročilých nanomateriálů s vysokým laterálním rozlišením

Ing. Petr Liška

Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně
Ústav fyzikálního inženýrství, Technická 2896/2, 616 69 Brno
E-mail: 191356@vutbr.cz

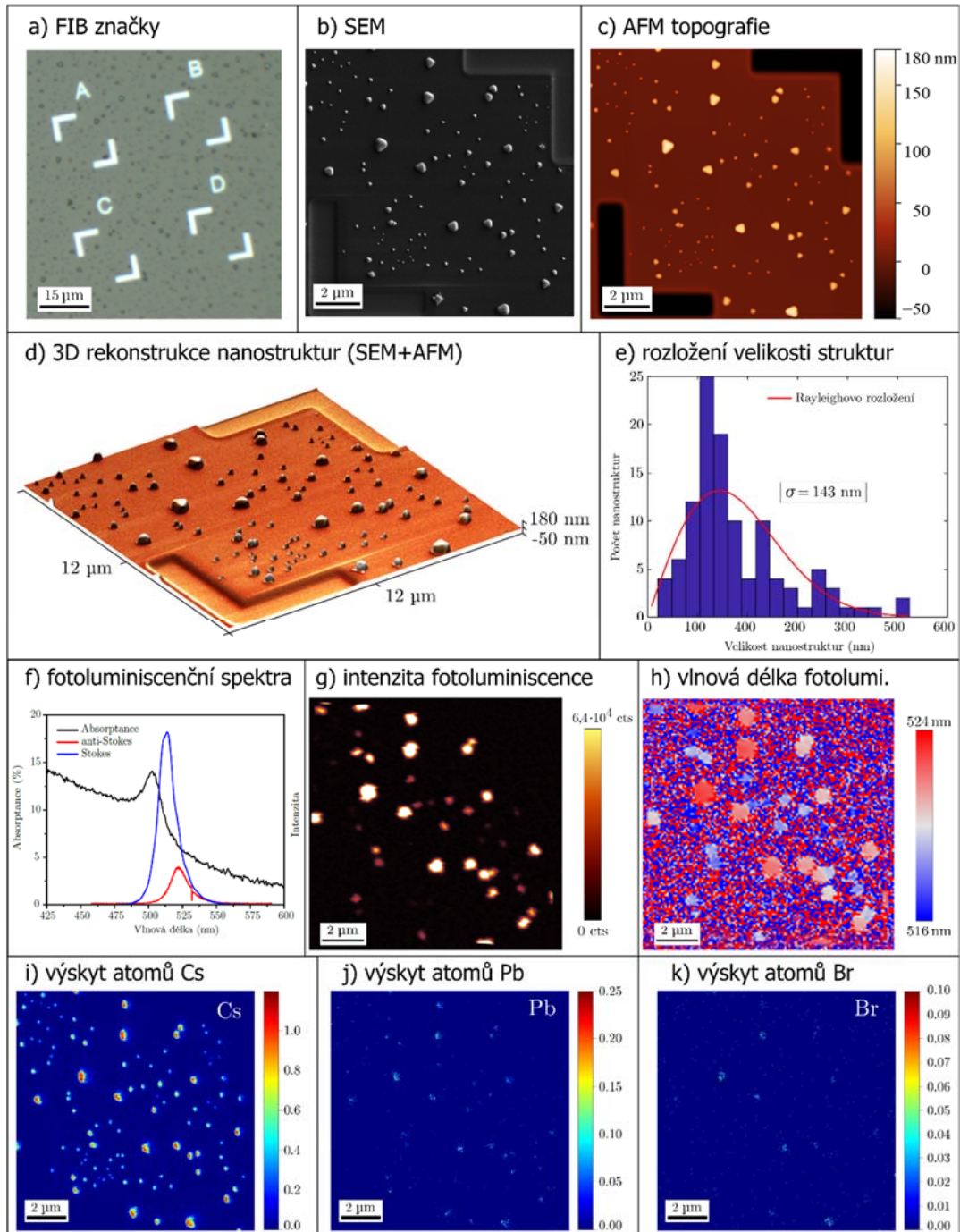
Pokročilé materiály nabízí oproti tradičním materiálům zlepšené, či naprosto unikátní fyzikální či funkční vlastnosti. Takovými pokročilými materiály je například skupina halogenidových olovnatých perovskitů (HOP), což jsou polovodivé, hybridní organické/anorganické materiály s přímým zakázaným pásem a unikátními fotoluminiscenčními vlastnostmi. Cílem mé diplomové práce bylo opticky charakterizovat nanostruktury plně anorganického HOP CsPbBr₃. Nanostruktury HOP CsPbBr₃ byly studovány z hlediska jejich morfologie, fotoluminiscenčních vlastností a také chemického složení. V důsledku této analýzy bylo možné pozorovat, jaký vliv má morfologie a chemické složení jednotlivých nanostruktur HOP CsPbBr₃ na jejich fotoluminiscenční vlastnosti.

HOP jsou materiály odvozené od krystalické struktury titanátu vápenatého a lze je popsat chemickým vzorcem ABX₃, kde A je kationt organických molekul odvozených od metanu a amoniaku (methylammonium, formamidinium) nebo anorganický kationt cesia, rubidia či thallia. Atomární pozice B je poté obsazena zpravidla dvouvalným kovem, v případě HOP je tak obsazena kationtem olova Pb²⁺. Písmeno X v chemickém vzorci pak popisuje pozici, na které se nachází halogenové anionty, tedy anionty chloru, bromu a jodu. HOP jsou přisuzovány unikátní fotoluminiscenční vlastnosti, jako jsou vysoké hodnoty kvantových účinností, dlouhé střední zářivé doby a možnost excitace jak Stokesovy, tak anti-Stokesovy fotoluminiscence.

HOP CsPbBr₃ nabízí oproti tradičním materiálům levnou a nenáročnou výrobu z chemických roztoků a lze již dnes pozorovat snahy o jeho využití ve fotovoltaiice či světlo emitujících zařízeních. Nadále však chybí podrobné vysvětlení fyzikálních jevů a jejich podstaty vedoucích k těmto unikátním optickým vlastnostem.

V mé diplomové práci jsem se zaměřil na vysvětlení vlivu morfologie a chemického složení na anti-Stokesovu fotoluminiscenci nanostruktur CsPbBr₃. Nejprve byly na safírovém substrátu, který byl pokryt nanostrukturami HOP CsPbBr₃, vytvořeny mikroznačky pomocí fokusovaného iontového svazku (FIB), aby bylo umožněno charakterizovat identické struktury více metodami (Obr. 1a). Dále byly tyto struktury podrobeny analýze morfologie v rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM – Obr. 1b), mikroskopu atomárních sil (AFM – Obr. 1c) a díky rekonstrukci tvaru a velikosti nanostruktur (Obr. 1d) bylo možné provést analýzu distribuce velikostí pozorovaných struktur (Obr. 1e). Střední pozorovaná hodnota velikosti struktur CsPbBr₃ byla stanovena $\sigma = 143$ nm.

U nanostruktur CsPbBr₃ byla pozorována intenzivní Stokesova a anti-Stokesova fotoluminiscence vyzařující na vlnové délce 520 nm a absorptance struktur s lokálním maximem na vlnové délce 501 nm, což odpovídá energii 2,475 eV (Obr. 1f). Identická oblast byla stejně jako na Obr. 1b,c podrobena také fotoluminiscenčnímu mapování. Tímto měřením byly získány mapy zobrazující intenzitu fotoluminiscence jednotlivých nanostruktur (Obr. 1g) a také vlnové délky, na kterých je fotoluminiscence vyzářena (Obr. 1h). U totožné oblasti bylo provedeno chemické mapování výskytu prvků Cs, Pb a Br metodou hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů na základě doby letu (TOF-SIMS) (Obr. 1i,j,k).



Obr. 1 – a) FIB mikroznačky pozorované v elektronovém mikroskopu, b) SEM snímek, c) AFM snímek, d) 3D rekonstrukce nanostruktur, e) distribuce velikostí nanostruktur, f) fotoluminiscenční a absorpční spektra s mapami g) intenzity a h) vlnové délky fotoluminiscence, chemické mapy výskytu prvků i) Cs, j) Pb a k) Br.

Na základě takto korelované analýzy bylo zjištěno, že fotoluminiscenční vlastnosti nanostruktur HOP CsPbBr₃ silně závisí na velikosti nanostruktur, což je patrně důsledkem jevu kvantového uvěznění. Chemickou analýzou pomocí fotoelektronové rentgenové spektroskopie (XPS) bylo zjištěno, že při výrobě nanostruktur bylo dosaženo stechiometrie (Cs:Pb:Br) = (24:16:57)%, což téměř odpovídá ideálnímu případu (20:20:60)%. Chemické mapy výskytu prvků získané metodou TOF-SIMS pak nepoukázaly na významné ovlivnění fotoluminiscenčních vlastností z důvodu homogenní distribuce prvků v závislosti na velikosti struktur.

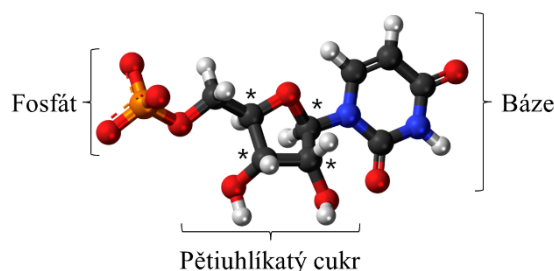
Vibrační optická aktivita nukleotidů a kratších segmentů nukleových kyselin

Mgr. Štěpán Jílek

Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova,
Fyzikální ústav UK, Oddělení fyziky biomolekul,
E-mail: *s.jilek@email.cz*

Nukleotidy jsou organické molekuly, které patří k nejdůležitějším biomolekulám na Zemi. Jejich nejvýznamnější funkcí je, že tvoří základní stavební jednotku nukleových kyselin – lineárních polymerních řetězců nukleotidů, které ve své struktuře uchovávají genetickou informaci. Struktura nukleotidů je tvořena heterocyklickou dusíkatou bází, která může být purinová či pyrimidinová, pětiuhlíkatým cukrem, ribosou či 2'-deoxyribosou a poslední složkou je zbytek kyseliny fosforečné. Studium struktury nukleových kyselin sahá až do druhé poloviny 19. století. Velkým průlomem byl dvoušroubovicový model deoxyribonukleové kyseliny (DNA) navržený Watsonem a Crickem v 50. letech 20. století, který je platný dodnes. Studium struktury a funkcí nukleových kyselin do dnešní doby neutichlo a je stále důležité a přitažlivé.

V diplomové práci se zaměřujeme na studium stavebních jednotek nukleových kyselin (mononukleotidů) a jejich vyššího strukturního uspořádání, které je dané jejich samoasociací. Hlavní metodou studia je Ramanova spektroskopie a zejména její chirálně citlivá varianta – Ramanova optická aktivita (ROA). Tato metoda je založena na rozdílné odezvě molekuly vůči pravotočivě a levotočivě kruhově polarizovanému záření a jedná se tedy o metodu



*Obr. 1. Uridin-5'-monofosfát, * značí chirální centrum*

diferenční. Kombinuje v sobě na jedné straně Ramanův rozptyl (vibrační část), který nám poskytuje strukturní a konformační informace a na druhé straně optickou aktivitu, která nám dává stereochemické informace. Ramanův rozptyl je sám o sobě poměrně slabý jev, zhruba z 1 milionu fotonů se jeden rozptýlí nepružně, a ROA je ještě o 5 až 6 řádů slabší než původní Ramanův signál. Možnost, že lze ROA ke studiu nukleových kyselin využít, byla v minulosti již nastíněna, ale vzniklo pouze několik pilotních studií, zejména z přelomu tisíciletí, které ji k tomuto účelu využily, např. (Bell et al., 1997). Velký technický pokrok v instrumentaci ROA, který se za posledních 20 let odehrál, otevírá nové možnosti a využití této techniky pro studium nukleových kyselin, (Blanch et al., 2003). V práci se nám podařilo ukázat, že zatímco Ramanovým spektrům dominují pásy spojené s vibracemi nukleové báze, ROA spektra jsou velmi citlivá k vibracím cukerné složky, protože se na ní vyskytují chirální uhlíky viz *Obr. 1*.

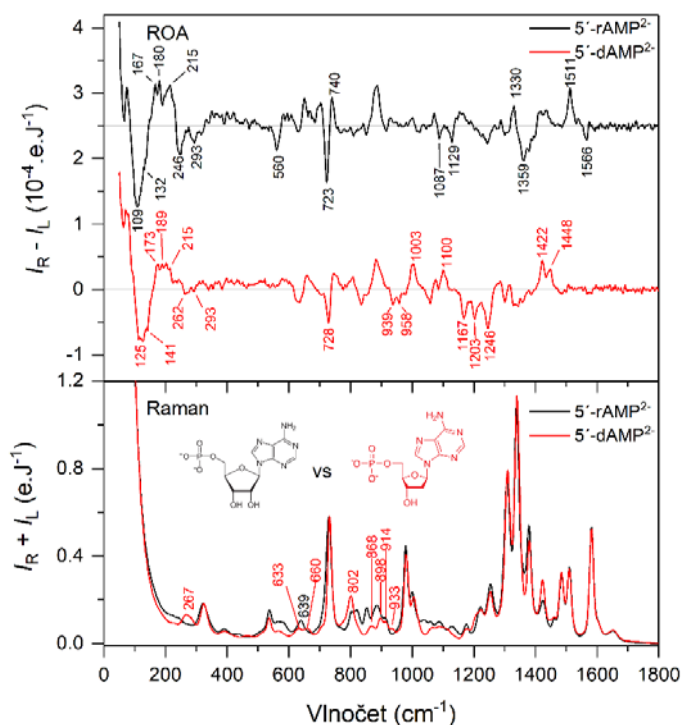
Nukleové kyseliny jsou polyanionty nesoucí poměrně velký záporný náboj na cukrofosfátové kostře, který je dán jednotlivými náboji nukleotidů. Samotné mononukleotidy však mohou mít různý náboj v závislosti na pH a tím ovlivňovat celkový náboj nukleové kyseliny a např. i její konformaci. Proto je značná část práce věnována charakterizaci nábojových stavů různých mononukleotidů a stanovení jejich pK_A disociačních konstant, a to na základě pH závislosti spekter Ramanova rozptylu, které byly zpracovány faktorovou analýzou – konkrétně metodou singulárního rozkladu. Současně nám tato měření sloužila ke stanovení podmínek pro měření ROA spekter jednotlivých nábojových stavů.

Dále jsme se zabývali rozdílnými spektrálními projevy chemických změn mononukleotidů způsobenými vlivem polohy fosfátu či přítomností ribosy, resp. 2'-deoxyribosy. Zjistili jsme, že jak poloha fosfátu, tak přítomnost různé formy pětiuhlíkatého cukru se v Ramanových spektrech neprojevuje nikterak výrazně. Naproti tomu ROA spektra jsou vůči změnám vyvolaným přítomností/absencí OH skupiny na cukerné složce velmi citlivá a dochází k proměně jejich celkového charakteru.

Jedním ze stabilizujících efektů nukleových kyselin je tzv. patrová interakce (π - π interakce, π - π stacking), což je nekovalentní interakce mezi aromatickými kruhy. Tuto interakci lze však pozorovat nejen u nukleových kyselin, ale i při vyšších koncentracích pro volné mononukleotidy. Důsledkem je pak samoasociace (stohování) mononukleotidů, (Neurohr & Mantsch, 1979). Stohování však není jediný samoasociační proces, ke kterému může docházet. Guanosin-5'-monofosfát nebo 2'-deoxyguanosin-5'-monofosfát mohou prostřednictvím Hoogsteenovského párování vytvářet tzv. guaninové tetrády (G-tetrády), které za přítomnosti různých kationtů následně vytvářejí sloupcové aglomeráty podobné guaninovým kvadruplexům. Oba samoasociační efekty jsme kvantifikovali jak v Ramanových, tak i ROA spektrech. Spektrální projevy stohování bází byly pozorovatelné, ale celkově velmi slabé a obecně lze říci, že π -interakce je v Ramanových i ROA spektrech nevýrazná. Naopak tvorba G-tetrád a jejich další asociace se projevuje markantním způsobem. V Ramanově spektroskopii, kde jsou projevy tvorby asociátů G-tetrád velmi dobře známé (Mudroňová et al., 2016), jsme rozšířili pozorování i o nízkofrekvenční oblast pod 400 cm^{-1} , kde dochází k rozlišení struktury pásů souvisejícím s konformační stabilizací nukleotidů. V ROA spektrech jsou pozorované změny enormní. Zcela se promění spektrální profil a výrazně narůstá intenzita většiny pásů, což je spjato se snížením flexibility a zvýšením konformační rigidity struktury, ke kterému dochází provázáním ribosových hydroxylů pomocí vodíkových můstků.

Literatura

- BELL, A. F., HECHT, L., & BARRON, L. D. (1997). *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **93**(4)
- BLANCH, E., HECHT, L., & BARRON, L. D. (2003). *Methods*, **29**(2), 196–209.
- MUDROŇOVÁ, K., ŘÍMAL, V., & MOJZEŠ, P. (2016). *Vibrational Spectroscopy*, **82**, 60–65.
- NEUROHR, K. J., & MANTSCH, H. H. (1979). *Canadian Journal of Chemistry*, **57**(15), 1986–1994.



Obr. 2. Ramanova (dole) a ROA (nahore) spektra plně disociovaných forem 5'-rAMP a 5'-dAMP; 5'-rAMP²⁻ (černá), 5'-dAMP²⁻ (červená)

Interpretace Ramanovy optické aktivity nukleových kyselin *Ing. Věra Schrenková*

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v. v. i.

Oddělení biomolekulární spektroskopie

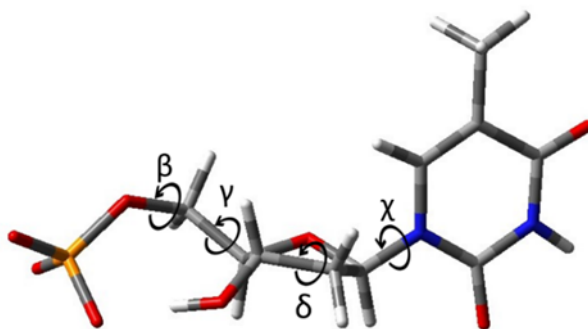
E-mail: *schrenkv@vscht.cz*

Diplomová práce obhájena na Ústavu analytické chemie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze.

Nukleotidy, tedy základní stavební kameny nukleových kyselin, jsou součástí všech živých organismů a virů. Jejich vlastní biologická aktivita je, stejně jako v případě nukleových kyselin, velmi úzce spjatá s trojrozměrnou chemickou strukturou (konformací). Příkladem je adenosintrifosfát, který díky silně exergonickému štěpení fosfoanhydridové vazby dodává energii buněčným procesům. Jeho derivát, cyklický adenosinmonofosfát, působí jako mediátor v řadě signálních drah. Pomocí modifikací ve struktuře nukleotidů lze též ovlivnit terciární či kvartérní strukturu nukleových kyselin, čehož je využíváno v řadě terapeutických metod¹.

Jako většina biomolekul jsou nukleotidy opticky aktivní, což znamená, že vykazují symetrii pravé a levé ruky a mohou různě interagovat s levo- a pravotočivým kruhově polarizovaným zářením. Ve vztahu k efektivní konformační charakterizaci se jako velice užitečná jeví Ramanova optická aktivita (ROA), která díky nízkému neelastickému rozptylu vody umožňuje provedení experimentu v prostředí blízkém přirozenému. ROA je malý rozdíl v intenzitě neelasticky rozptýleného pravo- a levotočivého kruhově polarizovaného světla a jakožto polarizovaný analog konvenční Ramanovy spektroskopie je velmi citlivá vůči struktuře chirálních molekul. V minulosti byla tato spektroskopická metoda aplikována na systémy jako jsou nukleosidy², nukleové kyseliny nebo viry³. Slabinou mnoha studií byla interpretace spekter vycházející z čistě empirických poznatků, založená například na srovnání se spektry strukturně podobných látek. Spolehlivější je interpretace dostupná v posledních dvou dekádách, která se opírá o počítačové simulace. Přestože neexistuje ideální výpočetní protokol k simulacím spekter ROA, dobré kvalitativní shody s experimentálními spektry lze dosáhnout kombinací molekulární dynamiky (MD) a teorie funkcionalu hustoty (DFT)⁴.

Předkládaná práce je zaměřena na detailní konformační analýzu vybraných nukleotidů – adenosinu, guanosinu, deoxythymidinu a cytidinu 5'-monofosfátu. Kombinované MD/DFT výpočty poskytly podklad pro interpretaci experimentálních Ramanových a ROA spekter. Signál ROA nukleotidů odráží uspořádání cukerné jednotky (tzv. pseudorotační úhel P a dihedrální úhel δ), konformaci glykosidové vazby (dihedrální úhel χ) a exocyklické $\text{CO}(\text{PO}_3)^{2-}$ skupiny (dihedrální úhly β a γ), jak je zvláště na Obr. 1.



Obr. 1 Dihedrální úhly deoxythymidinu 5'-monofosfátu: $\beta = \angle(\text{P}-\text{O}5'-\text{C}5'-\text{C}4')$, $\gamma = \angle(\text{O}5'-\text{C}5'-\text{C}4'-\text{C}3')$, $\delta = \angle(\text{C}5'-\text{C}4'-\text{C}3'-\text{O}3')$, $\chi = \angle(\text{O}4'-\text{C}1'-\text{N}1-\text{C}2)$.

MD simulace byly provedeny s využitím silového pole gaff2 (nukleotidy) a TIP3P (voda) a poskytly cenné informace o konformačním chování, které ovlivňuje výsledný signál ROA. Během „volné“ MD byl nejprve sledován časový vývoj závislosti dihedrálních úhlů na konformaci cukru. Analýza intramolekulárních H-můstek pomohla objasnit preference pro určitá konformační uspořádání, která byla v některých případech odlišná od odpovídajících nukleosidů. Bylo zjištěno, že konformace cukru je silně ovlivněna přítomností intramolekulárních H-můstek mezi fosfátovou skupinou a C3' hydroxylyem. Dále byly v rámci metadynamických simulací pomocí tzv. umbrella sampling získány hyperplochy volné energie. Toho bylo dosaženo systematickým mapováním dihedrálních úhlů γ (C4'-C5') a χ (glykosidová vazba). Z výsledků například vyplývá, že dvě možné hodnoty dihedrálního úhlu χ jsou u purinových nukleotidů odděleny nižší energetickou bariérou oproti pyrimidinovým nukleotidům.

Další část diplomové práce byla věnována vlastní interpretaci experimentálních Ramanových a ROA spekter. Pro každý nukleotid bylo z MD vybráno 700 geometrií, pro něž byla příslušná spektra vypočtena na úrovni B3PW91/6-31++G**/CPCM. Průměr těchto 700 spekter byl porovnáván se spektry experimentálními. Rozdělení simulovaných spekter do skupin na základě geometrických kritérií a jejich následné zprůměrování v rámci těchto skupin umožnilo nalezení spektrálních pásů ROA, které mohou být využity jako indikátory určitých konformačních uspořádání. Vypočtená spektra reprodukuje většinu experimentálních frekvencí a intenzit. Občasné nesrovnalosti lze přisoudit nedokonalostem použitého silového pole, harmonické a B3PW91 aproximace a implicitní solvatace. Pokud je mi známo, jedná se o první systematickou studii nukleotidů, která kombinuje experiment ROA s komplexními MD/DFT výpočty. V budoucnu mohou být získané poznatky použity při interpretaci spekter složitějších biosystémů, jako jsou oligonukleotidy či nukleové kyseliny.

1. Evich M., Spring-Connell A. M., Germann M. W.: *Heterocyclic Communications* 23, 155 (2017).
2. F. Bell A., Hecht L., D. Barron L.: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 93, 553 (1997).
3. Blanch E. W., Hecht L., Barron L. D.: *Methods* 29, 196 (2003).
4. Cheeseman J. R., Shaik M. S., Popelier P. L., Blanch E. W.: *J Am Chem Soc* 133, 4991 (2011).

Charakterizace opticky aktivních látek v tuhém stavu kombinací spektroskopických metod

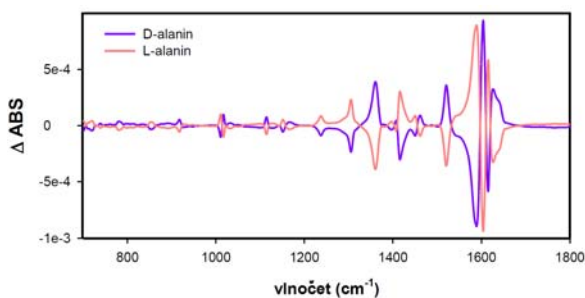
Ing. Adam Sklenář

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v. v. i.,
Skupina biomolekulární spektroskopie,
E-mail: adam.sklenar@uochb.cas.cz

Diplomová práce obhájena na Ústavu analytické chemie fakulty chemicko-inženýrské Vysoké školy chemicko-technologické v Praze.

Většina léků na trhu je v současnosti vyráběna ve formě pevných přípravků. Farmaceutické a biotechnologické firmy podrobují své produkty detailní analýze, aby tak zajistili jejich stálou kvalitu. Znalost pevnofázové formy je nezbytná pro kontrolu farmakokinetických a farmakodynamických vlastností léků. Existuje řada metod k identifikaci krystalických struktur farmaceuticky aktivních látek (API). Metodou první volby jsou různé techniky rentgenové difrakce, z nichž SCXRD (single-crystal X-ray diffraction) poskytuje detailní informace o prostorovém uspořádání molekul v krystalu. Dalšími typickými metodami jsou pevnofázová magnetická nukleární rezonance, různé techniky vibrační spektroskopie nebo metody termální analýzy. V této práci jsme se zaměřili na analýzu krystalických chirálních API pomocí polarizované varianty infračervené spektroskopie (IČ), vibračního cirkulárního dichroismu (VCD). VCD byl dosud využíván převážně pro měření látek v roztoku. My jsme metodu úspěšně aplikovali i na studium pevných látek. Výhodou VCD oproti standardní IČ je vyšší citlivost ke změnám ve struktuře látky a jejím interakcím s okolím, v případě pevných vzorků k interakcím s okolními molekulami v krystalu.

Dostupný je pouze omezený počet publikací zaměřených na VCD v pevné fázi a v podstatě neexistuje ucelený protokol pro měření pevných vzorků zajišťující reprodukovatelná data. Součástí našeho projektu tedy byla optimalizace experimentálních podmínek kombinovaná s in-silico simulacemi. Ty doplnily informace o vztahu studované struktury a VCD spektra, a umožnily další aplikace VCD např. při identifikaci neznámých polymorfů. Vzorky byly vždy připraveny smícháním analytu s inertní maticí v poměru cca 1:100. Směs byla rozetřena a stlačena do podoby transparentní pelety. Byl studován vliv různých parametrů na kvalitu spekter, jako např. délka měření (N bloků po 1560 skenech), typ matrice (KBr, CsI) nebo velikost pelet (0,7 a 2 cm v průměru). Pro potlačení artefaktů zapříčiněných anizotropií vzorku byla peleta rotována okolo osy dopadajícího záření. Měření bylo provedeno pro enantiomery vybraných modelových látek.



Obr. 1: Výsledná VCD spektra enantiomerů alaninu.

Současně probíhal vývoj protokolu pro simulaci spekter. Za pomoci programů vyvinutých na našem pracovišti jsme navrhli dva modely pro výpočet optických vlastností a charakteristik vibračních přechodů. První model představoval krystal o 27 elementárních buňkách (3 v každém směru). Alternativně jsme uvažovali nekonečný krystal na základě pouze párových interakcí v rámci jedné elementární buňky a jejího nejbližšího okolí.

Při optimalizaci experimentálních parametrů bylo zjištěno, že čas postačující pro získání kvalitního spektra není větší než tři hodiny, a že volba matrice nemá na kvalitu VCD spektra zásadní vliv. Velikost pelety již roli hrála, neboť u menších pelet je část paprsku světla odstíněna, což se projevuje zvýšeným šumem. Nicméně menší tablety poskytují v oblasti vyšších vlnových délek ostřejší a lépe rozlišitelné pásy.

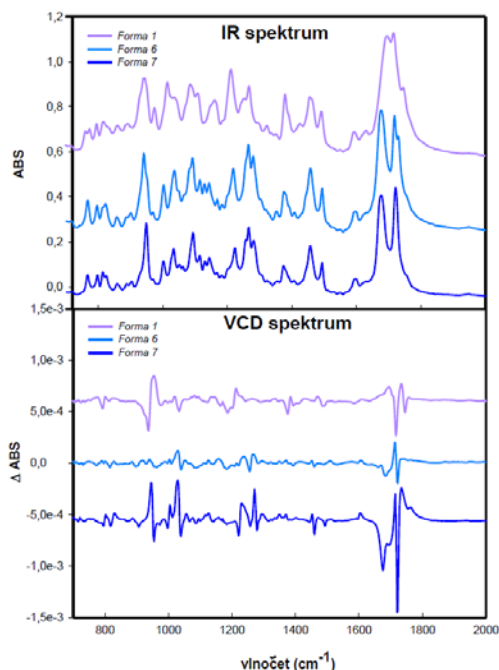
Výsledné experimentální VCD spektrum vzniklo průměrováním 6 naměřených bloků, odečtením signálů pozadí a matrice, a následným zprůměrováním spekter malé a velké tablety. Suma VCD signálů obou enantiomerů stejné látky by se měla v ideálním případě rovnat nule. Tato sumační linie ukazuje na velikost zbytkového šumu, artefaktů či nečistotu vzorku a byla od obou spekter enantiomerů odečtena za vzniku dokonale zrcadlových obrazů (**Obr.1**). Postup byl testován na vzorcích krystalického alaninu a serinu. Byla provedena kompletní interpretace jednotlivých pásů a získaná VCD spektra byla porovnána s literaturou. Podobnost spekter ukazuje na opakovatelnost naší metody, a zároveň náš postup umožňuje měření v širším rozsahu vlnových délek, než bylo publikováno.

Optimalizovaný experimentální postup byl aplikován na tři polymorfy sofosbuviru, pro jejichž rozlišení je IČ, v porovnání s citlivějším VCD, nedostačující. Ve VCD spektrech jsou rozdíly v signálech polymorfních forem jasně patrné (chybějící/přebývající signály, inverze/posun pásů, či změna intenzity signálu) (**Obr. 2**).

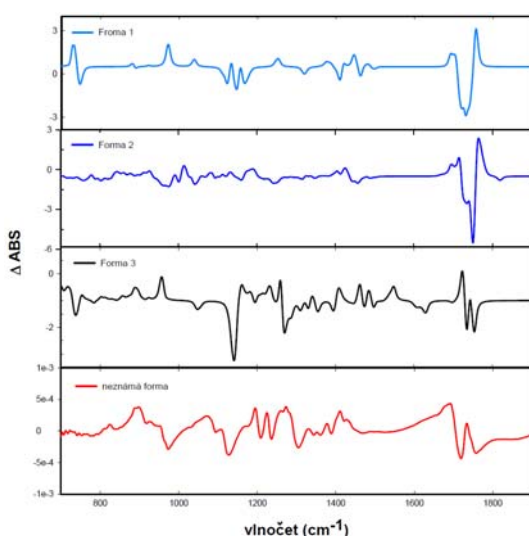
Nový výpočetní protokol byl použit k určení neznámého polymorfu kyseliny L-jablečné, pro níž byly v databázi nalezeny tři různé polymorfní struktury. Přístupem nekonečného krystalu byla simulována spektra těchto polymorfů, na jejichž základě byl neznámý vzorek určen jako forma 3 (**Obr. 3**). Výsledek byl potvrzen práškovou X-ray difrakcí. Přestože vypočtená spektra zcela neodpovídají experimentálním, lze na základě podobnosti neznámou formu jednoznačně určit.

Se současným prudkým vývojem nových léků a zejména jejich účinnějších pevnofázových forem se zvyšuje poptávka po spolehlivých a levných analytických metodách.

Tato studie ukazuje, že VCD představuje velmi citlivou, účinnou a za určitých podmínek rychlou metodu analýzy látek v pevné fázi. Metoda pevnofázového VCD má tak potenciál, s ohledem na nižší pořizovací cenu přístroje, rozšířit portfolio analytických metod zejména menších farmaceutických firem, pro něž představuje např. SCXRD výraznou investici. S ohledem na současné trendy ve vývoji nových forem léčiv se budeme v budoucnu věnovat nejen studiu například solvátů nebo kokystalů, ale také kryptoracematů a konglomerátů, při jejichž popisu řada standardních metod naráží na své limity. Věříme, že kombinovaným přístupem experimentální metody a ab initio výpočtů posuneme vývoj a aplikovatelnost pevnofázového VCD do farmaceutické praxe.



Obr. 2: Spektra polymorfů sofosbuviru.



Obr. 3: Vypočtená (horní tři) a experimentální (dole) spektra kyseliny L-jablečné.

Laditelné optické metapovrchy na bázi oxidu vanadičitého

Ing. Filip Ligmajer, Ph.D.

Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně
Ústav fyzikálního inženýrství
E-mail: filip.ligmajer@vutbr.cz

Seznam soutěžních prací:

1. Lei, D. Y.; Appavoo, K.; Ligmajer, F.; Sonnefraud, Y.; Haglund, R. F.; Maier, S. A. Optically-Triggered Nanoscale Memory Effect in a Hybrid Plasmonic-Phase Changing Nanostructure. *ACS Photonics* **2015**, 2 (9), 1306–1313.
doi:10.1021/acsphotonics.5b00249
2. Ligmajer, F.; Kejík, L.; Tiwari, U.; Qiu, M.; Nag, J.; Konečný, M.; Šíkola, T.; Jin, W.; Haglund, R. F.; Appavoo, K.; Lei, D. Y. Epitaxial VO₂ Nanostructures: A Route to Large-Scale, Switchable Dielectric Metasurfaces. *ACS Photonics* **2018**, 5 (7), 2561–2567
doi:10.1021/acsphotonics.7b01384
3. Kepič, P.; Ligmajer, F.; Hrtoň, M.; Ren, H.; Menezes, L. S.; Maier, S. A.; Šíkola, T. Optically Tunable Mie Resonance VO₂ Nanoantennas for Metasurfaces in the Visible *ACS Photonics* **2021**, 8 (4), 1048–1057
doi:10.1021/acsphotonics.1c00222

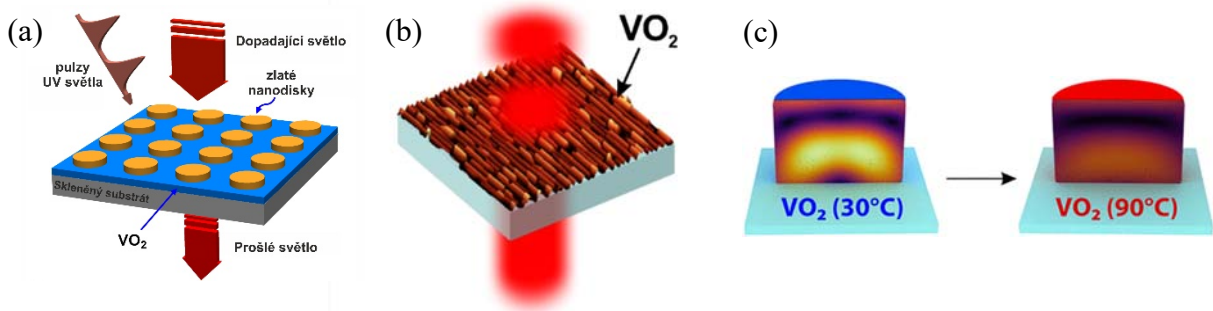
Uměle nanostrukturované povrchy (nazývané metapovrchy) umožňují ovlivňovat chod světelných paprsků s mnohem širší paletou možností, než jaká je běžně dostupná při použití konvenčních makroskopických optických prvků. Metapovrchy nejen že velmi výrazně snižují optickou tloušťku potřebnou například pro zaostření světla čočkou, umožňují však zároveň navíc ještě kontrolu nad dalšími parametry světelných paprsků, jako je polarizace, fáze, nebo orbitální moment hybnosti. Předložený soubor prací se v rámci široké oblasti metapovrchů zabývá implementací jednoho aspektu, důležitého pro jejich možné budoucí aplikace – aspektu laditelnosti.

První předkládaná publikace popisuje základní způsob nepřímého ladění optické funkce metapovrchu použitím vrstvy externě laditelného materiálu na podkladním substrátu. V našem případě byl takovým materiálem oxid vanadičité (VO₂), který přibližně při 68 °C prochází fázovou přeměnou z dielektrika na kov, což je spojeno s výraznou změnou jeho elektrických a optických vlastností. Přítomnost tenké vrstvy VO₂ v blízkosti plazmonických nanostruktur, které jsou typickým základním stavebním kamenem různých metapovrchů, tedy umožňuje prostým ohráním ovlivňovat index lomu jejich okolního prostředí, a tedy nepřímo i polohu a tvar jejich plazmonických rezonancí. Ve zmiňované publikaci bylo navíc kromě externího ohřevu ukázáno také ovlivňování plazmonických rezonancí pomocí osvětlení ultrafialovým světlem, což je žádoucí zejména v aplikacích vyžadující bezkontaktní ladění metapovrchů (Obr. 1a).

Ve druhé publikaci již nebyly kovové nanostrukturované stavební kameny metapovrchu ovlivňovány nepřímo, nýbrž byly využito toho, že VO₂ epitaxně roste na určitých substrátech

se specifickými krystalografickými orientacemi v podobě nanodrátů (Obr. 1b). Dochází tedy vlastně k přirozenému nanostrukturování, jehož podobu lze částečně řídit. Vznik nanostruktur ale zejména vede také ke vzniku laditelných plazmonických rezonancí na telekomunikačních vlnových délkách přímo v kovové fázi VO₂. Na povrch s nanodráty lze tedy pohlížet jako na velkoplošný (v řádu cm²) laditelný metapovrch s tloušťkou na úrovni 1/40 vlnové délky, který umožňuje modulovat průchod telekomunikačních vln s modulační hloubkou téměř 9 dB. Díky výrazné anizotropii navíc poskytuje takový modulátor dva kanály v podobě dvou ortogonálních směrů polarizace.

Ve třetí publikaci byla již vrstva VO₂ nanostrukturována vysoce kontrolovaně pomocí elektronové litografie. Díky tomu bylo možné vyrobit válcové stavební kameny metapovrchu s vysokou přesností a experimentálně ověřit, jak výsledné optické vlastnosti závisí na jejich výšce i průměru. Na rozdíl od předchozího využití VO₂ v blízké a střední infračervené oblasti bylo hlavním záměrem této práce zkoumat vlastnosti jeho nanostruktur v oblasti viditelné. Ukázalo se, že VO₂ se v této oblasti ani v jedné ze svých materiálových fází nechová jako kov, nýbrž vykazuje poměrně silné dielektrické Mieho rezonance. Ty jsou opět laditelné a poskytují modulační hloubky 5-8 dB pro rozptyl, resp. 1-3 dB pro extinkci viditelného světla. I v tomto případě je navíc možné ladění rezonancí provádět bezkontaktně za pomoci laserového osvětlení, což otvírá širokou škálu možností pro další využití těchto a podobných stavebních kamenů v opticky laditelných metapovrchích.



Obr. 1. Schematická znázornění jednotlivých publikací zabývajících se využitím VO₂ pro laditelné metapovrchy. a) Nepřímá modulace plazmonických rezonancí zlatých nanodisků pomocí VO₂ vrstvy ovlivňované pulzy ultrafialového (UV) světla. b) Přímá modulace telekomunikačních vln v blízké infračervené oblasti pomocí anizotropního metapovrchu z VO₂ nanodrátů. Povrch vzorku je vymodelován na základě reálného měření topografie s pomocí mikroskopie atomárních sil. c) Laditelné Mieho rezonance v litograficky vytvořených VO₂ nanostrukturách. Barevná mapa znázorňuje rozložení elektrického pole v průřezu nanostruktur pro nízkoteplotní a vysokoteplotní fázi VO₂.

NMR Aerosolomika

Ing. Štěpán Horník

Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i.,
Oddělení analytické chemie
E-mail: *hornik@icpf.cas.cz*

Seznam soutěžních prací:

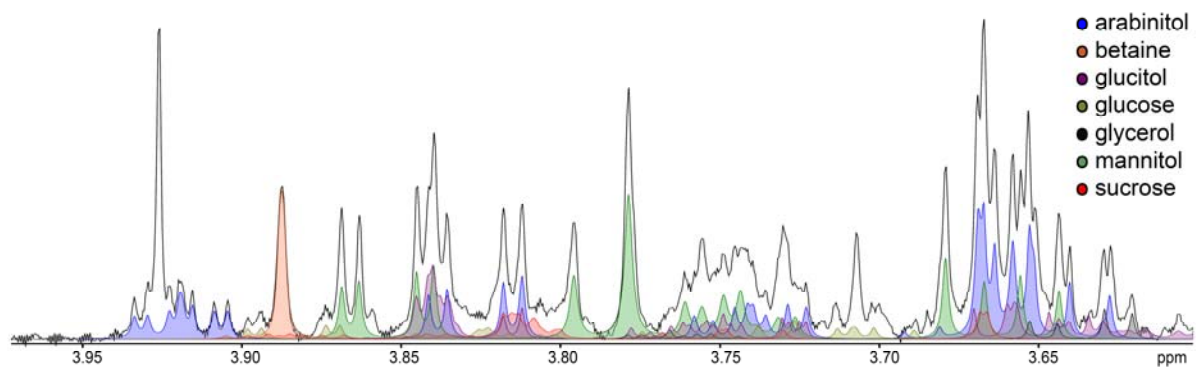
1. Horník, Š.; Sýkora, J.; Pokorná, P.; Vodička, P.; Schwarz, J.; Ždímal, V.
Detailed NMR analysis of water-soluble organic compounds in size-resolved particulate matter seasonally collected at a suburban site in Prague.
Atmospheric Environment **2021**, *267*, 118757.
2. Horník, Š.; Sýkora, J.; Schwarz, J.; Ždímal, V.
Nuclear Magnetic Resonance Aerosolomics: A Tool for Analysis of Polar Compounds in Atmospheric Aerosols.
ACS Omega **2020**, *5*, 22750–22758.

Soubor předkládaných prací představuje novou metodu pro analýzu polárních organických látek v atmosférických aerosolech – NMR aerosolomiku. Metoda využívá NMR spektroskopii, konkrétně profilování jednotlivých látek v komplikovaných ^1H NMR spektrech vzorků reálných atmosférických aerosolů. Identifikace látek probíhá na základě shody přesných chemických posunů signálů se signály autentických látek z knihovny standardů. K tomuto účelu byla vytvořena databáze spekter, která k dnešnímu dni čítá přibližně 150 nejvýznamnějších látek spojených s chemií aerosolů. Knihovna spekter umožňuje identifikaci přibližně 60 látek ve vzorcích reálných aerosolů. Kvantifikaci určených látek následně umožňuje srovnání se známou koncentrací vnitřního standardu.

Nová metoda byla nejprve testována na sérii 21 vzorků atmosférického aerosolu odebraného na předměstské lokalitě v Praze-Suchdole. Vzorky byly specifické jak ročním obdobím odběru (léto a zima), tak velikostí částic (dvě velikostní frakce). V každém vzorku bylo identifikováno až 60 sloučenin a celkový počet identifikovaných sloučenin byl 79. Nově bylo identifikováno sedm nových sloučenin. Získaná koncentrační data byla podrobena vícerozměrné statistické analýze, která ukázala rozdělení vzorků na základě ročního období. Následná jednorozměrná statistická analýza odhalila sloučeniny charakteristické pro dané roční období a umožnila navrhnout možné zdroje.

Další testovací sadou byly velikostně rozlišené vzorky letního a zimního aerosolu, které byly opět odebrány na pražském předměstském stanovišti. Vzorky byly při sběru rozděleny do šesti velikostních frakcí představujících různé módy velikosti částic. Díky nové metodě bylo identifikováno 73 sloučenin z devíti skupin podle jejich chemické podstaty. Nejcennějším výsledkem ovšem byly distribuční profily jednotlivých látek, které výrazně usnadňují propojit jednotlivé sloučeniny napříč skupinami a určit vzájemné korelace s pravděpodobnými zdroji. Tyto výsledky byly opět podpořeny vícerozměrnou statistickou analýzou, která tvoří nedílnou součást nové metody.

Získané výsledky byly plně ve shodě s dosud publikovanými daty. Když ovšem uvážíme, že těchto výsledků bylo dosaženo během dlouhého časového období, navíc za použití kombinace několika instrumentálních metod, představuje NMR aerosolomika pro analýzu aerosolů obrovský krok kupředu. Největším potenciálem metody do budoucna je pak zejména její využití pro identifikaci a kvantifikaci příspěvků jednotlivých zdrojů aerosolů.



Obr. 1. Profilování sloučenin v sacharidové oblasti ^1H NMR spektra vzorku atmosférického aerosolu.

Mgr. Joanna Olszówka, Ph.D.

J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry AS ČR, v. v. i.,
Department of Structure and Dynamics in Catalysis,
E-mail: joanna.olszowka@jh-inst.cas.cz

List of competition works:

Olszowka, J. E.; Lemishka, M.; Mlekodaj, K.; Kubat, P.; Rutkowska-Zbik, D.; Tabor, E.; Dedecek, J.

Determination of Zn speciation, siting, and distribution in Ferrierite using luminescence and FTIR spectroscopy.

J. Phys. Chem. C **2021**, *125*, 9060-9073.

Zeolites due to their structure and chemical composition represent rather unknown, but essential materials for the chemical industry and thus state economy, as catalytic processes generate ca. 25 % of world gross income. As silicon-rich ones represent the widest group of the industrial heterogeneous catalyst,¹ their properties are extensively studied and their understanding is of interest both to academic and industrial stakeholders. Due to the characteristic structure (corner-sharing $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedra partially isomorphously substituted by $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetrahedra inducing the negative charge of the lattice), zeolite matrix offers high dispersion of transition metal sites with open coordination sphere, necessary for the redox cycle in the catalytic process. Recently, Zn-containing zeolites have attracted much attention, due to their activity in transformation of methane,² a highly desirable chemical route opening the possibility to transform excess methane to more valuable products such as alcohol or aldehyde.³ Although some efforts have been devoted to clarifying the nature and form of Zn species embedded in the zeolite matrixes (MFI and BEA* zeolites),^{2,4} the methods used are mostly indirect and merely qualitative, none of them considered siting, which leaves the issue not fully resolved.

In this work, we used a multi-spectroscopic approach combining information from two spectroscopic methods, which led to the development of an easy, precise, qualitative, and quantitative method for studying speciation, dispersion, and siting of zinc cations embedded in zeolite matrix (for this purpose, Ferrierite (FER) zeolite was used). The first method, FTIR spectroscopy of antisymmetric skeletal T-O-T (framework tetrahedral atoms connected via corner O atom) vibrations perturbed by the ligation of bare divalent cation was proved to be effective for studying different cations such as Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} in extra-framework cationic sites.^{5,6} By the analysis of the spectra in the region of T-O-T vibrations of dehydrated FER zeolite perturbed by ligated Zn^{2+} ions ($970\text{-}870\text{ cm}^{-1}$), and comparison of the observed T-O-T bands with those reported previously for other divalent cations, individual T-O-T bands were attributed to particular cationic sites of Zn^{2+} in FER matrix. Investigation of the effect of the Zn loading on the FTIR spectra allowed to determine the extinction coefficient and finally obtain quantitative information about the cation embedded in FER extra-framework cationic sites. Despite some advantages, this method can be limited by the low crystallinity and the presence of additives (e.g. binders) in the “real” industrial catalysts. Also, this approach allows estimating the local arrangement of the cationic site and its position in the zeolite channel system only for matrixes with already analyzed perturbations of T-O-T vibrations induced by ligation of divalent cations. For this purpose, a complementary method for the analysis of Zn^{2+} siting in the zeolite matrix was developed based on the luminescence of Zn^{2+} ions stabilized in cationic sites.

The second method was based on the luminescence properties of the Zn^{2+} cation. According to the studies performed for isoelectric with Zn^{2+} , Cu^+ cations in zeolites weakly ligated cations in the exchangeable extra-framework positions (isolated cation) are characterized by the long emission lifetime.⁷ Such

observation also proved true for Zn species, which could be distinguished with the help of quenching experiments with small molecules (O_2 and H_2O), and by monitoring their emission decay. The analysis of the emission spectra and their behavior in time acquired with the laser-induced kinetic emission spectrometer allowed not only to confirm a dominant presence of a cationic form of zinc

in the studied zeolite but also to assign particular emitting Zn^{2+} centers to individual cationic positions. Further, emission coefficients were determined resulting in the possibility of (semi)quantitative analysis of Zn^{2+} cation distribution.

A very good agreement was obtained between the FTIR of T-O-T vibration analysis and Zn^{2+} luminescence confirming the validity of both methods for the analysis of Zn^{2+} siting in the zeolite. However, T-O-T vibrations are specific to individual zeolite topologies and thus cannot be used to analyze cationic positions in matrices of another topology. On contrary, the luminescence of Zn^{2+} ions depends only on the cation local environment. Thus, it can be employed for analysis of cation siting with not interpreted T-O-T vibrations. Moreover, quenching of Zn^{2+} emission by guest molecules can be employed to analyze cation position in the hierarchically arranged channel/cavity system of complex zeolite matrices. Thus, Zn^{2+} luminescence monitored by kinetic emission spectrometer represents an extremely powerful tool for the analysis of the siting of divalent cations in zeolite matrices and for analysis of corresponding Al distribution in the zeolite, which is one of the key parameters controlling the performance of zeolite-based catalysts.

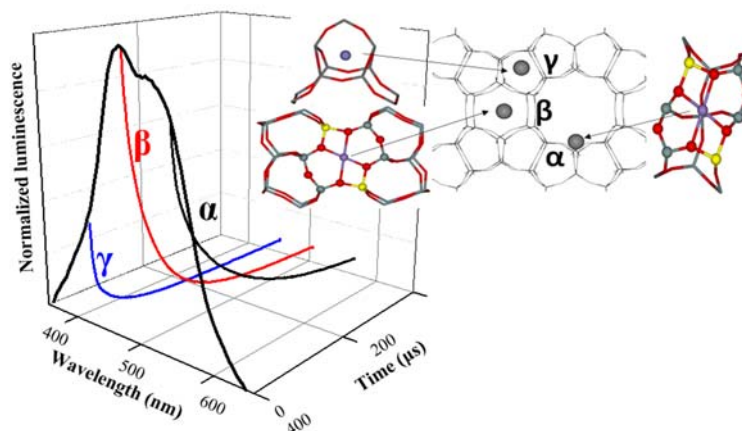


Fig. 1. Zn^{2+} siting based on luminescence.

References:

1. Vogt, E. T. C.; Weckhuysen, B. M. Fluid Catalytic Cracking: Recent Developments on the Grand Old Lady of Zeolite Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 7342–7370.
2. Oda, A.; Torigoe, H.; Itadani, A.; Ohkubo, T.; Yumura, T.; Kobayashi, H.; Kuroda, Y. An Important Factor in CH_4 Activation by Zn Ion in Comparison with Mg Ion in MFI: The Superior Electron-Accepting Nature of Zn^{2+} . *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 15234–15241.
3. Zabilskiy, M.; Sushkevich, V. L.; Palagin, D.; Newton, M. A.; Krumeich, F.; van Bokhoven, J. A. The Unique Interplay between Copper and Zinc During Catalytic Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol. *Nat. Commun.* 2020, 11, 8.
4. Penzien, J.; Abraham, A.; van Bokhoven, J. A.; Jentys, A.; Muller, T. E.; Sievers, C.; Lercher, J. A. Generation and Characterization of Well-Defined Zn^{2+} Lewis Acid Sites in Ion Exchanged Zeolite BEA. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 4116–4126.
5. Lemishka, M.; Dedecek, J.; Mlekodaj, K.; Sobalik, Z.; Sklenak, S.; Tabor, E. Speciation and Siting of Divalent Transition Metal Ions in Silicon-Rich Zeolites. An FTIR Study. *Pure Appl. Chem.* 2019, 91, 1721–1732.
6. Tabor, E.; Zaveta, K.; Sathu, N. K.; Tvaruzkova, Z.; Sobalik, Z. Characterization of Iron Cationic Sites in Ferrierite Using Mossbauer Spectroscopy. *Catal. Today* 2011, 169, 16–23.
7. Nachtigall, P.; Davidova, M.; Nachtigallova, D. Computational Study of Extraframework Cu^+ Sites in Ferrierite: Structure, Coordination, and Photoluminescence Spectra. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 3510–3517.



2022

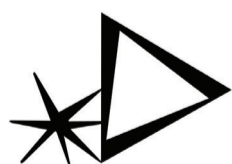
European Symposium on Analytical Spectrometry

Czech-Slovak Spectroscopic
Conference



ESAS-CSSC2022.SPEKTROSKOPIE.CZ

SEP. 4-9, BRNO
CZECH REPUBLIC



Ioannes Marcus Marci Spectroscopic Society



UNIVERSITY OF
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
PRAGUE

MUNI
SCI

B | R | N | O



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





Jednodušší, rychlejší a bezpečnější mikrovlnný rozklad s PreeKem M6

Společnost PreeKem v uplynulém desetiletí úspěšně uvedla na trh řadu velmi oblíbených instrumentů pro mikrovlnný rozklad (Topex+, Coolpex, WX-6000, PREPS). Letos přichází se zbrusu novým modelem PreeKem M6, který je prvním modelem ze zcela nové rodiny PreeKem 'M'.



Nové technologie a nové funkce (např. bezkontaktní mid-IR snímače teploty, vertikální rotorový dopravník, individuální regulace teploty v nádobce – vše pro spolehlivý rozkladný výkon) zařazují model M6 do kategorie špičkových mikrovlnných rozkladných systémů nové generace. Navíc M6 přináší i nový neotřelý vnější design, který jen umocňuje charakter moderního instrumentu a snadno zapadá do konceptu moderních laboratoří. Integrovaná knihovna metod šetří Váš čas při vytváření a optimalizaci metod. Technologie „plovoucích bezpečnostních dvířek“ a řada zakomponovaných bezpečnostních prvků eliminují riziko újmy na zdraví v případě výbuchu nádobky. M6 rovněž nevyžaduje prakticky žádný spotřební materiál, takže provoz tohoto zařízení přináší i podstatné provozní úspory.



PreeKem M6 přináší:

- garantovaný rozkladný výkon
- snadnou obsluhu a bezpečnost
- přednastavené metody
- garantovanou návratnost investice
- antikorozi zůruku 5 let
- patentovanou fokusaci mikrovln
- Twin Air technologii rychlého vychlazení

PODÍVEJTE SE NA SVĚT NAŠÍ OPTIKOU



DLOUHÁ ŽIVOTNOST | ŠPIČKOVÝ VÝKON | ŠIROKÁ NABÍDKA PŘÍSLUŠENSTVÍ | JEDNODUCHÉ OVLÁDÁNÍ

FTIR a Ramanovy spektrometry a mikroskopy

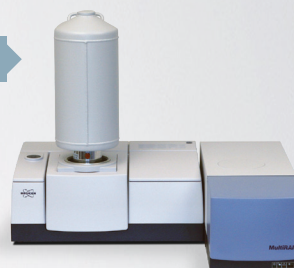
ALPHA II



INVENIO



MultiRAM



LUMOS II



Aplikace z nanosvěta

FTIR Analýzy tenkých vrstev a monovrstev

- Dedikované příslušenství pro transmisní i reflexní měření
- Spektrální rozsah od FIR přes MIR, NIR až po UV-VIS oblast
- Vakuové FTIR spektrometry pro maximální citlivost
- Nejmodernější instrumentace a techniky – PM-IRRAS, GA-FTIR

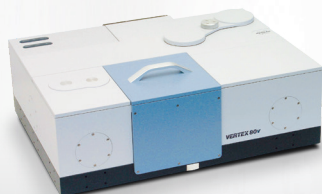
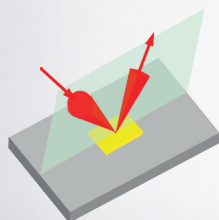
Mikroskopy s nejvyšším prostorovým rozlišením

- Unikátní FTIR instrumentace s rozlišením pod difrakčním limitem (až 500nm)
- Ramanovy mikroskopy s rozlišením blížícím se 300 nm
- Příslušenství dedikované pro studium tenkých vrstev (GIR objektiv)

FTIR spektrometr
INVENIO
s univerzálním
reflexním modulem
13-83°



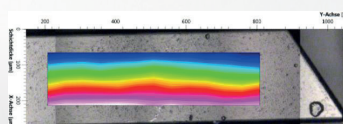
Vakuový FTIR
spektrometr
VERTEX 80v



SENTERRA II
mikroskop



FTIR mikroskop HYPERION



Sledování tloušťky
DLC vrstvy pomocí
FTIR

Laboratorní
analytické
přístroje

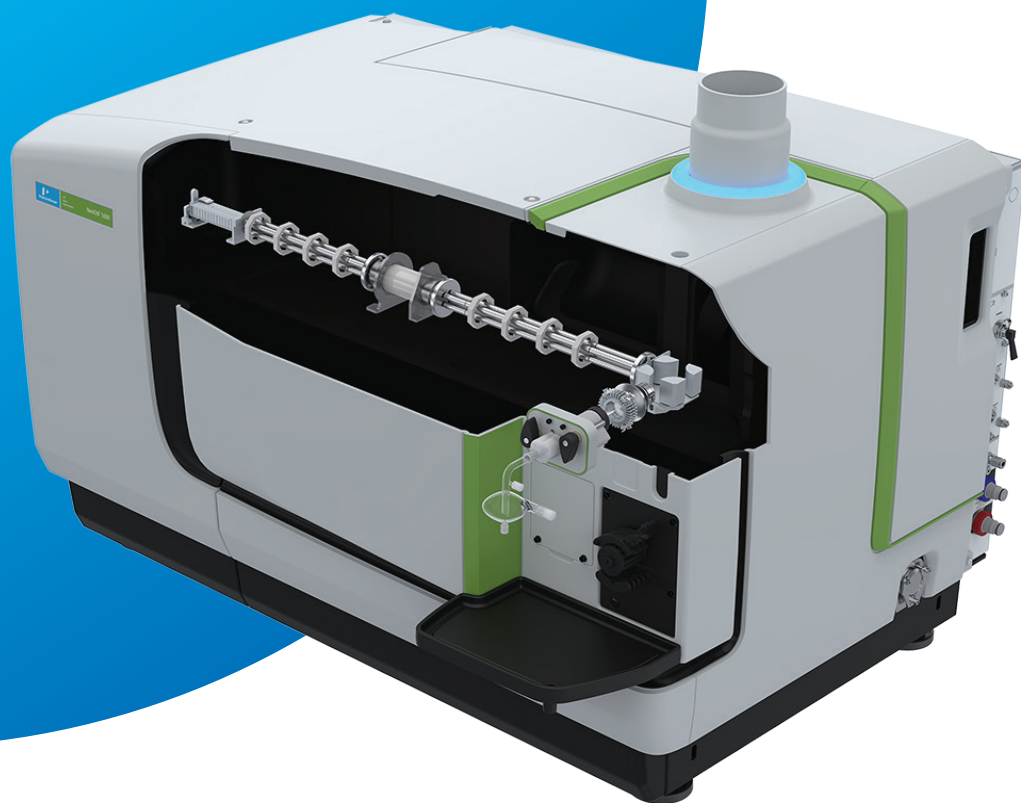
Authorized Distributor


PerkinElmer
For the Better

Q⁴ ICP-MS pro další dekádu

NexION 5000

První multi-kvadrupólové ICP-MS



4Q jsou výkonnější než QQQ Jakýkoliv vzorek, matrice, interference

Výsledkem kontinuálního vývoje PerkinElmer v anorganické analýze je první multi-kvadrupólový Q⁴ ICP-MS. Díky technologickým inovacím a laditelné kolizně-reakční cele přístroj posouvá detekční limity o další desetinné místo. Unikátní konstrukcí je bezúdržbový - žádné čištění za sampler a skimmer kóny. Výkon QQQQ kvadrupólů.

 **PE Systems**

PerkinElmer
authorized distributor

www.pesystems.cz

SPECTRO CS s.r.o.

Certifikace dle ISO 9001: 2009, Certifikát TUV SÚD 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
Analyza v terénu, RTG a jiskrové/obloukové přístroje	Analyza kovových materiálů	Analyza pevných, kapalných a práškových materiálů	Analyza roztoků pro ultra nízké limity detekce	Plně simultánní MS spektrometr	Tavičky, lisy, mlynky, spotřební a referenční materiály pro XRF
Referenční materiály	Automatické systémy	GD spektrometry	Analyzátory ořezových kovů	Ruční IČ spektrometry	Analyzátory částic
Referenční materiály všeho druhu od firmy MBH	Kontejnerová laboratoř na klíč od firmy FLSmidth	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

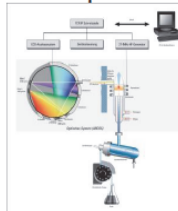
ICP spektrometr SPECTRO ARCOS Vlajková loď firmy SPECTRO

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...“).

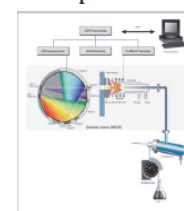
Přístroj se vyrábí jak s axiálním, tak s radiálním snímáním plasmu:



Radiální pohled - SOP



Axiální pohled - EOP



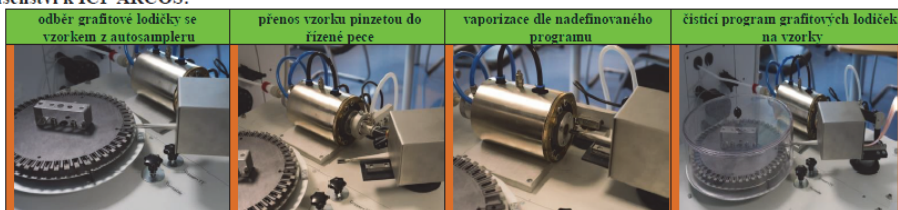
a nově i v provedení MULTI VIEW.

MULTI VIEW je systém s kombinací axiálního a radiálního pohledu, který na rozdíl 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 ovládan 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, 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: 5. 12. 2021

uzávěrka příštího čísla: 15. 2. 2022