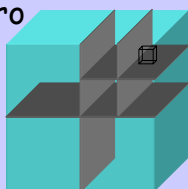




Makro



Nano

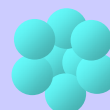
Molekula (sub-nano)



Chemie



Fyzika



## OBSAH

### Úvod:

- o Volné klastry - nanočástice
- o Motivace: → „létající nanolaboratoře“

### Experiment:

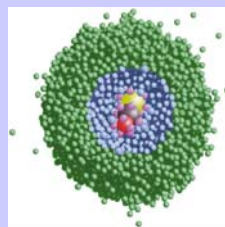
- o Aparatura, Molekulové paprsky
- o Fotodisociace molekul → klastry

### Příklady:

- o Halogenvodíky  $HX(H_2O)_n$  - *atmosférická chemie, ozonová díra*
- o Klastry molekul pyrolu - „*bio*“
- o Molekuly vzácných plynů

## Co to jsou klastry?

Soubory částic: atomů/molekul



Vazby mezi částicemi

Energie  $\lambda$ [nm]

molekuly: chemické (kovalentní) vazby  $\sim 5$  eV 250 

klastry: slabé mezimolekulové interakce  $\sim 0.1$  eV 10000   
(van der Waalsovské interakce Ar-Ar, vodíkové můstky)

## Co to jsou nanočástice?

nano =  $10^{-9}$ ; rozměr molekuly  $\sim 1$  Å =  $10^{-10}$  m

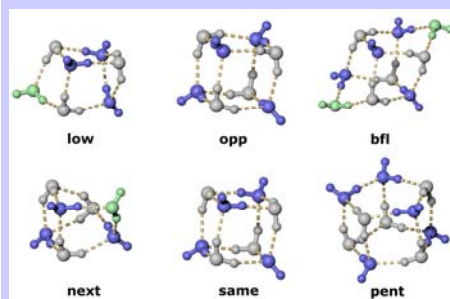
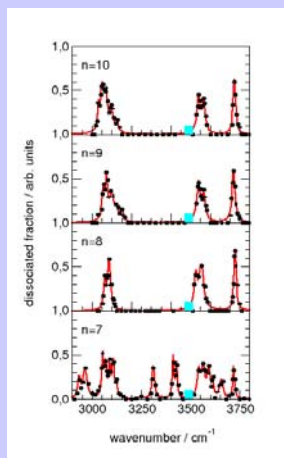
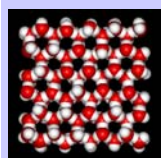
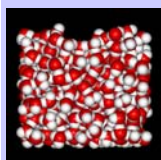
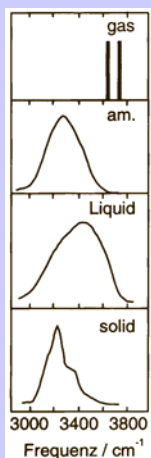
nanočástice = klastry 10-10 000 molekul

## Proč klastry studujeme?

### Motivace I

#### Klastry

molekula  $M \rightarrow M_n, n = 2, \dots, 10^3, \dots \rightarrow$  makroskopický materiál  
vlastnost molekuly  $\rightarrow f(n) \rightarrow$  vlastnost materiálu



## Motivace II

unikátní vlastnosti klastrů  $\neq$  molekuly, kondenzovaný stav

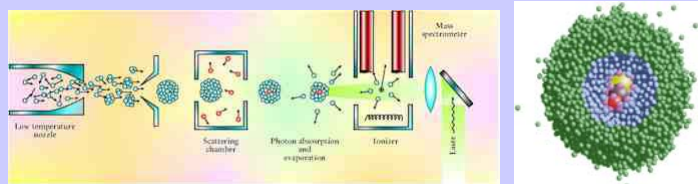
Např. chlazení volných klastrů ve vakuu odpařováním částic z povrchu

$$T_{\text{body}} \approx 37^\circ\text{C} \approx 310\text{ K}$$



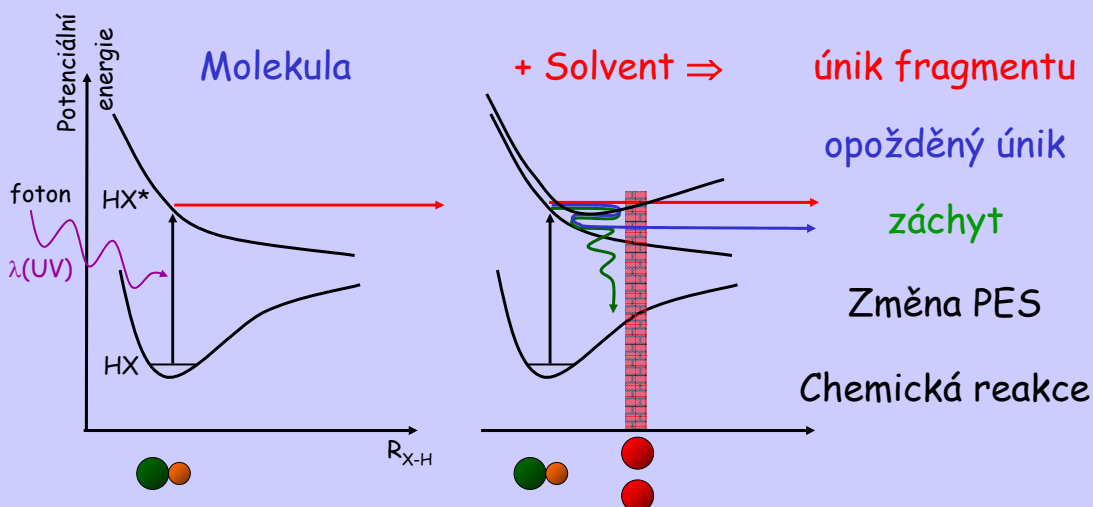
$$T_{\text{He-droplet}} \approx 0.37\text{ K}$$

Spektroskopie molekul v heliových nanokapičkách:



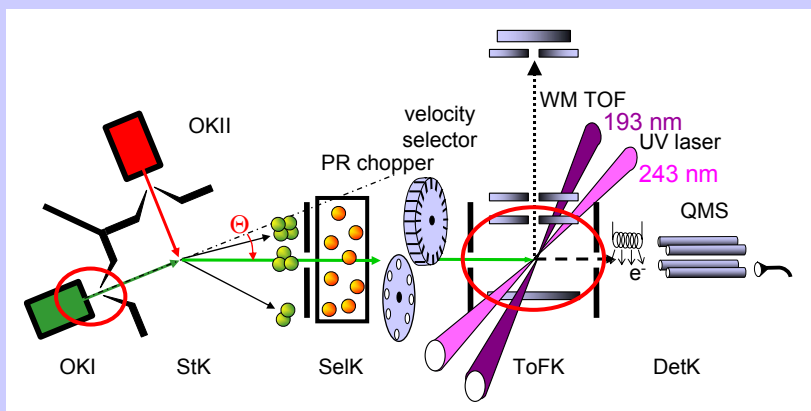
„létající nanolaboratoře“

## Fotolýza molekul v prostředí látky

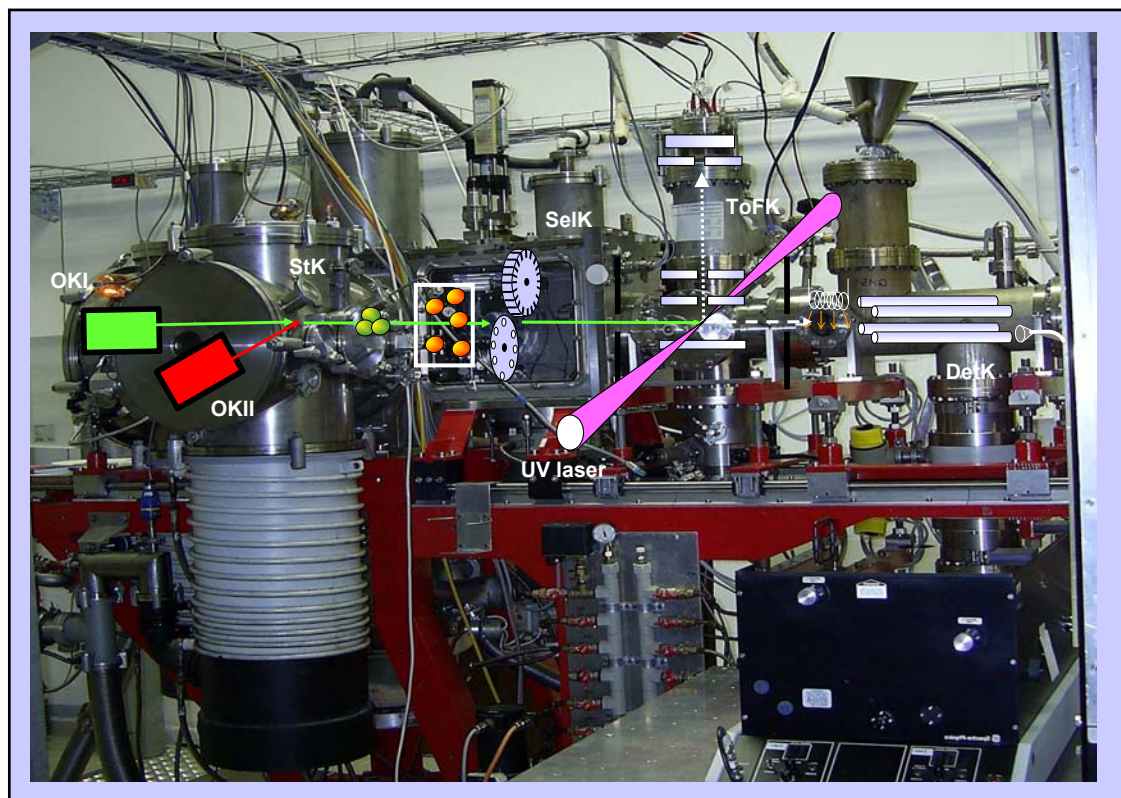


- Klastry:**
- měření veličin v makroskopické látce nepřístupných, např.  $E_{\text{kin}}$
  - vlastnosti =  $f(n)$
  - konečný počet molekul  $\Rightarrow$  teoretické výpočty

# Experiment



- **Molekulové paprsky:** rychlostní poměr, úhlové rozdělení
- **Výběr velikostí neutrálních klastrů:** elastický rozptyl
- **Fotodisociace:** ArF/F<sub>2</sub> 193 nm; Nd:YAG-Dye-WEX: 243 nm (2+1)REMPI H(2s)
- **WM TOF:** kinetická energie H<sup>+</sup>: Kinetic Energy Distribution - KED
- **QMS:** hmotnostní spektrometrie





## Motivace III

Astrochemie, chemie atmosféry: nukleace v mracích, heterogení reakce v PSC  $\Rightarrow$  **ozonová díra**

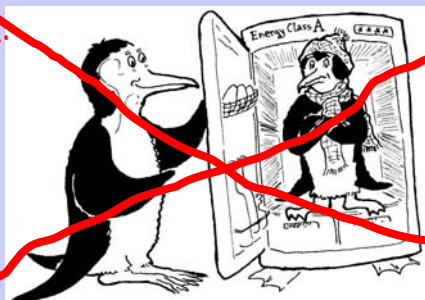
Proč je ozon důležitý?

Absorbuje UV záření ze slunce...

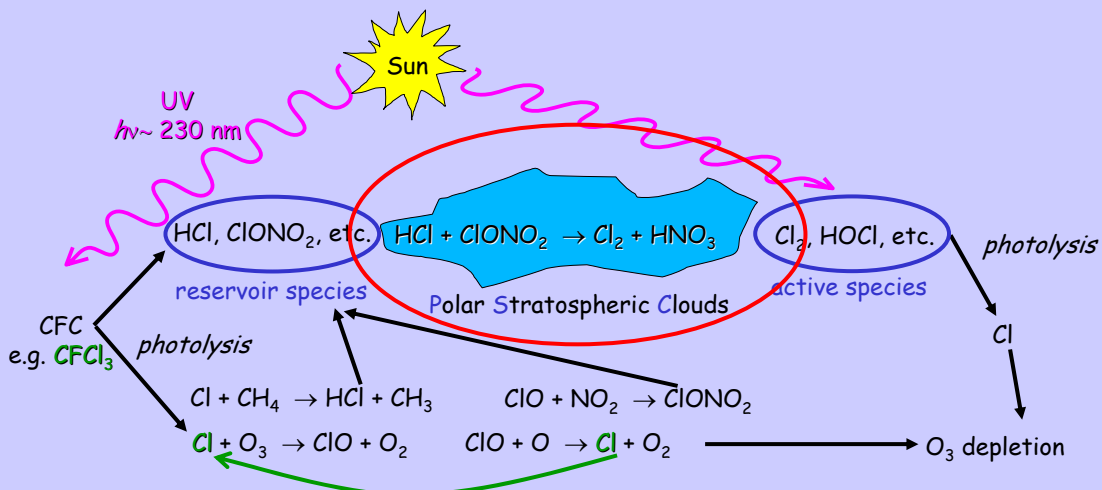
Ozonovou díru způsobuje znečištění ovzduší freony...

Proč se tvoří ozonová díra nad Antarktidou?

hypotéza.



## Proč se tvoří ozonová díra nad Antarktidou



Heterogení chemie na částech ledu v polárních stratosférických mracích (PSC)

Stratosféra suchá  $\Rightarrow$  PSC pouze v oblastech s extrémě nízkými teplotami  $\Rightarrow$  póly

## Polární stratosférické mraky



## Acidická disociace HCl

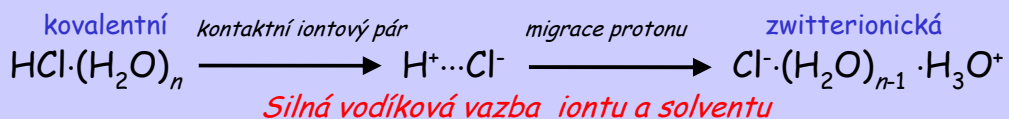
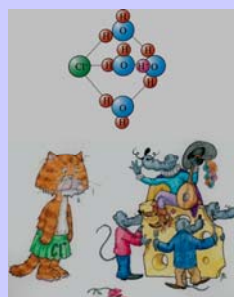
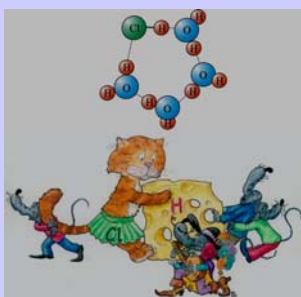


1 kg HCl  $\rightarrow$  H<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>  $\Rightarrow$  Energie 10.7 kWh



Společenské chování molekul (Molekulární sociologie):

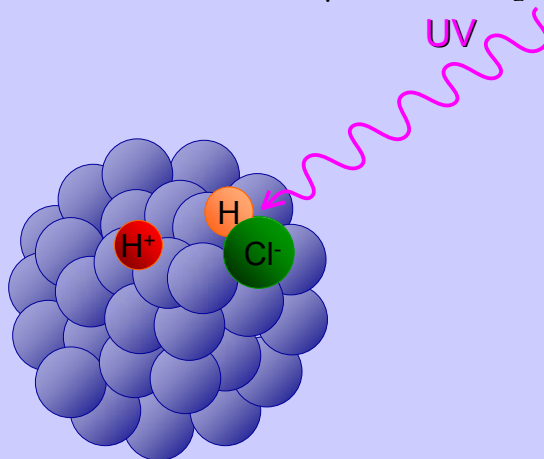
H<sub>2</sub>O jako molekulový „Don Juan“



## Příklad I: Fotolýza halogenovodíků na ledových nanočásticích

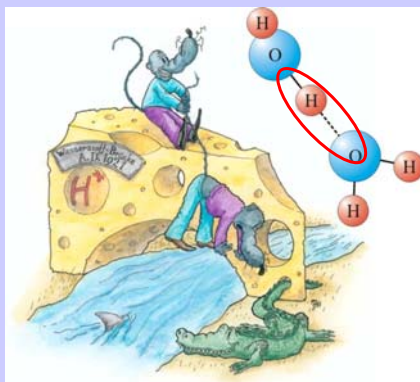
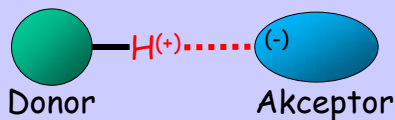
Jsou molekuly HCl na ledových částicích v PSC acidicky disociovány?

Experiment v naší laboratoři: laserová fotolýza HCl na H<sub>2</sub>O klastrech



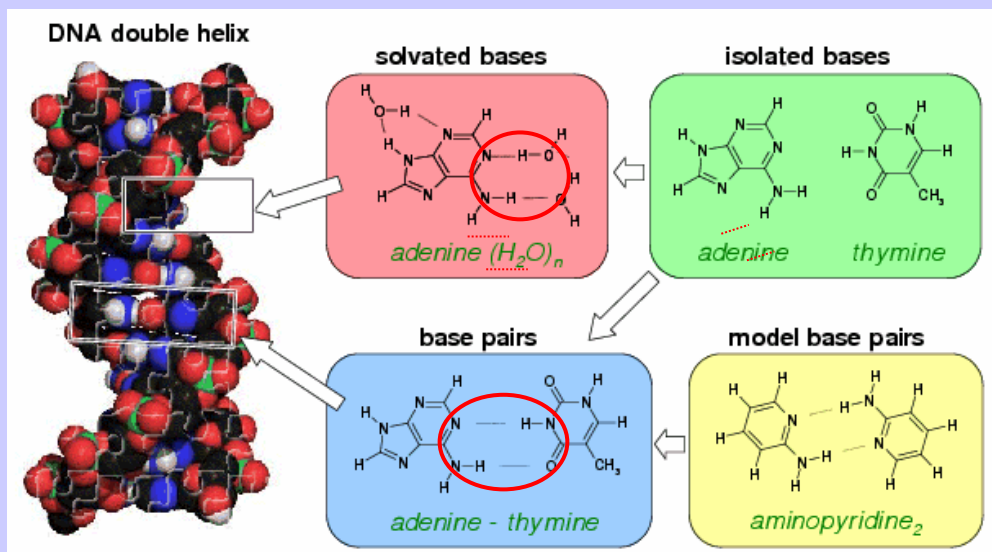
## Příklad II: Fotolýza biomolekul v prostředí klastrů

Vodíkový můstek: most z laboratoře k životu



Fyzika - Chemie - **Biologie**: led - ... - DNA

# DNA molekula

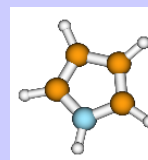


## Fotolýza biomolekul v klastrech

Pyrrole  $C_4H_5N$ : "nejjednodušší biomolekula"

UV-Chromofor v biomolekulách (porfyriny)

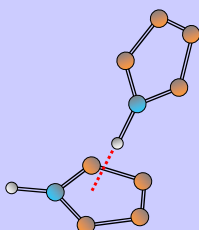
⇒ množství studií v **plynné fázi**



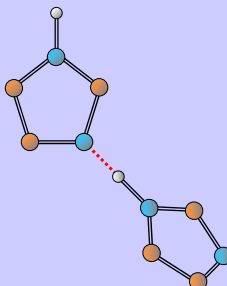
**Fotochemie v přírodě: prostředí ⇒ klastry**

**Dimery:**

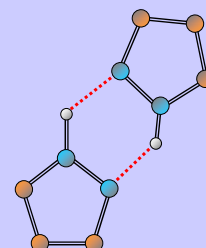
Pyrrol  
*N-H... $\pi$  vazba*



Imidazol  
*H-vazba*



Pyrazol  
*H-dvojná vazba*





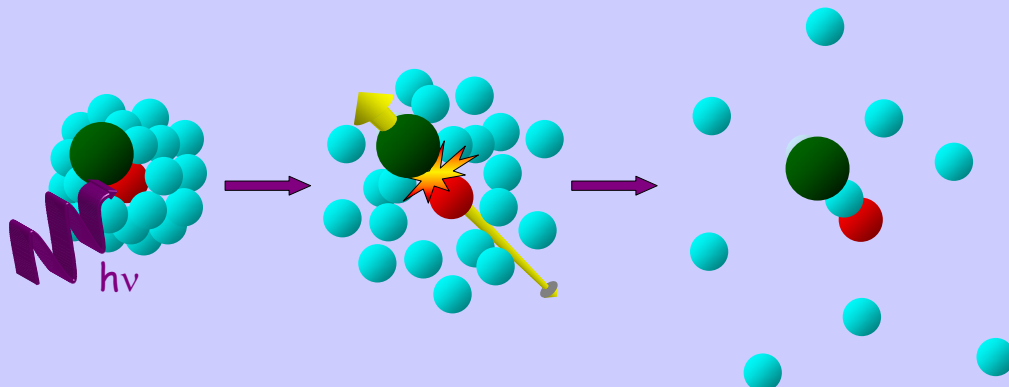
## Příklad III: Nové molekuly inertních plynů

Chemie *inertních* atomů  $\Rightarrow$  Hydridy  $H-Rg-X$

Rg= Xe, Kr, (Ar); X= elektronegativní skupina (Cl, Br, I, CCH,  $C_6H_5$ )

Vznik fotodisociací v maticích vzácných plynů

$Rg_n$  klastry= létající nanomaterie (*nanoreaktory*)



## Shrnutí

- o Volné klastry - nanočástice
- o Experiment: Fotodisociace molekul  $\rightarrow$  klastry

### Příklady

- o  $HX(H_2O)_n$  *atmosférická chemie, ozonová díra*
- o Klastry *bio*-molekul
- o Molekuly vzácných plynů

# Laboratoř laserové fotochemie v molekulových paprscích

(<http://www.jh-inst.cas.cz/~farnik>)



Volná místa pro studenty: BSc, MSc, PhD



Max-Planck Institut für Dynamik  
und Selbstorganisation Göttingen, Germany

Udo Buck

## Poděkování:



J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry

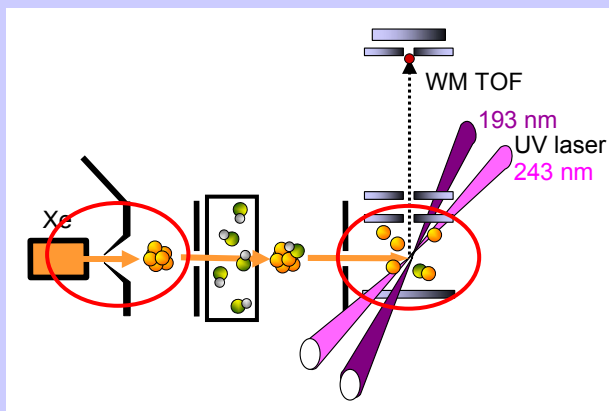
Viktoriya Poterya

Ondřej Votava

Václav Profant

Petr Slavíček, Milan Ončák (VŠCHT, Prague)

## Experiment



◦ Molekulové paprsky: rychlostní poměr, úhlové rozdělení

◦ Fotodisociace:

ArF/F<sub>2</sub> 193 nm; Nd:YAG-Dye-WEX: 243 nm (2+1)REMPI H(2s)

◦ WM TOF: kinetická energie H<sup>+</sup>: „Kinetic Energy Distribution” - KED

## UV-Laser System

193 nm: ArF/F<sub>2</sub>-Excimer laser

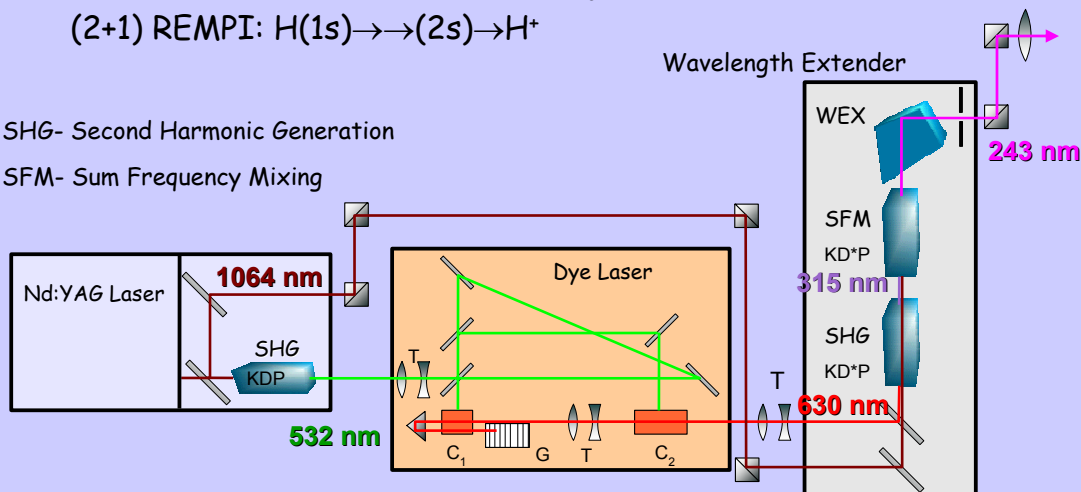
Wavelength region: 217 nm - 432 nm

243 nm: 1.8 mJ/pulse, 5ns, 10 Hz  $\rightarrow \omega_0 \approx 14 \text{ mm} \Rightarrow 0.4 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$

(2+1) REMPI:  $\text{H}(1s) \rightarrow \rightarrow (2s) \rightarrow \text{H}^+$

SHG- Second Harmonic Generation

SFM- Sum Frequency Mixing



## Jak klastry vytváříme?



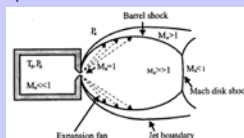
Expanze molekul do vakua: ( $\lambda \ll d$ )  $\Rightarrow$  srážky

- urychlení ve směru expanze
- zpomalení (chlazení) ve směru kolmém  $\Rightarrow$  zúžení rozdělí rychlostí



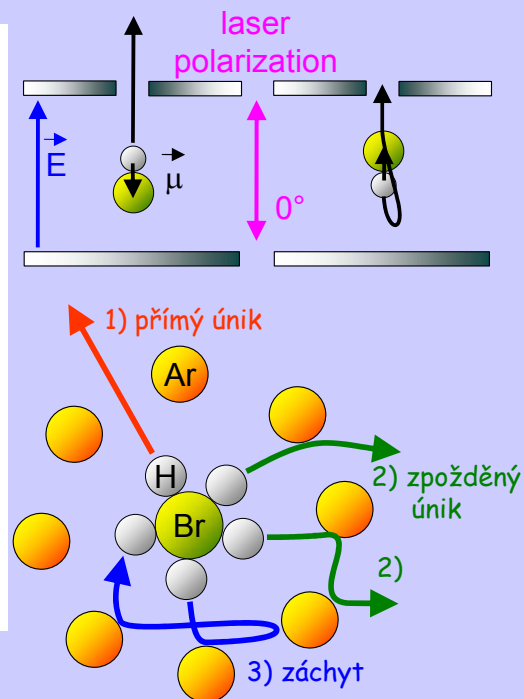
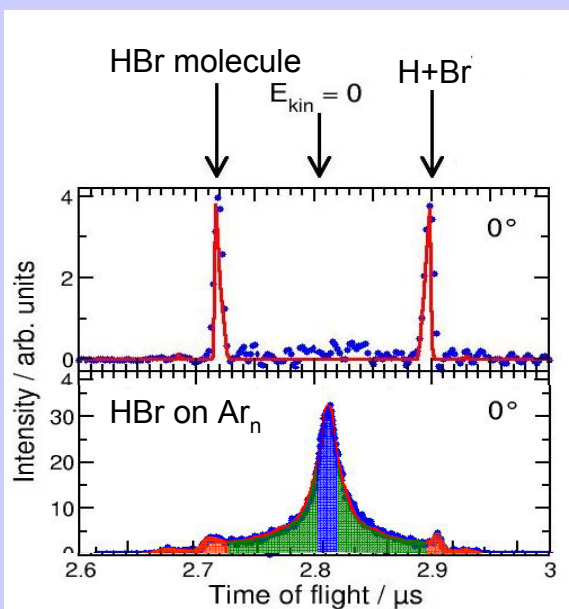
Maxwell-Boltzmann:  $c = \sqrt{3kT/M}$   $v_{Ar} = 380 \text{ m/s}$

Supersonická expanze: Mach  $M = c/a \gg 1$ ,  $a = \sqrt{\gamma kT/M}$   $\gamma = c_p/c_v$



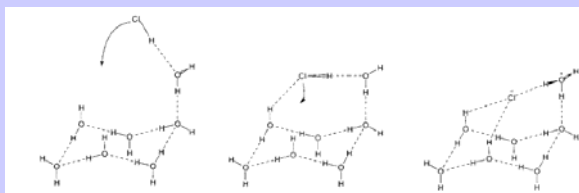
- chlazení rotační (vibrační) energie molekul
- tvorba klastrů

## Photodisociace molekuly v WM TOF



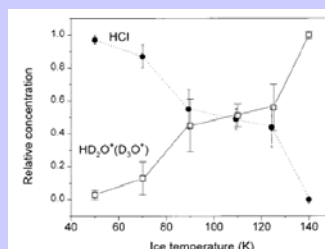
## Povrch ledu a ledových nanočástic

**Teorie:** modelové povrchy ledu



Buch JPCA 106(2002)9374, Voegelé Angew. Chem. 42(2003)2114

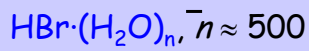
**Experimenty:** teplotně kontrolovaná desorbce, X-paprsková absorpční spektroskopie, FTIR spektroskopie, reaktivní rozptyl  $Cs^+$   
 $\Rightarrow$  disociace závisí na teplotě  $\sim 80-120$  K



Kang et al. JACS 122(2000)9842

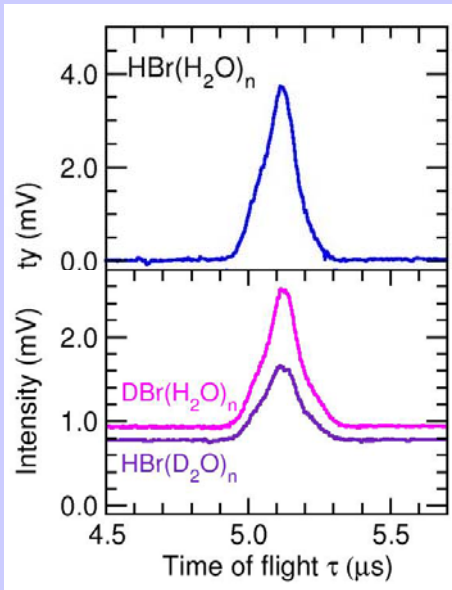
**Jak vypadá molekula HX na volné nanočástici ledu?**

# HBr na nanočásticích ledu



acidická disociace:  $\text{Br}^- \cdots \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{H} \text{ signál}$

HBr kovalentně vázaná  $\Rightarrow$  H signál

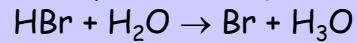


H  $\Leftarrow$  přítomnost HBr na  $(\text{H}_2\text{O})_n$

Ne z HBr ani z  $\text{H}_2\text{O}$



Hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$



Poměr H v  $\text{H}_3\text{O}^+$  :  $\text{DH}_2\text{O}$  :  $\text{D}_2\text{HO} = 3 : 2 : 1$

Signal intensity: 3 : 2.1 : 1.0

## Mechanismus:

