

4L-01 MAKROMOLEKULY V KANÁLOCH A DUTINÁCH

PETER CIFRA a TOMÁŠ BLEHA

Ústav polymérov SAV, Dúbravska cesta 9, 842 36 Bratislava
bleha@savba.sk

Počítačové simulácie sú nezastupiteľné pri molekulovej interpretácii vlastností priestorovo obmedzených (confined) polymérov. Geometrické stesnanie makromolekúl je určujúcim prvkom vo veľkom množstve technologických a biologických procesoch a materiáloch. Pri skúmaní rôznorodých systémov sme zistili, že vlastnosti makromolekúl stesnaných do malých priestorov sa významne odlišujú od ich referenčných vlastností. Tak napríklad simulácie partitionácie polymérov do štrbinových pórov sme využili na zhodnotenie mechanizmu separácie makromolekúl v gélovej chromatografii (SEC)^{1,2}. Ukázalo sa, že faktory ako kvalita rozpúšťadla, vplyv koncentrácie, vplyv adsorpcie na steny póru, zvyšujú partitionáciu makromolekúl do pórov a vedú k posunu univerzálnej kalibračnej krivky. Pre oblasť tzv. kritickej chromatografie, kde dochádza ku kompenzácii sterického vylúčenia a adsorpcie sme zistili, že kritická adsorpčná energia závisí od dĺžky molekuly. Výrazné zmeny veľkosti, tvaru a orientácie reťazcov sme našli aj v polymérnych kompozitoch v blízkosti čistočiek plniva a pri interkalácii polymérov medzi vrstvy silikátových minerálov. V prípade ďalšej skúmanej skupiny mäkkých látok, sústav typu polymér-koloid, sme na základe molekulových simulácií kvantifikovali³ tzv. deplečnú interakciu medzi koloidom a polymérom, ktorá v rozhodujúcej miere určuje stabilitu koloidných disperzií.

V poslednej dobe sú predmetom intenzívneho záujmu vlastnosti DNA stesnané v kanáloch či dutinách. Cieľom našich simulácií^{4,5} bolo modelovať vypriamanie DNA v nanokanáloch imprintovaných na čipe mikrofluidného zariadenia. Ukázalo sa, že simulácie poskytujú závislosti vypriamania DNA od šírky kanála $R(D)$ ktoré sú v dobrej kvalitatívnej zhode s mikrofluidnými meraniami. Simulácie odhalili tri oblasti na krivkách $R(D)$, ktoré sme interpretovali pomocou teórií pre geometricky obmedzené polyméry. Skúmali sme aj usporiadanie DNA a iných polotuhých reťazcov uväznených v gulovitej dutine akou je napr. kapsid uchovávajúci vírusovú DNA. Preukázali sme, že pri zvyšovaní tuhosti enkapsulovaných makromolekúl dochádza k prechodu od neusporiadanej (kvázi-globulárnej) štruktúry k toroidnej (slučkovitej) morfológii.

Táto práca vznikla za podpory APVV grantov č. APVV-0079-07 a APVV-0607-07.

LITERATÚRA

1. Cifra P., Bleha T.: *Polymer* 41, 1003 (2000).
2. Cifra P., Bleha T., Wang Y., Teraoka I.: *J. Chem. Phys.* 113, 8313 (2000).
3. Bleha T., Cifra P.: *Langmuir* 20, 764 (2004).
4. Cifra P., Benková Z., Bleha T.: *Faraday Disc.* 139, 377 (2008).
5. Cifra P., Benková Z., Bleha T.: *J. Phys. Chem., B* 113, 1843 (2009).

4L-02 VÝPOČETNÍ METODY PRO INTERPRETACI VIBRAČNÍCH SPEKTER

PETR BOUŘ

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha
bour@uochb.cas.cz

Vibrační spektra umožňují za poměrně nízkých nákladů (např. vzhledem k x-ray nebo NMR spektroskopii) studovat složení i konformaci molekul. Experimentální podmínky se dají poměrně flexibilně měnit. Na rozdíl od elektronových spekter jsou zachyceny více lokální interakce při pohybu atomů, což vede k lepšímu prostorovému rozlišení. Vibrační metody jsou samozřejmě pro mnohé případy nevýhodné, např. pro malou citlivost nebo složitý vztah mezi spektrálními křivkou a strukturou.

V každém případě nástroje výpočetní chemie podstatně usnadňují interpretaci spekter, jejich vztah ke geometrii a dynamice, a umožňují hlouběji porozumět i dalším vlastnostem studovaných systémů. Na našem pracovišti se zabýváme zejména dvěma spektroskopickými metodami využívající optickou aktivitu molekul, tj. jejich rozdílnou reakci na levo- a pravotočivě kruhově polarizované světlo, Ramanovou optickou aktivitou (ROA) a vibračním cirkulárním dichroismem (VCD). Na rozdíl od nepolarizovaných metod (infračervená absorpce, Ramanův rozptyl) mohou být v těchto případech spektrální pásy i záporné, což usnadňuje jejich přiřazení, a jsou daleko citlivější na konformaci (tvar) molekul.

V dnešní době je možné k simulacím spekter použít mnoha dostupných kvantově-chemických programů. Pro složitější systémy, jako jsou peptidy, bílkoviny nebo nukleové kyseliny, jsou přímé kvantové simulace nedostupné. I v takových případech je však možné spektra poměrně věrně simulovat. Například přenos silových polí a ostatních atomových vlastností¹ z menších molekul, kde se dají získat s vysokou přesností, umožnil osvětlit spektra i dynamiky konformační přeměny helikálních peptidů², B-Z stavový přechod³ nebo agregaci⁴ molekul DNA.

Tato práce vznikla za podpory grantů GA AVČR A400550702 a M200550902.

LITERATURA

1. Bouř P., Sopková J., Bednářová L., Maloň P., Keiderling T. A.: *J. Comput. Chem.* 18, 646 (1997).
2. Silva R. A. G. D., Kubelka J., Decatur S. M., Bouř P., Keiderling T. A.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 97, 8318 (2000).
3. Andrushchenko V., Wieser H., Bouř P.: *J. Phys. Chem., B* 106, 12623 (2002).
4. Andrushchenko V., Bouř P.: *J. Comput. Chem.* 29, 2693 (2008).

4L-03 SUPRAMOLEKULOVÉ SYSTÉMY ORGANICKÝCH FARBÍV V SYSTÉMOCH S VRSTEVNÝMI KREMIČITANMI

JURAJ BUJDÁK^{a,b}

^a Ústav anorganické chemie SAV, 845 36 Bratislava, ^b Katedra fyzikálnej a teoretickej chemie PRIF UK, Bratislava
uachjuro@savba.sk

Zvláštnym javom sú farebné zmeny kationových farbív v koloidných sústavách vrstevnatých kremičitanov. Tento jav možno interpretovať ako dôsledok vzniku supramolekulových agregátov farbív na fázovom rozhraní koloidných častíc. Vzhľadom na planárnu štruktúru heteroaromatických chromofórov dochádza v dôsledku molekulovej agregácie k silnej elektrostatickej interakcii a k štiepeniu energetických hladín. Príkladom je systém montmorillonitu (prírodného kremičitanu zo skupiny ílových minerálov) s metylénovou modrou. Okrem pásu pri 640 nm, ktorý zodpovedá energetickým prechodom neagregovaných kationov farbiva, sa objavujú aj pásy tzv. *H*- a *J*-agregátov (560 a 760 nm). Dlhé roky sa nedarilo interpretovať rozdiely agregácie farbív v koloidov rôznych ílových minerálov¹. Farbivá často dávajú rozdielne spektra v sústavách s minerálmi rovnakého typu, s podobnou štruktúrou a zložením. Naopak, v niektorých prípadoch rozdielne typy minerálov môžu indukovať veľmi podobný stupeň agregácie. Tento rozpor sa podarilo vyriešiť na Ústave anorganickej chemie SAV pomocou série experimentov so sadami vzoriek montmorillonitu s premenlivou a dobre charakterizovanou hustotou náboja vrstiev². Zistilo sa, že hustota náboja zohráva v agregácii kationových farbív kľúčovú úlohu. Skupina minerálov tzv. smektitov sa vyznačuje veľmi veľkou variabilitou hustoty náboja vrstiev. Tá sa prejavuje v premenlivosti spektrálnych vlastností kationových farbív v hybridných sústavách.

Význam objavu má dva aspekty: Pomocou kationových farbív ako molekulových senzorov možno citlivo charakterizovať povrchové vlastnosti ílov, prípadne identifikovať zmeny po chemickej modifikácii. Metóda je veľmi rýchla a jednoduchá. Citlivosť metódy je omnoho vyššia ako doposiaľ používaných metód. Pomocou vhodnej voľby anorganického nosiča možno meniť optické vlastnosti adsorbovaných organických farbív. Posledné roky sme skúmali hybridné materiály na báze koloidných a tuhých materiálov s vlastnosťami kontrolovanej absorpcie a emisie svetla, materiálov vykazujúcich optickú anizotropiu³, fotodezinfekčných materiálov a nanohybridov aktívnych z hľadiska riadeného prenosu energie⁴.

LITERATÚRA

1. Bujdák J.: *Appl. Clay Sci.* 34, 58 (2006).
2. Bujdák J., Komadel P.: *J. Phys. Chem., B* 101, 9065 (1997).
3. Bujdák J., Iyi N., Kaneko Y., Czimerová A., Sasai R.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 4680 (2003).
4. Bujdák J., Chorvát D., Iyi N.: *J. Phys. Chem., C* 114, 1246 (2010).

4L-04 RENTGENOVÉ LASERY V RADIÁČNÍ CHEMII A FYZICE

LIBOR JUHA

Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i., Na Slovance 2, 182 21 Praha 8
juha@fzu.cz

V tomto roce si připomínáme 25. výročí publikace prvního úspěšného spuštění rentgenového laseru¹. K jeho čerpání bylo třeba dvou svazků výkonového laserového systému Novette určeného především k výzkumu inerciální termojadené syntézy. Není tedy příliš překvapivé, že užití první generace rentgenových laserů se omezilo na diagnostiku horkého hustého plazmatu a pokusy o zobrazování buněk.

Ke studiu účinků extrémního ultrafialového a měkkého rentgenového záření na molekulární a kovalentní pevné látky již byly využity nové typy laserů pracujících v těchto spektrálních oborech, a to 46,9-nm laser s kapilárním výbojem v argonu jako aktivním prostředím²⁻⁴ a lasery s volnými elektrony proladitelné v širokém rozsahu vlnových délek⁵⁻⁷. Další vývoj těchto zdrojů pak směřoval jednak ke kratším vlnovým délkám a vyššímu průměrnému výkonu (opakovací frekvenci). Maximálních parametrů nyní dosahuje LCLS (Linac Coherent Light Source), jež je proladitelný od energie fotonů 800 eV (1,5 nm) do 8 keV (0,15 nm) a za jednu sekundu poskytuje až 120 pulzů délky 100 fs (cit.⁸).

V příspěvku budou prezentovány výsledky naší skupiny ukazující vliv vlnové délky, doby trvání impulzu, plošné hustoty energie, způsobu fokusace a úhlu dopadu svazku na substanciální rozklad molekulárních a kovalentních pevných látek ozářených zářením krátkovlnných laserů různých typů. Tyto zdroje nezpůsobují jen unikátní chemické přeměny ozářeného materiálu (o něž se zajímá radiační chemie), ale dosahují specifických účinků již v počáteční fázi interakce jimi poskytovaného záření s hmotou (jež jsou předmětem radiační fyziky). Zvláštní pozornost bude dále věnována jevu fotoindukované transparency Al pro 13,7-nm záření^{9,10} při intenzitách $> 10^{15}$ W cm⁻². Jev je způsoben masivní fotoionizací L slupky Al, což potvrzuje absence podobného chování Si₃N₄ ozářeného za stejných podmínek.

Závěrem budou rozebrány podmínky využití diskutovaných zdrojů pro studium velmi rychlých (< 1 ps) dějů v radiační chemii a fyzice. Nastíníme i možnosti nabízené v budoucnu sekundárními zdroji velmi vysokých parametrů a optimálního časování plánovanými v rámci projektu ELI (Extreme Light Infrastructure).

LITERATURA

1. Matthews D. L. a kol.: *Phys. Rev. Lett.* 54, 110 (1985).
2. Juha L. a kol.: *Appl. Phys. Lett.* 86, 034109 (2005).
3. Chalupský J. a kol.: *Čs. čas. fyz.* 58, 234 (2008).
4. Juha L. a kol.: *J. Appl. Phys.* 105, 093117 (2009).
5. Stojanovic N. a kol.: *Appl. Phys. Lett.* 89, 241909 (2006).
6. Juha L. a kol.: *Čs. čas. Fyz.* 56, 356 (2006).
7. Chalupský L. a kol.: *Opt. Express* 17, 208 (2009).
8. Burian T. a kol.: *Čs. čas. Fyz.* 59, 357 (2009).
9. Nelson A. a kol.: *Opt. Express* 17, 18271 (2009).
10. Nagler B. a kol.: *Nat. Physics* 5, 693 (2009).

4L-05 FÁZOVÉ PŘECHODY V MOLEKULOVÝCH KLASTRECH

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

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

Molekulové klastry jsou pro teoretiky i přes významný pokrok ve vývoji výpočetních prostředků stále jen obtížně zvládnutou výzvou. Nadplochy potenciální energie molekulových klastrů jsou extrémně komplikované, a proto již výpočty jejich geometrické struktury při nulové termodynamické teplotě vyžadují sofistikované výpočetní algoritmy¹. Situace se dále komplikuje, obrátíme-li svou pozornost k teplotám nenulovým a k problému, jak se tato struktura s rostoucí teplotou mění (fázové přechody). Vhodným prostředkem výpočtu fyzikálně-chemických markerů fázových přechodů v klastrech (např. kalorická křivka) jsou metody Monte Carlo (MC). Vyvinuty byly účinné algoritmy významně urychlující konvergenci výpočtů (parallel-tempering²) či zvyšující efektivitu využití primárních numerických dat z nich získávaných (multiple-histogram³). Hlavní ingrediencí simulací MC je pak dostatečně přesný, leč výpočetně zvládnutelný popis interakcí. Pro systémy střední a větší velikosti jsou obvykle využívány (semi)empirické interakční modely, z metod kvantové chemie jsou užitečné metody funkcionálu hustoty (DFT). Data z přesných kvantově-chemických výpočtů je možno v rámci metody MC zahrnout technikou Boltzmann-reweighting⁴.

V tomto příspěvku se zabýváme fázovými přeměnami v jednom z nejvýznamnějších typů molekulových klastrů, v homogenních klastrech vody. Podáváme přehled výsledků simulací pro malé a střední klastry získané pomocí vybraných (semi)empirických interakčních potenciálů a analyzujeme možnosti upřesnění těchto dat pomocí přesných výpočtů pomocí metod DFT. Při výpočtech využíváme metody MC v kombinaci s algoritmy parallel-tempering a multiple-histogram. Na příkladu malých klastrů ukazujeme, jak je možno pomocí těchto metod kombinovaných s technikou Boltzmann-reweighting získat data v kvantově-chemické přesnosti.

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

LITERATURA

1. Wales D. J., Scheraga H. A.: *Science* 285, 1368 (1999).
2. Swendsen R. H., Wang J. S.: *Phys. Rev. Lett.* 57, 2607 (1986).
3. Ferrenberg A. M., Swendsen R. H.: *Phys. Rev. Lett.* 61, 2635 (1988).
4. Allen M. P., Tildesley P. J.: *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, Oxford 1987.

4L-06 SPECTROELECTROCHEMISTRY OF CARBON NANOSTRUCTURES

LADISLAV KAVAN

J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, v.v.i., Academy of Sciences of the Czech Republic, Dolejškova 3, 182 23 Prague 8
kavan@jh-inst.cas.cz

Spectroelectrochemistry of carbon nanostructures, viz. nanotubes and fullerene peapod, provides salient inputs for deeper understanding of the charge transfer at these carbon nanostructures together with spectroscopic addressing of electronic and vibrational features. Electrochemical charging changes the electronic structure and moves the Fermi level of materials contacting the electrode. Consequently, electrochemistry and *in situ* spectroelectrochemistry provide versatile and precise tools for the investigation of fundamental effects related to electronic structure of carbon nanotubes and fullerene peapods. This approach is compatible to chemical doping, but the electrochemical charging of nanotubes allows for precise and easy control of the doping level. Another characteristic advantage of electrochemical charging consists in a broad selection of compensating counterions, which occur in media ranging from aqueous and aprotic electrolyte solutions to ionic liquids. The lecture will review studies on single- and double-walled carbon nanotubes (SWCNT and DWCNT) and fullerene (C₆₀, C₇₀) peapods in charge transfer reaction. Recent progress in the field has been highlighted by spectroelectrochemical investigation of combined chemical/electrochemical doping of carbon nanostructures and by spectroelectrochemical addressing of chirality resolved SWCNTs, both semiconducting and metallic. Practical issues are related to the development of cathode materials for Li-ion batteries. The nanotube-mediated redox wiring is based on a synergic action of adsorbed redox-active molecule, which provides the interfacial charge transfer to the surface and the single-walled carbon nanotube, which transports charge to longer distances in the cathode material.

This work was supported by Czech Ministry of Education, Youth and Sports (contract No. LC-510) and by the Academy of Sciences of the Czech Republic (contracts IAA 400400804, KAN200100801)

REFERENCES

1. Kavan L., Dunsch L.: *ChemPhysChem* 8, 974 (2007).
2. Kavan L., Dunsch L. in book: *Electrochemistry of Carbon Nanotubes* (Jorio A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., ed.), Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications, pp. 567-603. Springer, Berlin 2008.

4L-07

INTERACTION OF POLYPHENOLS WITH LIPID MEMBRANES: A MOLECULAR DYNAMIC POINT OF VIEW**PAVLÍNA KOŠINOVÁ^a, TEREZA HERDYCHOVÁ^b, MICHAL OTYEPKA^b, PETR JUREČKA^b, JEAN-LUC DUROUX^a and PATRICK TROUILLAS^a**^a EA 4021, Faculté de Pharmacie, 2 rue du Dr. Marcland, 87025 Limoges CEDEX, ^b Department of physical chemistry of University of Palacký, 17. listopadu 12, 77146 Olomouc nu.pavlina@centrum.cz

Lipid peroxidation is an oxidative process, which is initiated by the attack of reactive oxygen species such as $\cdot\text{OH}$ free radicals. They abstract hydrogen atom from fatty acid chain and consequently lead to carbon-centred radicals ($\text{L}\cdot$). This initiating step is followed by O_2 addition which give rise to peroxy radicals ($\text{LOO}\cdot$). Afterwards, the radical propagation occurs between lipid chains. Lipid oxidation may induce serious membrane damages.

Polyphenolic compounds (ArOH) are plant antioxidants able to break the lipoperoxidation chain reaction. Their ability to interrupt this chain reaction mainly depends on two properties: (i) their capacity to release a hydrogen atom from OH groups and subsequently to scavenge free radicals, and (ii) their incorporation and orientation in biomembrane.

There exists only a few experimental studies dealing with the exact position and orientation of polyphenols in lipid bilayers. The present study aims at determining the deepness of polyphenol immersion into lipid membrane, by use of Molecular Dynamic (MD) simulations. Several polyphenols with various structures were studied (quercetin, quercetin dimer, caffeic acid, etc.). They were introduced into different regions of the membrane model (i.e. next to the surface, inside the hydrophobic region or in the water phase). MD simulations with different time scales were performed. Depending on (i) the substituents (ii) the amount of hydroxyl groups and (iii) the intramolecular interactions, molecules were more or less incorporated into the membrane (Fig. 1).

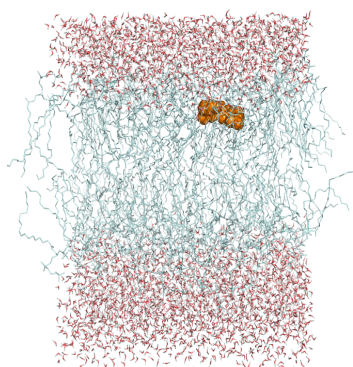


Fig. 1. Polyphenol incorporation into a membrane model

4L-08

INHIBICE HYDROLÝZY ACETYLCHOLINU POMOCÍ ENZYMU ACETYLCHOLINESTERASY**MARKÉTA KOVÁŘOVÁ^a, KAREL KOMERS^a a ŠÁRKA ŠTĚPÁNKOVÁ^b**^a Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, ^b Katedra biologických a biochemických věd, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice kovarova-marketa@seznam.cz

Cholinesterasy jsou enzymy patřící do skupiny serinových hydrolas. U obratlovců jsou přítomny 2 typy – acetylcholinesterasa (ACHE) a butyrylcholinesterasa (BCHE). ACHE je enzym odbourávající acetylcholin v centrálním nervovém systému, zatímco na periférii převládá BCHE. Zvýšená aktivita těchto enzymů může způsobovat poruchy v přenosu nervových impulsů v cholinergním nervovém systému a je pravděpodobně také jednou z příčin rozvoje Alzheimerovy choroby. Standartní přístup při léčbě Alzheimerovy choroby představují inhibitory cholinesteras, protože zablokováním cholinesteras se zvýší množství acetylcholinu schopného vazby na cholinergní receptory¹.

Cílem této práce bylo nalézt nové vhodné inhibitory cholinesteras s větším inhibičním a menšími vedlejšími účinky než mají současné léky Alzheimerovy choroby. Jako potenciální inhibitory byly testovány karbamáty a látky s imidazolovým a imidazolinovým kruhem. Ke stanovení kinetické inhibiční konstanty byla použita HPLC a pH-statová metoda.

Bylo prokázáno, že některé z testovaných látek jsou nadějnými inhibitory cholinesteras.

Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu MSM 0021627502.

LITERATURA

- Giacobini E. (ed.): *Cholinesterases and Cholinesterase Inhibitors*. Martin Dunitz Ltd., London 2000.

4L-09

STRUKTURNÍ RELAXACE A VISKOZITNÍ CHOVÁNÍ PODCHLAZENÝCH SKLOTVORNÝCH SYSTÉMŮ**JIŘÍ MÁLEK* a ROMAN SVOBODA***Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice jiri.malek@upce.cz*

Nejběžnější způsob jakým lze získat sklovitý materiál je prudké ochlazení sklotvorné kapaliny, které musí být dostatečně rychlé, aby nedošlo ke krystalizaci. Ačkoliv tento empirický postup je znám několik tisíciletí, molekulární procesy vedoucí ke vzniku skla doposud nejsou uspokojivě objasněny^{1,2}. Při ochlazení sklotvorné kapaliny pod teplotu tání T_m dochází k výraznému zpomalení molekulární mobility, které

postupně vede k zamrznutí struktury kapaliny v rámci časové škály experimentu. K tomuto odchýlení od rovnovážného stavu dochází v relativně úzkém rozmezí teplot ($T_g \approx 2/3T_m$), kde se charakteristické molekulární relaxační časy pohybují v řádu 10^2 s.

Objem, entalpie a další makroskopické vlastnosti takto připraveného sklovitého materiálu se při teplotách pod T_g postupně mění. Tento proces se obvykle onačuje jako strukturní relaxace a jeho charakteristickou vlastností je neexponencialita, která je důsledkem distribuce relaxačních časů odpovídající dílčím molekulárním procesům. Další klíčovou vlastností je nelinearita relaxační odezvy, zahrnující závislost relaxačního času na postupně se měnící struktuře materiálu v průběhu relaxace. V současnosti existují prakticky dva alternativní postupy formulace nelinearity. První je čistě fenomenologický a vychází z rovnice, kterou formulovali Tool-Narayanaswamy a Moynihan (TNM). Druhý postup vychází z konfigurační entropie v podobě, kterou zavedli Adam-Gibbs a Scherer (AGS).

Strukturní relaxace nekystalických materiálů v oblasti skelné transformace a viskozitní chování podchlazených sklotvorných kapalin vykazují řadu podobných vlastností pro chemicky velmi rozdílné typy sklotvorných systémů. V přednášce jsou prezentovány experimentální výsledky objemové a enthalpické relaxace v oblasti skelné transformace pro vybraná složení chalkogenidových skel (Se , As_2Se_3 , As_2S_3)^{3,4} interpretované v rámci TNM a AGS modelů. Relaxační odezva těchto materiálů je diskutována též z hlediska viskozitního chování sklotvorných kapalin. Je navržena vhodná definice relaxační rychlosti³, která umožňuje kvantifikovat vliv nelinearity pro studovaná složení skel ale i pro řadu polymerních materiálů.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 104/08/1021.

LITERATURA

1. Angell C.A., Ngai K.L., McKenna G.B., McMillan P.F., Martin S.W.: *J. Appl. Phys.* 88, 3113 (2000).
2. Debenedetti P.G., Stillinger F.H.: *Nature* 410, 259 (2001).
3. Málek J.: *Macromolecules* 31, 8312 (1998).
4. Málek J., Svoboda R., Pustková P., Čičmanec P.: *J. Non-Cryst. Solids* 355, 264 (2009).

4L-10

PROBLEMS OF MOLECULAR SIMULATIONS OF FLUID MIXTURES: INTERMOLECULAR POTENTIAL MODELS AND COMBINING RULES

IVO NEZBEDA^{a,b}

^a E. Hála Lab. of Thermodyn., ICPF AS CR, 165 02 Prague,

^b Faculty of Science, J. E. Purkinje Univ., 400 96 Ústí nad Labem

IvoNez@icpf.cas.cz

With increasing general availability of powerful computers, molecular simulations have become a standard ‘theoretical’ tool for investigation and prediction of properties of condensed matter. Quality/accuracy of such predictions

rely solely on the quality of the used interaction Hamiltonians supplied by quantum chemists.

One of the most important practical goals of molecular theories of fluids is prediction of properties of fluid mixtures. Unfortunately, reliable realistic Hamiltonians are available nowadays only for pure fluids. Consequently, it means that when dealing with mixtures certain combining rules must be used for non-electrostatic interactions between unlike species, typically the Lorentz-Berthelot (LB) rule.

It has been well known that no satisfactory agreement with experiment can be achieved unless certain deviations from the LB rule are applied. Recent studies on mixtures of realistic fluid models and of the effect of the cross interactions on their properties have shown that deviations from the LB rule may even lead to a qualitative change in the behavior of the mixture. On top of this, the use of pure fluid potential models themselves for mixtures must be questioned. Consequently, properties of fluid mixtures are, in principle, unpredictable unless some *a priori* known experimental result is used.

One possibility to account more appropriately for the cross interactions is to include polarizability. Molecular simulations on polarizable models bring the results to at least qualitative agreement with experimental data but at the expense of considerably increased complexity and CPU time demands. An alternative is to maintain the pure fluid pairwise additivity and to develop certain rules for the combining rules. Nonetheless, large discrepancies between results obtained for excess properties of the same mixture using different force fields indicate that good performance for pure fluids need not be sufficient for a good description of mixtures.

Using the water-methanol mixture as a typical troublemaker, all these findings will be presented and discussed along with an attempt to identify defects in pure fluid models when applied to mixtures. A potential development in this field and short-term problems to be solved will also be outlined.

Tato práce vznikla za podpory grantů GA AV ČR IAA400720710 a IAA400720802.

4L-11

INTERPRETÁCIA HMOTNOSTNÝCH SPEKTIER CYKLODEXTRÍNOVÝCH VRSTIEV

LADISLAV RÁBARA^{a,b,c}, MONIKA ARANYOSIOVÁ^{b,c}
a DUŠAN VELIČ^{b,c}

^a Univerzita Sv. Cyrila a Metoda, Fakulta prírodných vied, nám. J. Herdu 2, 917 01 Trnava, ^b Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 841 04 Bratislava 4, ^c Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava 4

ladislav.rabara@ucm.sk

Na rovinných substrátoch boli pripravené monomolekulové vrstvy (Self-Assembled Monolayers, SAM)^{1,2} z tiolovaných cykloextrínov (CD-SH). Tieto vrstvy (CD-SAM) sú obdobou SAM vytváraných z n-alkántiolov (n-SAM) na zlatom povrchu.

CD-SAM boli pripravované ponáraním komerčne dostupných, vopred vyžihávaných, sklenených substrátov pokrytých tenkou vrstvou zlata do roztoku 6-monodeoxy-6-monotio- β -cyklodextrínu o koncentrácii 10^{-3} mol dm $^{-3}$ na čas 10 s – 24 h. Hmotnostné spektrá boli merané vo vysokoprúdovom zhlukovacom režime s dodržaním statického limitu dávky primárnych iónov 10^{13} na 1 cm 2 . Ako primárne ióny boli použité klastrové ióny Au $_3^+$ a Bi $_3^+$ s energiou 25 keV.

V SIMS spektrách s pozitívnou polaritou iónov boli identifikované píky zodpovedajúce molekulovým iónom tiolovaných cyklodextrínov a ich dimérov kationizovaných sodíkom a draslíkom (1173, 1189, 2322, 2338), ako aj kationizované fragmentované aj celé molekuly cyklodextrínu spojených s jedným atómom zlata (689, 859; 1369, 1385). V spektrách s negatívnou polaritou iónov boli identifikované molekulové ióny tiolovaného cyklodextrínu a jeho diméru ukotveného na zlato (1149, 1346, 1534, 2496).

Zo závislosti intenzít týchto píkov od času prípravy CD-SAM je vysvetlený priebeh vznikajúcej cyklodextrínovej vrstvy a stanovený optimálny čas prípravy. V príspevku sú taktiež diskutované odlišnosti od meraní n-SAM 3 .

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

LITERATÚRA

- Allara D. L., Nuzzo R. G.: J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 30, 11 (1983).
- Ulmann A.: Chem. Rev. 96, 1533 (1996).
- Schröder M., Sohn S., Arlinghaus H. F.: Appl. Surf. Sci. 231-232, 164 (2004).

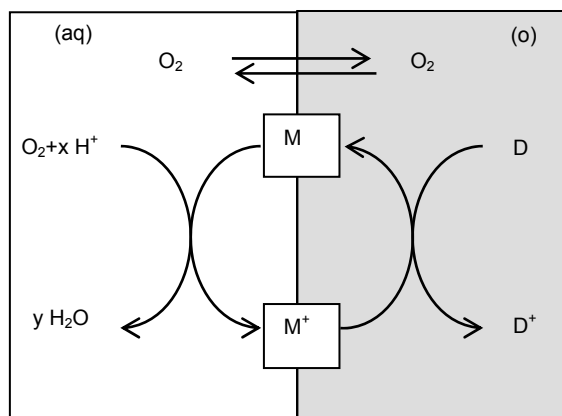
4L-12

ELEKTROKATALÝZA NA KAPALNÝCH ROZHRANÍCH

ZDENĚK SAMEC*, ANTONÍN TROJÁNEK a JAN LANGMAIER

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i., Dolejšková 3, 182 23 Praha 8
zdenek.samec@jh-inst.cas.cz

Rozhraní dvou nemísitelných roztoků elektrolytů (ITIES, Interface Between Two Immiscible Electrolyte Solutions) umožňuje prostorově separovat reaktanty/produkty reakcí přenosu elektronu (ET, electron transfer) v závislosti na jejich lipofilitě, zakotvit katalyzátor ET, a definovaným způsobem kontrolovat průběh ET elektrochemickou polarizací rozhraní. Polarizační děje na ITIES mají podobně jako na klasických kovových nebo polovodičových elektrodách původ v nabíjení elektrické dvojvrstvy paralelně k (faradaickým) reakcím přenosu náboje, které v případě ITIES navíc zahrnují reakce přenosu iontu 1,2 . Díky těmto vlastnostem je ITIES vhodným systémem jak pro fundamentální, tak aplikovanou elektrokatalýzu, např. pro vývoj molekulárního palivového článku.



Obr. 1. Schéma elektrokatalýzy redukce kyslíku na rozhraní dvou nemísitelných roztoků elektrolytů; aq – vodná fáze, o – organická fáze, D – donor elektronu, M – mediátor (katalyzátor) přenosu elektronu

ITIES současně nabízí jednoduchý model pro výzkum biomimetických procesů, zejména spřažených reakcí jako jsou reakce mezifázového přenosu protonu spřažené s ET, případně katalyzované molekulárním katalyzátorem zakotveným na rozhraní. Významným příkladem takové reakce schématicky znázorněné na obr. 1 je redukce molekulárního kyslíku na rozhraní voda (aq)-organické rozpouštědlo (o) za účasti protonu ve fázi (aq), donoru elektronu ve fázi (o), a mediátoru (katalyzátoru) ET případně adsorbovaného na rozhraní.

Redukce molekulárního kyslíku na ITIES byla zkoumána s použitím různých lipofilních donorů elektronu, např. dekametylferrocenu (DMFc) $^{3-7}$, redukovaného flavin mononukleotidu (FMN) 8 , tetrachlorohydrochinonu 9 , a monoaniontu fullerenu 10 . V případě DMFc, vede redukce kyslíku k produkci H $_2$ O $_2$, která byla prokázána chemickou identifikací produktů v dvoufázové reakci 7 . Byl rovněž podán důkaz katalýzy redukce kyslíku na rozhraní voda-1,2-dichlorethan (DCE) nanočásticemi Pt vytvořenými *in situ* paralelní mezifázovou reakcí 6 . Podobně jako v homogenní fázi roztoku nebo na pevné elektrodě, je redukce kyslíku na rozhraní voda-DCE katalyzována kovovými porfyriny, které zřejmě působí jako redox katalyzátory 3,4,11,12 . Vedlejším výsledkem těchto studií byl překvapující důkaz katalýzy redukce kyslíku na polarizovaném kapalném rozhraní bezkovovým porfyrinem – tetrafenylporfyrinem 13 .

Cílem tohoto příspěvku je objasnit principy elektrokatalýzy na elektrochemicky polarizovaných kapalných rozhraních, shrnout dosavadní výsledky výzkumu katalýzy redukce kyslíku kovovými nanočásticemi, kovovými porfyriny a bezkovovými porfyriny, a nastínit aplikační možnosti.

Tato práce vznikla za podpory grantu GAČR 203/07/1257.

LITERATURA

- Girault H. H. J., Schiffrin D. J., v knize: *Electroanalytical Chemistry* (Bard A.J. ed.), sv. 15, s. 1. Marcel Dekker, New York 1989.
- Samec Z.: Pure Appl Chem. 76, 2147 (2004).
- Trojánek A., Mareček V., Janchenová H., Samec Z.:

- Electrochem. Commun. 9, 2185 (2007).
- Nia R.P., Su B., Li F., Gros C. P., Barbe J. M., Samec Z. Girault H. H.: Chem. Eur. J. 15, 2335 (2009).
 - Cunnane V. J., Geblewicz G., Schiffrin D. J.: Electrochim. Acta 40, 3005 (1995).
 - Trojánek A., Langmaier J., Samec Z.: Electrochem. Commun. 8, 475 (2006).
 - Su B., Nia R. P., Li F., Hojeij M., Prudent M. Corminboeuf C., Samec Z. Girault H. H.: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 47, 4675 (2008).
 - Suzuki M., Matsui M., Kihara S.: J. Electroanal. Chem. 438, 147 (1997).
 - Ohde H., Maeda K., Yoshida Y., Kihara S.: J. Electroanal. Chem. 483, 108 (2000).
 - Liljeroth P., Quinn B.M., Kontturi K.: Langmuir 19, 5121 (2003).
 - Hatay I., Su B., Li F., Mendez M.A., Khoury T., Gros C. P., Barbe J. M., Ersoz E., Samec Z., Girault H. H.: J. Am. Chem. Soc. 131, 13453 (2009).
 - Su B., Hatay I., Trojánek A., Samec Z., Khoury T., Gros C. P., Barbe J. M., Daiana A., Carrupt P. A., Girault H. H.: J. Am. Chem. Soc. 132, 2655 (2010).
 - Trojánek A., Langmaier J., Su B., Girault H. H., Samec Z.: Electrochem. Commun. 11, 1940 (2009).

4L-13**QUO VADIS NMR?****VLADIMÍR SKLENÁŘ**

*Národní centrum pro výzkum biomolekul, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno
sklenar@chemi.muni.cz*

Nukleární magnetická rezonance je prominentní spektroskopickou metodou s širokým uplatněním ve fyzice, chemii, biologii a medicíně. V roce 2010 uplyne 65 roků od jejího experimentálního obejvu. V přednášce je stručně rekapitulován vývoj NMR během posledního desetiletí, se zdůrazněním jejího uplatnění při studiu biochemických a biologických procesů. Na několika příkladech je demonstrován potenciál využití NMR spektroskopie při studiu prostorové struktury a dynamiky proteinů a nukleových kyselin.

Tato práce vznikla za podpory grantů MŠMT ČR MSM0021622413 a LC06030.

4L-14**QM/MM EXKURZIA DO NANOSVETA ZLATA****IGOR TVAROŠKA**

*Chemický ústav SAV, Dúbravská cesta, 845 38 Bratislava
chemitsa@savba.sk*

Záujem o nanočastice zlata neustále rastie vďaka už známym ale i potenciálne novým aplikáciám v rôznych oblastiach nanotechnológií. Povrchová modifikácia môže významne rozšíriť použitie nanočastíc zlata, pričom inaktivácia

tiolátni je najpopulárnejšou. Glyko-nanočastice zlata (GNP) sú prvkami nanosveta patriace do skupiny častíc s polomerom neprevyšujúcim 100 nm (cit.¹). Táto veľkosť ich robí zrovnateľnými s bežnými biomolekulami. GNP pozostávajú z troch zložiek: jadra tvoreného atómami zlata, linkerov a sacharidových ligandov. Sacharidy naviazané na trojrozmerné jadro zlata kopírujú sacharidové epitópy glykoproteínov na povrchu buniek. Vďaka svojim vlastnostiam môžu byť GNP použité na skúmanie biologických procesov založených na interakciách sacharidov a na cieleňú manipuláciu týchto interakcií so značným terapeutickým potenciálom². I keď pre aplikáciu GNP je kľúčovou štruktúra sacharidových ligandov, ich funkčné vlastnosti ovplyvňujú aj zostávajúce dve zložky. Pre racionálny dizajn GNP je dôležitá charakterizácia ich štruktúry. Keďže určenie štruktúr GNP nie je jednoduché, metódy molekulového modelovania sú alternatívou.

V prednáške sa budú prezentovať výsledky štúdia 38-atomového klastra zlata (Au₃₈) inaktivovaného rôznymi tiolátovými linkerami použitím DFT a QM(DFT)/MM metód s ADF programom³. Veľkosť klastra zlata Au₃₈ bola zvolená ako kompromis medzi výpočtovými možnosťami a obmedzeniami softvéru na jednej strane a cieľom modelovať reálne systémy na druhej strane. Najmenšia veľkosť izolovaných GNP zodpovedá Au₃₈jadru. Tiež tioláty naviazané na jadro zlata boli vybrané tak, aby kopirovali reálne pripravené GNP, v ktorých ligand býva hydroxylového alebo glykozylovaného typu. Študovali sme následovne typy linkerov: 3-hydroxypropan-1-tiolát, 11-hydroxyundekán-1-tiolát a 11-hydroxy-3,6,9-trioxaundekán-1-tiolát a ich glukozilyované analógy. Tento výber nám umožnil študovať vplyv dĺžky ako aj typu linkera na štruktúru inaktivovaných nanočastíc zlata. Získané výsledky budú porovnané s dostupnými experimentálnymi a teoretickými údajmi.

Tato práca vznikla za podpory grantu EC MRTN-CT-2004-005645 a grantu Agentúry pre podporu vedy a vývoja SR APVV-0607-07.

LITERATÚRA

- Sihelníková L., Tvaroška I.: Chem. Papers 61, 237 (2007).
- de la Fuente J. M., Barrientos A. G., Rojas T. C., Rojo J., Canada J., Fernandez A., Penades S.: Angew. Chem., Int. Ed. 40, 2257 (2001).
- ADF 2006.01 (ADF2006.01), SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands.

4L-15**SPEKTROSKOPIE POVRCHEM ZESÍLENÉHO RAMANOVA ROZPTYLU A MOŽNOSTI DETEKCE JEDNÉ MOLEKULY****BLANKA VLČKOVÁ**

*Katedra fyzikální a makromolekulární chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Hlavova 8, 128 40 Praha 2
vlc@natur.cuni.cz*

Povrchem zesílený Ramanův rozptyl (surface-enhanced Raman scattering, SERS) má původ v současné interakci

viditelného záření s nanostrukturami silně vodivých, tzv. plasmonických kovů (zejména Ag a Au) a s molekulami lokalizovanými na jejich površích. V případě splnění rezonanční podmínky je jak dopadající, tak neelasticky rozptýleného záření zesíleno prostřednictvím rezonančního Mieova rozptylu světla nanostrukturami, např. nanočásticemi kovů. Tento proces je podstatou hlavního, tzv. elektromagnetického (EM) mechanismu SERSu. Pokud vlnová délka excitujícího záření splňuje současně s rezonanční podmínkou Mieova rozptylu také podmínku molekulární rezonance, pak mechanismus molekulární rezonance (MR) rovněž přispívá k celkovému zesílení Ramanova rozptylu.

SERS spektroskopie představuje v současné době rozvinutou spektroanalytickou metodu s řadou aplikací¹. Neobyčejnou pozornost však vzbudilo zjištění, že tato metoda umožňuje dosáhnout zesílení Ramanova rozptylu faktorem až 10^{14} a tím detekce jediné molekuly. Modelové teoretické výpočty pak prokázaly, že tohoto zesílení lze skutečně dosáhnout při současném působení EM a MR mechanismu².

Náš výzkum SERSu se je zaměřen na studium současného působení EM a MR mechanismů SERSu, na vývoj SERS spektrálních sond pro studium mechanismů dalších opticky buzených procesů (např. laserové ablace plasmonických kovů a nově i dalších povrchem zesílených procesů) a na SERS spektroskopii na úrovni jedné molekuly. Naším nejvýznamnějším příspěvkem k poslední jmenované tematice je syntéza molekulárně můstkovaných dimérů Ag nanočástic, změření a analýza časově fluktuujících SERS signálů molekulární spojky z jediného vybraného agregátu Ag nanočástic můstkovaných touto molekulární spojkou a interpretace časového vývoje signálu na základě dynamického chování jediné můstkující molekuly³. Spolu s těmito a dalšími výsledky našeho výzkumu budou rovněž diskutovány možnosti a problémy SERS spektroskopie na úrovni jedné molekuly⁴.

Tato práce vznikla za podpory grantem GA ČR P208/10/0941.

LITERATURA

1. Aroca R.: *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*, J. Wiley, Chichester 2006.
2. Johansson P., Xu H., Käll M.: *Phys. Rev.*, B 72, 035427-1-17 (2005).
3. Vlčková B., Moskovits M., Pavel I., Šisková K., Sládková M., Šlouf M.: *Chem. Phys. Lett.* 455, 131 (2008).
4. Vlčková B., Pavel I., Sládková M., Šisková K., Šlouf M.: *J. Mol. Struct.* 834, 42 (2007).

4L-16

COMBINED FTIR AND DFT STUDY OF CO/Ca-FER ADSORPTION COMPLEX

ROMAN BULÁNEK^a, IVA VOLESKÁ^{a*},
and PETR NACHTIGALL^b

^a *Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice,* ^b *Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of science, Charles University in Prague, Hlavova 2030, 118 40 Praha*
iva.voleska@gmail.com

The extra-framework Ca^{2+} cation act as the adsorption centre and knowledge of its position in zeolite framework is important for understanding of Ca-FER zeolite adsorption and catalytic properties. The Ca^{2+} location was studied by FTIR spectroscopy of adsorbed CO probe molecule. The spectra are interpreted *via* good agreement of experimental data with periodic DFT with CC/DFT correlation calculations. The same approach was previously used for CO/Mg-FER¹.

Ca-FER zeolite with Si/Al = 8.6 was prepared from H-FER form by the standard ion-exchange procedure. The CO/Ca-FER spectra were measured during CO gradual desorption at liquid nitrogen temperature. The calculations of CO/Ca-FER were performed as periodic system within the periodic DFT model in VASP² code and the vibrational frequency of adsorbed CO was calculated by using of $\omega_{\text{CO}}/r_{\text{CO}}$ correlation³.

Five sites, where Ca^{2+} cation can be coordinated, are considered in Ca-FER structure: two types of sites on the wall of the main (M) channel, two types of sites of perpendicular (P) channel cavity, and one site on the channel intersection (I). The CO frequency and adsorption enthalpy of mono- and dicarbonyl (and tricarbonyl on channel intersection) complexes was calculated. Three bands and shoulders were distinguished in the FTIR spectra of CO adsorbed on Ca-FER and assigned to carbonyl complexes on individual Ca^{2+} cation sites. The FTIR spectra of CO/Ca-FER zeolite were interpreted on the base of good agreement between theoretical and experimental data. Obtained results are in summary presented: The most stable adsorption complex at 2197 cm^{-1} can be interpreted as monocarbonyl complex on M and I sites. Shoulder at 2193 cm^{-1} characterizes monocarbonyl complex on P sites and dicarbonyl complex on M and I site. The shoulder at 2188 cm^{-1} is assigned to dicarbonyl complex on P sites and tricarbonyl complex on I site.

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic (grant No. 203/09/0143).

REFERENCES

1. Bulanek R., Voleska I., Ivanova E., Hadjiivanov K., Nachtigall P.: *J. Phys. Chem. C* 113, 11066 (2009).
2. Kresse G., Hafner J.: *Phys. Rev. B* 49, 14251 (1994).
3. Bludsky O., Silhan M., Nachtigallova D., Nachtigall P.: *J. Phys. Chem. A* 107, 10381 (2003).

4L-17

PROBLEMATIKA VÝPOČTU FÁZOVÉ A CHEMICKÉ ROVNOVÁHY HETEROGENNÍCH SYSTÉMŮ**PETR VOŇKA a KAREL ŘEHÁK**

*Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
petr.vonka@vscht.cz*

V této práci budeme uvažovat uzavřený, izotermní a izobarický systém, který koná nejméně objemovou práci. Pro takový systém lze z druhé věty termodynamické dokázat, že během samovolného procesu od počátečního do koncového stavu klesá hodnota Gibbsovy energie systému a v rovnovážném stavu nabývá svého absolutního minima. Tato základní vlastnosti Gibbsovy energie je využíváno při výpočtech rovnovážného stavu uvažovaného systému nejen v případě fázové rovnováhy (uvnitř fází nedochází k chemické přeměně), ale i v případě chemické rovnováhy, kdy kromě reakcí fázových přechodů mohou též probíhat chemické reakce v homogenním prostředí jednotlivých fází. Lze snadno odvodit nutné podmínky rovnovážného stavu. Omezíme-li se pro jednoduchost na fázovou rovnováhu, pak v případě heterogenního (vícefázového) systému musí být chemický potenciál každé látky ve všech fázích stejný. Lze pak dokázat, že musí být identické tečné plochy zkonstruované v rovnovážném bodě každé fáze. Z matematického hlediska je výše uvedená podmínka rovnosti chemických potenciálů (či tečných ploch) ekvivalentní podmínce stacionárního bodu, tj. bodu, ve kterém se anulují první derivace studované funkce. Takovýchto bodů (tj. systémů o daném počtu fází, tj. fázovém složení) však může být více a je nutné rozhodnout, který z nich je rovnovážný, tj. který z nich má nejnižší hodnotu Gibbsovy energie. Bude demonstrováno stabilitní někdy též nazývané tangenciální kritérium (pro případ fázové, resp. chemické rovnováhy odvozeno v literatuře^{1,2}, resp.^{3,4}), které umožní rozhodnout, zda uvažovaný systém, který splňuje (nutné) podmínky rovnovážného stavu je skutečně stavem rovnovážným či nikoliv. Geometrická interpretace tangenciálního kritéria je jednoduchá. Uvažujme heterogenní f -fázový systém, který splňuje nutné rovnovážné podmínky. Zkonstruujeme tečnou plochu, která se „zespodu“ dotýká obecně vícerozměrného grafu Gibbsovy energie v rovnovážných bodech každé fáze. Pokud takto zkonstruovaná plocha nikde neprotíná původní graf Gibbsovy energie nebo grafy Gibbsovy energie fází dosud nezařazených do výpočtu, pak je testovaný systém systémem rovnovážným. V opačném případě je nutné k uvažovanému fázovému složení přidat další fázi (a někdy též také odebrat) a výpočet opakovat. Korektní algebraické provedení tohoto algoritmu je v obecném případě nesnadná úloha^{1–5}. Metastabilní pokračování rovnovážných křivek bude ukázáno u systému voda + uhlovodík a též v případě zkapalňování zemního plynu, kdy je nutné rozhodnout, které z šesti fázových složení (plyn, kapalina, plyn + CO₂(s), kapalina + CO₂(s), kapalina + plyn a kapalina + plyn + CO₂(s)) je rovnovážným. Bude též ukázán vliv nedostatečně zadané množiny možných fázových složení systému⁶.

Tato práce vznikla za podpory grantu MŠMT 6046137307.

LITERATURA

1. Michelsen M. L.: Fluid Phase Equilbr. 9, 1 (1982).
2. Michelsen M. L.: Fluid Phase Equilbr. 9, 21 (1982).
3. Voňka P., Leitner J.: Calphad 19, 25 (1995).
4. Smith J. V., Missen R. W., Smith W. R.: AIChE J. 39, 707 (1993).
5. Voňka P., Leitner J.: Calphad 19, 305 (1995).
6. Leitner J., Stejskal J., Voňka P.: J. Cyst. Growth 267, 8 (2004).