

Název práce: Výzkum monomolekulárních organických vrstev a jejich interakce s atmosférickými oxidanty a polutanty

Autor: Mgr. Alena Habartová

Ústav: Ústav organické chemie a biochemie, Akademie věd České republiky

Vedoucí disertační práce: prof. Mgr. Pavel Jungwirth, DSc.

Abstrakt: Pomocí simulací klasické molekulové dynamiky jsme studovali interakce Langmuirových monovrstev kyseliny palmitové a haloalkanů, jako látek znečišťujících ovzduší a jako modelových systémů přirozeně se vyskytujících v atmosféricky relevantních makroskopických vodních systémech a aerosolech. Zkoumali jsme rozdělení, orientaci, solvataci, jakož i strukturu a morfologii jednotlivých složek a jejich směsi na rozhraní voda/vzduch při různých teplotách, abychom ověřili náš výpočetní model a doplnili experimentální data detaily na molekulové úrovni. Ukázali jsme, že halogenuhlovodíkové molekuly adsorbované na amorfních ledových nanočásticích při 100 K zůstávají převážně izolované a netvoří agregáty, na rozdíl od jejich shlukování na kryogenních argonových nanočásticích. Dokumentujeme, že chloro-, bromo- a jodoalkany s krátkými alkylovými řetězci (C1 až C5) preferují vnější oblast rozhraní voda/vzduch. Jejich průměrné rezidenční doby se pohybují v rozmezí stovek ps až několika ns při teplotě 300 K a závisejí na délce alkylového řetězce a povaze halogenu. Vypočtená molekulová orientace se mění z většinou dehydratovaného halogenu, který je vystaven vzduchu (pro halomethany) na částečně hydratovaný halogenový atom (pro halopentany). Dále ukazujeme, že více-substituované chloro- a bromomethany se snadno adsorbují na vodu nebo na krystalický led. Na základě výpočtů volné energie odhadujeme, že koncentrace více-substituovaných chloro- a bromometanů na vodním povrchu může být v závislosti na konkrétní molekule až o 4 řády vyšší vzhledem k jejich koncentraci v plynné fázi. K ověření našeho modelu palmitové kyseliny jsme zkoumali její monovrstvy na vodním povrchu a porovnali vypočtené strukturální parametry jako funkce povrchové hustoty filmu s experimentálními daty. Ukázali jsme, že neporušená monovrstva palmitové kyseliny zabraňuje přechodu molekul chlorometanu přes rozhraní voda/vzduch. Nakonec jsme studovali smíšené monovrstvy palmitové kyseliny s 1-bromoalkany o různé délce řetězce (C5, C10, a C16). Pozorovali jsme, že molekuly bromohexadekanu byly začleněny do monovrstvy palmitové kyseliny, zatímco bromoalkany s kratšími alkylovými řetězci nevytvořily stabilní smíšené monovrstvy. Vypočítané strukturální parametry jako funkce složení a povrchové hustoty poskytují nanoskopické detaily týkající se struktury a dynamiky smíšených monovrstev a doplňují experimentální výsledky získané našimi spolupracovníky. Naše výsledky mají významné důsledky pro (foto)chemické procesy na aerosolech s organickou povrchovou vrstvou v troposférických a stratosférických vrstvách.

Klíčová slova: molekulární dynamika, Langmuirovy monovrstvy, palmitová kyselina, haloalkany, solvatace, rozdělení na rozhraní