



Československá spektroskopická společnost  
ČESKOSLOVENSKÁ SPEKTROSKOPICKÁ SPOLEČNOST  
PRAHA 6, KOZLOVSKÁ 11

# BULLETIN

Čs. spektroskopická společnost  
při ČSAV 334  
sekretariát  
160 00 PRAHA 6, Kozlovská 11

64  
1992

OBSAH	str.
Úvodem	3
Zprávy ze společnosti	4
Referáty: Z.Weiss "Konference o analýze povrchů metodami využívajícími doutnavého výboje"	5
Aktuality : J.Oswald "Luminiscence porézního křemíku ve viditelné oblasti spektra při pokojové teplotě"	7
K zamyšlení : B.Vlčková "EUROCHIMIE : Tentokrát pro naše spektroskopiky ?"	8
Kontakty : K.Jurek "Informace o EMAS" Informace o činnosti pracovní skupiny "Mikrosonde" z bývalé NDR	9
Výzva ke spolupráci	10
Kurs atomové spektroskopie a iontové chromatografie	11
Soutěž mladých spektroskopiků :	12
L.Půček "Metody měření $^1\text{H}$ NMR spekter ve vodných roztocích"	13
P.Matějka "Surfaktant jako adsorbát a jako molekulární spacer na povrchu Ag-koloidu :	15
Studium povrchem zesíleného Ramanova rozptylu"	15
P.Pracna " Studium vysoce rozlišených spekter molekuly $\text{CH}_3\text{F}$ "	16
Z.Weiss "Vliv kráterového efektu na analýzu hloubkových koncentračních profilů metodou GDOS"	18
T.Paukert " Stanovení prvků vzácných zemin v horninách metodou ICP-AES"	18
Vyhlášení soutěže o nejlepší odbornou práci z oboru spektroskopie (pro mladé spektroskopiky)	19
Přehled diplomových prací z oborů spektroskopie obhájených ve studijním roce 1991-1992	20
Plán odborné činnosti na rok 1993	23

BULLETIN

of the Czechoslovak Spectroscopic Society

No. 64

June 1992

TABLE OF CONTENTS

	P.
Editorial	3
Society news	4
Lectures : Z.Weiss "Conference on surface analysis by methods using the glow discharge"	5
Topical : J.Oswald "Luminescence of porous silicon in the visible spectral region at room temperature"	7
Reflection : B.Vlčková "EUROCHIMIE : This time also for our spectroscopists?"	8
Contacts : K.Jurek "Information about EMAS"	9
Information about the "Mikrosonde" working group in the former GDR	10
Invitation to cooperation	11
Atomic spectroscopy and ion chromatography course	12
Young spectroscopists' contest :	
L.Půček "Methods of measurement of <sup>1</sup> H NMR spectra in aqueous solutions"	13
P.Matějka "Surfactant as the adsorbate and as the molecular spacer on the Ag-colloid surface: Study of surface-enhanced Raman scattering"	15
P.Pracna "Investigation of high-resolution spectra of the CH <sub>3</sub> F molecule"	16
Z.Weiss "The crater effect in the GDOS analysis of concentration depth profiles"	18
T.Paukert "ICP-AES determination of rare earth elements in rocks"	18
Announcement of a new young spectroscopists' contest	19
Survey of students' first graduation theses, 1991-1992	20
Scientific programme in 1993	23

ÚVODEM

Toto číslo Bulletinu Čs. spektroskopické společnosti vychází se starou obálkou, ale přesto by mělo být v něčem nové. Předsednictvo Společnosti se rozhodlo jmenovat novou redakční radu Bulletinu, která by se měla pokusit, dát Bulletinu nový duch.

Bulletin se v poslední době značně vzdálil původní představě, že totiž bude prostředkem výměny informací mezi pracovníky stejného, i když velmi širokého oboru. Pomalu se stal v mnohém ohledu památníčkem akcí, na něž již většina účastníků zapomněla. Důvodem pro toto zdržení byla po dlouhou dobu hlavně neschopnost tiskáren, ale stejně jako mnoho překážek, padla i tato. Dnes bychom měli být schopni přinášet v Bulletinu informace čerstvé, upozorňovat na chystané akce, vytvořit prostor pro výměnu názorů na život naší Společnosti i jiné problémy, upozorňovat na nové přístroje, metody, předpisy, atp. Měl by být tenčí, měl by vycházet pravidelně a vícekrát do roka a měl by ho dostat každý člen Společnosti.

Zvyšování znalostí a rozšiřování informací z oblasti spektroskopie by mělo být prvořadým zájmem všech, kteří se sdružují ve spektroskopické společnosti. To platí v zemích s rozvinutým tržním hospodářstvím, a není proto důvod, proč by to nemělo platit i u nás. Uvítáme všechny, kteří se chtějí na vydávání Bulletinu podílet nebo chtějí do něho přispět.

Doc.Karel Volka, CSc  
předseda  
Čs.spektroskopické společnosti

## ZPRÁVY ZE SPOLEČNOSTI

V prvním pololetí 1992 se uskutečnilo 8 schůzí předsednictva hlavního výboru Společnosti, na jejichž programu byla především příprava 9. čs. spektroskopické konference, plán odborných akcí a agenda související s výpovědí z nebytových prostor, užívaných dosud Společností. Byly soustředěny návrhy na udělení plakety Jana Marca Marci v roce 1992. Ing. Ivan Obrusník, CSC byl jmenován referentem pro zahraniční styky.

S dobrým ohlasem se setkala nabídka zprostředkování koupě a prodeje spektroskopických přístrojů. Nabídka bude dále pokračovat a zájemci se mohou obrátit na sekretariát společnosti.

Společnost se stala spolupořadatelem *Interdisciplinary Doppler Symposium*, které se bude konat v době od 8. do 10. září 1992 v Praze.

Podle sdělení Ing. Kučery mezinárodní výbor konference *Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences* pověřil pořádáním konference Čs. spektroskopickou společností. Konference je zaměřena na metodický vývoj jaderné analytických metod a jejich aplikace v biologii, lékařství, biotechnologiích, zemědělství a výživě a dále při kontrole pracovního a životního prostředí.

V roce 1993 uspořádá molekulová sekce *Kurs měření vibračních spekter* a *Kurs interpretace vibračních spekter*. Obě akce vycházejí ze zkušeností úspěšných kursů minulých let a očekává se opět mimořádný zájem.

Předsednictvo hlavního výboru se dále rozhodlo změnit strukturu vydávaného *Bulletinu*, aby se jeho informační charakter přizpůsobil změnám v členské základně, jež se v posledních letech rozrostla o značný počet nových pracovníků. Za tím účelem byla jmenována redakční rada ve složení Dr. Fara, Dr. Korečková, Dr. Vlčková, Dr. Jurek.

## REFERÁTY

Konference o analýze povrchů metodami využívajícími doutnavého výboje

Zdeněk Weiss, Škoda-Ustřední výzkumný ústav, Plzeň

Ve dnech 3. - 6. 3. 1992 se konala v Paříži *První evropská konference o analýze povrchů metodami založenými na doutnavém výboji*. Konferenci pořádala organizace GAMS (Groupe pour l'Avancement des Sciences Analytiques). Obsahem konference byla analýza hloubkových koncentračních profilů metodami založenými na katodovém odprašování povrchu vzorku v doutnavém výboji a na spektrální analýze charakteristického záření odprašených a excitovaných atomů (GDOS : Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy<sup>1</sup>), resp. na hmotnostní analýze odprašených atomů ionizovaných ve výboji (GDMS: Glow Discharge Mass Spectrometry). Konference se zúčastnilo 69 účastníků z devíti evropských zemí, bylo předneseno celkem 21 přednášek a dalších 14 prací bylo prezentováno jako poster.

Konference pokrývala široké spektrum problematiky spojené s analýzou chemického složení tenkých vrstev těmito metodami, od fyzikálních základů, přes technické otázky používané přístrojové techniky až po konkrétní aplikace na výzkum a monitorování jednotlivých technologických procesů povrchových úprav materiálu a interakce materiálu s prostředím (iontová nitridace, nitrocementace, oduhličení ocelí, fyzikálně deponované vrstvy - např. TiN, oxidace kovových materiálů při vysokých teplotách na vzduchu, difúzní procesy v tenkých vrstvách a na povrchu materiálu).

Pokud jde o přístrojovou techniku, zajímavé jsou tři informace : Je k dispozici software pro kvantitativní vyhodnocení hloubkových koncentračních profilů měřených metodou GDOS. Jako novinka (novinka ve smyslu existence komerčně dostupného analytického přístroje - princip je znám delší dobu) se objevila možnost provádět hloubkové rozlišenou analýzu metodou GDOS i na nevodivých materiálech, s použitím střídavého buzení výboje na frekvencích několika desítek MHz. Pro hmotnostní spektrometrii s doutnavým výbojem (GDMS) je k dispozici komerč-

ně dostupný spektrometr s kvadrupólovým analyzátozem, umožňující sekvenční měření hloubkových koncentračních profilů. Zastoupení byli výrobci analytických přístrojů (GDOS: firma LECO Instrumente - Německo, Jobin-Yvon-Francie, GDMS: firma VG Elemental-Anglie), dále uživatelé těchto metod z průmyslu, a to zejména ocelářské firmy (Sollac, Voest-Alpine, Pechiney, ENSIDESA, Oceř-VSŽ Košice, atd.), automobilové firmy (BMW A.G., Renault, Peugeot, Mercedes-Benz, Volvo), ale i např. Siemens A.G. (polovodiče). Na konferenci byli rovněž odborníci z akademických pracovišť (univerzity, státem podporované ústavy z Německa a Francie).

Na této konferenci byla založena Evropská pracovní skupina pro analýzu metodou GDOS. Tato skupina by měla koordinovat práci v laboratořích všech zúčastněných zemí (kruhové analýzy, tvorba kritérií pro srovnávání výsledků, atestace referenčních materiálů pro analýzu hloubkových profilů, příprava doporučení pro normu ISO na provádění těchto analýz, příprava další konference za dva roky, atd.) Tyto aktivity byly dosud nezávisle koordinovány v Německu ("Verein Deutscher Eisenhüttenleute - VDEh Arbeitsgruppe III-47- Oberflächen") a ve Francii (pracovní skupina pro metodu GDOS při GAMS - Groupe pour l'avancement des sciences analytiques). Nyní by tyto dvě skupiny měly koordinovat svoji aktivitu navzájem a zapojit by se měly i laboratoře v ostatních zemích. K tomuto účelu byla utvořena koordinační komise, složená ze zástupců jednotlivých zemí, do které jsem byl rovněž zvolen. Vzhledem k tomu, že v ČSER je v současné době 7 laboratořích používajících metodu GDOS, existuje reálná možnost získat na těchto aktivitách významný podíl.

[1] Z. Weiss : Čs. čas. fyz. 41, 161 (1991)

## AKTUALITY

Luminiscence porézního křemíku ve viditelné oblasti spektra při pokojové teplotě

J. O s w a l d , Fyzikální ústav ČSAV, Praha

Objev velmi silné fotoluminiscence vrstev porézního křemíku [1] ve viditelné oblasti spektra při pokojové teplotě otevřel celou řadu otázek o původu, chování a možném využití této luminiscence.

Mechanismus luminiscence porézního křemíku není zatím zcela jasný. Byly navrženy dvě teorie, které v podstatě umožňují vysvětlit všechny experimentální výsledky. První je teorie "kvantových drátů" [1], kde se předpokládá, že při anodickém leptání křemíku ve vodném roztoku kyseliny fluorovodíkové vznikají sloupky o průměru řádově nanometru a výšce mikronů a v důsledku kvantové rozměrného efektu dochází ke změně pásové struktury Si. Druhou teorií je teorie sloučeninová [2], kde se předpokládá vznik zatím nespecifikované sloučeniny Si, O a H, např. siloxénu, která se emituje s vysokou kvantovou účinností ve viditelné oblasti spektra.

O tom zda velký zájem o porézní křemík potrvá, rozhodne to, zda se podaří připravit elektroluminiscenční prvky vyzařující ve viditelné oblasti spektra s vysokou účinností a při pokojové teplotě. První kroky již byly učiněny. Byla nalezena elektroluminiscence ve viditelné oblasti spektra [3] a podařilo se připravit mikronové struktury porézního křemíku [4].

První výsledky se studiem porézního křemíku jsou i u nás v oddělení polovodičů Fyzikálního ústavu ČSAV, kde byl porézní křemík připraven a ověřeny jeho luminiscenční vlastnosti.

## Literatura

- [1] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990)
- [2] M.S. Brandt a spol., Solid State Comm. 81, 307 (1992)
- [3] N. Koshida a H. Koyama, Appl. Phys. Lett. 60, 347 (1992)
- [4] V. Doan a M.J. Sailor, Appl. Phys. Lett. 60, 619 (1992)

## K ZAMYŠLENÍ

EUROCHIMIE : Tentokrát pro naše spektroskopiky ?

Blanka V l č k o v á , Přírodovědecká fakulta UK, Praha

V říjnu loňského roku se 5 studentů a 1 pedagog z chemických oborů Přírodovědecké fakulty UK zúčastnili na základě pozvání firmy Rhone-Poulenc akce EUROCHIMIE v Lyonu. Co vlastně EUROCHIMIE znamená, poznali účastníci až na místě - a byli nadšeni. Eurochimie je skutečná burza pracovních příležitostí, které jednotlivé francouzské i mezinárodní firmy, např. Rhone-Poulenc, Ciba-Geigy a jejich výzkumné ústavy nabízejí čerstvým nebo budoucím absolventům chemie z technik i universit. Každá firma má svůj informační stánek, kde přímo na místě probíhají konkursy a podepisují se pracovní smlouvy. Jednotlivé vysoké školy se představují prostřednictvím panelových sdělení, která informují o jejich studijních plánech a výzkumných projektech. Je to opravdu bezprostřední, a přitom vysoce účelné setkání škol a průmyslu se společným cílem: umístit na zodpovědná a většinou finančně výhodná místa v průmyslu vysoce kvalifikované vysokoškoláky. Zajímavým poznatkem bylo, že celou akci o několika tisících účastníků z Francie i dalších zemí si zorganizovali studenti z pěti chemických vysokých škol v Lyonu sami, ovšem s kompletním finančním zajištěním poskytnutým zúčastněnými firmami. Obdobné akce se konají každé dva roky vždy v některém z měst s dostatečným chemickým zázemím, např. Toulouse, Bordeaux a dalších. Naši studenti mohli tak mladým Francouzům jediné závidět. Domů se vrátili plni energie s úmyslem založit studentské agentury zabývající se zprostředkováním pracovních příležitostí i na našich vysokých školách. Nadšení však poněkud opadlo, když se ukázalo, že chybí i minimální finanční zdroje na poštovné, kopírování i papíry. A tak se naskytá otázka : nestálo by za to pokusit se o podobné setkání škol a průmyslu i u nás, třeba v oblasti spektroskopie ?

## KONTAKTY

Informace o EMAS  
(European Microbeam Analysis Society)

Karel J u r e k , Fyzikální ústav ČSAV, Praha

Společnost byla založena v r. 1987 a sdružuje pracovníky využívající fokusované svazky (elektroové, iontové, fotonové) ke zkoumání jemné struktury materiálů, zprostředkovává jejich komunikaci a další vzdělávání. Společnost je nezávislá, ale chce spolupracovat s národními i evropskými společnostmi obdobného zaměření. EMAS podporuje vědecký a technický vývoj v uvedeném oboru v Evropě, je nezisková. Členové společnosti dostávají pravidelné informace o aktualitách, zejména o konferencích, seminářích atd. Každé dva roky pořádá pracovní seminář (Workshop) k aktuálním tématům (1989 - Antwerpy, 1991 - Dubrovnik, 1993 - Rimini). Kromě toho organizuje menší místní setkání a kurzy. EMAS má také databanku se seznamem literatury, kterou poskytuje bezplatně. Rovněž poskytuje stipendia mladším (výjimečně i starším) vědeckým pracovníkům, aby se mohli zúčastňovat vědeckých akcí.

Členský poplatek činí 40 DM ročně. Společnost má velký zájem navázat kontakty se zeměmi bývalého východního bloku a pomocí jejich odborníkům při začlenění do evropské spolupráce. Proto rozhodla snížit poplatek pro pracovníky z těchto zemí na 20 DM, přičemž (pokud je obtížné poukazovat tuto částku bankou) přijímá i poštovní kupóny (coupon-réponse international), které je možné zakoupit na všech poštách a které jsou vyměnitelné na všech poštách zemí poštovní unie.

Kromě toho společnost přijímá i kolektivní členy (ústavy, podniky, školy, atd.), přičemž poplatek zůstává 20 DM za jednu osobu. Pro ústavy ČSAV má prezidium ČSAV zvláštní fond, ze kterého může členství ústavů platit. Procedura, kterou je nutno absolvovat je dosti složitá (informace p. Špür na presidiu ČSAV), placení probíhá přes ministerstvo zahraničních věcí.

Nicméně jsem přesvědčen, že členství v EMAS je velkým přínosem a že by o něj mělo usilovat co nejvíce pracovníků z ČSFR. "Úřední" řečí při setkáních je angličtina, organizátoři akcí



se vždy snaží vytvořit neformální přátelské prostředí.

Přihlášky i s podrobnějšími informacemi jsou k dispozici v sekretariátu Čs. spektroskopické společnosti.

Příští pracovní seminář EMAS "Modern developments and applications in microbeam analysis" se pořádá 9. - 13.5.1993 v Rimini. Informace a přihlášky na adrese :

Dr. Aldo Armigliato  
Consiglio Nazionale delle Ricerche  
Istituto Lamel  
Via de' Castagnoli 1  
I-40126 BOLOGNA  
ITALY

Hlavní témata : - korekční metody pro kvantitativní rtg. mikroanalýzu elektronovou mikrosondou  
- bezstandardová ED analýza tenkých vrstev  
- automatizace analýzy, přesnost a správnost  
- SEM a životní prostředí  
- EELS v analytickém elektronovém mikroskopu  
- Augerova mikroanalýza, SIMS, RBS (Rutherford backscattering)  
- kanálování iontů  
- nové přístroje

Informace o činnosti pracovní skupiny "Mikrosonde" z bývalé NDR

Příznivá zpráva přichází z Německa. Pracovní skupina "Mikrosonde" patřící pod Fyzikální společnost NDR nezanikla, ale pokračuje ve své činnosti pod záštitou Německé fyzikální společnosti (DPG), kde tvoří opět samostatnou skupinu "Mikrosonde". Sdružuje pracovníky používající jak elektronové, tak i iontové a fotonové svazky (iontové a laserové sondy). Aktivita se týká nejen metodického a přístrojového pokroku, ale také širokého okruhu aplikací jak ve fyzice pevných látek, tak kovů, ale i v technických aplikacích, v mineralogii, biologii a medicíně a dalších. Některé pracovníky skupiny "Mikrosonde" již členové naší odborné skupiny lokální elektronové mikroanalýzy znají ze seminářů v Nizkých Tatrách. Německá skupina má zájem na udržení a rozšíření dosavadních kontaktů.

Jako první význačná akce, kterou skupina pod vedením Dr. Rödera z university Martina Luthera v Halle uspořádala, byl 9. Tagung "Mikrosonde" pořádaný jako jedna ze sekcí výroční konference pracovního okruhu fyziky pevných látek, pořádané Německou fyzikální společností ve dnech 16. - 20. března 1992 v Řezně. Sborník abstraktů celé konference je k nahlédnutí u Doc. V. Hulínského (VŠCHT Praha) nebo u Dr. K. Jurka (Fyzikální ústav ČSAV, Praha).

#### VÝZVA KE SPOLUPRÁCI

Laboratoř rtg. mikroanalýzy Fyzikálního ústavu ČSAV vlastní program pro analýzu tenkých vrstev elektronovou mikrosondou, založený na empirické metodě vyvinuté Pouchovem a Pichoirovou. Program interaktivním způsobem umožňuje stanovení jak prvkového složení, tak i tloušťek až pěti vrstev na podložce. Celková tloušťka sendvičové struktury však nesmí být větší než průnik elektronového svazku pod povrch vzorku, tj. maximálně několik málo mm. Pro zvýšení spolehlivosti je možné současně použít až pěti měření při různých urychlovacích napětích. Metoda není exaktní, v současné době se ověřuje na modelových vrstvách s různými atomovými čísly. Pokud někdo má nebo je schopen vyrobit dobře definované vrstvy uvedeného typu uvítali bychom spolupráci při dalším testování. Laboratoř může provést analýzy i dalším zájemcům.

Dr. Karel Jurek  
Fyzikální ústav ČSAV  
162 00 Praha 6, Cukrovarnická 10  
tel. 312 0741 linka 402

## KURS ATOMOVÉ SPEKTROSKOPIE

A

### IONTOVÉ CHROMATOGRAFIE

V ANGLIČTINĚ

Od 21.9.1992 se na Ústavu analytické chemie VŠCHT Praha uskuteční série přednášek, resp. seminářů, z atomové spektroskopie, které přednese prof. Jaroslav *M a t o u š e k* z Kensington University (Austrálie), a z iontové chromatografie, které přednese prof. Paul R. *H a d d a d* z Hobart University (Tasmánie). Všechny přednášky budou předneseny v angličtině. Přednášky jsou určeny především studentům základního, příp. postgraduálního studia, kteří se zajímají o danou problematiku, mají zájem se setkat s předními odborníky ve svém oboru a navíc se zdokonalit v angličtině.

Zájemci o kurs nechtě se co nejdříve přihlásí u sekretářky Ústavu analytické chemie (pí. Šafránková) budova A, II. patro, č.dv. 361), VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6.  
Tel. 332 4043, 311 2828.

## SOUTĚŽ MLADÝCH SPEKTROSKOPIKŮ

Metody měření  $^1\text{H}$  NMR spekter ve vodných roztocích

Ladislav *P ů č e k*, Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno

Během posledních let výrazně vzrostl zájem o studium biologických látek pomocí spektroskopie nukleární magnetické rezonance (NMR). Dynamický rozvoj měřicích technik jednodimenzionální [1] (1D) a vícedimenzionální [1-8] (mD) NMR spektroskopie otevřel nové možnosti interpretace protonových spekter i složitých biomakromolekulárních systémů a dovolil tak získat jedinečné informace o jejich struktuře a dynamice [9,10].

Přirozeným rozpouštědlem všech biologických látek je voda. Použitím vody jako rozpouštědla v protonové NMR spektroskopii vzniká celá řada problémů, které souvisí s rozdílným zastoupením protonů v molekulách vody a měřené látky. Zatímco koncentrace protonů ve vodě je přibližně 110 M, běžná koncentrace protonů v peptidech, bílkovinách a nukleových kyselinách je řádově milimolární. V důsledku omezeného rozlišení analogově-digitálních převodníků, nelinearit v detekčním kanálu a obtíží spojených se zpracováním naměřených dat není v tomto případě spektrometr schopen signál NMR odezvy nezkrácené zpracovat. Použití deuterované vody místo  $\text{H}_2\text{O}$  řeší dynamický problém pouze

částečně, protože u mnoha vzorků zůstává zbytkový signál HDO stále nejintenzivnějším signálem ve spektru. Přitom dochází ke ztrátě cenných informací poskytnutých signály vyměnitelných protonů, které jsou nahrazeny deuterony. Pro měření NMR spekter v  $\text{H}_2\text{O}$  roztocích je proto nutné použít speciálních metod, které potlačují nebo odstraňují signál vody ze spektra [11,12].

Formálně lze NMR experiment rozdělit na část excitační, v níž dochází k buzení spinového systému, a část detekční, po níž následuje zpracování dat. V principu je možné rezonanční signál vody eliminovat dvěma způsoby. První využívá excitačních sekvencí, které ovlivňují měřený spinový systém tak, aby příspěvek signálu vody během snímání dat byl minimální. Druhý pak vhodnou digitální manipulací s naměřenými daty signál vody ze spektra odstraňuje. Tento způsob, na rozdíl od prvního, neřeší



problém dynamiky analogové a digitální části detekční trasy NMR spektrometru. Numerická filtrace však výrazně snižuje artefakty vznikající při zpracování mD NMR spekter a usnadňuje tak jejich interpretaci. V optimálním případě je vhodné oba výše uvedené přístupy kombinovat.

Pulsní metody NMR spektroskopie, které řeší problém dynamického rozsahu intenzit signálů vody a měřených spinů, lze rozdělit do dvou skupin lišících se vzájemně způsobem potlačení signálu H<sub>2</sub>O. Metody první skupiny, označované jako nulové, eliminují signál vody tím, že snímání radiofrekvenční (rf) puls je aplikován v době, kdy jsou jak transverzální, tak i logitudální složky vektoru magnetizace vody nulové. Toho lze nejnadhěji dosáhnout selektivní saturací rezonance vody. V některých případech je možné využít odlišného chování molekul měřené látky a molekul vody v důsledku rozdílných spin-mřížkových a spin-spinových relaxačních časů nebo rozdílných hodnot difuzních koeficientů. Principiálním nedostatkem všech nulových metod je, že v důsledku interakce měřených protonů s excitovanými molekulami vody dochází k výrazné redukci intenzit jejich signálů prostřednictvím cross-relaxace. Je-li signál vody v přípravném intervalu saturován, způsobuje chemická výměna další snižování intenzit rezonancí protonů, které chemické výměně podléhají. V případě, že rychlost výměny je srovnatelná s délkou experimentu, signály vyměnitelných protonů ze spektra úplně vymizí. V NMR spektroskopii biomakromolekul tak dochází ke ztrátám velmi důležitých informací o interakcích H jader jako jsou amidické protony v peptidech a proteinech nebo imino a amino protony bazí DNA a RNA. Z těchto důvodů je pro studium těchto sloučenin výhodnější použít metod druhé skupiny, označované jako selektivní.

Selektivní metody jsou založeny na aplikaci rf excitace, která je frekvenčně selektivní s nulovou spektrální hustotou v místě rezonance vody. Tento přístup, který ponechává magnetizaci vody v rovnovážném stavu, je mnohem vhodnější pro studium vyměnitelných protonů, protože během experimentu nedochází k výraznému ovlivnění populací jejich hladin energie v důsledku přenosu magnetizace, cross-relaxace nebo intermolekulární interakce s excitovanými molekulami vody.

Společným nedostatkem většiny dříve navržených selektivních pulsních sekvencí je frekvenčně závislá fázová charakteristika jejich excitace. Výsledné spektrum tak v důsledku excitace fázového gradientu obsahuje celou řadu artefaktů, které znehodnocují jeho informační obsah. Tento gradient sice lze v principu odstranit aplikací fázové korekce prvního nebo vyšších řádů, ale tato operace způsobuje zvlnění základní čáry, což v konečném důsledku vede k vážným distorzím spektra. Problém fázových distorzí je kritickým faktorem zejména při detekci fázově citlivých 2D a 3D spekter. Z těchto důvodů je nyní věnována velká pozornost návrhu selektivních excitačních metod, které generují fázově čistá spektra.

Do soutěže předložený soubor tří prací [13,14,15] tvoří tematicky uzavřený celek zabývající se problematikou experimentálních metod měření protonových NMR spekter milimolárních roztoků biologických látek rozpuštěných ve vodě. Práce [13,14] jsou původním příspěvkem k návrhu metod umožňujících měření

spekter s konstantní fází v celém rozsahu měřených rezonančních frekvencí. Práce [15] je souborným referátem, jenž se pokouší podat stručný přehled o metodách, které je možné použít při měření mD <sup>1</sup>H NMR spekter roztoků biologických látek. Je v něm popsána metodika snímání spekter s využitím jak nulových, tak i selektivních metod, přičemž hlavní pozornost je věnována technikám generujícím spektra s konstantní fází. Oblast použitelnosti popsaných metod není omezena pouze na případ měření spekter vodných roztoků. Metody lze aplikovat ve všech případech měření spekter málo koncentrovaných roztoků v rozpouštědlech obsahujících jádra stejného typu jako jsou jádra měřená.

#### Literatura

- [1] Ernst R.R., Bodenhausen G., Wokaun A.: "Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions" Clarendon Press, Oxford 1986.
- [2] Kessler H., Gehrke M., Griesinger C.: *Angew.Chem.* **27**, 490 (1988).
- [3] Griesinger C., Sorensen O.W., Ernst R.R.: *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 7227 (1987).
- [4] Vuister G.W., Boelens R.: *J. Magn. Reson.* **73**, 328 (1987).
- [5] Griesinger C., Sorensen O.W., Ernst R.R.: *J. Magn. Reson.* **84**, 14, (1989).
- [6] Kay L., Clore G.M., Bax A., Gronenborn A.M.: *Science*, **249**, 411 (1990).
- [7] Fesik S., Zuiderweg E.R.P.: *Q. Rev. Biophys.* **23**, 97 (1991).
- [8] Kay L., Ikura M., Zhu G., Bax A.: *J. Magn. Reson.* **91**, 422 (1991).
- [9] Wuthrich K.: "NMR of Proteins and Nucleic Acids", John Wiley, New York 1986.
- [10] Clore G.M., Gronenborn A.M.: *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **223**, 43 (1991).
- [11] Hore J.P.: *Methods Enzymol.* **176**, 64 (1989).
- [12] Guéron M., Plateau P., Decors M.: *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **23**, 135 (1991).
- [13] Půček L., Sklenář V.: *J. Magn. Reson.*, **86**, 376 (1990).
- [14] Půček L., Wang E., Feigon J., Starčuk Z., Sklenář V.: *J. Magn. Reson.* **91**, (1991).
- [15] Půček L., Sklenář V.: *Chem. listy*, v tisku

Surfaktant jako adsorbát a jako molekulární spacer na povrchu Ag-koloidu : Studium povrchem zesíleného Ramanova rozptylu  
Pavel M a t ě j k a , Přírodovědecká fakulta UK, Praha

Povrchem zesílený Ramanův rozptyl je jev objevený v roce 1977. Od té doby se spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (Surface Enhanced Raman Scattering Spectroscopy) prudce rozvíjí. V posledních letech lze pozorovat dynamický rozmach studia biomolekul metodou SERS-spektroskopie. Při tomto studiu je zásadní otázkou interakce biomolekuly s kovovým povrchem, neboť při adsorpci na kovový povrch často dochází k porušení nativní struktury biomolekuly.

Tato práce se zaměřila na vyhledání vhodného molekulárního spaceru, který by této přímé interakci adsorbátu s povrchem zabránil, a přitom zajistil jeho dostatečnou koncentraci v blízkosti povrchu. Pozornost se soustředila na surfaktanty, jako látky tvořené hydrofilní a hydrofobní částí, tedy schopné dvojí interakce. Pro neiontový surfaktant Triton X-100 bylo zjištěno, že se chemisorbuje na povrch hydrofilní části molekuly - polyoxyethylenovým řetězcem. Hydrofobní část se neadsorbuje, takže v principu může interagovat s adsorbátem, a tím ho fixovat blízko povrchu. Tato interakce hydrofobní části Tritonu X-100 byla ověřena ve studii s vybranými porfyrinovými deriváty. Byla prokázána hydrofobní interakce mezi porfyrinovým makrocyklem a hydrofobní částí molekuly Tritonu X-100. Vzhledem k tomu, že Triton X-100 účinně brání přímé interakci adsorbátu s povrchem, a při tom zajišťuje dostatečnou koncentraci adsorbátu v blízkosti povrchu, lze tento surfaktant považovat za vhodný molekulární spacer.

Surfaktant jako molekulární spacer nabízí nové možnosti využití SERS-spektroskopie, zvláště při studiu biomolekul a perspektivně i pro jiné analytické účely.

#### Studium vysoce rozlišených spekter molekuly $\text{CH}_3\text{F}$

Petr P r a c n a , ÚFCHE J.H. ČSAV, Praha

Soubor prací [1-5] se zabývá studiem vysoce rozlišených rotačních a vibračně-rotačních spekter molekuly  $\text{CH}_3\text{F}$  v základním elektronickém stavu. Experimentální materiál byl získán v rámci mezinárodních spoluprací. Čisté rotační přechody v submilimetrové oblasti (196-610 GHz) studované byly v pracích [1-5] změřeny na submilimetrovém spektrometru s akustickou detekcí v Ústavu aplikované fyziky v Gorkém (SSSR). Vibračně-rotační spektra v infračervené oblasti byla měřena na Fourier-transform spektrometrech na Universitě v Oulu (Finsko) [3] a na Universitě v Giessenu (SRN) [4,5]. Tyto spektrometry s rozlišovací schopností  $0.002 \text{ cm}^{-1}$  poskytly spektra se zcela rozlišenou rotační strukturou všech studovaných vibračních pásů. Na domácím pracovišti bylo provedeno přiřazení experimentálních dat a jejich interpretace v termínech spektroskopických parametrů efektivních molekulových Hamiltoniánů. Uvedené práce vedle přiřazení dosud nepublikovaných přechodů a zpřesnění spektroskopických konstant molekuly  $\text{CH}_3\text{F}$  nabízejí díky přesnosti měření možnost použití dat z oblasti  $1080-1270 \text{ cm}^{-1}$  jako kalibračního standardu.

V případě interpretace přechodů týkajících se vzbuze-  
né vibrační hladiny  $\nu_3=1$  (nedegenerovaná valenční vibrace C-F) [3]  
a hladiny  $\nu_6=1$  (degenerovaná deformační vibrace  $\text{CH}_3\text{F}$ ) [1,4] bylo  
použito modelu izolovaných vibračních stavů, protože lze  
oprávněně předpokládat, že všechny vibračně-rotační interakce  
jsou u těchto vibračních hladin s dostatečnou přesností popsány  
efektivními hodnotami spektroskopických parametrů. Naproti tomu

popis systému silně internegujících vibračních hladin  $\nu_2=1$  (nedegenerovaná deformační vibrace  $\text{CH}_3$ ) a  $\nu_5=1$  (nedegenerovaná deformační vibrace  $\text{CH}_3$ ) [2,5] vyžadoval použití efektivního Hamiltoniánu pro dvojici vibračních hladin porušených vzájemnou Coriolisovou interakcí typu x-y.

Studium vysoce rozlišených spekter molekuly  $\text{CH}_3\text{F}$  souvisí rovněž s velmi zajímavými problémy přenosu energie v molekulách. Experimentální studium ukazuje [6], že v plynném  $\text{CH}_3\text{F}$  probíhá konverze mezi různými spinovými modifikacemi (tzv. ortho-para konverze). Současně byl zjištěn řádový rozdíl rychlosti konverze pro  $^{12}\text{CH}_3\text{F}$  ( $1.1 \mp 0.1 \text{ h}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ ) a  $^{13}\text{CH}_3\text{F}$  ( $0.85 \mp 0.06 \text{ min}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ ). Protože molekuly  $\text{CH}_3\text{F}$  v základním elektronickém stavu nemají elektronový spinový ani angulární moment, lze srážky mezi molekulami považovat za nemagnetické [7]. Podle předpokladů teoretického modelu takových srážek [8] může konverze mezi spinovými modifikacemi ortho a para být způsobena existencí intramolekulární interakce, která způsobuje mísení vlnových funkcí ortho a para modifikací. Protože takové mísení je výsledkem velmi slabých interakcí, může se projevit pouze při náhodné koincidenci interagujících ortho a para hladin. Teoretické studium ortho-para konverze [8] v důsledku absence přesné znalosti energetické struktury vzbuze-  
ných vibračních hladin molekuly  $\text{CH}_3\text{F}$  se prozatím omezovalo na zkoumání interakcí v základním vibračním stavu. Proto výsledky získané studiem vzbuze-  
ných vibračních stavů (tj. přesná znalost energií vibračně-rotačních hladin ve vzbuze-  
ných vibračních stavech) mohou zásadně přispět k pochopení procesu ortho-para konverze v této molekule, zvláště po rozšíření analýz na izotopickou modifikaci  $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ , která je v současné době studována.

#### Literatura

- [1] D. Papoušek, P. Pracna, R. Tesař, S. P. Belov, M. Yu. Tretyakov : *Vibrational Spectroscopy* 1, 167 (1990).
- [2] P. Pracna, D. Papoušek, S. P. Belov, M. Yu. Tretyakov, K. Sarka : *J. Mol. Spectrosc.* 146, 120 (1991).
- [3] D. Papoušek, R. Tesař, P. Pracna, J. Kauppinen, S. P. Belov, M. Yu. Tretyakov : *J. Mol. Spectrosc.* 146, 127 (1991).
- [4] D. Papoušek, R. Tesař, P. Pracna, S. Civiš, M. Winnewisser, S. P. Belov, M. Yu. Tretyakov : *J. Mol. Spectrosc.* 147, 279 (1991).
- [5] D. Papoušek, Z. Papoušková, J. F. Ogilvie, P. Pracna, S. Civiš, M. Winnewisser : *J. Mol. Spectrosc.* (v tisku).
- [6] P. L. Chapovsky : *Sov. Phys. JETP* 70, 895 (1990).
- [7] P. L. Chapovsky : *Phys. Rev. A* (v tisku).
- [8] R. F. Curl Jr., J. V. V. Kasper, K. S. Pitzer : *J. Chem. Phys.* 46, 3220 (1967).

Vliv kráterového efektu na analýzu hloubkových koncentračních profilů metodou GDOS

Zdeněk W e i s s , Škoda ÚVZÚ, Plzeň

Práce se týká analýzy hloubkových koncentračních profilů metodou optické emisní spektroskopie s doutnavým výbojem (GDOS). Obsahuje původní fenomenologický popis kráterového efektu založený na sérii analýz různých tenkovrstvých struktur při různých pracovních režimech spektrálního zdroje (Grimmovy lampy). Tento model je využit pro odhad očekávaného zkreslení při analýze vzorků s různým rozložením koncentrace v závislosti na hloubce (zejména tenkovrstvé struktury s ostrým a s difúzním rozhraním, difúzní vrstvy). Diskutována je možnost dodatečné korekce tohoto zkreslení výpočtem. V práci jsou rozpracovány i jiné metody kvantitativní interpretace hloubkových profilů, např. modelování po částech lineárními funkcemi. Je navržena a vyzkoušena metoda pro přesné určení tloušťky z hloubkového profilu při analýze homogenních tenkých vrstev s ostrým rozhraním.

Výsledky obsažené v práci byly publikovány v letech 1990 a 1991 v sérii článků v časopisech Československý časopis pro fyziku, Czechoslovak Journal of Physics, Surface and Interface Analysis a v tisku jsou další tři články (Spectrochimica Acta B, Surface and Interface Analysis, Mikrochimica Acta [Wien]), ve kterých je mj. popsána aplikace vypracovaného formalismu na analýzu kinetiky růstu oxidických vrstev při vysokoteplotní oxidaci a na kvantitativní analýzu difúze v tenkých vrstvách mikronových tlouštěk.

Stanovení prvků vzácných zemin v horninách metodou ICP-AES

Tomáš P a u k e r t , Český geologický ústav, Praha

Stopové obsahy prvků vzácných zemin (TR) v horninách jsou důležitými indikátory pro petrogenetické studie. V práci je studována možnost stanovení 14 prvků TR a Y metodou ICP-AES. Vypracovaná metodika zahrnuje dva různé postupy skupinové separace, nalezení kompromisních podmínek nastavení přístroje Plasma II a odvození korekčních faktorů pro kompenzaci interferencí analytických čar.

První separační metodou je ionexová separace na silně kyselém měničci kationtů Dowex AG 50W-X8 (100-200 mesh) ze slabě kyselého prostředí [1]. Druhou separací je roztoková extrakce s trioktyl-fosfin-oxidem s následnou reextrakcí do zředěné HCl [2]. Separacím vždy předchází kyselinový rozklad s následným alkalickým dotavením nerozpustného zbytku. Použití mikrovlnné pece je zkoušeno jako alternativní možnost rozkladu [3].

#### Literatura

- [1] Sulcek Z., Rubeška I., Sixta V., Paukert T. : At.Spectrosc. 10, 4 (1989)
- [2] Weiss D., Paukert T., Rubeška I. : J.Anal.At.Spectrom. 5, 371 (1990).
- [3] Paukert T. : Chem.Listy 2, 143 (1992)

### SOUTĚŽ O NEJLEPŠÍ ODBORNOU PRÁCI Z OBORU SPEKTROSKOPIE pro mladé spektroskopiky

Ve snaze přispět k zvýšení odborné úrovně čs. spektroskopie vyhláší Čs. spektroskopická společnost soutěž o nejlepší odbornou práci roku pro mladé spektroskopiky. Do soutěže budou přijímány práce z oboru spektroskopie :

- 1) původní
- 2) ne starší než 3 roky
- 3) které nebyly dosud jinak odměněny, ale byly publikovány (i diplomové nebo kandidátské práce) (doklad o publikaci je třeba předložit)
- 4) autorů do 35 let (pokud existují spoluautoři, je nutno přiložit jejich prohlášení s přesným vymezením podílu práce).

Soutěž bude uzavřena k 31. říjnu 1992; do té doby je nutno na adresu sekretariátu zaslat přihlášku s osobními údaji a 2 exempláře práce.

Odbornou úroveň a vhodnost zasláné práce budou posuzovat 2 zástupci Čs. spektroskopické společnosti, pracující v daném oboru, kteří budou navrženi předsednictvem hlavního výboru; to potom rozhodne a schválí závěrečné pořadí a stupeň ohodnocení. Do konce roku bude oznámen výsledek a vybrané práce budou odměněny diplomem a příslušnou peněžitou částkou.

1. cena - 2000 Kčs, 2. cena - 1000 Kčs, 3. cena - 500 Kčs



PŘEHLED DIPLOMOVÝCH PRACÍ Z OBORŮ SPEKTROSKOPIE  
OBHÁJENÝCH VE STUDIJNÍM ROCE 1991-1992

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA UNIVERZITY KARLOVY

katedra analytické chemie

Tomáš Matoušek :  
Rušivé vlivy při atomizaci selenovodíku v křemenných atomizátorech pro AAS.  
Vedoucí dipl.práce : RNDr.Jiří Dědina, CSc  
Pracoviště : ÚNBR ČSAV

Milan Koželuh :  
Stanovení thalia v tuhých emisích a imisích metodou AAS s ETA  
Vedoucí dipl.práce : Doc.RNDr.Ludmila Čermáková, CSc  
RNDr.Milan Fara, CSc  
Pracoviště : EGÚ Praha a.s.

Eva Bazalkasová :  
Kontinuální prekoncentrace kadmia a olova ve vodách s detekcí plamenovou AAS.  
Vedoucí dipl.práce : RNDr.Petr Rychlovský, CSc

Ivan Jančík :  
Laserová optoakustická detekce plynů  
Vedoucí dipl.práce : Doc.RNDr.Irena Němcová, CSc  
Ing.Z.Zelinger, CSc  
Pracoviště : ÚFCHE J.H. ČSAV

katedra fyzikální chemie

Bohdana Nohová :  
Vliv  $\beta$ -cyklodextrinu na spektroskopické vlastnosti barviv.  
Vedoucí dipl.práce : Doc.RNDr.V.Fidler, CSc

MATEMATICKO FYZIKÁLNÍ FAKULTA UNIVERZITY KARLOVY

katedra chemické fyziky

Kateřina Čermáková :  
Studium syntetických polypeptidů a jejich komplexů s porfyrinem metodou povrchem zesíleného Ramanova rozptylu.  
Vedoucí dipl.práce : RNDr.Blanka Vlčková, CSc (KFamCh PřF UK)  
RNDr.Petr Pančoška, CSc (KCHF MFF UK)

Petr Gabriel :  
Aplikace moderních optotermálních metod ke studiu fotofyzikálních a fotochemických procesů.  
Vedoucí dipl.práce : RNDr.M.Dienstbier, CSc

Martin Klíma :  
Transport v přiblížení LDA.  
Vedoucí dipl.práce : RNDr.Lipavský, CSc

FYZIKÁLNÍ ÚSTAV UNIVERZITY KARLOVY

Klára Bryknarová :  
Měření membránového potenciálu kvasinek pomocí fluorescence derivátů rhodaminu.  
Vedoucí dipl.práce : RNDr.Jaromír Plášek, CSc

Jaroslav Vacek :  
Studium konformace organizovaných porfyrin-peptidových systémů vybranými spektroskopickými metodami.  
Vedoucí dipl.práce : RNDr.Petr Pančoška, CSc  
Pracoviště : Katedra chemické fyziky MFF UK

VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE

Fakulta technologie ochrany prostředí  
katedra technologie ropy a petrochemie

Iva Kaňová :  
Stanovení arsenu, antimonu a selenu v odpadu po rafinaci minerálních olejů.  
Vedoucí dipl.práce : Ing.Dana Kolihová, CSc

Fakulta chemicko-inženýrská  
katedra analytické chemie

Zuzana Páčová :  
Spektrofotometrické stanovení dusičnanů ve vodách s vysokým obsahem solí.  
Vedoucí dipl.práce : Doc.Ing.Jiří Karhan, CSc

FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ ČVUT

katedra jaderné chemie

V.Uhlíř :  
Stanovení obsahu uranu v půdách metodou IDMS.  
Vedoucí dipl.práce : Ing.Dušan Vopálka

J.Kučera :  
Gama aktivační analýza prvků vzácných zemin.  
Vedoucí dipl.práce : Ing.Miroslav Vognar

M.Pietriková :  
Využitie jódového laseru ve fotofyzikálnej a radiačnej chémii.  
Vedoucí dipl.práce : RNDr.J.Krásá, CSc

katedra fyziky

Jiří Kubašta :  
Prvková analýza nerostných surovin pomocí spektrometrie zářeni-  
ní gama z reakcí vyvolávaných neutrony.  
Vedoucí dipl.práce : Ing.Stanislav Pospíšil, CSc

Tomáš Komprš :  
Měření aktivity dceřiných produktů radonu v obytných  
prostorách.  
Vedoucí dipl.práce : Dr.Antonín Komínek (VÚSH Brno)  
Doc.Ing.Zdeněk Janout, CSc (FJFI ČVUT)

PLÁN ODBORNÝCH AKCÍ NA ROK 1993

Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences  
mezinárodní konference ve spolupráci s Vysokou školou země-  
dělskou, UNBR ČSAV, ÚJF ČSAV, ÚJF  
(5 dnů, září, Praha)

Sekce optické atomové spektroskopie  
a) Seminář "Praktické aplikace a nové možnosti AAS"  
(3 dny, jaro, místo bude upřesněno)  
b) Kurs AAS základní nebo pokračovací (dle zájmu)  
(5 dnů, červen)  
c) Seminář ICP  
(5 dnů, září)

Sekce molekulové spektroskopie  
OS vibrační spektroskopie  
a) Kurs měření vibračních spekter  
(5 dnů, leden)  
b) Kurs interpretace vibračních spekter  
(5 dnů, únor)  
c) 2 odborné semináře s přednáškami zahraničních hostů  
(v kooperaci se zahraničními firmami)

OS magnetické rezonanční spektroskopie  
a) 42.pracovní schůze - 23.NMR seminář  
(3 dny, duben, Valtice)  
b) 43.pracovní schůze - 19.EPR seminář  
(3 dny, květen, Pezinská Baba)

Sekce speciálních spektroskopických metod  
OS rentgenové spektrometrie  
a) seminář  
(3 dny, termín a místo budou upřesněny)  
b) Seminář ve spolupráci s firmou ARL  
(1 den, Božíčany)

OS hmotnostní spektrometrie  
a) Pracovní schůze (ve spolupráci s firmou FINNIGAN)  
(1 den, únor, Praha)  
b) 4.škola hmotnostní spektrometrie  
(5 dnů. září, místo bude upřesněno)

OS Mössbauerovy spektroskopie  
a) seminář "Studium defektů v pevných látkách"  
(2 dny, duben, Valtice)

OS elektronové a iontové spektroskopie  
a) Seminář "Sekundární elektronová emise"  
(3 dny, září, Chlum u Třeboně)  
b) 2 pracovní schůze

Komise

Seminář Komise pro spektroskopické metody monitorování ŽP  
(5 dnů, duben, místo bude upřesněno)

Československá spektroskopická společnost při ČSAV  
adresa sekretariátu : 160 00 Praha 6, Kozlovská 1  
Redakční rada : RNDr. Milan Fara, CSc, RNDr. Karel Jurek, CSc,  
RNDr. Jiřina Korečková, CSc, RNDr. Blanka Vlčková, CSc  
Techn. redakce : P. Vampolová. Redakční uzávěrka červenec 1992  
Pouze pro vnitřní potřebu

Uzávěrka příštího čísla Bulletinu : 30. 9. 1992