

Československá spektroskopická společnost
Czechoslovak Spectroscopic Society

BULLETIN

Čs. spektroskopická společnost
při ČSAV
160 00 PRAHA 6, Kozlovská 1

337 65

1992

OBSAH	str.
Sekce optické atomové spektroskopie : XI. seminár o atómovej spektroskopii	2
Sekce molekulové spektroskopie :	
OS vibrační spektroskopie I. kurs interpretace vibračních spekter	4
OS magnetické rezonanční spektroskopie 8. NMR seminár	4
Sekce speciálních spektroskopických metod :	
OS rentgenové spektrometrie	7
OS instrumentálních radioanalytických metod Konference IAA 92	7
Plaketa Jana Marci Marci	10
Referáty :	
XIII. mezinárodní konference o Ramanově spektroskopii a symposium o Ramanově spektroskopii biologických systémů (Pavel Matějka)	11
Metody měření spekter triplet-tripletové absorpce organických molekul (M. Šulc)	12
Informace :	
Založení společnosti EURACHEM v Československu	22
Mössbauerova spektroskopie a Dopplerův princip (O. Schneeweiss)	23

SEKCE OPTICKÉ ATOMOVÉ SPEKTROSKOPIE

XI.seminár o atómovej spektroskopii

V dňoch 14. - 18.9.1992 sa konal XI.seminár a atómovej spektroskopii v Starej Lesnej organizovaný Chemickou spoločnosťou pri SAV-Východoslovenská pobočka v Košiciach v spolupráci s Čs.spektroskopickou spoločnosťou a Katedrou chémie Hutníckej fakulty Technickej univerzity v Košiciach. Seminár bol pokračovaním odborných podujatí pravidelne organizovaných každé dva roky od roku 1970. Odborné programy týchto seminárov boli orientované vždy na najnovšie trendy v atómovej spektroskopii.

XI.seminára o AS sa zúčastnilo 37 domácich a 9 zahraničných odborníkov zo 7 štátov (Nemecko, Rusko, Turecko, Maďarsko, Rakúsko, Bulharsko, V.Británia). Účastníci seminára predniesli 11 plenárnych prednášok a 20 referátov. Tieto príspevky zahrňovali problematiku atómovej emisnej spektrometrie, atómovej absorpčnej spektrometrie a analytickej aplikácie v hmotnostnej spektrometrii, pričom významné postavenie zaujali i prednášky z chemometrie.

Samostatný blok prednášok bol venovaný problémom priamej analýzy pevných vzoriek metódami atómovej spektroskopie. Príspevky z atómovej spektroskopie boli metodického a aplikačného charakteru. Ich náplňou boli predovšetkým problémy týkajúce sa optimalizácie chemickej prípravy vzoriek, vrátane separácie a nabohatenia analytu. Väčšina prednášok hlavne aplikačného charakteru bola venovaná analýze zložiek životného prostredia, kde veľký dôraz sa kládol na doteraz málo sledované ekologicky významné prvky.

Prednášky zahraničných účastníkov seminára boli na vysokej vedeckej úrovni a zahrňovali najnovšie poznatky z oblasti atómovej spektroskopie. Získané informácie budú možné využiť pri modernej laboratórnej technike.

Veľmi kladne treba hodnotiť aktivitu mladých pracovníkov, ktorí nie len prednáškami, ale i konkrétnymi diskusnými príspevkami prispeli k veľmi dobrej odbornej úrovni seminára.

Veľkým prínosom bola i účasť troch zahraničných firiem, ktoré okrem ponúk propagačných materiálov vystúpili i s prednáškami o možnostiach využitia vlastnej inštrumentálnej techniky.

V rámci seminára bol vydaný zborník súhrnov všetkých predne-

sených odborných príspevkov.

Seminár po odbornej, organizačnej a spoločenskej stránke bol veľmi dobre pripravený, k čomu prispelo i príjemné prostredie Vysokých Tatier a pracovníci Rekreačného zaradenia CEVA, v ktorom sa XI. seminár o atómovej spektroskopii uskutočnil.

(Doc.Natalia Pliešovská, Ing.Vladimír Streško, Dr.Zdeněk Slovák)

8. SEMINÁŘ

"Monitorování životního prostředí spektroskopickými metodami"

Komise pro spektroskopické metody monitorování životního prostředí uspořádá v průběhu května příp. začátkem června 1992 týdenní seminář, navazující na předcházející úspěšné semináře z oblasti aplikace spektroskopie při sledování životního prostředí. Předpokládá se účast zahraničních expertů.

Účastnický poplatek pro členy Společnosti nepřevyšuje 500 Kčs.

SEKCE MOLEKULOVÉ SPEKTROSKOPIE

OS vibrační spektroskopie

Ve dnech 11. - 13.2.1992 se konal v budově kateder chemie Přírodovědecké fakulty UK Praha, *I.kurs interpretace vibračních spekter*, jehož se zúčastnilo 16 frekventantů. Přednášky zahrnovaly teoretický úvod k vibračním spektrům biatomických a polyatomických molekul, chemické aplikace vibrační spektroskopie, kvantitativní analýzu na základě IČ spekter, interpretaci IČ spekter pomocí počítače, úskalí IČ spektroskopie. Hlavní důraz byl kladen na praktickou interpretaci IČ spekter. Spektra jednotlivých typů látek byla ve cvičeních podrobně popisována a diskutována. Z IČ spekter a některých doplňkových informací byly pak určovány neznámé látky na základě empirické analýzy či pomocí automatické interpretace IČ spekter.

Ve spolupráci s firmami PERKIN-ELMER, NICOLET a UNICAM ANALYTICAL SYSTEM-PCS a Ing.Procházkou a Ing.Valdaufem z pražské Benziny, VÚPM, byla předvedena programová vybavení pro identifikaci látek a kvantitativní analýzu.

Kurs bude dokončen dvoudenním seminářem.

Další dva kursy pro cca 20 účastníků jsou plánovány na rok 1993. Zájemci se mohou předběžně přihlásit na sekretariátě Společnosti.

OS magnetické rezonanční spektroskopie

Ve dnech 22. - 24.dubna 1992 se konal *8. NMR seminář* ve Valticích, kterého se zúčastnilo 50 účastníků. Příští schůze NMR se bude konat v dubnu 1993 opět ve Valticích. Zájemci se mohou hlásit na sekretariátu Společnosti.

Přednášky :

Starčuk Z.jr., Bartušek K., Starčuk Z. :
The Use of Adiabatic 180° RF Pulses for the Construction of the Decoupling Schemes.

Starčuk Z.jr., Bartušek K., Starčuk Z. :
Software Elimination of Strong Solvent Signals from NMR Spectra.

Starčuk Z.jr., Bartušek K., Starčuk Z. :
Phase Problems in the FT NMR Spectroscopy and their Solution.

Haláček J., Húsek V., Kasal M., Krejčí I. :
Digital Signal Processing in NMR.

Krejčí I. :
New Trends in Digital Systems for Automatic Control of Magnetic Fields Parameters.

Liptaj T., Uhrín D. :
Chemical Shift Selective Filters in Heteronuclear Experiments.

Pelnář J., Schraml J. :
Simple Shaped Pulse and its Application

Blechta V., Schraml J. :
Metoda popisu spinové dynamiky v přítomnosti selektivního rf pole

Sterk H., Kontaxis G. :
Deuterium Relaxation - a Tool to Study Molecular Reorientation

Müller N. :
Cross-correlation of CSA and Dipole-dipole Relaxation.

Sedmera P. :
Delay COSY - reappraisal.

Eröhlich J. :
Computer Networks and "Off Spectrometer" Data Processing - New Aspects in NMR Spectroscopy.

Holík M. :
"Off-line" Quantitative Analysis of Overlapped NMR Spectra.

Schraml J. :
Některé užitečné neprávem opomíjené NMR metody.

Jirman J. :
 ^1H and ^{13}C NMR Spectra of 2,2'-Disubstituted-trans-azobenzenes.

Lyčka A., Holeček J., Schneider B., Straka J., Sebald A. :
 ^{119}Sn CP/MAS NMR Spectra of Some Organo(chloro)tin(IV)Oximates and Thiooximates.

Mazúr M., Tkáč I., Liptaj T., Pelikán P. :
 ^1H , ^{13}C , and ^{29}Si NMR Study of Sol-gel Reactions.

Friedl Z. :
Gas Phase NMR-Recent Advances.

Němeček J. :
NMR Analysis of Mixtures in Metabolic Studies.

Hrabal R., Stanková M., Kočiš P. :
May Short Linear Peptides Adopt a Rigid Structure ?

Zalibera L., Meriban V. :
NMR štúdium bakterií produkujících kyselinu mléčnu.

Hájek M., Horská A., Kurková D. :
Možnosti MRS v IKEM

SEKCE SPECIÁLNÍCH SPEKTROSKOPICKÝCH METOD

OS rentgenové spektrometrie

Oborná skupina se zaměřuje především na pořádání jednodenních seminářů ve spolupráci s jednotlivými výrobci přístrojů pro rentgenovou spektrometrii. Seminář má na programu předvádění nového typu přístroje nebo softwaru výrobní firmou, ev. následuje případná přednáška nového uživatele o prvních zkušenostech s přístrojem.

V letošním roce připravujeme seminář v cementárně v Hranicích, kde bude předveden nový simultánní přístroj firmy Siemens v provozu cementárny.

V příštím roce připravujeme tří denní seminář s výměnou zkušeností a budeme pokračovat v trendu jednodenních předváděcích seminářů. Na příští rok je to přístroj ARL v průmyslu kaolinu v Božičanech.

Zájemci nechtě se předběžně hlásí v sekretariátu Společnosti, budou včas informováni.

OS instrumentálních radioanalytických metod

Ve dnech 18. - 22. května 1992 proběhla v Klučenicích Conference on Instrumental Activation Analysis - IAA 92 za aktivní účasti odborníků z Holandska, Belgie, Německa a USA. Kromě metod aktivační analýzy byly na programu i metody PIXE a RBS. Bližší informace u vedoucího skupiny Ing.M.Vobeckého. Konference se zúčastnili též zástupci tří výrobců spektrometrických systémů a detektorů.

Přednášky :

Peter Bode :
Aspects of quality practice and accreditation for a neutron activation analysis laboratory in a university environment.

Václav Jiránek, Peter Bode :
INAA of boride ceramics materials.

Ivan Obrusník :
Accreditation of radioanalytical laboratories.

Miroslav Vognar, Čestmír Šimáně, Petr Malinský :
New microtron in operation at FJFI CTU.

Jiří Faltejsek, Ladislav Kolář :
Program QA supporting quality assurance laboratory scheme.

Peter Bode :
Commercial marketing of INAA services.

Jiří Kvítek, Vladimír Hnatowicz, Vladimír Havránek,
Vratislav Peřina :
On detection limits in RBS analyses.

Ivan Obrusník, Jiří Kvítek, Vladimír Hnatowicz :
Analytical possibilities of PIGE at INP

Čestmír Jech, Zdeněk Janout, Ján Koniček, Stanislav Pospíšil,
Miloslav Vobecký :
Recoil implantation of radon used for calibration of monitoring
equipment.

Vladimír Havránek, Vladimír Hnatowicz, Jiří Kvítek, Ivan Obrusník :
Improved experimental arrangement and semi-absolute calibration
of PIXE method at INP.

Alexandr Gosman, Děvana Houšová, Čestmír Jech :
Activation of surface layers of solid by alpha recoiling radio-
active nuclei and its use for material wear studies.

Bořivoj Kracík :
Use of the Anti-Compton spectrometer for the selective suppres-
sion of some isotopes in complex gamma-spectroscopy.

Vladimír Havránek, Jiří Kvítek, Vladimír Hnatowicz, Jiří Vacík,
Jiří Hoffmann, Ivan Tomanl, Dietmar Fink :
Neutron depth profiling by large angle coincidence spectrometry.

Jan Kučera, Ladislav Soukal, Jitka Horáková :
Neutron activation analysis of the U.S.NIST SRM-1515 apple
leaves and SRM-1547 peach leaves.

Jan Kvíčala, Jiří Havelka, Jan Němec, Vladimír Zeman :
Investigation of levels of some trace elements measured by NAA
in blood serum of patients with thyroid diseases.

Jan Kučera, Ivan Obrusník, Běla Stárková, Jaroslav Šantroch :
Study of air pollution originating from coal combustion by INAA
and quality assurance of the analyses.

Václav Jiránek, Peter Bode :
Determination of cadmium in plastics containing of flame-retard-
ing agents by INAA.

Jaroslav Frána, Antonín Maštalka, Rostislav Ledvina,
Ladislav Kolář, Jan Horáček, Stanislav Kužel, Marie Šindelářová,
Jana Pezlarová :
Use of INAA in Třeboň region to produce nutrition harmless
alimentary materials.

František Hodík, Miloslav Vobecký :
Determination of content of phosphorus and sulphur in washing
powders.

Jaroslav Frána, Antonín Maštalka, Vladislava Mojžíšová,
Luboš Jiráň, Václav Moucha :
XRF and INAA studies of composition of prehistoric bronzes from
Bohemia.

Vladimír Havránek, Vladimír Hnatowicz, Jiří Kvítek,
Vratislav Peřina, Vladimír Rybka, Vladimír Švorčík :
RBS study of oxidation processes in ion implanted polypropylene.

Jaroslav Janda, Václav Jiránek, Dalibor Tlučoň, Milan Buňata,
Stanislav Čermák :
Determination of cadmium in plastics by XFA.

Bernhardt Pögel :
Modern way of spectrometry - Hard - and software aspects of
radiation detection.

Edward Fisher :
An advanced spectroscopy acquisiton and analysis platform

Jan Verplancke :
Radioactive waste measurement. The modern techniques.

V roce 1992 byla udělena plaketa Jana Marca Marci

Prof. Dr. N. M. M. Nibberingovi a Prof. Ing. Karlu Drbalovi, CSC

Prof. N. M. M. Nibbering je profesorem University v Amsterdamu, kde působil jako profesor na chemické fakultě, v roce 1988 pak založil vlastní Ústav hmotnostní spektrometrie v rámci této university a je jeho ředitelem.

Od počátku své odborné a pedagogické dráhy se věnoval hmotnostní spektrometrii, především pak teorii iontové molekulárních reakcí organických sloučenin v plynné fázi. Známe jsou jeho práce především v oblasti iontové kinetiky v poli (Field Ion Kinetics). V posledních letech se pak věnuje moderním metodám iontové cyklotronové resonance s Fourierovou transformací. Byl hlavním organizátorem 12. mezinárodní konference o hmotnostní spektrometrii v r. 1991 v Amsterdamu. Nejvyšším oceněním jeho odborné činnosti v oboru hmotnostní spektrometrie bylo udělení zlaté medaile J. J. Thomsona v r. 1991. Stal se tak jedním ze 6 světových vědců, kterým bylo toto nejvyšší vyznamenání dosud uděleno.

Prof. N. M. M. Nibbering má velké porozumění, přátelské citění a snahu pomoci rozvoji tohoto oboru v zemích bývalého východního bloku. Zúčastnil se 8. čs. spektroskopické konference v Českých Budějovicích v r. 1988, jeho přínos k rozvoji československé hmotnostní spektrometrie je nesporný.

Prof. Ing. Karel Drbal absolvoval v r. 1957 obor technologie silikátů na VŠCHT v Praze. Od roku 1964 učí analytickou a obecnou chemii na zemědělské fakultě Jihočeské university v Českých Budějovicích, která byla do roku 1991 součástí Vysoké školy zemědělské v Praze. Je vedoucím katedry chemie a proděkanem pro vědecko-výzkumnou činnost.

Od počátku 70. let je jeho vědeckovýzkumná aktivita zaměřena na problematiku těžkých kovů v potravních řetězcích a metodiku jejich stanovení atomovou absorpční spektroskopií v zemědělsky významných materiálech. Značné úsilí věnoval migraci těžkých kovů v ekosystémech povrchových vod. V tomto směru se stal průkopníkem a jeho výsledky se setkaly se značným ohlasem i v zahraničí; některé mají světovou prioritu.

Je autorem 18 závěrečných zpráv výzkumných úkolů, 48 původních prací v československých i zahraničních časopisech a 38 příspěvků na vědeckých a odborných konferencích.

Od roku 1977 je aktivním členem Čs. spektroskopické společnosti. Svou prací v organizačních výborech značně přispěl k úspěšným výsledkům konferencí v Českých Budějovicích v letech 1984, 1988 a 1992.

REFERÁTY

XIII. mezinárodní konference o Ramanově spektroskopii a symposium o Ramanově spektroskopii biologických systémů

Pavel M a t ě j k a , Přírodovědecká fakulta UK, Praha

Ve dnech 30. srpna až 4. září 1992 proběhla ve Würzburgu XIII. mezinárodní konference o Ramanově spektroskopii (XIIIth ICORS - International Conference on Raman Spectroscopy), na kterou navazovalo ve dnech 5. až 7. září v Brémách Symposium o Ramanově spektroskopii biologických systémů, konané jako satelitní setkání XIII. ICORSu.

XIII. ICORS pokračoval v tradici pravidelných, každé dva roky konaných konferencí o Ramanově spektroskopii (předchozí setkání se konala v Columbiu (Jižní Karolina) v roce 1990 a v Londýně v roce 1988). XIII. ICORS probíhal v areálu Würzburšské University, založené roku 1582 a honosící se jmény nositelů Nobelovy ceny: W. C. Röntgen (fyzika 1901), E. Fischer (chemie 1902), E. Buchner (chemie 1907), W. Wien (fyzika 1911), J. Stark (fyzika 1919) a K. V. Klitzing (fyzika 1985).

Vědecký program byl představován deseti plenárními přednáškami, šedesáti přednáškami v sekcích (z toho 24 zvaných a 36 tzv. diskusních) a zhruba šesti sty postery, které byly rozděleny do devatenácti tematických okruhů, jednak dle metodik (rezonanční Ramanova spektroskopie, povrchem zesílený Ramanův rozptyl-SERS, nelineární Ramanova spektroskopie atd.), jednak dle zkoumaných objektů (biologické systémy, polovodiče, supravodiče atp.). Zvláštní sekce byla věnována novým technikám, v níž se objevily příspěvky týkající se např. CCD-detekce, nízkoteplotní FT-Ramanovy spektroskopie, Ramanovy optické aktivity a Hadamard Transform Ramanovy spektrometrie. Sekční přednášky probíhaly vždy jen dvě paralelně, takže bylo možné vyslechnout příspěvky z různých oblastí Ramanovy spektroskopie.

Současně probíhala výstava asi 25 firem předvádějících jak moderní instrumentální techniku, tak odbornou literaturu.

Konference se zúčastnilo prakticky šest set aktivních účastníků z pěti kontinentů. Příští ICORS se má konat opět za dva roky, tentokrát v Hongkongu.

Symposium o Ramanově spektroskopii biologických systémů bylo

organizováno Universitou v Brémách, která byla založena v sedmdesátých letech 20. století. Na této velmi mladé universitě se sešlo 55 aktivních účastníků, z nichž 16 pocházelo z pracovišť v USA, 15 z pořadajícího Německa, 6 z Francie, 3 z Kanady, po dvou z Československa, Izraele, Japonska, Španělska, Velké Británie a po jednom z Číny, Hongkongu, Indie, Itálie a Polska.

Vědecký program obsahoval 13 pozvaných přednášek a 32 posterových příspěvků, z nichž polovina byla představena v krátkých sedmiminutových sděleních během tematických diskusí, které tvořily významnou část symposia. Program symposia byl rozčleněn do sedmi po sobě probíhajících bloků. Jednotlivé bloky se týkaly různých biologických systémů. Pozornost byla především věnována membránovým strukturám, nukleovým kyselinám, peptidům a proteinům, porfyrinům a hemovým proteinům. Metodicky je značně využívána rezonanční Ramanova spektroskopie, Ramanova mikroskopie, časově rozlišená Ramanova spektroskopie a objevují se i příspěvky z oblasti SERS-spektroskopie.

Záměrem organizátorů tohoto symposia bylo utvořit dostatek prostoru pro volné diskuse, což se podařilo díky nevelkému počtu účastníků a menšímu počtu přednášek. Větší XIII. ICORS a následně menší specializované satelitní setkání vytvářely dle mého názoru velmi komplementární vědecký program, který by snad mohl být inspirovaný pro organizátory různých konferencí a vědeckých setkání.

Metody měření spekter triplet-tripletové absorpce organických molekul

Miroslav Š u l c , Vysoká škola strojní a textilní, Liberec

U molekul řady organických látek můžeme po absorpci fotonu pozorovat elektronový přechod do metastabilního tripletového stavu, charakterizovaného relativně dlouhou dobou života (10^{-6} až 10^{-8} s). Tento stav hraje klíčovou roli v některých chemických či biochemických reakcích a fotofyzikálních procesech (používání fosforescenčních sond, laserových barviv, scintilace).

Molekuly v tripletovém stavu mohou efektivně absorbovat další fotony. Tomuto jevu říkáme triplet-tripletová absorpce. Na základě využití tohoto jevu lze sestrojít optické modulátory světla (all-optical modulators), které jsou klíčovými prvky pro optické zpracování informací a konstrukci optického hardware počítačů.

Je proto nutné znát spektra tripletové absorpce různých látek. Pro jejich měření však neexistuje univerzální metoda. Přehled základních metod je publikován v práci [1]. Předložený článek stručně seznamuje s některými způsoby získávání spekter trip-

let-tripletové absorpce a ukazuje na zásadní experimentální problémy.

1. Populace tripletového stavu

Nejběžnější metodou populace tripletového stavu molekul je fotolýza. Excitující foton je absorbován dovoleným přechodem $S_0 \rightarrow S_1$. Pokud má látka nezanedbatelný kvantový výtěžek populace

tripletu, přejde část excitovaných molekul ze stavu S_1 do tripletového stavu T_1 .

Pro molekuly s nízkým kvantovým výtěžkem populace tripletu je vhodné použít metodu, při které jsou dvě látky umístěny v jednom prostředí. Jedna má vysoký kvantový výtěžek, je donorem energie excitovaného stavu. Druhá je akceptorem této energie a její tripletový stav má menší energii nežli donor. Takto lze populovat triplet akceptoru s vysokou účinností.

Další metoda, radiolýza, užívá k populaci tripletového stavu interakce ionizujícího záření s molekulami okolního prostředí, nejčastěji rozpouštědla. Molekuly rozpouštědla jsou ionizovány. Vzniknou jejich kationty za současného uvolnění elektronů. Molekuly zkoumané látky reagují s ionty rozpouštědla za vzniku iontů zkoumané látky, které po vzájemné rekombinaci mohou poskytovat jak excitovaný singletový, či tripletový stav, tak stav základní.

2. Geometrie uspořádání experimentu.

Důležitou charakteristikou experimentálního uspořádání při měření T-T absorpce je vzájemná orientace excitujícího a sondujícího paprsku. Používá se jak rovnoběžného, tak i kolmého uspořádání.

V rovnoběžné konfiguraci se sondování děje podle gradientu koncentrace tripletů. Protože koncentrace tripletů podle Lambertova zákona klesá se vzdáleností od čelní stěny, je obtížné určit z tohoto zákona absorpční koeficienty. Výhodou je zde ta skutečnost, že sondující paprsek prochází místy s vysokou koncentrací tripletů u čelní stěny. Avšak při vyšších koncentracích zkoumané látky může dojít u povrchu k různým jevům, jako je například vybělení molekul v základním stavu či fotochemická reakce. Tvar spektra zůstane zachován, ale některé jeho rysy se mohou deformovat.

V kolmém uspořádání je koncentrace tripletů podél sondujícího paprsku konstantní. Tvar spektra se nedeformuje. Při experimentu však nastává ta situace, že excitující paprsek neosvětluje celou šířku vzorku a tím i překryv oblasti excitujícího a sondujícího paprsku může být podstatně menší. To vede ke špatnému určení optické dráhy L a tím i absorpčních koeficientů. Dále

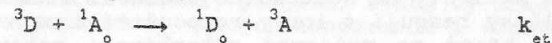
sondující paprsek prochází oblastí vzdálenější od čelní stěny, kde je koncentrace tripletů nižší. Změny optické hustoty nejsou proto tak výrazné.

3. Metody měření a interpretace spekter T-T absorpce.

Zásadním problémem při určování absolutních hodnot absorpčních koeficientů je neznalost koncentrace molekul v tripletovém stavu. Nižší popsané metody se snaží o její určení na základě nejrůznějších modelů. Měření je dále vážně komplikováno exponenciálním rozložením koncentrace tripletů podle směru excitujícího paprsku, fotoselekcí, reakcí tripletů s kyslíkem a depopulací tripletů sondujícím paprskem.

3.1 Metoda přenosu energie

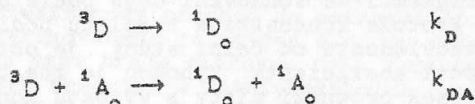
Je jednou z nejpropracovanějších a nejpoužívanějších metod. Vzorek obsahuje molekuly donoru a akceptoru. U jedné látky, je jedno zda u donoru, či akceptoru, známe absorpční koeficient ϵ . Za předpokladu, že každý triplet donoru 3D vyprodukuje jeden triplet akceptoru A (1A_0 , 3A označují základní, excitovaný singletový stav akceptoru)



můžeme psát (ΔA_D , ΔA_A jsou změny absorpce donoru, akceptoru)

$$\epsilon_D = \epsilon_A \cdot \Delta A_D / \Delta A_A \quad (1)$$

Ve vzorku však probíhají konkurenční mechanismy s rychlostními konstantami k_D , k_{DA}



Proto je nutné vynásobit pravou stranu rovnice (1) výrazem udávajícím pravděpodobnost přenosu energie z donoru na akceptor (jeho koncentrace je označena [1A_0])

$$P_{et} = k_{et} \cdot [^1A_0] / (k_{et} \cdot [^1A_0] + k_{DA} \cdot [^1A_0] + k_D) \quad (2)$$

Konstantu k_D určíme z doby života tripletu donoru v nepřítomnosti akceptoru za stejných podmínek, za jakých probíhá naše měření. Pokud měříme efektivní dobu života tripletu donoru v závislosti na koncentraci akceptoru, můžeme určit součet k_{et} a k_{DA} . Pravděpodobnost přenosu lze však určit pouze pro $k_{et} \gg k_{DA}$.

Protože doba života akceptoru je konečná, absorpce akceptoru nejprve roste do doby t_{max} a poté klesá k nule. Do rovnice (1) potom musíme dosadit za ΔA_A vztah

$$\Delta A_A = \Delta A_A(t_{max}) \cdot \exp(k_A \cdot t_{max}) \quad (3)$$

kde k_A je rychlostní konstanta depopulace tripletu akceptoru.

3.2. Metoda odčerpání singletů.

Tato metoda využívá předpokladu, že téměř všechny molekuly přejdou ze stavu S_1 do stavů S_0 a T_1 během doby měření. V tom případě je změna absorpce v čase t

$$\Delta A_{(t)} = (\epsilon_T - \epsilon_S) \cdot [T_1](t) \cdot L \quad (4)$$

V oblasti bez tripletové absorpce ($\epsilon_T = 0$) se často předpokládá, že pro změnu absorpce v oblasti absorpce singletu

$$\Delta A_{(t)} = -\epsilon_S \cdot [T_1](t) \cdot L \quad (5)$$

a z této rovnice určíme koncentraci tripletů [T_1] a pomocí její znalosti i molární koeficient tripletové absorpce v celém spektrálním rozsahu měření. Tímto způsobem lze určit horní mez koeficientu.

Při překryvu spekter singletové a tripletové absorpce lze nalézt vlnovou délku, při které je změna absorpce nulová při různých intenzitách excitujícího záření. Potom

$$\epsilon_S(\lambda_1) = \epsilon_T(\lambda_1) \quad (6)$$

Tento bod se nazývá izobestický a právě v něm lze určit přesně hodnotu absorpčního koeficientu pro tripletovou absorpci.

V případě, že neexistuje oblast bez překryvu singletové a tripletové absorpce, je nutno použít komplikovanější přístup. Základem je určení změny absorpce při n různých vlnových délkách. Dostaneme tak n rovnic typu (4) o $n+1$ neznámých. Proto je třeba získat další nezávislou rovnici, a to na základě určitého modelu [2], [3].

Metoda odčerpání singletů nevyžaduje žádné další speciální znalosti o zkoumaných látkách. Nevýhodou je však to, že hodnoty ϵ_T závisí na použitém předpokládaném tvaru modelové funkce $\epsilon_T(\lambda)$ a jsou tedy určeny přesně pouze v izobestickém bodě.

3.3. Metoda úplného odčerpání singletů.

Vychází z předpokladu, že při nezanedbatelném kvantovém vý-

těžku populace tripletu ϕ_T při dostatečné intenzivním excitujícím paprsku se všechny molekuly dostanou ze základního stavu S_0 do tripletového stavu a koncentrace tripletů se bude rovnat koncentraci látky.

Pokud uvažujeme pouze dvouhladinový model

$$d[S_0] / dt = -k_{ex} \cdot \phi_T \cdot [S_0] \quad (7)$$

$$d[T_1] / dt = +k_{ex} \cdot \phi_T \cdot [S_0] \quad (8)$$

k_{ex} je rychlostní konstanta populace tripletu ($k_{ex} = 2303 \cdot \epsilon_S \cdot I_{ex}$ kde dekadický molární extinkční koeficient $S_0 - S_1$ absorpce ϵ_S je v jednotkách $dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$, fotonový tok excitujícího paprsku I_{ex} v jednotkách $mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$), bude v čase t , po skončení excitujícího pulzu konstantní intenzity r

$$[T_1](t) = [S_0] \cdot \{1 - \exp(-k_{ex} \cdot \phi_T \cdot t)\} \quad (9)$$

Předpoklad, že všechny molekuly ze základního stavu jsou převedeny do tripletového stavu, se nechá použít pouze pro delší pulzy, dosahované klasickými výbojkami. Pro laserovou fotolýzu je nutno užít složitější kinetický model, který uvažuje i nenulovou populaci stavu S_1 a konečnou dobu života tripletu. Řešením tříhladinového modelu se zabývá práce [4].

Nevýhodou této metody je ta skutečnost, že k saturaci, která by odpovídala dosažení úplné konverze do stavu T_1 , může dojít i jinými mechanismy, například dvoufotonovou ionizací či absorpcí $S_n \leftarrow S_1$. Navíc tato konverze může být z kinetického hlediska nedosažitelná. Teoreticky předpovězená hodnota koncentrace tripletů (jako je např. rovnice (9)) silně závisí na použitém modelu, u složitějších modelů řadu konstant neznáme.

3.4. Metoda částečné saturace.

Problém nemožnosti dosažení úplné konverze se snaží řešit tato metoda, která vychází z rovnice (9).

$$\Delta A(t) = a \cdot (1 - \exp\{-b \cdot I_{ex}\}) \quad (10)$$

kde

$$a = (\epsilon_T - \epsilon_S) \cdot [S_0] \cdot L \quad (11)$$

$$b = \epsilon_S \cdot t \cdot \phi_T \cdot 2303 \quad (12)$$

Po změnění závislosti ΔA na I_{ex} fitováním v nelineární ob-

lasti zjistíme konstanty a , b .

Tato metoda potřebuje znalost kvantového výtěžku populace tripletu. Výhodou proti předešlé metodě je nižší požadovaná excitací intenzita.

3.5. Kinetická metoda.

Tato metoda byla vyvinuta původně pro studium fosforescence, později se použila na tripletovou absorpci. Z kinetických rovnic pro tříhladinový model (S_0, S_1, T_1)

$$d[S_1] / dt = k_{ex} \cdot (C - [S_1] - [T_1]) - k_S [S_1] \quad (13)$$

$$d[T_1] / dt = k_{1sc} [S_1] - k_T [T_1] \quad (14)$$

kde k_S , k_{1sc} jsou rychlostní konstanty depopulace $S_1 \rightarrow S_0$ a mezisystémového přechodu $S_1 \rightarrow T_1$, C je koncentrace molekul. Za předpokladu, že koncentrace molekul ve stavu S_1 se s časem nemění $d[S_1] / dt = 0$ můžeme dospět dosazením za $[S_1]$ z rovnice (13) ke vztahu, že po dostatečně dlouhé době t

$$t \gg (k_{ex} \cdot k_{1sc} / (k_{ex} + k_S) + k_T)^{-1} \quad (15)$$

bude koncentrace tripletů

$$[T_1] = [S_0] \cdot (1 - \tau_R / \tau_T) \quad (16)$$

τ_R je doba náběhu tripletové absorpce, τ_T doba života tripletu

$$\tau_R = (k_S + k_{ex}) / (k_{ex} \cdot (k_T + k_{1sc}) + k_T \cdot k_S) \quad (17)$$

Ze znalosti koncentrace tripletů z rovnice (16) už lze určit molární koeficient tripletové absorpce. Není zde nutná znalost ϕ_T . Běžně používané odvození koncentrace tripletů ale vychází ze stacionárního stavu pro S_1 , což obecně neodpovídá skutečnosti. Přesné odvození kinetické metody je v práci [5].

3.6. Metoda relativní aktinometrie.

Tato metoda využívá k určení koeficientů tripletové absorpce referenční látky se známým ϵ_R [6]. Dva vzorky, jeden se zkoumanou (Z), druhý s referenční (R) látkou, se připraví rozpuštěním ve stejném rozpouštědle. Jejich koncentrace se upraví tak, aby oba vzorky absorbovali stejný počet fotonů singletovou absorpcí. Potom pro rozdíl mezi koeficienty T-T absorpce ϵ_T a S_0-S_1 absorpce

ϵ_S platí vztah

$$\epsilon_{TZ}(\lambda_1) - \epsilon_{SZ}(\lambda_1) = \frac{\Delta A_Z(\lambda_1) \cdot \phi_T(R)}{\Delta A_R(\lambda_2) \cdot \phi_T(Z)} (\epsilon_{TR}(\lambda_2) - \epsilon_{SR}(\lambda_2)) \quad (18)$$

Zde jsou kvantové výtěžky populace tripletu určeny za stejných podmínek jako absorbance.

Toto měření je vhodné provádět při kontinuálním osvětlení. Při pulzní excitaci musíme vzít do úvahy, že rychlostní konstanty depopulace tripletů zkoumané a referenční látky nejsou stejné a musíme provést korekci na kinetiku depopulačních procesů.

Tato metoda je tak přesná, jak přesná je znalost absorpčního koeficientu referenční látky. Nevýhodou je nutnost znalosti poměru kvantových výtěžků populace tripletů.

3.7. Metody termické čočky a elektronové spinové rezonance.

Tyto metody se snaží určit koncentrace tripletů nezávislým způsobem. První je založena na skutečnosti, že jistá část energie, absorbovaná molekulou, se přemění na tepelnou energii. Ta ve vzorku vyvolá změnu indexu lomu a tím i vychýlení sondujícího paprsku z jeho původního směru [7].

Metoda elektronové spinové rezonance využívá toho, že molekuly v tripletovém stavu mají spin roven 1, a tedy mohou i vykazovat signál ESR. V práci [8] je uvedena výchozí rovnice, která dává do vztahu koncentraci tripletů $[T_1]$ a koncentraci volných radikálů $[R]$

$$[T_1] = [R] \cdot (hr)^2 \cdot E \cdot I_T / I_R \quad (19)$$

kde I_T , I_R jsou intenzity mikrovlnného záření o energii fotonu hr absorbované tripletu, radikály. Faktor E se určí z ESR signálu. Tato rovnice však nerespektuje gradient tripletu, daný Lambert-Beerovým zákonem.

4. Poznámky k problémům měření T-T absorpce.

4.1. Rozdělení koncentrace tripletů podle Lambert-Beerova zákona. Pokles koncentrace tripletů podle excitujícího paprsku je vážnou komplikací měření. Proto jsou snahy tento pokles minimalizovat, nebo ho zahrnout do výsledků pomocí matematických modelů.

V mnoha pracích se automaticky, nebo s odvoláním na [10] předpokládá, že pro takovou koncentraci molekul C , při které pro absorpční základního stavu platí

$$\epsilon_T C L \leq 0.05 \quad (20)$$

je koncentrace tripletů téměř konstantní.

Použití vzorků o nízké koncentraci zkoumaných molekul, splňujících podmínku (20), však přináší problémy v tom, že musíme detekovat velice nízkou změnu absorbance, způsobené T-T absorpcí.

Pro snížení rozdílu koncentrace tripletů u čelní a zadní stěny vzorku jsme navrhli umístit vzorek do rezonátoru, tvořeného dvěma zrcadly. První je polopropustné a druhé totálně odražející pro excitující paprsek.

Z numerického řešení vyplývá, že tento poměr koncentrací $[T_1](L)/[T_1](0)$ je větší nežli 0,95 i za podmínky

$$\epsilon_S \cdot C \cdot x \leq 0.35 \quad (21)$$

nezávisle na rychlostních konstantách zkoumané látky. Tato podmínka platí i pro použití pouze zadního zrcadla [11].

4.2. Problematika fotoselektce.

Záření, dopadající na vzorek, je přednostně absorbováno molekulami, jejich elektronový dipólový moment přechodu je kolmý ke směru šíření záření. Pokud nedojde během měření T-T absorpce ke změnám orientací molekul chaotickou rotací, stane se původně homogenní izotropní vzorek anizotropním. Tento efekt je vyvolán i nepolarizovaným excitujícím paprskem. Proto naměřený koeficient T-T absorpce bude obecně záležet nejenom na eventuální polarizaci sondujícího paprsku, ale i na jeho geometrické orientaci vzhledem k paprsku excitujícímu [12]. Pro naměřený koeficient T-T absorpce ϵ_{TM} platí

$$\epsilon_{TM} = \epsilon_{TO} \cdot G(\beta) \quad (22)$$

kde absorpční koeficient ϵ_{TO} odpovídá chaotickému rozložení molekul.

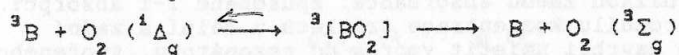
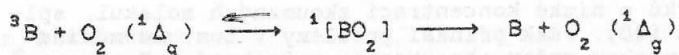
Závislost geometrického faktoru $G(\beta)$ na úhlu β mezi dipóly $S_0 \rightarrow S_1$ absorpce a $T_1 \rightarrow T_n$ absorpce je pro různá geometrická uspořádání vzorku podrobně uvedena v práci [11].

4.3. Reakce tripletů s kyslíkem.

Kyslík je vzhledem ke své přítomnosti v atmosféře obsažen ve všech roztocích či polymerních matricích, a to v poměrně vysokých koncentracích $10^{-3} M - 10^{-6} M$. Jeho přítomnost může výrazně ovlivňovat optické vlastnosti vzorků.

Kyslík má totiž výjimečný základní stav. Je jím triplet $^3\Sigma_g$

Tento triplet velice rychle (s rychlostní konstantou $k_4 = 10^9 - 10^{11} M^{-1}s^{-1}$ [12] reaguje s tripletovým stavem molekuly 3B dvěma procesy



Dominantní roli zde hraje proces první, při kterém vzniká singletový stav kyslíku, jehož energie je o 7880 cm⁻¹ vyšší, nežli energie základního stavu. Z porovnání rychlostních konstant plyne, že zvláště u molekul s dlouhou dobou života tripletu může kyslík způsobit úplné vymizení fosforescence i tripletové absorpce. Je proto žádoucí ho ze vzorku odstranit.

4.4. Depopulace tripletů sondujícím paprskem.

S rostoucím užitím laserové techniky se při měření spekter T-T absorpce může vyskytnout chyba, způsobená příliš intenzivním sondujícím paprskem. Takovýto paprsek může depopulovat tripletový stav daleko rychleji, nežli fosforescence či nezářivé přechody. To se projevuje u všech výše popsaných metod. U metody přenosu energie a kinetické metody ovlivňuje kinetické charakteristiky. Při kontinuální excitaci způsobí jiné rozložení koncentrací jednotlivých energetických stavů, nežli je získáno z jednoduchých modelů, které tyto metody užívají.

Riziko velké depopulace hrozí zvláště u molekul s dlouhou dobou života tripletu. Pro sondující paprsek totiž musí platit

$$k_{\text{ex}} \ll k_p \quad (23)$$

Vezmeme-li modelovou hodnotu $\epsilon_T = 10000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a $k_p = 1 \text{ s}^{-1}$ vychází pro fotonový tok

$$I_T \ll 4,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (24)$$

Pouze v takovémto případě nebude excitující paprsek ovlivňovat měření.

5. Závěr.

Měření spekter triplet-tripletové absorpce není rutinní záležitostí. Vždy je nutno ho přizpůsobit konkrétním vlastnostem zkoumané látky. Nerespektování této podmínky může vést až k řádovým chybám a není proto neobvyklé, že se i výsledné ϵ_T pro jednu látku, získané jednou metodou, liší o 100 %. Předložený článek se snažil poukázat na základní zdroje chyb a přinést náměty, jak se jich vyvarovat.

6. Literatura.

- 1 Carmichael I., Hug G.L., J. Phys. Chem. Reference Data, 15, 1-250, (1986)
- 2 Dawson W.R., J. Opt. Soc. Am., 58, 222, (1968)

- 3 Hadley S.G., Keller R.A., J. Phys. Chem., 73, 4351, (1969)
- 4 Carmichael I., Hug G.L., J. Phys. Chem., 89, 4036, (1985)
- 5 Carmichael I., Hug G.L., J. Photochem., 31, 179-192 (1985)
- 6 Lutz H., Brehert E., Liqvist L., J. Phys. Chem., 77, 1758, (1973)
- 7 Terazima M., Azumi T., Appl. Phys. Lett., 54, 2398, (1989)
- 8 Aleksandrov I.V., Pukhov K.K., Opt. Spektrosk., 17, 944 (1964)
- 9 Parker C.A., Photoluminescence of Solutions (Elsevir, Amsterdam, 1968)
- 10 Šulc M., Referát ke kandidátskému minimu, (1991)
- 11 Keller R.A., Hdley S.G., J. Chem. Phys., 42, 2382, (1965)
- 12 Dharamasi A.N., Hassam A.B., Appl. Spectrosc., 41, 1318, (1987)

INFORMACE

ZALOŽENÍ SPOLEČNOSTI EURACHEM V ČESKOSLOVENSKU

Rozvoj západoevropské spolupráce si vynutil realizaci řady integračních politických rozhodnutí majících za cíl zajistit vzájemnou akceptovatelnost výsledků hodnocení kvality zboží i jiných měření. Příkladem realizace takového opatření je vytvoření jednotného systému akreditace měřících laboratoří dle EN řady 45000, organizace mezilaboratorních srovnávacích analýz a zajištění pestré palety referenčních materiálů. Významná část zmíněných kvantitativních údajů je získávána v chemických laboratořích. Specifika analytických problémů vedla v listopadu 1989 k založení profesní organizace EURACHEM, sdružující 17 zemí ES a EFTA (Evropské sdružení volného obchodu) jako základny pro spolupráci chemických laboratoří mající za cíl zlepšovat a zabezpečovat kvalitu a spolehlivost analytických výsledků v celoevropském měřítku. Zaměření, struktura a cíle organizace jsou podrobněji specifikovány v tzv. Memorandu of Understanding. Těžištěm práce organizace EURACHEM je formulace návrhu řešení jednotlivých problémů v pracovních skupinách jak v rámci národní organizace, tak i v obecnější formě, při spolupráci v mezinárodních pracovních týmech.

Dne 3. září 1992 se v Praze sešlo 17 specialistů zastupujících velké průmyslové laboratoře, soukromé laboratoře, akademikou sféru a FÜNМ, kteří vyjádřili jednoznačné přesvědčení, že by bylo velmi potřebné založit v Československu organizaci typu EURACHEM. Hlavním záměrem této organizace by bylo sdružit zájemce především o aktivní účast při tvorbě systémových opatření pro zlepšení kvality výsledků chemických analýz, zintenzivnění přenosu informací ze západoevropských zemí přidružením se k řetězci národních organizací EURACHEM, propagace opatření pro zlepšení kvality analytických dat v široké chemické veřejnosti a kvalifikovaná oponentura opatření výkonných orgánů v oblasti akreditace, tvorby norem a uplatňování systémů zabezpečení jakosti. Úkolem přípravného výboru ve složení Dr. Holý, Ing. Plzák a Doc. Suchánek je podchytit zájemce o členství a připravit zakládající valné shromáždění organizace, kde budou specifikovány naplně činnosti a složení jednotlivých pracovních skupin, zvolen řídicí orgán a řešeny další otázky spojené s formováním této organizace.

Bližší informace a přihlášku k členství je možno získat na kontaktní adrese :

Ing. Zbyněk Plzák, CSC
Ústav anorganické chemie ČSAV
250 68 Řež u Prahy
fax 02 847921, 6857567
tel. 6857831, 1. 3116, 3142

Domníváme se, že pro řadu členů naší Společnosti by bylo členství v EURACHEM přínosem, neboť všeobecně zájem spektroskopiků a analytiků vůbec o kvalitu získávaných dat i o možnosti jejího zabezpečení neustále vzrůstá.

Ing. Ivan Obrusník, DrSc

Mössbauerova spektroskopie a Dopplerův princip

O. S c h n e e w e i s s, Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno

1. Úvod.

V tomto roce si připomínáme 150. výročí vystoupení Christiana Dopplera na pražské technice a jeho významnou práci "Ueber das farbige Licht der Doppelsterne und einiger anderer Gestirne des Himmels", ve které uveřejnil jeden z významných fyzikálních objevů 19. století - Dopplerův princip. Mössbauerova spektroskopie představuje experimentální metodu, která je v mnoha ohledech spjata s Dopplerovým principem. Při teoretickém popisu jejího základu - Mössbauerova jevu - se několikrát setkáváme s pojmem Dopplerova efektu. Její experimentální realizace zase využívá Dopplerova principu při modulaci energie γ záření.

Mössbauerova spektroskopie je experimentální technika studující absorpci γ záření na jádrech atomů. Je založena na procesu bezodrazové rezonanční fluorescence γ záření, který objevil v roce 1958 R.L. Mössbauer během doktorandské práce na Fyzikálním ústavu Maxe Plancka v Heidelbergu [1-3]. V roce 1961 mu byla udělena Nobelova cena za fyziku. Jeho původní práce byla provedena na ^{191}Ir . V následujících letech bylo nalezeno kolem 100 izotopů vhodných pro studium tohoto efektu.

2. Princip metody.

Podstatu Mössbauerova jevu nejlépe vystihuje synonymum jeho názvu : "bezodrazová rezonanční fluorescence γ záření". Rezonance nastává mezi jádry stejného izotopu doprovázená elektromagnetic-

kou radiací, kde jedno jádro je v excitovaném stavu a druhé v základním stavu. Přechod jádra z excitovaného do základního stavu je doprovázen uvolněním energie ve formě emitovaného γ záření.

Úvahou o pravděpodobnosti rezonance v pevných látkách dojde k závěru, že předpokladem rezonance je převzetí zpětného impulsu a energie při emisi γ záření nikoliv jen emitujícím atomem, ale celou krystalickou mřížkou nebo jinou konfigurací atomů. Pravděpodobnost bezodrazové rezonance je vyjadřována pomocí Debyeova-Wallerova faktoru.

Z doby života excitovaného stavu a Heisenbergova principu neurčitosti dostaneme přirozenou šířku Lorentzovské emisní a absorpční čáry. Poměr přirozené šířky čáry k energii γ záření nám udává míru rozlišení relativních změn energie. Pro izotop ^{57}Fe dostaneme hodnotu $3 \cdot 10^{-13}$. To dokumentuje jedinečnou přesnost této metody při sledování mikrostrukturálních energetických změn.

3. Popis experimentálního zařízení.

K základním komponentám experimentálního zařízení pro Mössbauerovu spektroskopii patří: zdroj γ záření, absorber (vzorek), zařízení pro Dopplerovskou modulaci energie γ záření (lineární motor), detektor γ záření a zařízení pro sběr dat.

Zdroje γ záření mohou mít různé formy vazby atomů radioaktivního izotopu, např. v chemické sloučenině nebo v tuhém roztoku vhodné matrice. Obvykle jsou provozovány při pokojové teplotě a k zajištění Dopplerovské modulace energie $E_D = (v/c) \cdot E_\gamma$ slouží lineární motor, nejčastěji typu reproduktoru s pohyblivou cívkou.

Absorbér může mít různý tvar a tomu se musí přizpůsobit i geometrické uspořádání experimentu. Fólie, tenké vrstvy nebo prášky se měří v geometrii na průchod. Vzorky objemové, kde γ záření, které projde vzorkem, je ztěžší detektovatelné, se měří v geometrii na odraz. Vzorky mohou být měřeny za pokojové teploty, v kryostatu za nízkých teplot, nebo v peci za zvýšených teplot. Na zdroj i vzorek je možné aplikovat vnější magnetické pole.

K detekci γ záření lze použít detektory vhodné pro měkké rtg. záření: polovodičové detektory, plynem plněné proporcionální čítače nebo scintilační detektory. Kromě γ záření mohou být detekovány konverzní elektrony, které poskytují informace o stavu povrchové vrstvy vzorku. V tomto případě je třeba použít vhodného detektoru elektronů.

Spektroskopická data jsou zaznamenávána ve formě závislosti počtu pulsů γ záření na Dopplerovské rychlosti zářiče. Ke sběru dat slouží mnohakanálový analyzátor, často ve formě uzpůsobeného osobního počítače. Analyzátor je synchronizován s lineárním pohybem zdroje γ záření.

Zpracování Mössbauerovského spektra vyžaduje programové vybavení pro počítačový fit modelové funkce na experimentální data.

4. Informace, které lze získat z Mössbauerova spektra.

Jsou dva základní typy informací, které mohou být odvozeny ze spektra:

a) intenzita (hloubka) absorpce (emise) a relativní či absolutní energie (absorpčních (emisních) čar. Celková intenzita rezonance závisí na efektivní tloušťce vzorku, která je dána součinem počtu Mössbauerovských atomů (atomů rezonujícího izotopu), účinného průřezu těchto atomů pro dané záření a koeficientu pravděpodobnosti bezodrazové absorpce (emise). Jednotlivé parametry jsou závislé na zkoumaném vzorku a Mössbauerovského izotopu.

b) energetická data, která jsou zprostředkována hyperjemnými interakcemi, spočívají ve vzájemném působení jádra a s ním spojených elektrických a magnetických momentů s elektrony v okolí rezonujícího atomu. Jde o tři hlavní hyperjemné interakce: elektrická unipolární interakce, elektrická kvadrupolární interakce a magnetická dipolární interakce.

Elektrickou unipolární interakci (izomerní posuv) je možné vyjádřit velice zjednodušeně jako rozdíl energie excitovaných stavů ve zdroji a absorberu. Tento rozdíl je možné připsat změnám konstant s-elektronů.

Kvadrupolová interakce souvisí s gradientem elektrického pole na rezonujícím jádře, který je projevem odchylky tvaru jádra od tvaru koule. Informace získaná z kvadrupolové interakce může být rozložena na dvě složky - jadernou (vlastního jádra) a okolí rezonujícího atomu (iontu). Zejména druhá složka je zdrojem významných informací pro fyziku pevných látek a chemii.

Magnetická dipolová interakce (jaderný Zeemanův efekt) je charakterizován vzájemným působením jaderného magnetického dipólu s efektivním magnetickým polem působícím v místě jádra. Rovněž magnetická interakce může být rozložena na složku jadernou a složku vlivu okolí. Efektivní magnetické pole je obvykle výsledkem působení více zdrojů.

Obecně se v Mössbauerovském spektru jednotlivé hyperjemné interakce překrývají (působí současně). Jejich dekonvoluce je v řadě případů obtížná a vyžaduje náročnou analýzu pomocí kvalitního počítačového programu [4, 5].

5. Aplikace Mössbauerovy spektroskopie.

Mössbauerova spektroskopie nyní zasahuje do mnoha oblastí analytického i inženýrského výzkumu. Jako metoda, která má původ v jaderné fyzice pronikla do všech disciplín přírodních věd - fyziky, chemie, biologie, mineralogie, geologie (pozemské i kosmic-

ké - ale i do méně obvyklých oblastí jako jsou archeologie, vědy o umění, lékařství a ochrana životního prostředí. V případech, kdy požadovaný mössbauerovský izotop není přímo obsažen ve vzorku v dostatečném množství, byly vypracovány metody obohacení vzorků, např. pomocí implantace nebo difúze.

Mezi izotopy, používanými pro Mössbauerovu spektroskopii, zaujímá dominantní postavení ^{57}Fe , který příroda obdařila parametry umožňujícími poměrně jednoduché a nepřiliš finančně náročné experimenty.

Aplikacím Mössbauerovy spektroskopie je věnováno kolem 40 knih např. [6-24], sborníků konferencí a velké množství původních prací v časopisech. Přehled o téměř všech publikovaných pracích, které se dotýkají Mössbauerovy spektroskopie, jakož i o událostech ve světové obci pracovníků Mössbauerovy spektroskopie, podává referativní časopis "Mössbauer Reference and Data Journal" [35]. Publikace a data z let 1958 až 1978 jsou zachyceny v knihách [36-38]. Nejvýznamnějším vědeckým setkáním je pak International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME), která je nyní pořádána každý druhý rok. Poslední se konala v roce 1991 v Číně, následující je plánována na rok 1993 do Kanady.

V Československu dosáhla Mössbauerova spektroskopie velmi dobrou úroveň. Existuje zde v současné době šest pracovišť, která mají vybavení pro Mössbauerovu spektroskopii. Jsou to : Katedra energetiky VŠCHT Praha, Katedra fyziky nízkých teplot MFF UK Praha, Ústav fyzikální metalurgie ČSAV Brno, Katedra experimentální fyziky PŘF UP Olomouc, Katedra technické a jaderné fyziky EF STU Bratislava a Katedra experimentální fyziky PF UPJŠ Košice. Dosud však nenašla uplatnění na pracovištích biologických věd. V rámci sekce speciálních spektroskopických metod Československé spektroskopické společnosti pracuje odborná skupina Mössbauerovy spektroskopie.

Literatura :

- [1] Mössbauer, R.L.: Nuclear Resonance Absorption of Gamma Radiation in Ir^{191} (v němčině), *Naturwissenschaften* 1958, 45, 538-39
- [2] Mössbauer, R.L.: Nuclear Resonance-Fluorescence of Gamma Radiation in Ir^{191} (v němčině), *Z.Phys.*, 1958, 151, 124-43
- [3] Mössbauer, R.L.: Recoilless Nuclear Resonance Absorption of Gamma Radiation, *Science*, 1962, 137, 731-38
- [4] Veselý, V.: FFT-Based Processing of Unresolved Spectra with Multiple Convolutions, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, 1986, B18, 88-100

- [5] Veselý, V.: Programový systém CONFIT (Program Package CONFIT, in Czech), 1986, Institute of Physical Metallurgy, Brno
- [6] Abragam, A.: *L'effet Mössbauer*, 1964, Gordon and Breach, New York
- [7] Bancroft, G.M.: *Mössbauer Spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists*, 1973, Mc Graw Hill, London
- [8] Barb, D., Meisel, W.: *Grundlagen und Anwendungen der Mössbauerspektroskopie*, 1980, Akademie Verlag, Berlin
- [9] Bhide, V.G.: *Mössbauer Effect and Its Applications*, 1973, Tata McGraw-Hill Publ.Co., New Delhi
- [10] Cohen, R.L.(ed.): *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, 1976 and 1980, Vols. I and II, Academic Press, New York
- [11] Cranshaw, T.E., Dole, B.W., Longworth, G.D., Johnson, C.E.: *Mössbauer Spectroscopy and its Application*, 1983, Cambridge University Press, Cambridge
- [12] Dickson, D.P.E., Berry, F.J.(eds.): *Mössbauer Spectroscopy*, 1986, Cambridge University Press, Cambridge
- [13] Dlouhá, J.: *Mössbauerův jev a jeho využití*, 1968, SNTL, Praha
- [14] Frauenfelder, H.: *The Mössbauer Effect*, 1963, W.A.Benjamin, Inc., New York
- [15] Gettys, W.L., Stevens, J.G.: *Isomer Shift Reference Scales*, 1979. Mössbauer Effect Data Center, University of North Carolina, Asheville
- [16] Goldanskii, V.I., Herber, R.H.: *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, 1968, Academic Press, New York
- [17] Gonser, U.(ed.): *Mössbauer Spectroscopy, Topics in Applied Physics*, 1975, Vol.5, Springer-Verlag, Berlin
- [18] Gonser, U.(ed.): *Mössbauer Spectroscopy II: The Exotic Side of the Method, Topics in Current Physics*, 1981, Vol.25, Springer-Verlag, Berlin
- [19] Gonser, U.(ed.): *Microscopic Methods in Metals, Topics in Current Physics*, 1986, Vol.40, Springer-Verlag, Berlin
- [20] Greenwood, N.N., Gibb, T.C.: *Mössbauer Spectroscopy*, 1971, Chapman and Hall, London
- [21] Gruverman, I.J.(ed.): *Mössbauer Effect Methodology*, 1965-1974, Vols. 1-9, Plenum Press, New York
- [22] Güttlich, P., Link, R., Trautwein, A.: *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, 1978, Springer-Verlag, Berlin
- [23] Herber, R.H.: *Chemical Mössbauer Spectroscopy*, 1984, Plenum Press, New York

- [24] Janot, C.: L'Effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique, 1972, Masson, Paris
- [25] Long, G.J., Stevens, J.G. (eds.): Industrial Applications of the Mössbauer Effect, 1986, Plenum Press, New York
- [26] Long, G.J. (ed.): Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, 1984 and 1987, Vols. 1 and 2, Plenum Press, New York
- [27] Long, G.J., Grandjean, F. (eds.): Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, 1989, Vol.3, Plenum Press, New York
- [28] May, L.: An Introduction to Mössbauer Spectroscopy, 1971, Plenum Press, New York
- [29] Shenoy, G.K., Wagner, F.E. (eds.): Mössbauer Isomer Shift, 1978, North-Holland, Amsterdam
- [30] Shpinel, V.S.: Resonance of γ rays in crystals (in Russian), 1969, Nauka, Moscow
- [31] Thosar, B.V., Iyengar, P.K., Srivastava, J.K., Bhargava, S.C. (eds.): Mössbauer Spectroscopy, Applications to Research in Physics, Chemistry and Biology, 1983, Elsevier, New York
- [32] Vértes, L., Korecz, L., Burger, K.: Mössbauer Spectroscopy, 1979, Elsevier, Amsterdam
- [33] Wegener, H.: Der Mössbauer effect und seine Anwendungen in Physik und Chemie, 1965, Bibliographisches Institut AG, Mannheim
- [34] Wertheim, G.K.: Mössbauer Effect: Principles and Applications, 1964, Academic Press, New York
- [35] Stevens, J.G. et al. (eds.): Mössbauer Effect Reference and Data Journal, 1978-1992, Vols. 1-14, Mössbauer Effect Data Center, University of North Carolina, Asheville
- [36] Muir, Jr., A.H., Ando, K.J., Coogan, H.M.: Mössbauer Effect Data Index 1958-1965, 1966, Wiley, New York
- [37] Stevens, J.G., Stevens, V.E.: Mössbauer Effect Data Index Covering the 1969, 1970, 1971, 1972, 1973, 1974, 1975, 1976 Literature, 1970, 1972, 1972, 1973, 1975, 1975, 1976, 1978, Plenum Press, New York
- [38] Stevens, J.G., Stevens, V.E., Deason, Jr., P.T., Muir, A.H., Coogan, H.M., Grant, R.W.: Mössbauer Effect Data Index Covering the 1966-1968 Literature, 1975, Plenum Press, New York

- [14] Jancz, G.: L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique, 1976, Masson, Paris
- [15] Long, P.J., Stevens, J.G. (eds.): Industrial Applications of the Mössbauer Effect, 1984, Plenum Press, New York
- [16] Long, P.J. (ed.): Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, 1984 and 1987, Vols. 1 and 2, Plenum Press, New York
- [17] Long, P.J., (ed.): Mössbauer Spectroscopy Applied to Organic Chemistry, 1985, Vol. 1, Plenum Press, New York
- [18] Kay, L.: An Introduction to Mössbauer Spectroscopy, 1971, Plenum Press, New York
- [19] Shroy, S.K., Beger, R.F. (eds.): Mössbauer Isomer Shifts, 1978, North-Holland, Amsterdam
- [20] Shpyrin, V.K.: Scattering of γ rays in crystals (in Russian), 1968, Nauka, Moscow
- [21] Thayer, S.V., Tsempar, P.K., Krivokryva, J.E., (eds.): Mössbauer Spectroscopy, Applications of Research in Physical Chemistry and Biology, 1983, Elsevier, New York
- [22] Verbeke, L., Kooze, J., Burgel, K.: Mössbauer Spectroscopy 1977, Elsevier, Amsterdam
- [23] Wepfer, W.: Der Mössbauer effect und seine Anwendungen in Physik und Chemie, 1967, ZfP, Geographisches Institut 25, München
- [24] Wertham, S.A.: Mössbauer Effect: Principles and Applications, 1964, Academic Press, New York
- [25] Stevens, J.G. et al. (eds.): Mössbauer Effect Infrared and Data Journal, 1976-1981, Vols. 1-6, Mössbauer Effect Data Center, University of North Carolina, Asheville
- [26] Wals, J., Aik, A.G., Abo, K.J., Cooper, E.W.: Mössbauer Effect Data Index 1981-1983, 1984, Wiley, New York
- [27] Stevens, J.G., Stevens, J.E.: Mössbauer Effect Data Index Covering the 1968, 1970, 1971, 1972, 1973, 1974, 1975, 1976 Literature, 1976, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982, Plenum Press, New York
- [28] Stevens, J.G., Stevens, J.E., Balcan, Jr., F.Y., Wals, J.W., Cooper, E.W., Grant, J.B.: Mössbauer Effect Data Index Covering the 1968-1980 Literature, 1981, Plenum Press, New York

Československá spektroskopická společnost
 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: září 1992
 Pouze pro vnitřní potřebu.

Uzávěrka příštího čísla Bulletinu: 30.11.1992