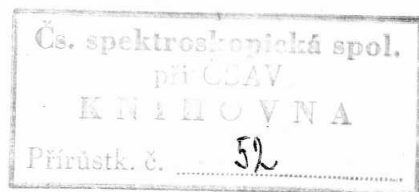


BULLETIN

ČESKOSLOVENSKÉ SPEKTROSKOPICKÉ SPOLEČNOSTI PŘI ČSAV

ČÍSLO 12

LISTOPAD 1972



BULLETIN

ČESKOSLOVENSKÉ SPEKTROSKOPICKÉ SPOLEČNOSTI PŘI ČSAV

ČÍSLO 12

LISTOPAD 1972

Dne 11.května 1972 se konalo v areálu SAV v Bratislavě 13.zasedání Hlavního výboru Čs.spektroskopické společnosti.

Z hlavních bodů jednání uvádíme : Schůzi zahájil a celý její průběh řídil doc.dr.E.Plško DrSc.

Zprávu o činnosti PHV přednesl dr.Moldan. V souvislosti s vydáváním Bulletinu apeloval na co nejrychlejší dodání abstrakt přednášek k otištění.

Napříště se bude PHV scházet 1x za měsíc vždy 1. úterý v měsíci. Pokud má některý člen HV nutné záležitosti k projednání, může se těchto schůzí účastnit.

Ve zprávě o činnosti atomové sekce konstatoval doc.Plško, že plánované akce byly konány. Vedoucí ZS podali zprávu o činnosti svých zájmových skupin.

Rozpočet Společnosti podal Ing.Kučera a informoval o provedené revisi. Byl vypracován návrh nápravných opatření vyplývajících z revise (projednání hmotné odpovědnosti, obsazení funkce pokladníka, návrh na stanovení honorářů za přednášky, zvýšení členského příspěvku individuálních i kolektivních členů).

Plán významných akcí ČSSS na 2.pololetí 1972 a na rok 1973.

- 2.mezinárodní seminář o spektroskopii s vysokým rozlišením 4.-8. září 1972 v Praze. Pořádá Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J.Heyrovského ČSAV ve spolupráci s ČSSS (odpovídá Horák)
- 17.pracovní schůze AS : říjen 1972, Ostrava
Použití samočinných počítačů v atomové spektroskopii (odpovídá Kuboň)
- Kurs automatické spektrometrie (týdenní kurs bude pořádán dvakrát v roce - jarní a podzimní - v Ostravě)
- 15.pracovní schůze MS : říjen 1972, Praha
Výpočet termodynamických dat ze spekter (odpovídá Horák)
- Valné shromáždění : prosinec 1972, Praha
Přednášky : Mössbauerova spektrometrie (pozván prof.Wegener)
Výuka spektroskopie na VŠ (Ksandr, Plško)
Přednáška o prof.Formánkovi (Kuba)
- 18.pracovní schůze AS : únor 1973, Bratislava
Zdroje chyb ve spektrální analýze (odpovídá Štefanec)
- 16.pracovní schůze MS : únor 1973, Bratislava
Principy radiofrekvenčních metod (odpovídá Varga)
- Symposium o analýze nerostných materiálů optickými metodami, jaro 1973, Smolenice, pořádá ČSSS (odpovídá Plško)
- ZS rentgenospektrální analýzy ve spolupráci s Ústavem fyziky pevných látek ČSAV - cyklus přednášek (6-8) na téma : Teoretické základy rentgenové spektrální analýzy (duben 1973)
- II.konference o plamenové spektroskopii červen 1973. Pořádá ČSSS, (odpovídá Moldan)
- 19.pracovní schůze AS : květen 1973, Praha
Speciální analytické metody založené na radiaci (odpovídá Vobecký)
- 17.pracovní schůze MS : květen 1973, Praha
Torsní kmity a výpočty bariery vnitřní rotace (odpovídá Papoušek)
- Interlab 1973, Ostrava
Přehledka čs.přístrojové techniky (Kuboň, Jekl)
- Kurs matematické statistiky pro aplikace ve spektrální analýze II (podzim 1973)

- 20.pracovní schůze AS : říjen 1973, Ostrava
Analytické světelné zdroje v emisní spektroskopii (odpovídá Kuboň)
- 18.pracovní schůze MS : říjen 1973, Praha
Spektroskopie vitrosního stavu (odpovídá Vaško)
- Valné shromáždění, prosinec 1973, Praha
Přednášky : Význam zvyšování rozlišovací schopnosti přístrojů a přesnosti měření v klíčových oborech atomové i molekulové spektroskopie.

Mimo uvedené akce se budou konat pracovní schůze podle programu jednotlivých zájmových skupin.

ATOMOVÁ SEKCE

15.pracovní schůze se konala dne 3.března 1972 v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze. Schůzi řídili dr.A.Nová a dr.I.Rubeška.

Na programu byly přednášky :

R. R a u t s c h k e , M.Luther-Universität,
Halle : Der Einfluss thermochemischer Reaktionen auf die Spektrallinienintensität.

Während der Anregung im Gleichstrombogen finden in der Graphitelektrode thermochemische Reaktionen statt, die einen wesentlichen Einfluss auf die Intensität der Spektrallinien ausüben. Es wurden thermochemische Reaktionen von Elementen der IV. - VIII. Gruppe des Periodensystems in den Matrices Kohlenstoff, B-C, B₂O₃-C, B₄C-C, C-S, BaSO₄-C und SiO₂ mit Hilfe röntgenographischer und spektralanalytischer Methoden untersucht.

In der Graphitmatrix bildeten die Elemente der IV. - VI. Gruppe des Periodensystems metallische Carbide, Elemente der VII. und VIII. Gruppe intermetallische Carbide oder Metalle.

Befanden sich die untersuchten Verbindungen in borhaltigen Matrices, so erfolgte bevorzugt die Bildung von Boriden besonders in der B_4C -C-Matrix.

In der C-S- und $BaSO_4$ -C-Matrix wurde das Verhalten von Blei-, Titan- und Molybdänverbindungen untersucht. Es zeigte sich, dass Bleiverbindungen in der reduzierenden Atmosphäre des Kohlenbogens zum metallischen Blei reduziert, Titan- und Molybdänverbindungen in die Sulfide verwandelt werden.

Verbindungen von Blei und Kupfer bilden in einer SiO_2 -Matrix jedoch keine Silikate, sondern die Verbindungen werden zum Metall reduziert und gelangen so in das Plasma.

Die spektralanalytischen Untersuchungen zeigten, dass entsprechend der verwendeten Matrix in der Graphitelektrode eine bevorzugte Reaktion verläuft, die den entscheidenden Einfluss auf die Linienintensität ausübt.

In weiteren Untersuchungen wurde versucht, mit Hilfe der röntgenographischen Methode von Peter und Kalman die Zusammensetzung der in der Graphitelektrode entstandenen Reaktionsprodukte nach verschiedenen Anregungszeiten quantitativ zu erfassen. Als Probesubstanzen dienten Mischungen von WO_3 mit Kohlenstoff in verschiedenen Verhältnissen. Es konnte gezeigt werden, dass in allen Mischungen nach 60 sec. Anregung (6 A) nur noch die Carbide W_2C und WC vorhanden waren. Unabhängig vom Kohlenstoffgehalt der Probe betrug das Verhältnis von WC : W_2C 20 : 80 At. %.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass es mit Hilfe von röntgenographischen und spektralanalytischen Experimenten möglich ist, die in der Kohlelektrode stattfindenden thermochemischen Reaktionen zu erfassen und ihren Einfluss auf die Spektrallinienintensität nachzuweisen.

E. P l š k o , Geologický ústav PF UK, Bratislava :
Význam termochemických reakcií v spektrochemickej analýze.

Po historickom prehľade udávajúcom základy použitia rôznych prímiesí spôsobujúcich zmenu intenzity spektrálnych čiar ako ovplyvnením vyparovania určitých zložiek vzorky, tak i posobením v plazme výboja sa podáva prehľad súčasných metód používa-

ných na štúdium termochemických reakcií. Diskutujú sa výsledky dosiahnuté za využitia röntgenoštruktúrnej analýzy, značkovaných atómov ako aj snímania výboja s vysokorychlostnou kamerou. Hodnotia sa taktiež výsledky dosiahnuté za použitia termodynamických výpočtov, umožňujúcich oceniť možnosť priebehu jednotlivých reakcií.

V ďalšej časti prednášky sa zhodnotili výsledky dosiahnuté v konkrétnych sústavách, najmä za tvorby karbidov, boridov a nitridov ako aj chovanie sa viacerých kysličníkov pri vyparovaní z krátera uhlíkových elektród. Záverom sa načrtli cesty ďalšieho možného vývoja.

O. S t a ň k o v á , M. D v o ř á k , J. M r á z :
Výzkumný ústav ČKD, Praha : Príspevek k problematice převodu materiálu do výboje při spektrochemické analýze kovů.

Přednáška se zabývá některými specifickými problémy převodu materiálu do výboje při spektrochemické analýze kovů. Jako základ k řešení těchto problémů jsou diskutovány procesy probíhající ve fázovém rozhraní mezi pevným a plazmatickým skupenstvím protékajícím proudem, z hlediska celkové energetické bilance. Ze vztahu pro intenzitu záření spektrálních čar a Saahovy rovnice, platných pro plazma v termodynamické rovnováze, je odvozena rovnice přímky charakterizující analytické podmínky. Testováním parametrů těchto přímek je možné jednotlivé analytické podmínky navzájem srovnávat. Na konkrétních příkladech je pak ukázána praktická aplikace využití těchto rovnic. Závěr přednášky je věnován hodnocení vlivů působících v procesu převodu materiálu do plazmatického stavu a excitace z hlediska rozptylu hodnot analytických výsledků.

16. pracovní schůze se konala dne 12. května 1972
ve velké zasedací síni areálu pracovišť SAV v Bratislavě.
Schůzi řídil Ing. F. Štorek.

Na programu byly tyto přednášky :

F. Š t o r e k , Výzkumný ústav hutnictví železa,
Praha : Rozdíl mezi analýzou a mikroanalýzou ve spektrálních metodách.

Pokud se analyzuje běžnými metodami větší množství hmoty, považuje se analyzovaný vzorek za reprezentanta průměrného složení celého analyzovaného předmětu, součásti nebo vzorku. Často nás však zajímá nehomogenita chemického složení v tomto předmětu, například složení strukturních složek látky, pásovitost, pruhovitost, přítomnost cizích inkluzí a pod.

Jsou-li tyto nehomogenity v rozměrech pozorovatelných běžnými optickými mikroskopy (tj. při zvětšeníh cca 50x až 2 000x) a zajímá-li nás chemické složení těchto mikroskopických útvarů, popřípadě jeho vzájemné rozdíly, koncentrační gradienty a pod., říkáme, že potřebujeme provést mikroanalýzu. Nezáleží tedy na koncentraci prvků v analyzovaném objemu.

V posledních letech jsou k dispozici nové přístroje, které umožňují mikroanalýzu vzorku na vybroušeném povrchu z plošky o velikosti cca od $1\ \mu\text{m}$ výše. V těchto přístrojích je tenký svazek (paprsek) elektronů, iontů, protonů, viditelného nebo jiného záření fokusován na povrch vzorku a v místě dopadu vzniká ve velmi malém objemu řada fyzikálních efektů - např. viditelné záření, rentgenové záření, luminiscence, uvolnění iontů a elektronů s povrchu vzorku atd.

- a) V laserovém emisním mikroanalýzátoru je laserový paprsek zaostřen a dopadá na pozorované místo vzorku.
- b) V iontovém mikroanalýzátoru nebo přesněji v sekundárním iontovém emisním mikroanalýzátoru dopadá na vzorek zaostřený svazek urychlených iontů s vysokou energií.
- c) V protonovém mikroanalýzátoru dopadá fokusovaný svazek protonů (o energii řádově MeV) na vzorek a vzbuzuje charakteristické rtg záření, které se analyzuje podobně jako v elektronovém mikroanalýzátoru.
- d) V elektronovém mikroanalýzátoru je svazek elektronů (elektronový svazek), urychlených napětím od 5 do 40 kV, zaostřen (fokusován) na velmi malý průměr (sonda např. $1\ \mu\text{m}$) a dopadá na vzorek.

V. S v o b o d a , Ústav pro výzkum, výrobu a využití radioizotopů, Praha : Mez postřehu v analytických metodách.

V instrumentální analýze, včetně všech spektroskopických metod, je mez postřehu definována na základě statistických vlastností signálu a šumu.

Na základě obecných úvah o detekci je jako mez postřehu (limit of detection) definována nejnižší koncentrace (resp. množství), kterou je možno spolehlivě rozlišit od koncentrace nulové. Aby se mohlo na základě naměřených dat rozhodnout o kterém vzorku se prohlásí, že hledaný prvek obsahuje či neobsahuje, je třeba zvolit kritérium detekce. Jestliže požadujeme, aby pravděpodobnost chybných výrazů byla cca 0,13% a jestliže rozdělení šumu pozadí je normální, pak kritérium detekce je hodnota

$$K_D = 3\sqrt{2} \sigma_B$$

kde σ_B je směrodatná odchylka šumu, která se vyjadřuje v jednotkách výchylky měřicího přístroje a nemá smysl ji převádět do koncentrační škály. Mez postřehu v jednotkách výchylky měřicího přístroje je rovna

$$M_D = 6\sqrt{2} \sigma_B$$

a prostřednictvím kalibrační křivky (analytické funkce) ji může-
me převést do koncentrační škály.

V. J á n o š í k o v á , Výzkumné ústavy VŽKG,
Ostrava : Optická spektrální analýza pomocí laserové sondy.

Přednáška je zaměřena na základní parametry této metody, které souvisí s problémem snížení meze detekovatelnosti a zlepšení strukturní rozlišovací schopnosti.

Uplatňují se zde zvláště :

- I. Druh použitého laseru a jeho pracovní režim.
- II. Způsob soustředění svazku laseru.
- III. Výstupní energie svazku a jeho interakce s hmotou vzorku.
- IV. Sekundární elektrický zdroj :
 1. geometrické uspořádání elektrod,
 2. časové řízení impulsu,
 3. budicí energie.

V. Spektrální přístroj.

VI. Způsob registrace spektrogramů, zpracování fotomateriálu a vyhodnocování.

Závěrem jsou uvedeny některé hodnoty absolutní meze detekce pro stanovení prvků přítomných v oceli (cca 10^{-9} - 10^{-10} g).

A. R e k , VAAZ , Brno : Mez detekovatelnosti v elektronové mikroanalýze.

V přednášce byl uveden princip metody elektronové mikroanalýzy a stručný popis elektronového mikroanalýzátoru. Těžiště přednášky bylo v uvedení : principu bodové kvantitativní mikroanalýzy, přesnosti měření intenzity charakteristického rentgenového záření při bodové mikroanalýze a meze detekovatelnosti (citlivosti). Bylo upozorněno na nejednotnost v definování meze detekovatelnosti, na praktickou použitelnost těchto vztahů a na možnost ověření meze detekovatelnosti pomocí čistých standardů. V závěru byly uvedeny konkrétní hodnoty meze detekovatelnosti pro jednotlivé prvky v železné matici, změřené na elektronovém mikroanalýzátoru japonské výroby (fy JEOL) JXA - 3A.

S. V á v r a , Ústav pro výzkum, výrobu a využití radioizotopů, Praha : Mez detekovatelnosti při aktivační mikroanalýze.

V referátu jsou podány ve stručném přehledu základní principy a možnosti aktivační analýzy. Pozornost je věnována zvláště určení minimálního množství prvku, které je možno touto metodou stanovit. Jsou diskutovány faktory, mající vliv na citlivost a přesnost stanovení, výhody a nevýhody i omezení, kterým metoda podléhá.

Hlavní předností aktivační analýzy je mimořádně vysoká citlivost, která ji předurčuje k mikroanalytickým účelům. Protože před ozáření se neprovádějí se vzorkem žádné operace a protože vyhodnocení výsledků se provádí měřením aktivity, je vyloučeno dodatečné znečištění vzorku. Není proto nutno po ozá-

ření vzorku používat při práci vysoce čistých chemikálií, zároveň odpadá i problém slepé zkoušky a čistoty nádobí. Vzhledem k tomu, že k ozářenému vzorku před zpracováním přidáváme nosiče, (abychom zabránili ztrátám absorpcí na stěnách nádobí, stržení společně s jiným prvkem a pod.), můžeme i při stopových analýzách používat metody běžné pro makroanalýzy. Možnost provádět analýzy nedestruktivně staví aktivační analýzu do popředí analytických metod a je základním předpokladem pro plně automatizované provádění analýz. Přestože metoda je vysoce specifická, umožňuje stanovit několik prvků současně.

Aktivační analýza je metoda náročná na přístrojové vybavení. Základní podmínkou je ozařovací zařízení, tj. atomový reaktor nebo jiný zdroj neutronů. Pro měření aktivity je výhodné (při nedestruktivních analýzách nezbytné), je-li pracoviště vybaveno gama-spektrometrem s vícekanálovým analyzátozem impulsů. Rovněž musí pracoviště vyhovovat bezpečnostním předpisům pro práci s radioaktivními látkami.

Zájmová skupina spektroskopie nevodivých materiálů

4.pracovní schůze se konala dne 2.března 1972 v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze. Schůzi řídil doc.dr.E.Plěko DrSc.

Byly předneseny tyto přednášky :

A. N o v á , Ústřední ústav geologický, Praha : Omezení vlivu osnovy při spektrální analýze wolframitů a scheelitů.

Pokoušeli jsme se vypracovat jednu metodu pro stanovení hlavních i minoritních a stopových prvků ve wolframitech a scheelitech s použitím velmi účinného pufru, jako je směs fluoridu a tetraboritanu litného s práškovým uhlíkem, který by smazal rozdílné vlivy základních prvků. Nedosáhli jsme v první etapě příliš nízké meze důkazu; 0,01% pro hlavní a minoritní prvky (Fe, Mn, Ca, Ti, Nb) a 0,003% pro stopové prvky (V, Cr, Pb,

Mo, Bi, Sc, La, Y, Yb). Podařilo se nám odstranit vliv osnovy, tj. hlavních prvků manganu a železa nebo vápníku. Standardy obou typů minerálů poskytují hodnoty ležící na jedné přímce a lze je tedy použít pro obě osnovy. Pufr uvedeného složení ovlivnil rozhodujícím způsobem vypaření prvků ze vzorku i jejich buzení v plasmatu výboje. V další etapě se pokusíme ještě snížit mez důkazu některých těžko těkavých prvků.

K. F l ó r i á n , Katedra analytické chemie
Hutnické fakulty VŠT, Košice : Overenie správnosti metódy tzv. teplotných indexov, slúžiacej ku kontrole spektrochemického vplyvu osnovy.

Za účelom urýchlenia a zdokonalenia metódy tzv. teplotných indexov, slúžiacej ku kontrole matrik efektu pri spektrochemických postupoch, používajúcich na eliminovanie matrik efektu riedenie vzorky se spektrochemickými prísadami, sa vypracoval program pre samočinný počítač ODRA 1013. Tento program, označený ME-FL-71, napísaný v jazyku PHEN-ALGOL, umožňuje výpočet hodnot tzv. teplotných indexov priamo z hodnot sčernaní, nameraných pre dvojicu čiar V II - V I vo všetkých sledovaných matrikoch. Program ďalej umožňuje výpočet priemernej hodnoty $\overline{\Delta Y_V}$ a štandardnej odchýlky s ΔY_V pre jednotlivé matriky, ako aj štatistické porovnanie týchto hodnot. Na základe výsledkov štatistického testovania zhody hodnot $\overline{\Delta Y_V}$ sa zostavuje tabuľka, z ktorej je možné určiť, pre ktoré zo sledovaných matrikov je matrik efekt pri danom riedení vzorky s prísadou už zjednotený.

Pri overovaní správnosti vyššie uvedenej metódy sa vychádzalo z predpokladu, že ak metóda tzv. teplotných indexov je správna, potom v tých matrikoch, v ktorých podľa výsledkov tejto metódy je matrik efekt zjednotený, musia analytické priamky ľubovolnej dvojice spektrálnych čiar, definované všeobecným vzorcom

$$\Delta Y = A_{x,r} + B_x \cdot \log C_x$$

vykazovať rovnaký priebeh, tj. ich parametre $A_{x,r}$ a B_x sa musia zhodovať.

Takáto kontrola sa uskutočnila pre oxidické matriky

Al_2O_3 , CaO, Fe_2O_3 , MgO a SiO_2 pri pomeroch riedenia s grafitom 7 : 3 a 1 : 9; sledovali se jak hodnoty $\overline{\Delta Y_V}$, vypočítané pre jednotlivé matriky a pomery riedenia, jednak priebehy analytických priamok niekoľkých dvojíc spektrálnych čiar v týchto matrikoch. Testovanie zhody parametrov analytických priamok sa uskutočnilo tiež na samočinnom počítači ODRA 1013 za pomoci programu ABT-F-72.

Získané výsledky potvrdili až na malé výnimky správnosť kontrolovanej metódy.

O. F i l o , P. J u r í č e k , M. M a t h e r n y ,
Katedra analytické chemie Hutnické fakulty VŠT, Košice :
Porovnanie účinnosti vyparovania z vrtania elektródy a Rusanovovej metódy.

Na základe experimentálnych dát, získaných pri vyparovaní z vrtania elektródy a u Rusanovovej metódy budenia fúkaním prášku zdola medzi dve horizontálne elektródy, sa uskutočnilo zrovnanie týchto postupov pomocou štatistického vyhodnotenia. Experimenty se prevádzali v silikátovom matrixe, u ktorého sa sledovali spektrálne vlastnosti 8 prechodných prvkov. Ako kritéria pre posúdenie jednotlivých metód sa použili parametre kalibračných priamok - smernica B_x a štandardná odchýlka s ΔY - , ďalej testovanie parametrov rozptylových diagramov a homológia spektrálnych čiar analytických a porovnávacích.

Na základe štatistického zrovnania je možno prehlásiť, že u sledovaných spektrálnych čiar vykazuje Rusanovova metóda priaznivejšie priebehy kalibračných priamok a viac prípadov vyhovujúcej homológie. U vyparovania z vrtania elektródy sa dosiahli zase výhodnejšie hranice dokazu.

Zájmová skupina spektroskopie kovů

3. schůze se konala dne 11. května 1972 v areálu SAV v Bratislavě. Schůzi řídila Ing. O. Staňková.

Na programu byly přednášky :

K. B i č o v s k ý , Výzkumný ústav ČKD-Praha :
Současný stav a problematika výroby standardních referenčních materiálů pro spektrochemickou analýzu.

Referát podává základní informace o světové situaci v oblasti standardních referenčních materiálů technických kovů pro spektrometrii, zejména o dostupném sortimentu a určujících technických a výrobních faktorech.

Výroba standardních referenčních materiálů pro spektrometrii je podstatně obtížnější, než pro metodiku na mokré cestě.

Vzhledem ke komplexnímu charakteru spektrometrie se vyžadují i komplexně legované standardy, které pro mokrou cestu nejsou nutné. Konceptní řešení dále ztěžují i efekty interelementární. Druhý problém je dán úzkým rozmezím metalografických struktur standardů pro spektrometrickou analýzu a řádově vyšším požadavkem na homogenitu než u standardů třískových, u nichž je možná homogenizace po navzorkování. Třetí problém spočívá v rozšíření zvolené technologie na technicky a ekonomicky dostatečně velikou šarži při zachování strukturních a homogenitních parametrů jednotlivých vzorků a navíc při zajištění homogenity mezi jednotlivými vzorky.

V důsledku těchto obtíží je okruh výrobců spektrometrických standardů mnohem užší, než výrobců standardů třískových.

Referát obsahuje přehled standardů oceli, litiny, slitin hliníku a slitin mědi.

Pro úplnost jsou uvedeny též standardy méně běžných kovů (Zn, Sn, Pb), standardy pro mikrosondu a vzorky pro denní seřizování kvantometrů.

Závěrem je podána informace o výrobním plánu VÚ ČKD a odhad vývoje v celé oblasti.

L. Z d r a ž i l o v á , J. M r á z , Výzkumný ústav ČKD-Praha : Informace o Quantoskopu firmy Fuess.

Úvodní část se zabývá rozbořením a hodnocením posledního vývoje v oblasti vizuální spektroskopie. Je rozebírán vztah k ostatním spektrochemickým analytickým metodám, především k automatické spektrometrii a jsou zde formulovány hlavní charakteristické rysy současné vizuální spektroskopie.

V další části je popsáno konstrukční řešení Quantoskopu a možnosti jeho využití, Quantoskop je mřížkový vizuální přístroj se zařízením pro fotoelektrické měření intenzity záření analytických spektrálních čar. Vyniká vysokou disperzí (1,4 Å/mm) a světelností. Pracovní rozsah je v intervalu spektra 3.900 Å až 7.000 Å. Hlavní jeho předností je možnost stanovení nízkých obsahů křemíku (nad 0,005%) na čáře Si 3.905,5 Å. Lze ho použít k rychlým kvalitativním i kvantitativním analýzám kovových slitin, nevodivých materiálů a roztoků.

V závěru je zhodnocen význam fotoelektrické registrace pro rozvoj vizuální spektroskopie a naznačeny cesty jejího dalšího vývoje.

Zájmová skupina plamenové spektroskopie

6.pracovní schůze se konala dne 10.května 1972 v budově Geologického ústavu SAV v Bratislavě. Schůzi řídil RNDr.B.Moldan CSc.

Na programu byla tato sdělení :

V. S v o b o d a , Ústav pro výzkum, výrobu a využití radioizotopů, Praha : Použití oscilujícího interferometru v plamenové absorpční a fluorescenční spektroskopii.

Propustnost interferometru Fabry-Perrat je periodickou funkcí vlnových délek a současně i periodickou funkcí reciproké vzdálenosti mezi reflektujícími zrcadly. Jestliže tedy budeme periodicky měnit tuto optickou vzdálenost (např. změnou

indexu lomu prostředí mezi zrcadly či přímo geometrickou vzdáleností mezi zrcadly mechanicky), pak záření propuštěné interferometrem bude periodickou funkcí času a vlnové délky záření.

Je popisováno zařízení, kde kmitání zrcadel bylo dosaženo pomocí piezoelektrického pohonu a detekce se prováděla po výstupu z fotonásobiče pomocí fázově závislého zesilovače. Teoreticky i prakticky byla ověřena činnost tohoto zařízení pro stanovení stopových množství nečistot při excitaci v plameni zdrojem spojitěho záření - vysokotlakovou xenonovou výbojkou. Byly předvedeny různé typy kalibračních křivek. Citlivost stanovení je pro většinu prvků srovnatelná se stanovením s použitím výbojek s dutou katodou.

B. S t u d n i ě n á , Ústav pro výzkum, výrobu a využití radioizotopů, B. P o l e j , VŠCHT, Praha : Některé poznatky o šterbinové duté katodě.

Kromě katod s dutinou válcového tvaru běžně používaných v AAS existují katody s jinými tvary dutiny, z nichž některé se zdají být výhodnějšími zdroji záření než katody klasické.

Záření nebyvalé stability a značné intenzity poskytuje katoda se sférickou dutinou a malým otvorem pro výstup záření (White). Její stabilitu přičítá White stabilitě tvaru a rozměrů a intenzitu snížení difuze volných atomů ven z dutiny.

Vyšší intenzitu záření a možnost lepšího využití absorpčního profilu plamene (Rann) slibovala šterbinová dutá katoda (Tolanský). Vlastnosti železné šterbinové katody byly zkoumány v rámci diplomové práce, která měla být příspěvkem pro stanovení $\text{Fe}(\text{CO})_5$ v koksárenském plynu AAS.

Byly sledovány vlastnosti lampy s touto katodou v závislosti na druhu a tlaku plnicího plynu, velikosti napájecího proudu a různých typech stínění. Cílem bylo získání zdroje pro AAS železa s co nejvyšší září. Základním kritériem pro posouzení emisních vlastností zdroje bylo měření intenzity rezonančních čar železa vybraných pro AAS. Vyhodnocení bylo prováděno spektrografickou fotometrií. Z výsledků vyplynulo, že optimální vlastnosti pro daný účel má lampa se šterbinovou katodou se stíněním bez výřezu, naplněná neonem na tlak 3,5 torru. Tato lampa

vykazovala až řádově vyšší intenzitu rezonančních čar železa než lampa s dutou katodou klasickou daných rozměrů, a charakterem spektra se přiblížila oblouku za normálního tlaku.

Kalibrační graf pro stanovení pentakarbylu železa v koksárenském plynu má při použití této lampy lineární průběh v širokém rozsahu koncentrací a v důsledku účelného využití absorpčního optima plamene je jeho směrnice značně vyšší než u grafu získaného při použití normální duté katody. Důsledkem toho se zvýšila citlivost stanovení, která dosáhla pro šterbinovou katodu 0,035 mg $\text{Fe}(\text{CO})_5$ v Nm^3 plynu.

Lampa se šterbinovou katodou by měla současně výhodu v tom, že by jí bylo možno pro stejný analytický efekt napájet nižším proudem a tím mimo jiné prodloužit její životnost při dlouhodobém kontinuálním provozu.

F. B e k , J. J a n o u š k o v á , VŠCHT, Laboratoř monosacharidů, Praha : Využití bezplamenné techniky atomizace pro stanovení Cu, Mn, Sr a Pb v biologických materiálech.

Rozšíření palety prvků, které je možno stanovit v biologických materiálech (nejčastěji se jedná o krevní sérum, plnou krev apod.), je v současné době umožněno použitím bezplamenné techniky atomizace. Tato technika v případě většiny prvků vede ke snížení meze postřehu o 1 - 2 řády, což z hlediska průměrných obsahů prvků ve výše jmenovaných materiálech by bylo postačující v případě Mn, Cr, Al, Pb, Cd, Ni, Co, Sr apod. Bezplamenná technika atomizace však s sebou přináší mnohdy obtížné řešitelné problémy související se spalováním organické matrice vzorku a těkavostí stanovovaného prvku, tj. dosažení takových podmínek, při nichž je analýza reprodukovatelná, neovlivněná neselektivní absorpcí a zároveň nedochází ke ztrátám hledaného prvku jeho vytěkáním.

Největší problém je dokonalé spálení tuků obsažených ve vzorku. V případě naší používané adaptéry Perkin-Elmer HGA-70 je k dokonalému spálení zapotřebí teploty 1100 °C (program 7) nebo neúměrně déle spalovat při teplotě 750 °C (program 6). V případě volby nižší teploty spalování dochází i u značně ředěných vzorků k ovlivnění výsledků neselektivní ab-

sorpcí, kterou je však s výhodou možné eliminovat až do hodnoty 40% původního signálu spektrálního zdroje záření pomocí D_2 -kompensátoru.

Prvky obsažené v biologických materiálech lze zhruba rozdělit do těchto skupin :

- a) jejich vysoký obsah a nepatrná těkavost umožňuje spalovat značně ředěný vzorek při programu 7, tudíž použití D_2 -kompensátoru je zbytečné. Např. Cu (pracovní podmínky : 20/ul 10x ředěného séra spalovat při programu 7 po dobu 1 min.)
- b) do této skupiny patří prvky rovněž nepatrně těkavé, jejichž malý obsah ve vzorku nedovoluje jeho dostatečné naředění, což způsobuje poměrně obtížné spalování. Z hlediska významného snížení doby spalování (z 5 min. až na 3,5 min.) je výhodně použít D_2 -kompensátor. Např. Mn, Sr (pracovní podmínky : 20/ul neředěného nebo 40/ul ředěného séra spalovat při programu 7 asi 4 min.)
- c) z hlediska těkavosti prvku D_2 -kompensátor je nezbytně nutný. V případě Pb je možné použít maximální teploty spalování 490 °C (program 5), při které lze organickou maticí natolik "předspálit", že neselektivní absorpci lze dokonale eliminovat. Obtížnější je situace v případě Cd, kde je nutné spalovat při programu 4 (330 °C), čímž se stává popsaná metoda bez chemické úpravy vzorku nepoužitelná.

I. R u b e š k a , M. M i k š o v s k ý , Ústřední ústav geologický, Praha : Stanovení barya emisní plamenovou spektrometrií s použitím stíněných plamenů.

Při stanovení barya plamenovou spektrometrií emisní absorpční dochází k spektrální interferenci čáry Ba 5535 Å molekulárním pásem CaOH okolo 5540 Å. Poměr intenzit čáry Ba a pásu CaOH roste se zvyšováním teploty a redukčních vlastností plamene. Použije-li se stíněného plamene $C_2H_2-N_2O$, dojde k zvětšení mezireakční zony, která má tak silné redukční vlastnosti, že nedochází k tvorbě CaOH. V tomto plameni lze měřit Ba zcela bez spektrální interference vápníku. Potlačení ionizace přidávkou draslíku lze pak stanovit baryum přímo ve vzorcích po rozkladu vzorků, což bylo ověřeno analýzou mezinárodních standardů.

J. J a n o u š k o v á , V. S y c h r a ,
D. K o l i h o v á , VŠCHT, Praha : Rušivé vlivy při stanovení některých drahých kovů atomovou absorpční spektrometrií a jejich eliminace.

Prvá část přednášky je věnována stručnému přehledu "chemických" rušivých vlivů, které se uplatňují při stanovení drahých kovů metodou atomové absorpční spektrometrie v analytických plamenech a jejich eliminaci.

V druhé části přednášky jsou ukázány výhody při použití bezplamenové techniky atomizace pro stanovení těchto prvků. Byla provedena předběžná studie rušivých vlivů při stanovení platiny, rhodia, paladia, iridia a zlata v grafitové kyvetě HGA-70, a to zejména těch kationtů a aniontů, které se projevují silně rušivě v analytických plamenech. Z nameřených výsledků je vidět, že stanovení drahých kovů bezplamenovou technikou atomizace vyřeší problém většiny rušivých vlivů při vypařování pevné fáze.

Jako praktická aplikace těchto teoretických poznatků je uvedeno rychlé a jednoduché stanovení platiny v reforminových katalyzátorech bezplamenovou technikou na grafitové kyvetě HGA-70.

V. S t r e š k o , Geologický ústav PF UK , Bratislava : Stanovenie ortuti bezplamenovou technikou pomocou prístroja Coleman MAS-50.

Značná tenzia pár ortuti spôsobuje jej neustále odparovanie a obalovanie celej zemegule ortuťovou atmosférou, ktorá je v stálom vzťahu s povrchom litosféry, hydrosféry a biosféry. Z uvedeného dôvodu sa ortuť nachádza väčšinou v rozptýlenom stave a požiadavky na jej stanovenie sa sústreďujú na nízke obsahy.

Citlivosť stanovenia ortuti atomovou absorpciou za použitia plameňa nie vyhovujúca a preto väčšina autorov sa snažila zlepšiť metódu, ktorú pre analytické účely už v r. 1939 využil Woodson. Prístroje, ktoré týto autori používali boli zostrojené laboratórne, alebo adaptované rozne atomové absorpčné spektrometre. Konečne v minulom roku u nás prvý krát vystavovala fir-

ma Perkin Elmer přístroj na stanovení ortuti bezplameňovou technikou - Coleman MAS-50, který umožňuje velmi jednoduché a rychle stanovení ortuti v analyzovanom materiálu. Pracuje sa v uzavretom systéme, v ktorom ortuťové pary sú vŕhané do absorpčnej trubice. Výsledky je možné odčítat na meracom zariadení priamo v mikrogramoch ortuti v rozmedzí 0,01 - 9/ug.

Bolo urobených množstvo meraní na čistých roztokoch ortuti i na geologických vzorkách. Správnosť a presnosť metódy bola sledovaná na štandarde horniny. Získané výsledky analyzovaných materialov boli porovnávané so spektrochemickou metódou za použitia kelímkových elektród.

Ortuťometer Coleman MAS-50 je vhodný na stanovenie ortuti vo vzduchu, v pôdach, vo vodách, v kovoch, v potravinách a iných materiáloch.

V. S y c h r a , D. K o l i h o v á , VŠCHT, Praha :

Použití organických rozpouštědel v plameni acetylen-kysličník dusný při stanovení křemíku, vanadu, barya a vápníku.

Jsou diskutovány některé praktické aspekty použití organických rozpouštědel (xylen a metyl-isobutylketon) při přímém stanovení křemíku, vanadu, barya a vápníku v látkách olejovitého charakteru atomovou absorpční spektrometrií v plameni acetylen-kysličník dusný. Zvláštní pozornost je zejména věnována na volbě optimálního složení plamene, způsobům standardizace, ředění vzorku k analýze a možnostem eliminace eventuelních rušivých vlivů. Aplikace obecných poznatků je v závěru dokumentována na třech konkrétních analýzách, a to na přímém stanovení křemíku v metylisobutylketonu, použitím při čištění elektrických kontaktů kontaminovaných silikonovým olejem, stanovení vanadu v ropných frakcích a topných olejích a na přímém stanovení barya a vápníku v petrosulfonátech a aditivovaných olejích.

J. H a l e š , PÚDIS Praha : Seřizování a úprava optického systému A 3000 pro optimalizaci a rozšíření možností přístroje.

Přístroj A 3000 pro atomovou absorpci a emisní spektrofotometrii je vybaven dvoudílným křemenným optickým systé-

mem. První díl je jednoduchá plankonvexní kondenzorová čočka, která vytváří obraz dutiny katody nad hořákem u protilehlého konce plamene. Tento obraz je objektem druhého systému mezi hořákem a šterbinou, který je dvoučočkový sférocylindrický a převádí bodové zobrazení v čárové, dopadající na vstupní šterbinu monochromátoru. Optický systém zvyšuje světelný tok šterbinou, ale snižuje efektivní absorpční délku, která je totožná s délkou plamene jen pro osové paprsky. Periferní paprsky mají větší část dráhy mimo absorpční prostředí, jsou však optikou vráceny k ose a do šterbiny. Při odstranění optického systému se poněkud zvýší citlivost, ale světelný tok šterbinou se sníží tak dalece, že šum neúměrně vzroste.

Při seřizování je možno pohybovat lampou a oběma optickými členy; hořákem pouze svísele. Podstatou běžného seřizování podle firemního návodu je dosažení nejvyššího světelného toku šterbinou bez ohledu na to, zda do monochromátoru vstupují přednostně paprsky osové nebo periferní s malou absorpční délkou. Tento způsob je pro některé případy příliš hrubý a nedává možnost spolehlivě využít dosažitelnou citlivost přístroje.

Optimální citlivosti lze dosáhnout nejnázne seřizováním podle obrazu úzkého oxidačního plamene na šterbině, vytvořeného sférocylindrickým členem, zaostřeným do místa, kde by leželo první zobrazení duté katody. Pro seřizování se využívá některá výrazná emisní čára plamene, např. v okolí 515 nm. Správnou polohu sférocylindrické spojky indikuje maximální výchylka měřícího přístroje. Tím je zajištěno přednostní využití paprsků s maximální absorpční délkou v plameni. Při následujícím nastavení polohy výbojky a první kondenzorové čočky sledujeme pouze ten požadavek, aby osa světelného kužele ležela v rovině plamene. Toto jemné seřizování má značný význam zejména v případech, kdy aktivní zóna plamene má jen nepatrné příčné rozměry. Opačný případ, kdy je třeba snížit citlivost o řád i více, se obvykle řeší otočením hořáku napříč, čímž se absorpční délka podle potřeby zkracuje. Přístroj A 3000 však nemá hořák otočně pohyblivý. Na našem pracovišti jsme uvedenou nesnáz vyřešili bočním upevněním příslušné lampy; světlo projde hořákem šikmo a do osy je vráceno dvojicí zrcátek s povlakem vakuově napařených vrstvy Al.

Úpravu si vyžádalo seriové stanovení Mg v podzemních vodách a vodních výluzích zemin.

M. T u z a r , M. N o v á k , n.p. Benzina, Praha :
Stanovení oťerových kovů v použitých motorových olejích.

V práci byly sledovány podmínky pro stanovení Fe, Cu, Cr v použitých motorových olejích. Všechny kovy byly stanovovány přímou metodou na přístroji Perkin-Elmer Model 305 po zředění oleje xylenem nebo MIBK. Pro sestavení kalibračních křivek bylo použito organometalických standardů NBS rozpuštěných v základním oleji prostém kovů.

Správnost výsledků byla ověřována analýzou vodných roztoků sledovaných kovů získaných rozpuštěním popele analyzovaných vzorků v 6N HCl s malým přídavkem konc. HNO₃. Popel byl získán vyžínáním organických zbytků vzorku při 650 °C.

Složení okyselovací směsi : 80% CH₃OH
5% H₂O
15% konc. HCl

Olejové standardy byly ředěny stejným způsobem jako vzorky.

Viskozita nasávaného vzorku se podstatně neprojevuje na aspiraci vzorku až do 20% obj. obsahu oleje v organickém rozpouštědle. Přesto je lepší modelovat viskozitu standardu tzn. ředit olejový standard ve stejném poměru jako vzorek.

Stanovení Fe.

Obsah železa se pohyboval v použitých olejích v rozmezí 10 - 150 ppm v závislosti od stupně upotřebení olejů. Shodnost výsledků byla 2 až 5 %.

U některých dalších vzorků však byly podstatné rozdíly mezi přímým a nepřímým (mineralizačním) stanovením. Šlo o vzorky, kde bylo přímou metodou za standardních podmínek v plameni C₂H₂ - vzduch stanoveno cca 20% - 30% skutečného obsahu Fe, který byl cca 2000 ppm podle nepřímého AAS stanovení a kolorimetrie. Tyto rozdíly jsou způsobeny přítomností částic Fe, které byly za daných standardních podmínek nedokonale aspirovány a neúplně vypařeny. Tento problém byl vyřešen tzv. okyselovací metodou za použití směsného rozpouštědla, které vedle org. rozpouštědla obsahovalo definované množství koncentrované HCl na

rozpuštění částicového Fe. Shodnost výsledků 5%.

Stanovení Cu a Cr.

Obsah Cu se pohyboval v měřených vzorcích použitých olejů (s obsahem Fe 10 - 2000 ppm) v rozmezí 3 - 20 ppm.

Shodnost výsledků 2 - 3%.

Obsah Cr se u stejných vzorků pohyboval v rozmezí 1 - 10 ppm, při čemž výsledky v plameni vzduch - C₂H₂ byly stejné jako výsledky v plameni N₂O - C₂H₂. Shodnost výsledků 3 - 5%.

Částicový efekt se u Cu a Cr neprojevoval.

A. R u s ň á k o v á , Výskumný ústav hutníckej keramiky, Bratislava : Stanovenie makrokomponentov v magnezitoch a stavivách z magnézie.

Bola vypracovaná metóda súčasného stanovenie vápnika, železa, mangánu a horčíka v magnezitoch, dolomitických magnezitoch a magnéziových stavivách atómovou absorbnou spektrometriou. K stanoveniu sa použil spektrofotometer Perkin-Elmer Model 305, zapojený na univerzálny digitálny čítač UDR-1. Ako zdroje žiarenia sa použili jednoprvkové výbojky s dutou katódou firmy Perkin-Elmer.

Koncentračný rozsah pre stanovované prvky :

CaO	-	0,5	-	30%
Fe ₂ O ₃	-	0	-	8%
MnO	-	0	-	0,6%
MgO	-	30	-	90%

Navážka vzorky pre suroviny bola 0,5g a stavivá z magnézie 0,25g. Po rozklade v kyseline chlorovodíkovej (1+1) sa nerozpustný zvyšok rozloží v kyseline fluorovodíkovej a chloristej.

1) Vápnik sa stanovil po 10 - násobnom zriedení vzorky, vyššie obsahy vápnika ako 10% CaO, po ďalšom zriedení 10x, v oxidačnom plameni vzduch-acetylén, ktorý bol z hľadiska rušivých vplyvov vhodnejší aj keď citlivosť bola oveľa nižšia. Vplyv hliníka bol odstránený prídavkom lantanového pufra (400 ppm La). Rovnaký účinok sa dosiahol aj prídavkom vodného roztoku MgCl₂ (500 ppm Mg). Stupnica UDR-1 bola okalibrovaná na modelové štandardy, priamo v koncentrácii CaO, keď

- bola pred tým overená linearita pomocou analytickej krivky.
- 2) Mangán sa stanovil priamo zo základného roztoku podobne ako aj železo do 1% Fe_2O_3 . Vyššie obsahy železa sa stanovili z roztoku nariadeného na stanovenie vápnika. Pri stanovení železa a mangánu nebol pozorovaný rušivý vplyv sprievodných prvkov horčíka, vápnika. Digitálny čítač bol kalibrovaný na jednoduché modelové štandardy s obsahom 2500 ppm MgO vedľa železa a mangánu.
3. Stanovenie horčíka na rezonančnej čiare 285,2 nm vyžadovalo až 500-násobné riedenie vzorky. Stanovenie na čiare 202,5 nm bolo podstatne menej citlivé, avšak už značne rušené absorpciou spaľných plynov. Vplyv ostatných sprievodných prvkov sa pri danom zriadení neprejavil a preto sa kalibrácia UDR-1 previedla na vodné roztoky horčíka v 5% kyseline chlorovodíkovej.

Správnosť metódy bola overená stanovením jednotlivých prvkov v štandardných vzorkách magnezitoch a tiež zrovnaním s výsledkami kompleximetrickeho a fotokolorimetrickeho stanovenia vo vybraných, charakteristických vzorkách, magnezitoch, dolomagnezitoch a staviv z megnézie.

Relatívne smerodajné odchýlky sú nasledujúce :
 vápnik $\pm 1,3\%$, železo $\pm 0,22\%$, mangán $\pm 1,6\%$ a horčík $\pm 2,5\%$.

M. M i k š o v s k ý , I. R u b e š k a , Ústrední ústav geologický, Praha : Stanovení rubidia a cesia plamenovou spektrometrií.

Zabývali sme sa možnosťami stanovení rubidia a cesia. Byla sledovaná možnosť jak emisného, tak absorpčného stanovení. Stanovení byla prováděna na přístroji Perkin-Elmer model 306 se standardním hořákem pro acetylen-vzduch a plamen vodík-vzduch. V obou plamenech byly sledovány ionizační interference, vliv kationtů, vliv kyselin a plamenové profily. Z uvedených výsledků a provedených postupů vyplývá, že lze použít oba druhy plamene a že použití atomové absorpční spektrometrie má velkou výhodu v odstranění spektrálního rušivého vlivu draslíku oproti emisnímu stanovení. Silikátové vzorky se rozloží kyselínovým rozkladem. K roztokům vzorků se přidává 3000 mg/l

draslíku jako KCl . Totéž množství draslíku se přidává i při stanovení vod. Vzorky se měří proti srovnávacím roztokům, které obsahují 3300 mg/l draslíku. Správnost stanovení byla kontrolována na mezinárodních horninových standardech a přesnost vypočtena ze 16 paralelně prováděných analýz a činí 1,35%.

Podobně jako u rubidia tak i u cesia jsme se pokusili nejprve o jeho stanovení atomovou absorpční spektrometrií. Citlivost stanovení je však malá. Charakteristická koncentrace je pouze 0,7 mg/l cesia. Mez postřehu emisního stanovení se ukázala daleko lepší. Objevil se však problém silné spektrální interference pásu CaO a nečekaně i sodíku. Obě interference se nám nepodařilo odstranit. Za dané situace se jeví nejschůdnější oddělení cesia od vápníku a sodíku a zároveň jeho nabohacení na měničích iontů.

Ve dnech 2. a 3. února 1972 ve spolupráci s katedrou analytické chemie PF UK a firmou Perkin-Elmer Austria byl pořádán seminář o atomové absorpční spektroskopii. Na programu dne 2. února byly tyto přednášky :

- Dr.B.Welz : Einführung in die Atomabsorptions-Spektroskopie
 Dr.B.Moldan : Nové směry v atomové absorpční spektrometrii
 Dr.B.Welz : Neuer Bedienungskomfort, grössere Sicherheit, bessere Präzision mit dem neuen Atomabsorptions-Spektrophotometer Modell 300
 Dr.I.Rubeška : Zkušenosti z šestiletého provozu přístroje Perkin-Elmer 303
 Dr.B.Welz : Besondere Arbeitstechniken und Prinzipien der flammenlosen AAS
 Dr.B.Welz : Neue Anwendungen und Erfahrungen in der flammenlosen AAS bei der Anwendung der Graphitrohrküvette HGA-70

Dne 3.února probíhala část demonstrační, při které byly předvedeny nové typy přístrojů firmy Perkin-Elmer.

Byly demonstrovány tyto přístroje a metody :

TYP 103 : Použití v klinické chemii (metoda podle Paschena).

TYP 300 : Stanovení Al v oceli.

TYP 300 s květou HGA-70 : Stanovení stopových množství Cu a Pb v krevním séru.

TYP 306 : Mez postřehu při stanovení Cu, emisní stanovení alkalických kovů.

Ve dnech 5. a 6. června 1972 se konal na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze dvoudenní seminář o bezplamenových metodách v atomové absorpční spektrometrii pořádaný firmou Varian-Techtron ve spolupráci s VŠCHT a zájmovou skupinou plamenové spektrometrie Čs. spektroskopické společnosti. V průběhu semináře byly předneseny zástupcem firmy přednášky a byl předváděn nový model přístroje pro bezplamenovou techniku "Carbon Rod Atomizer 63".

Seminář se setkal s velkým ohlasem; zúčastnilo se jej více než 80 zájemců z celé republiky a přispěl k větší informovanosti o moderních novinkách v přístrojové technice atomové absorpční spektrometrie.

Kurs "Automatická spektrometrie" se konal ve dnech 20. - 24. března 1972 v Ostravě. Byl pořádán ve spolupráci s Čs. spektroskopickou společností při ČSAV a Domem techniky ČVTS v Ostravě a určen pracovníkům spektrálních laboratoří z celé republiky.

V první části kursu se účastníci seznámili se základními teoretickými pojmy spektrální analýzy, s optickou i rentgenovou spektrometrií, se zásadami vzorkování pro optické i rentgenové kvantometry a s automatickým vyhodnocením výsledků na počítačích.

Druhá část byla určena k praktickému výcviku. Účastníci kursu navštívili kvantometrické laboratoře VŽKG a NHKG, v nichž se naučili provádět analýzy na různých typech přístrojů včetně vyhodnocení analýz pomocí kalibračních křivek.

Součástí kursu bylo také diskusní odpoledne, kdy účastníci si mezi sebou vyměnili zkušenosti ze svých pracovišť. Tato diskuse měla vysokou odbornou úroveň a přinesla řadu poznatků jak účastníkům tak organizátorům kursu.

Kurs byl vysoce hodnocen jak po odborné tak organizační stránce a byl vysloven návrh jej vždy každý rok opakovat.

Účastníkům kursu byla rozdána skripta v ceně 85 Kčs. Několik výtisků je ještě na skladě v Domě techniky ČVTS a je k dispozici dalším případným zájemcům.

Zájmová skupina rentgenospektrální analýzy

9. schůze se konala dne 11. května 1972 v areálu pracoviště SAV v Bratislavě. Schůzi řídila Dr. J. Waňková CSc. Na programu byly tyto přednášky :

R. D e m o v i č , Geologický ústav SAV, Bratislava:
O skúsenostiach s rentgenovým kvantometrom ARL 72 000.

Počas študijného pobytu v NSR mal som možnosť pracovať na RTG fluorescenčnom kvantometri ARL 72 000. Je to prístroj viackanalový. Fevný kanal majú prvky : sodík, horčík, hliník, kremík, fosfor, síra, chlor, draslík, vápnik, titan, chrom, mangan, železo, nikel, meď, zinok, rubidium, stroncium, zirkónium a molybden, teda prvky ktoré sú dôležité z hľadiska geochemického a vyskytujú sa v koncentraciách, ktoré ležia nad hranicou medze dokazu prístroja. Na zvláštne účely je zabudovaný špeciálny monochromátor tzv. Scanner. Pracuje ľubovoľne pomocou LiF resp. ADP kryštalu a dajú sa nim nastaviť ľubovoľné spektrálne linie za fokusných podmienok. Možno ho tiež použiť k písaniu kvalitatívnych profilových analýz. Všetky analyzované prvky sú stanovené súčasne, každý prvok sa meria za najoptimálnejších podmienok a tým sa za predpokladanej presnosti dosiahne najkratšie možné trvanie analýzy. Jednotlivé monochromátory sú umiestnené v radiálnej pozícii okolo rentgenky tak, že všetky obdržia

súčasne fluorescenčné žiarenie zo vzorky. Na rozdiel od obvyklého impulzného počítača sú signály detektora integrované v kondenzátoroch a po uplynutí integrácie postupne opytané. Výsledok sa odčíta v milivoltoch na digitalovom voltmetri alebo cez programový element môže byť v žiadanom poradí zachytený ďalnopisom a súčasne nadierkovaný na dierkovej páske. Ďalnopis môže byť priamo napojený na počítačový stroj.

Príprava vzoriek : Prvé pokusy sa previedli s 300mg vzorky + 100 mg SrCO_3 + 1600 mg $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ktoré množstvo sa tavišlo 10 minút pri 1100°C v grafitových kelimkoch v muflovej peci. Po vytavení sa vzorka rozomlela, zachatovala a zlisovala v celulózovej podložke a potom merala. Hoci príprava týmto spôsobom je veľmi spoľahlivá, avšak časovo náročná a preto sa prešlo na prípravu vzoriek vo forme tavených kôlačov. Tieto sa získali tavením 500 mg vzorky, 200 mg CuCl , 1000 mg SrCO_3 a 4000 mg $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pre stanovenie kremika, titanu, hliníka, železa, manganu, horčíka, vápnika, sodíka, draslíka a fosforu v silikátových horninách resp. 500 mg vzorky, 500 mg SrCO_3 a 4000 mg $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ v karbonátových horninách. Tavenie sa previedlo pri 1000°C v Pt-Au kelimkoch pomocou univerzálneho taviaceho prístroja firmy Labor Schoeps. Reprodukovateľnosť pre jednotlivé prvky (okrem sodíka) bola lepšia ako 1%. Presnosť bola kontrolovaná svetovými štandardami (americkými USGS, francúzskymi CRPG a štandardami NDR ZGI) a výsledky boli vo veľmi dobrej zhode. Týmto spôsobom prípravy možno preparáciu vzoriek urychliť a tým sa aspoň priblížiť k mernej kapacite rentgenového kvantometra, ktorá je 100 - 300 kompletných analýz denne.

J. S c h i l d e r , Elektrotechnický ústav SAV,
Bratislava : Experimenty s röntgenofluorescenciou budenou spojitou časťou spektra wolframovej röntgenky.

V úvodnej časti bolo rozvedené, čo vedie pracovníkov oddelenia tenkých vrstiev EÚ SAV k snahe rozvinúť teoreticko-výpočtárske spracovanie röntgenofluorescencie. Je to snaha obísť mnohoparametrický systém normálov, ktoré u tenkých vrstiev majú o jeden parameter, t.j. hrúbku vrstvy viacej.

V ďalšej časti boli informácie o experimentálnych

a teoretických prácach, ktoré boli na tomto poli získané formou diplomových prác.

V prvej boli vyšetrované vzorky tenkých vrstiev ako aj masívneho InSb pri postupne vzrastajúcom napätí na wolframovej röntgenke a experimentálne výsledky boli porovnané s teoretickými. Pritom bolo použito aproximácie spektrálnej charakteristiky röntgenky podľa Blochina. Bolo dosiahnuté približnej zhody medzi experimentálnymi a z teórie vypočítanými hodnotami.

V druhej diplomovej práci bola urobená séria experimentov celkom s deviatimi čistými prvkami a to Se, Nb, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te pri napätiach na röntgenke odstupňovaných po 5kV od 20 do 60 kV.

Experimentálne zistené výsledky by bolo možné vysvetliť okolnosťou, že dlhovlnná časť spektrálnej charakteristiky vzrastá s napätím röntgenky pomalšie ako to udáva súčasná teória.

Nakoniec bolo stručne referované o navrhovanom vyjadrení spektrálnej charakteristiky pomocou trojuholníkovej matice a o možnosti výpočtu elementov tejto matice.

M. V o n d r o v i c , Geologický ústav SAV,
Bratislava : Röntgenospektrálna analýza makrokomponentov silikátových hornín.

Röntgenová fluorescenčná analýza sa v posledných dvoch desaťročiach rozvinula ako dôležitý článok modernej analytickej chémie a kontroly surovín a produktov. V geológii sú dôležitým oborom použitia röntgenovej fluorescenčnej metódy analýzy silikátových hornín.

Pri stanovovaní hlavných zložiek v silikátových horninách treba pracovať v evakuovanom prístroji, čo predpokladá tabletovanie vzoriek. Uviedli sa rozne spôsoby tabletovania: a) pomocou roznych pojív (kys.boritá, polyvinilalkohol, škrob), b) tabletovanie na báze bakelitu, c) metódy tavenín, - klady a zápory jednotlivých druhov prípravy vzoriek.

Pri samotnej analýze značné ťažkosti spôsobuje vzájomné ovplyvňovanie jednotlivých zložiek vo vzorke, spôsobe-

né rozdielnou absorpciou röntgenového žiarenia pri rozdielnom chemickom a mineralogickom zložení vzoriek - vplyv osnovy (matrix efekt). Základom celej analýzy bolo stanovovanie vápnika a kremíka, pre vápnik bol ako vnútorný štandard pridávaný anti-món ako čistý kov a pre kremík stroncium v podobe uhličitanu strontnatého. Obsah železa, mangánu a draslíka bol stanovený výpočtom pomocou hodnot absorpčných koeficientov. Titan a hliník boli určované porovnávaním s nemeckým bazaltom (vonkajší štandard). Horčík a sodík sa stanovovali atómovou absorpciou.

Ako pojivo do tabliet sa pridávala kys.boritá.

Tablety boli lisované celkovým tlakom 25 ton na tabletu.

Zloženie tabliet : 0,6 g vzorky a 2,4 g pojivá, do ktorého boli pridávané vnút.štandardy : 0,6 % Sb a 3,0 % SrCO_3 .



Zájemová skupina lokální elektronové mikroanalýzy

10.pracovní schůze se uskutečnila dne 31.ledna 1972 v Ústavu jaderného výzkumu ČSAV v Řeži u Prahy. Schůzi řídil Ing.František Štorek.

Na programu byly tyto přednášky :

R. R y b k a , Vývojový závod uranového průmyslu, Ústav jaderných paliv, Dobříš : Základy elektronové řádkovací mikroskopie.

Elektronový řádkovací mikroskop se skládá ze tří základních částí :

1. elektron-optického systému a s ním spojenou elektronikou,
2. vakuového systému, komory vzorku a stolku vzorku,
3. detekčního a zobrazovacího systému.

Elektron-optický systém v sobě zahrnuje elektronové dělo, dvě nebo tři magnetické čočky, sloužící ke zmenšení průměru elektronového svazku. V otvoru poslední objektivové čočky jsou umístěny magnetické cívký pro korekci astigmatizmu a cívký pro vychylování elektronového svazku ve směru X a Y,

jež v případě, že jsou napájeny z řádkovacího generátoru, způsobují vychylování elektronového svazku, podobně jako v televizi.

Ke každé magnetické čočce přísluší clona pro prostorové vymezení kužele elektronového svazku. Komora vzorku je u dnešních řádkovacích mikroskopů konstrukčně navržena tak, aby k ní mohla být jednoduše připevněna různá zařízení pro detekci fyzikálních efektů, jež jsou důsledkem interakce svazku primárních elektronů a vzorku; např. zpětný rozptyl elektronů, sekundární emise elektronů, katodová luminiscence RPG záření, absorpce elektronů vzorkem, vybuzená vodivost vzorku. Nejdůležitější část komory vzorku je stolek vzorku, jež dovoluje nastavení úhlu mezi rovinou vzorku, elektronovým svazkem a příslušným detektorem v co největším úhlovém rozsahu.

Často je velmi žádáno vystavit vzorek při zobrazování různými fyzikálními podmínkám, např. iontovému leptání povrchu vzorku, ohřevu a podchlazení, magnetickému nebo elektrickému poli. I k tomuto účelu jsou dnes stolek a komora vzorku uzpůsobeny.

Signál ze zmíněných detektorů je po příslušné elektronické úpravě přiveden na mřížku obrazovek zobrazovacích jednotek, čímž se provádí modulace intenzity elektronového svazku, dopadajícího na stínítko obrazovky, a tím i světelného jasu bodu na obrazovce. Vychylováním elektronového svazku v obrazovce synchronně s elektronovým svazkem v elektronoptickém systému mikroskopu získáme potom na obrazovkách elektronový (v sekundárních, zpětně odražených nebo absorbovaných elektronech), rentgenový, katodoluminiscenční atd. obraz sledovaného místa vzorku. Dnes se běžně u řádkovacích elektronových mikroskopů používá dvou až tří videokanálu, přičemž každý kanál má svou zobrazovací jednotku. Tzn., že můžeme najednou vizuálně sledovat na třech obrazovkách např. obraz v sekundárních a absorbovaných elektronech a rentgenový obraz. Pro provedení záznamové fotografie se používá záznamové zobrazovací jednotky s obrazovkou s krátkým dosvitem. Přepnutím vypínače na příslušný kanál se provede záznam na fotografii libovolného z výše uvedených zobrazení.

K docílení pracovního vakua v elektronových řádkovacích mikroskopech (tj. 10^{-4} až 10^{-5} torr) se používá dvou ne-

závislých vakuových systémů, jeden pro elektronický systém, a druhý pro komoru vzorků. U některých špičkových laboratorních elektronových řádkovacích mikroskopů se dosahuje pracovního vakuu až 10^{-9} torr.

Maximální rozlišovací schopnost zobrazení (hlavně v sekundárních elektronech) je dána velikostí průměru elektronového svazku v primárních elektronech. Teoretická mez nejmenšího průměru elektronového svazku je cca 50 Å vzhledem ke konečným hodnotám aberací elektron-optického systému. V současné době komerčně vyráběné řádkovací mikroskopy mají průměr elektronového svazku cca 100 Å. Další zlepšování kvality zobrazení bude záviset na zlepšování účinnosti a šumových vlastností detektorů a na zmenšování průměru elektronového svazku.

Pro zobrazení s velkou hloubkou ostrosti povrchu vzorku se nejlépe používá sekundární emise elektronů. Obraz ve zpětně odražených elektronech má podstatně horší rozlišovací schopnost při stejném průměru svazku primárních elektronů. Proto se nyní vyvíjejí kolektory elektronů, které mohou odseparovat složku zpětně odražených nebo naopak sekundárních elektronů. V tomto oboru je zatím nejlépe navržený návrh konstrukce autorů Kineston a Kyaw - viz Thornton Scanning Electron Microscopy. Dalším velkým přínosem v konstrukci elektronových řádkovacích mikroskopů je návrh Broerse použít katodu elektronového děla z LaB_6 , které má tvar perfektního hrotu nepřímo žhaveného wolframového vlákna. Dochází zde k sekundární a termické emisi elektronů z hrotu LaB_6 .

Přínosem je zvýšení hustoty elektronů na jednotkový prostorový úhel emitovaných z děla, a tím i zlepšení rozlišovací schopnosti. Zároveň toto dělo je časově stabilním zdrojem elektronů s dlouhou dobou životnosti.

A. R e k , VAAZ, Brno : Aplikace elektronové řádkovací mikroskopie v metalografii.

Elektronový řádkovací mikroskop nalézá v posledních letech významné uplatnění v těch oborech, kde byla až dosud používána světelná mikroskopie, anebo elektronová transmisní mikroskopie. Elektronový řádkovací mikroskop má zvláště dvě

přednosti proti dosavadním metodám. Je to vysoká hloubka ostrosti a možnost pozorovat elektricky vodivé povrchy preparátů bez jakékoliv předběžné úpravy. Tyto přednosti lze využít zejména ve fraktografii kovových materiálů. Zobrazení topografie povrchu lomu v elektronovém řádkovacím mikroskopu je však do jisté míry odlišné ve srovnání se světelnou a elektronovou transmisní mikroskopii. Abychom přispěli k rozšíření této metody, pojednali jsme o zobrazení nejčastěji se vyskytujícími lomů ocelí, které jsme zároveň doložili příklady.

1. Transkrystalické lomy.

Elektronová řádkovací mikroskopie umožňuje snadné rozlišení smykového transkrystalického lomu a štěpného lomu. Snímky z ERM umožňují získat prostorovou představu o stupních na transkrystalických štěpných ploškách. U smíšených transkrystalických a interkrystalických lomů umožňuje ERM snadné rozlišení obou typů lomů.

2. Interkrystalické lomy.

ERM lze snadno identifikovat interkrystalický lom po hranicích sekundárních austenitických zrn a zároveň stanovit řádově velikost austenitického zrna. U interkrystalických lomů po hranicích primárních zrn lze při malém zvětšení zřetelně rozlišit hranice primárních zrn.

3. Defektní lomy.

Z defektních lomů je možné ERM rozlišit břídlíčnatý lom, řediny a mikrořediny. U CrNiMo ocelí to pak jsou lesklé plošky s charakterem lastur.

4. Interakce vměstku a matrice.

Elektronový řádkovací mikroskop umožňuje rychle a dosti spolehlivě posoudit z morfologie vměstku a základní kovové hmoty jejich interakci. Tak např. u smykového transkrystalického lomu je množství jamek, které vznikají na povrchu těchto lomů, do jisté míry úměrné počtu vměstků v oceli. Lze posuzovat křehkost tvar a velikost vměstků, spojení mezi vměstkem a maticí a ovlivnění vměstku a matrice při lomu.

Ve srovnání s metodou elektronové transmisní mikroskopie s pevným svazkem a se světelnou mikroskopii má ERM tyto výhody :

1. Velký rozsah zvětšení 22 x 140 000 x (účinné zvětšení je 22 x 80 000 x).
2. Není třeba upravovat povrch preparátu. Postačí odstranit nečistoty a el. nevodivé látky opatřit vodivým povlakem.
3. Vysoká hloubka ostrosti.
4. Získání prostorového vjemu.

K nevýhodám náleží vysoká pořizovací cena a přibližně o řád horší rozlišovací schopnost, než mají elektronové transmisní mikroskopy. Běžně dosažitelná rozlišovací schopnost v současnosti vyráběných elektronových řádkovacích mikroskopů se pohybuje mezi 150 až 200 Å (u špičkových přístrojů kolem 100 Å).

V. L e i c h t e r , VÚST, Praha : Aplikace elektronové řádkovací mikroskopie v polovodičové technice.

V úvodu přednášky bylo řečeno, že řádkovací elektronová mikroskopie (SEM) se svými specifickými vlastnostmi obzvláště hodí pro polovodičovou techniku a pro mikroelektroniku vůbec a to díky svým schopnostem vedle topografie povrchu zviditelnovat i rozložení elektrických parametrů vzorku. Byl podán přehled základních informací ze vzorku získaných bombardováním elektronovým svazkem a byly zdůrazněny ty, kterých se využívá pro polovodičovou techniku (emise sekundárních elektronů, indukované proudy a katodoluminiscence). Byly vysvětleny dva nové druhy kontrastu využívané pouze v pozorování polovodičů a integrovaných obvodů : napěťový kontrast v obraze sekundárních elektronů a kontrast elektromotorické síly (EMS) v obraze indukovaných proudů.

Aplikace byly rozděleny do tří skupin : (1) základní výzkum v oblasti polovodičových materiálů, (2) zkoumání podmínek přípravy a (3) kontrola hotových integrovaných obvodů. Byly předvedeny příklady použití SEM v našich laboratořích (27 foto) a na jednotlivých snímcích byly dokumentovány výhody tohoto zobrazení ve srovnání s optickým mikroskopem ať již jde o lepší rozlišení a s ním související větší užitečné zvětšení, nebo větší hloubku ostrosti, zviditelnění (nedestruktivní) p-n přechodů a konečně přímé zviditelnění defektů krystalické mřížky

v blízkosti těchto přechodů. Výčet předváděných příkladů zahrnoval zhruba : epitaxní růst vrstev GaAs a GaP, vměstky v GaAs, selektivní odleptávání Si elementů, dendritický růst GaP, kontaktování, kontrola správné funkce planárních diod a transistorů, zobrazení ochuzené vrstvy v místě p-n přechodu a lokalit se zvětšenou rekombinací. Použité techniky zobrazení byly : obraz v sekundárních elektronech, napěťový kontrast v obraze sekundárních elektronů při závěrném předpětí, EMS kontrast v obraze indukovaných proudů bez předpětí i s předpětím a při různých urychlovacích napětích primárního svazku.

Zkušenosti s mikroskopem JSM-U3, jak bylo konstatováno, jsou zatím dobré, malé závady, které se vyskytly, byly spíše mechanického rázu a bylo ve vlastních silách je odstranit.

L. J u r k e c h , Ústav jaderného výzkumu ČsKAE, Řež u Prahy : Aplikace elektronové řádkovací mikroskopie ve výzkumu jaderných materiálů.

Souhrn přednášky nebyl dodán.



11. pracovní schůze se konala dne 4. května 1972 ve Výzkumném ústavu stavebních hmot v Brně. Schůzi řídil Ing. František Štorek.

Na programu byly přednášky :

Z. Š a u m a n , Výzkumný ústav stavebních hmot, Brno : Všeobecné aplikace elektronového řádkovacího mikroskopu "Stereoscan" v oboru silikátového výzkumu a průmyslu.

Souhrn přednášky nebyl dodán.

F. O d e h n a l , Výzkumný ústav stavebních hmot, Brno : Technika přípravy vzorků pro elektronové řádkovací mikroskopy.

Souhrn přednášky nebyl dodán.

R. R y b k a , VZUP, Ústav jaderných paliv,
 Dobříš : Technika údržby kolony elektronových řádkovacích mi-
 kroskopů.

Příčina zhoršení rozlišovací schopnosti při zobrazení elektronového obrazu a nadměrného zvýšení astigmatizmu je ve znečištění elektronoptického systému uhlovodíkovými usazeninami nebo zřídka také částicemi prachu.

Čištění elektronoptického systému je nutno provádět v čistém prostředí, zamezit usazování prachu na vnitřku rozebraného systému a na částech, které se čistí (Wehneltův válec, anoda, objímky uvnitř otvoru elektromagnetických čoček, pólové nástavce, rozstříkovací - "spray" apertury, konečné apertury, objímky a držáky apertur).

Pro odstranění kontaminace z konečných apertur vyrobených z Pt se používá krátkodobé vyžíhání. Při čištění ostatních částí, vyjma pólových nástavců, je možno ze zkušenosti doporučit rozpouštědlo "Hyprez Fluid" nebo diamantovou pastu např. "Hyprez compound hyplicater" typ - "1-W-47" a "6-W-42"; výrobce "Engls Ltd., Parkwood Trading Estate, Maidstone, Kent, Telex 96231". Pro odstranění kontaminace z pólových nástavců se osvědčilo použití 5% roztoku čpavku. Všechny tyto části však musí být nakonec důkladně opláchnuty čistým alkoholem, acetonem nebo benzinem. Operátor by měl použít silonových nebo nylonových rukavic při doteku vyčištěných součástí elektronoptického systému.

Zájmová skupina spektrální laserové mikroanalýzy

2. pracovní schůze se konala dne 11. května 1972 v areálu pracoviště SAV v Bratislavě, Dúbravská cesta. Schůzi řídila Ing. V. Jánošíková.

Byly předneseny tyto přednášky :

B. B i e b e r , SVÚM, Brno : Použití laserového mikroanalýzátoru LMA-1 při analýze kovů.

Spektrální mikroanalýza s laserovým buzením pomocí přístroje LMA-1 fy VEB Carl Zeiss Jena v kombinaci se středním křemenným spektrografem Q 24 nebo v kombinaci s mřížkovým spektrografem PGS 2 se hodí k určení chemického složení malých plošek kovových materiálů. Kvalitativní důkaz jednotlivých prvků ve slitině je předem limitován možnostmi spektrální analýzy na uvedených typech přístrojů; prakticky to znamená, že lze určit kovové složky slitin, nelze dokázat fosfor a síru a jen v omezené míře uhlík.

Nejmenší velikost kráterů laserového zásahu na ploše vzorku je asi 10 až 20 μm , optimální velikost se pohybuje okolo 60 až 100 μm . Spolehlivost a reprodukovatelnost kvantitativního stanovení je podstatně menší než u metod klasické spektrální analýzy. Jde většinou o malý počet záblesků a možná nepravidelnost i jediné expozice může mít vliv na spolehlivost výsledků. Na reprodukovatelnost stanovení má značný vliv geometrická poloha vzorku a pomocných elektrod, podmínky pomocného buzení a stejnoměrnost výkonu laserového záblesku. Osvědčilo se odjiskřování více míst vzorku s registrací záblesků do jednoho spektra. Citlivost stanovení je ovlivňována tvrdostí a tepelnou vodivostí vzorku.

Uspokojivé kalibrační křivky jednotlivých prvků v kovových slitinách byly získány pouze u vyšších obsahů prvků (v desetínách a celých procentech) s dobrou spektrální citlivostí. Výrazný vliv na absolutní hodnoty výsledků má spolehlivost a struktura vzorku a použitých spektrálních normálů.

Laserovou mikrospektrální analýzu s přístrojem LMA-1 je možno také použít ke kontrole změny obsahu sledovaného prvku podél zvolené čáry na výbrusu vzorku nebo ke kontrole změn složení materiálu na menších plochách (obdoba scanningu u mikrosond).

Laserová spektrální mikroanalýza dobře vyplňuje mezeru mezi metodikami klasické spektrální analýzy a elektronovou mikrosondou, je relativně nenákladná a lze při ní využít zkušeností pracovníků a vybavení běžné spektrální laboratoře.

Z. H a b r m a n , Státní výzkumný ústav sklářský,
Hradec Králové : Laserový mikroanalýzátor a jeho použití při
analýze vad skla.

Rozměry šlír a kamínků ve skleněných výrobcích jsou často tak malé (pod 200/um), že k jejich identifikaci nestačí již běžná emisní spektrální analýza. Tyto vady skla se dají s dobrým výsledkem kvalitativně určovat laserovým mikroanalýzátozem. Svědčí o tom práce J.R.Ryana, C.B.Clarka a C.Ruha.

Autor sdělení ověřil experimentálně funkci prvního československého prototypu laserového mikroanalýzátoru s maximálním výkonem 3 J ve spojení se spektrografem Hilger Medium E 498. Výsledky svých pokusů s identifikací šlír a kamínků ve skle porovnává s výsledky práce uvedených autorů. Úspěšně se mu zdařilo např. identifikovat šlíry a kamínky se zvýšeným obsahem Al_2O_3 nebo kamínky chromspinelové. Nepodařilo se však kvalitativně určit šlíry nebo kamínky ze zirkoničitých žáruvzdorných materiálů. Obtíže se projevíly též u některých druhů skel a malou absorpcí laserového záření. Velmi dobře se však daly analyzovat sedimenty v bublinách ve skle.

Vedle návrhu některých dalších úprav na laserovém mikroanalýzátozem dochází autor k závěru, že příčinou zmíněných neúspěchů je nedostatečná hustota zářivé energie na zasahovaném místě a tím i malý úběr těžko odpařitelných materiálů. Z těchto důvodů navrhl doplnit mikroanalýzátozem Q uzávěrem. Po úpravách prototypu bude ve zkouškách pokračováno.

J. K o z á k , Vysoká škola zemědělská, Praha :
Některé zkušenosti s použitím laserového mikroanalýzátozem k ana-
lýze nevodivých materiálů.

Přidolnalecké vzorky, které mají být analyzovány mají často velmi rozdílné složení a to i pokud se týká základních složek. Byl proto zkoumán vliv změny obsahu prvků, které nejsou stanovovány na průběh kalibračních grafů. Bylo pracováno s těmito materiály : a) se syntetickými standardy, b) se syntetickými standardy, které byly míchány s puřrem a s vnitřním porovnávacím prvkem, c) s přirozenými standardy. Ve všech třech případech se projevil vliv "matrix efektu", a to působením na velikost

kráteru, vzniklého po účinku laserového pulsu. Tím bylo ovlivněno množství látky, odpařené pro analýzu. Tímto způsobem pak vznikly nesrovnalosti v závislosti mezi zčernáním analytické čáry prvku a jeho koncentrací ve vzorku. Vyhodnocení dosažených výsledků ukazuje, že k účelům laserové kvantispektrální analýzy není možno použít syntetických standardů, u kterých silně kolísá složení matrice, zejména pak obsah SiO_2 . Použití lisovatelného C jako puřru a vnitřního porovnávacího prvku Sr výsledky zlepšuje a do značné míry odstraňuje vliv "matrix efektu". Ani tato úprava však není konečným řešením.

Při použití přirozených standardů bylo dosaženo nejlepších výsledků. "Matrix efekt" se zde projevuje méně než u syntetických standardů. U většiny stanovovaných prvků je možno sestrojít dobře použitelné kalibrační grafy.

Zájmová skupina instrumentálních radioanalytických metod

3.pracovní schůze se konala dne 22.2.1972 v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze. Schůzi řídil Ing.Miloslav Vobecký CSc.

Na programu byly tyto přednášky :

M. Š i m k o v á , Ústav jaderného výzkumu ČsKAE,
Řež u Prahy : Činnost skupiny aktivační analýzy v ÚJV.

Referát obsahoval stručné shrnutí výsledků práce skupiny aktivační analýzy i zmínku o ozařovacích a měřicích možnostech pracovníků skupiny.

V úvodu byla podána informace o provedeném průzkumu v oboru aktivační analýzy v ČSSR, z něhož vyplynulo, že v rámci celé republiky se prakticky zabývá aktivační analýzou 15 pracovišť, 5 pracovišť má vlastní ozařovací zařízení, v oboru pracuje 35 pracovníků trvale, 30 přechodně.

Bylo stručně pojednáno o ozařovacích možnostech skupiny na reaktoru v Řeži. Pokud se v ÚJV rutinně vyráběly radioizotopy, byla prakticky zajištěna možnost ozařování v pravi-

delných cyklech, v současné době je provoz výhradně určován energetiky a fyziky. Vedle ozařovacího zařízení, které spojuje horizontální kanál reaktoru s přijímací a odesílací stanicí v laboratoři v budově reaktoru, bylo zkonstruováno další pneumatické ozařovací zařízení, pracující na principu podtlakové potrubní pošty, které umožňuje za 30 vteřin dopravu vzorku z aktivní zony reaktoru do laboratoře. Ozařovací možnosti Van de Graafova generátoru a cyklotronu nejsou pro nedostatek pracovní kapacity využívány.

Úroveň měřicí techniky se v průběhu let zvyšovala. Vedle běžného vybavení nutného pro radiometrii má skupina k dispozici dvě gama spektrometrické měřicí linky, jejichž součástí jsou 1024 kanálové analyzátoři výroby ÚJV a detektory záření scintilační i polovodičové. U spektrometrického zařízení s Ge(Li) detektorem o objemu 40 cm^3 bylo naměřeno rozlišení pro energii 661 keV, 3,5 keV.

V následující části byly shrnuty výsledky práce skupiny, jednak práce vědecko-výzkumné, řešené v rámci úkolu "Studium metod aktivační analýzy"; jednak práce, soustřeďující se na realizaci výsledků základního výzkumu v praxi. Náplň vědecko-výzkumné práce spočívala na vypracování nových postupů při stanovení prvků metodou aktivační analýzy a to dříve na stanovení jednotlivých prvků, později na stanovení větších skupin prvků. I terčové materiály měly různý charakter. Vedle kovových matic, které byly svými nukleárními vlastnostmi vhodné pro aplikaci metody, byly ozařovány různé druhy biologického materiálu.

Byly vypracovány dvě kandidátské disertační práce - nová metoda vytěšňovací substechiometrie a použití vytěšňovací extrakční chromatografie v neutronové aktivační analýze. Zkoumání použití TTA pro vypracování různých separačních postupů v aktivační analýze, zejména ke stanovení substechiometrickému, vedlo k přihlášce dvou patentů. Tematem největšího počtu publikací bylo substechiometrické stanovení prvků (Cu, Mn, Pt, Ag, Hg, Tl, Sc, Cr, In a Sn) i skupinová substechiometrická separace Au, Hg a Cu. Publikovali jsme celkem 45 původních prací, z toho polovinu v zahraničních časopisech. K tomu přistupují práce,

jejímž obsahem byla analýza velmi čistých materiálů: Al, Sn, Fe, Ge, Si, Zr. Pracovní skupina se zúčastnila spolupráce, organizované Mezinárodní agenturou pro atomovou energii v oboru srovnávání aktivačně - analytického stanovení několika prvků v různých materiálech (sušená zvířecí krev, mouka).

I. O b r u s n í k , Ústav jaderného výzkumu ČsKAE, Řež u Prahy : Použití standardů v aktivační analýze.

Úvod : Aktivační analýza je v podstatě metodou relativní tj. vždy srovnáváme analyzovaný vzorek s nějakým standardem. Příprava těchto standardů je tudíž velmi důležitá, protože přímo ovlivňuje přesnost výsledku stanovení. Přesto bývá otázka přípravy standardů ve většině prací opomíjena, resp. není podrobněji popisována.

Při výpočtu výsledků aktivační analýzy vycházíme většinou ze vztahu :

$$m_x = m_s \cdot \frac{A_x}{A_s}$$

kde m_x je hmota hledaného prvku ve vzorku, m_s je hmota standardu (známe) a A_x a A_s jsou četnosti impulzů pro vzorek resp. standard.

Rozdělení standardů.

- 1) Podle délky ozařování vzorku
 - a) krátkodobá ozařování (< 10 hod)
 - b) dlouhodobá ozařování (> 10 hod)
- 2) Podle způsobu přípravy (balení)
 - a) standardy balené v PE folii
 - b) standardy balené v PE pouzdrech
 - c) standardy balené v křemených ampulích
 - d) ostatní
- 3) Podle množství stanovovaných prvků ve standardu
 - a) pro 1 prvek (single - standard)
 - b) pro více prvků (multielement standard)

Příprava standardů :

- a) prvek je ozářen v elementární formě (kov atd.),
- b) kysličníky,
- c) sloučeniny : dusičnany, uhličitany, atd.,
- d) homogenní směs práškových materiálů
(př. směs As_2O_3 s ultračistým Al_2O_3),
- e) zředěné roztoky prvků v kapalně formě,
- f) odparky zředěných roztoků prvků,
- g) materiál o složení podobném složení vzorku se známým obsahem prvku.

Problematika přípravy standardů : navažování, pipetování, odpařování roztoků, zatavování ampulí, atd.

Čistota obalových materiálů : polyethylen, křemenné sklo, hliník

Skupinové standardy - problematika přípravy.

Rutinní aktivační analýza :

- Možnosti :
- a) více standardů pro 1 prvek
 - b) 1 nebo více skupinových standardů
 - c) monitor + standardy

Single - comparator method.

Podrobný rozbor metody využívající možnosti použít pouze monitoru neutronového toku místo standardu - rutinní analýza.

Závěr : Způsoby přípravy standardu u nás. Možnosti vzájemného porovnání standardů z různých pracovišť.

F. K u k u l a , Ústav jaderného výzkumu ČsKAE,
Řež u Prahy : Stanovení izotopického složení uranu zpožděnými neutrony a gama spektrometricky.

Širší rozvoj metod stanovení izotopického poměru (R) uranu souvisí s rozvojem měřicí techniky, zvláště pak se zavedením polovodičových Ge(Li) detektorů záření gama. Ke stanovení izotopického složení uranu bylo využito jeho základních jaderných vlastností : přirozené aktivity záření gama ^{235}U a aktivačních přeměn při ozařování uranu neutrony v jaderném reaktorů.

Metody stanovení izotopického složení uranu lze rozdělit na dvě skupiny :

1. Stanovení obsahu jednoho z izotopů při znalosti celkového obsahu prvku ve vzorku.
2. Stanovení poměru izotopů.

Do první skupiny metod náleží :

- a) Stanovení obsahu izotopu ^{235}U podle charakteristického foto-píku (185 keV) na spektru gama.
- b) Stanovení obsahu izotopu ^{238}U podle záření izotopu ^{239}U po aktivaci v reaktoru. Izotop ^{239}U s poločasem rozpadu 23,54 min. vzniká reakcí (n, γ).
- c) Stanovení obsahu izotopu ^{238}U podle záření gama izotopu ^{239}Np , který je dceřiným produktem ^{239}U a má poločas rozpadu 2,35 dne.
- d) Stanovení obsahu izotopu ^{235}U podle štěpných produktů po ozáření vzorku v reaktoru. Některé izotopy, vzniklé rozpadem z krátkodobých štěpných produktů vyzařují tzv. zpožděné neutrony, které mohou být stejně jako záření gama detekovány a z odpovídajících četností stanoven ^{235}U .

Druhá skupina metod je založena na měření charakteristického záření obou izotopů. Poměr obou složek je přímo úměrný R. Do této druhé skupiny lze zahrnout :

- a) Stanovení R z píků ^{239}U a krátkodobých produktů štěpení uranu.
- b) Stanovení R z píků ^{239}Np a dlouhodobých produktů štěpení uranu.
- c) Stanovení R z píku ^{239}U a četnosti zpožděných neutronů.

K měření spekter gama byl používán 1024-kanálový amplitudový analyzátor s Ge(Li) detektorem. Neutrony byly měřeny scintilátorem Ne 422 s lithiem, obohaceným na 95% 6Li rozptýleným v ZnS(Ag) a dodaným firmou Nuclear Enterprises.

Chyby stanovení izotopického poměru všech uváděných metod jsou blízké a pohybují se v rozmezí 2 - 6%.

Stanovení R z poměru charakteristického záření obou izotopů je výhodnější tím, že není nutno znát obsah uranu ve vzorku. S výjimkou metody la) stačí ke stanovení R mikrogramová

mmožství prvku. Ve všech případech je nutné zpracovávat současně standard, nebo připravit si kalibrační křivku.

Ve srovnání s jinými metodami stanovení izotopického složení jsou metody radiometrické poměrně jednoduché a přesností často vyhovující, zvláště v případě provozní kontroly.

J. M r á z , M. V i d r a , Ústav jaderného výzkumu ČsKAE, Řež u Prahy : Polovodičové detektory.

V úvodní části referátu byli účastníci semináře seznámeni se současným stavem problematiky polovodičových detektorů z hlediska přístrojů pro gama spektrometrii.

Bylo konstatováno, že v praxi je nejpoužívanějším detekčním gama elementem germaniový detektor driftovaný lithiem - Ge(Li) - detektor (s vyloučením dnes již ustupujících scintilačních detektorů s malým rozlišením). Dále byly rozebrány vlastnosti dalších polovodičových detektorů v souvislosti s jejich fyzikálními vlastnostmi (Z , E_G , u_h , u_e , F ...) viz tab.I.

Parametr	Si	Ge	GaAs	CdTe
Z	14	32	~32 (31,33)	~50 (48,52)
E_G (eV)	1,115	0,665	1,43	1,44
$\bar{\epsilon}$ (eV)	3,76 ⁺	2,96 ⁺	4,27	4,65
F	< 0,10 ⁺	< 0,08 ⁺ [⊕]	< 0,18	-
u_e (cm ² /Vsec)	1350	3900	8600	1000
u_h (cm ² /Vsec)	480	1900	400	100

⁺ měřeno při 77 °K; [⊕] podle soukromého sdělení pracovníků z IOFFE inst. v Leningradě byla naměřena hodnota F-faktoru 0,66

Typy detektorů - základní a perspektivní

1. Ge(Li) detektory

Běžné velikosti do 50 cm³ (v mimořádných případech i více než 100 cm³) s rozlišením do 2 - 3 keV (60 Co - 1,332 MeV). Přes nutnost chlazení lze tyto detektory používat i v transportabilních přístrojích.

2. Detektory z intrinsického (superčistého) Ge.

Tyto detektory nevyžadují chlazení mimo provoz. Rozlišení těchto detektorů se blíží k teoretickému limitu. Byly již publikovány detektory s objemem 6 - 7 cm³ s rozlišením lepším než 2 keV pro ⁶⁰Co, běžné jsou objemy okolo 0,5 cm³. Pro tyto detektory je nutné používat vysoce čistých monokrystalů Ge, s koncentrací nečistot řádově 10¹⁰ at/cm³ nebo i méně, vysoká čistota umožňuje dnes získat depletiční oblast až cca 10 mm.

3. Ge detektory kompenzované gama zářením.

Metoda má zajímavé aspekty, nelze však v následujících letech očekávat významnější použití vzhledem k zavádění nových energetických hladin do zakázaného pásma při kompenzaci ozařováním; rovněž nehomogenita gama pole při kompenzaci větších objemů působí nepříznivě.

4. Si(Li) detektory.

Tyto detektory s vysokým energetickým rozlišením v oblasti několika keV (špičkové rozlišení pro 5 keV až 100 keV - s použitím předzesilovačů s elektronoptickou vazbou). Nelze očekávat širší použití v rozsáhlém oboru gama spektrometrie (malé Z).

5. CdTe detektory.

Vysoce perspektivní materiál (vysoké $Z \approx 50$), účinnost cca 10x vyšší nežli u Ge detektorů. Vysoké teoretické rozlišení. Vzhledem k velké šířce zakázaného pásma ($E_G = 1,44$ pro $T = 300$ °K) je zde možnost měření v širokém rozsahu teplot (i značně vyšších nežli pokojová teplota). Problémem zůstává výroba kvalitních monokrystalů většího objemu s omezením defektů krystalové mřížky (oproti dnešnímu stavu až 1000 x).

Poslední publikace udávají rozlišení 6 keV pro 122 keV (⁵⁷Co) při teplotě 0 °C (plocha detektoru 1 cm², tloušťka citlivé oblasti 1,5 mm). Podle soukromého sdělení pracovníků z IOFFE inst. v Leningradě, byl zhotoven detektor o ploše několik mm² s depletiční oblastí několik desítek μ , s rozlišením 2 keV (⁵⁷Co) při pokojové teplotě.

6. GaAs detektory.

Detektory, které se svou účinností podobají Ge detektorům, mohou však pracovat při pokojové teplotě, vzhledem k značně větší šířce zakázaného pásma. Bylo publikováno rozlišení 3 keV

(122 keV - ^{57}Co), na vzorku o tloušťce 60/ μ .

V referátu byly dále diskutovány různé konfigurace Ge(Li) detektorů, vyráběných v současné době v ÚJV, výhody některých typů před typy jinými (planární, koaxiální, bezokénové atd.). V další části byl podán přehled Ge(Li) detektorů vyrobených v ÚJV v roce 1971. Bylo vyrobeno cca 30 ks detektorů s rozlišením $\Delta W \approx 3$ keV, rovněž bylo provedeno porovnání čs. detektorů s detektory vyrobenými v zahraničí.

V druhé části referátu byli posluchači seznámeni s problematikou elektronického příslušenství detektorů, s různými konfiguracemi nábojově citlivých předzesilovačů (střídavě a stejnoměrně vázaných). Dále bylo poukázáno na nutnost použití hlavních zesilovačů s tvarovacími integračními a derivačními členy z hlediska optimálního zpracování signálu za přítomnosti šumu rozličné spektrální hustoty.

Rovněž byl diskutován problém sběru náboje z citlivé oblasti detektoru, který je obvykle degradován přítomností některých typů nečistot v krystalové mřížce, jež jsou příčinou vzniku nových energetických hladin v zakázaném pásmu, jako na př. Ag, Mn, Zn, Te, Co, Se, Cd, Hg, Ni, Fe, Au, S. Tyto prvky obvykle působí jako záchytná centra pro elektrony a díry. Tato centra jsou příčinou rozšiřování píku směrem k nižším energiím.

Poněkud podrobněji byl rozebrán nábojově citlivý předzesilovač s elektrooptickou vazbou, jež je v oblasti měření nízkoenergetického záření jedním z nejdůležitějších zařízení.

4. pracovní schůze se konala dne 25. dubna 1972 na pracovišti Výzkumného ústavu hutnictví železa v Praze. Schůzi řídil Ing. M. Vobecký CSc.

Na programu byly přednášky :

P. K v í č a l a , Výzkumný ústav hutnictví železa,
Dobrá : Laboratoř neutronové aktivační analýzy s neutronovým generátorem.

Zařízení laboratoře neutronové aktivační analýzy

ve VÚHŽ sestává z neutronového generátoru NA-2, pneumatické potrubní pošty MA-221 a měřicího systému.

Neutronový generátor využívá jaderné reakce $\text{T}(d, n)^4\text{He}$, při které vznikají rychlé neutrony s energií 14,7 MeV. Vlastní zařízení neutronového generátoru se skládá ze tří celků - zdroje vysokého napětí, vlastního lineárního urychlovače a ovládacího panelu. Zdrojem vysokého napětí je vysokonapěťový olejový transformátor s maximálním napětím 150 kV a jeho spojení s urychlovačem se uskutečňuje pomocí vysokonapěťového kabelu. Princip činnosti neutronového generátoru je tento. Elektrolýzou získané deuterium je ionizováno ve vysokofrekvenčním zdroji; takto získané deuterony jsou extrahovány do urychlovací trubice a urychlovány ve vakuu lineárním elektrostatickým polem. Vakuový systém generátoru tvoří soustava rotační difúzní vývěvy s příslušnými ventily. Urychlené deuterony dopadají na tritiový terčik, kde plynné tritium je absorbováno ve vrstvě titanu napařené na molybdenové podložce. Výtěžek neutronového generátoru se pohybuje mezi 1 až $5 \cdot 10^{10}$ n.s $^{-1}$ a je závislý na iontovém proudu svazku deuteronů dopadajících na terčik, na energii deuteronů a na koncentraci tritia ve vrstvě, do které deuterony pronikají. Konstrukce terčikové komory umožňuje použití buď stabilního terčiku o průměru 14 mm nebo rotačního terčiku o průměru 45 mm. Terčik je značně tepelně namáhaný a je proto chlazen vodou. Ovládací panel neutronového generátoru je umístěn mimo ozařovnu a s generátorem je propojen mnohažilovým kabelem.

K dopravě analyzovaných vzorků k neutronovému generátoru a zpět k detektorům se používá dvoukanálové pneumatické potrubní pošty. Potrubní pošta pracuje na principu ssání, proud vzduchu je produkován vakuovým agregátem, v němž určitá kombinace polohy ventilů odpovídá požadované operaci. Tato pošta umožňuje dopravu vzorků ve tvaru disků o průměru 27,7 mm a tloušťce 7,8 mm a max. váze 40 g. Práškové materiály mohou být dopravovány v polyetylenových pouzderkách stejného rozměru.

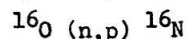
Aktivita ozářených vzorků je měřena metodou scintilační gama spektrometrie. Měřicí systém laboratoře je složen ze dvou funkčních jednotek - jednokanálový gama spektrometr

NP-223 s tiskárnou a 512-kanálový analyzátor NTA-512 s diferenciálním diskriminátorem NK-214S - spojených s příslušnými scintilačními sondami, které jsou umístěny v nízkopozadové měřicí komoře. Součinnost všech těchto jednotek a rovněž i neutronového generátoru a pneumatické potrubní pošty je kontrolována a řízena programovou kontrolní jednotkou NK-214P.

Tato základní část měřicího systému, která byla součástí komplexní dodávky zařízení laboratoře neutronové aktivační analýzy, byla později doplněna polovodičovým Ge(Li) - detektorem s vertikálním kryostatem a příslušnými elektronickými moduly, které umožňují rozšířit rozsah funkce 512-kanálového analyzátoru.

J. M a y e r , Výzkumný ústav hutnictví železa,
Dobrá : Stanovení obsahu kyslíku v oceli metodou neutronové aktivační analýzy.

Ke stanovení kyslíku metodou neutronové aktivační analýzy s 14 MeV neutrony se využívá jaderné reakce



s účinným průřezem asi 40 mbarn. Při aktivaci vzniká krátkodobý radionuklid ^{16}N s poločasem rozpadu $T = 7,35$ s. Aktivita vznikajícího radionuklidu se měří integrálním způsobem ve vysokoenergetické oblasti nad 4 MeV. Jedinými interferenčními prvky jsou fluor a bor.

Stanovení obsahu kyslíku se skládá z těchto operací :

- doprava vzorků k neutronovému generátoru
- aktivace vzorků ($t_1 = 30$ s)
- doprava vzorků k detektoru
- měření aktivity ozářených vzorků ($t_2 = 20$ s)

Transport vzorků se uskutečňuje pneumatickou potrubní poštou.

K monitorování neutronového toku bylo použito jako aktivačního monitoru silonu. Na volbu sekundárního standardu ve formě vzorku oceli se známým a poměrně vysokým obsahem kyslíku měla vliv zejména ta skutečnost, že nedodržení přesné geometrie a přibližného materiálového složení je příčinou vzniku chyby při stanovení kalibrační konstanty. Citlivost této metody je

při optimálních funkčních parametrech zařízení rovna 60 imp/mg O, což odpovídá detekčnímu limitu 0,1 mg kyslíku. Přesnost stanovení závisí v první řadě od obsahu kyslíku ve vzorku a u koncentrací běžných u ocelí se pohybuje mezi 3 až 12 %. Se zvýšením neutronového toku vzrůstá sice přesnost stanovení, toto zvýšení je však na úkor životnosti terčiku. Reprodukovatelnost analýzy je velmi dobrá. Vlastní stanovení kyslíku trvá max. 1 min, celou analýzu včetně odběru a přípravy vzorku lze provést během 6 až 8 min.

I. K a š í k , Výzkumný ústav hutnictví železa,
Praha : Možnosti využití stanovení kyslíku aktivační analýzou ke kontrole a řízení operací technologického pochodu výroby oceli.

Expresní stanovení obsahu kyslíku v oceli či taveninách bohatých železem neutronovou aktivační analýzou otvírá v černé metalurgii nové možnosti řízení technologického pochodu výroby oceli. Stanovení obsahu kyslíku za 6 až 8 minut, zahrnující v sobě odběr reprezentativního vzorku z výrobního agregátu, jeho dopravu do laboratoře, úpravu vzorku, vlastní analýzu, vyhodnocení výsledku a nahlášení výsledku na stanoviště odkud je řízena tavba, znamená získání dalšího velmi významného údaje potřebného pro objektivní řízení technologického pochodu.

Aktivační analýza bez ohledu na rychlost poskytuje rovněž možnost stanovovat obsah kyslíku i v těch materiálech, kde extrakční metody dosud selhávají. Jedná se především o titan, titanové slitiny, zirkon a pod.

V případě, že bude k dispozici jednoduché, spolehlivě fungující zařízení pro provádění neutronové aktivační analýzy v podmínkách hutních laboratoří, lze očekávat rozšíření metody expresního stanovení kyslíku v oceli i v našem hutním průmyslu.

J. H o n s , Výzkumný ústav hutnictví železa,
Dobrá : Přínos spektrometrie záření gama v řešení hutnických problémů.

Vědecký pokrok v oblasti jaderné chemie přinesl do

výzkumu metalurgických procesů řadu nových studijních metod. Mezi nejvýznačnější patří stopování prvků pomocí aktivního i neaktivního značení a to zejména v oboru výzkumu zdrojů vměstků v oceli. Přestože převážný podíl obsahu nekovových částic v oceli je připisován oxidačně-redukčním reakcím ocelářského pochodu, je v současné době hlavní pozornost věnována zdrojům exogenního charakteru - hutní keramice, s níž přichází ocel při své výrobě do styku.

Při aktivním značení se dosud nejvíce uplatnil vápník ^{45}Ca . Publikované výsledky prací se přes velmi podobný postup řešení i podobné jakosti oceli značně odlišují. Příčiny nejsou známy.

V poslední době byla do technické praxe uvedena metodika stopování pomocí neaktivních prvků skupiny vzácných zemin a jejich následnou aktivační analýzou.

Tento postup byl zvolen při řešení problému znečištění oceli šamotovým materiálem žlabu ocelářské pece typu MB. Opravářský materiál byl před nanesením na žlab označen 1% La_2O_3 , altern. směsí kysličníků vzácných zemin - dle obsahu La ve vzorcích oceli v pánvi a sochorech a struskách vypočten přechod do oceli. Lantan byl stanoven neutronovou aktivační analýzou ozářením chemicky izolovaných preparátů vzorků v jaderném reaktoru a vyhodnocením spektra gama. Bylo zjištěno, že do tekuté oceli přechází 2,05 % váhy šamotové hmoty, která v průběhu stání v pánvi a tuhnutí ingotu snižuje o 48 %. Při celkovém obsahu kysličníkových vměstků 0,0215 % představuje podíl nečistot z titulu žlabové hmoty 3,17 %. Obdobně provedený pokus se žlabem z pneumaticky dusaného korundového žárobetonu přinesl snížení podílu vměstků na 1,29 %.

Vypracovaná metoda bude použita při řešení dalších úkolů.

Seminář "Zpracování spekter jaderného záření v radioanalytických aplikacích" pořádaný Čs.komisé pro atomovou energii, Komisé jaderné techniky České VTS a Zájmovou skupinou instrumentálních

radioanalytických metod ČSSS při ČSAV proběhl ve dnech 5. až 7.června 1972 ve Zvíkovském Podhradí za účasti 68 čs.odborníků z 30 vědeckých a výzkumných pracovišť.

Byly předneseny tyto referáty :

J. Vágner ,
Zhodnocení dosavadního vývoje a návrh na opatření pro zajištění dobudování základny pro aktivační analýzu v ČSSR.

J. Habanec ,
Analýza sloučenin lehkých prvků pomocí pružného rozptylu protonů.

J. Bartošek, I. Kašparec, J. Mašek, F. Adams, J. Hoste ,
Korekce mrtvé doby spektrometru gama při měření krátkodobých radionuklidů.

L. Kokta, J. Vlček, M. Hošpes, P. Novotná ,
Některé praktické aspekty polovodičové spektrometrie.

V. Kapišovský, J. Trhlík ,
Automatická gama-spektrometrická analýza.

J. Křišťák ,
Automatické hledání linek spektra.

J. Říková, V. Hnatowicz ,
Soubor programů pro zpracování spekter záření gama měřených Ge(Li) detektory.

J. Frána ,
Zpracování spekter gama, používané při aktivačních analýzách v oddělení jaderné spektroskopie ÚJF ČSAV.

Z. Kosina ,
Automatické zpracování spekter gama z radiačního zachytu neutronů.

J. Kuncíř, J. Benada ,
Použití samočinného počítače při instrumentální aktivační analýze.

J. Šilar ,
Stabilita scintilačních detektorů v nepřerušovaném provozu.

I. Beránek, J. Rauš ,
Fotonásobiče pro jadernou spektrometrii.

I. Bučina, J. Zimák ,
O analogii mezi zpracováním impulsního spektra a obrazu scintilační kamery.

V. Polívka ,
Základní informace o systému CAMAC (jeho organizace a parametry).

Většina referátů bude publikována v časopise "Radioisotopy". Řadu diskutovaných problémů nebylo možno uzavřít ve vymezeném čase semináře a proto bude na podzim tohoto roku uspořádána panelová diskuse o automatické analýze spekter, posouzení přednosti určení tvaru a plochy linek ve spektrech hodnocených různými metodami. Účastníci semináře byli seznámeni se záměrem Zájmové skupiny instrumentálních radiobalytických metod uspořádat konferenci o instrumentální aktivační analýze - IAA 73.

MOLEKULOVÁ SEKCE

13. pracovní schůze molekulové sekce se konala dne 9. března 1972 ve Fyzikálním ústavu ČSAV v Praze. Schůzi řídil doc.dr. Dušan Papoušek CSc.

Na programu byly tyto přednášky :

M. P i s á r ě i k , Ústav anorganické chemie SAV, Bratislava : Použitie interferometrie na riešenie chemických problémov.

Bol podaný prehľad komerčných spektrometrov pracujúcich na princípe Michelsonovho interferometra metódou Fourierovskej transformačnej spektroskopie. Diskutujú sa parametre a prednosti interferometrickej absorpčnej spektroskopie v ďalekej infračervenej oblasti s klasickou metódou, ktorá používa monochromátory s disperzným prvkom (hranol, mriežka). Bolo poukázané na výhody použitia metódy Fourierovskej transformačnej spektrometrie v oblasti normálneho infračerveného žiarenia hlavne z hľadiska možnosti získania spektier s vysokým rozlíšením s krátkou dobou registrácie.

J. P e t z e l t , Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Vyhodnocování a chyby ve fourierovské spektrometrii.

V přednášce byly systematicky rozebrány možné chyby při numerické Fourierově transformaci měřených interferogramů na hledaná spektra. Chyby byly analysovány pomocí pojmu instrumentální funkce, tj. funkce udávající tvar původně δ - funkce amplitudy monochromatického záření po vyhodnocení spektra z interferogramu. Konkrétně byly probrány : apodizace interferogramů jakožto metoda zmenšení chyb způsobených konečnou délkou in-

terferogramů, metody korekce fázových chyb (vyhodnocování z oboustranného interferogramu nebo parabolická korekce), určování poměru signálu a šumu ve spektru ze znalosti tohoto poměru v interferogramu a omezení způsobená konstrukcí interferometrů (např. omezení rozlišovací schopnosti konečnou aperturou zdroje). Jako příklad byly analysovány chyby měření na infračerveném spektrometru Michelsonova typu firmy RIIC FS 620.

L. N o v á k , Fyzikální ústav ČSAV, Praha :
Fyzikální základy fourierovské spektroskopie.

Na základě rozboru fyzikálních principů hranolové, mřížkové a interferometrické (fourierovské) spektroskopie bylo provedeno jejich kvalitativní i kvantitativní srovnání. Pro fourierovskou spektroskopii s Michelsonovým interferometrem byl vyložen princip metody a získání spektra, objasněny výhody týkající se světelnosti přístroje, poměru signálu k šumu a jednoduchosti spektroskopu i nedostatky spojené s nutností vyhodnocování spekter samočinnými počítači.

Pro spektroskop FS-620 (RIIC) Michelsonova typu, pracujícího v daleké infračervené oblasti byl podán technický rozbor jednotlivých elementů a uvedeny jeho základní parametry.

14. pracovní schůze molekulové sekce se konala dne 11. května 1972 v areálu pracoviště SAV v Bratislavě. Schůzi řídil Ing. Miloslav Pisárčík CSc.

Na programu byly přednášky :

A. V a š k o , Ústav radiotechniky a elektroniky
ČSAV, Praha : Fyzikální základy reflexní spektroskopie s hlavní směry jejího využití.

Přednáška je uvedena v plném znění v poslední části Bulletinu.

J. M o r a v e c , Ústav jaderného výzkumu ČsKAE,
Řež u Prahy : Metoda FMIR a její použití.

Metoda FMIR, tak jako i ATR, spočívá na skutečnosti, že index lomu látky a tím také totální odraz na povrchové ploše k jiné látce závisí velmi silně na indexu absorpce. Záření je totálně reflektováno jestliže úhel dopadu je větší než mezní úhel ϕ , definovaný vztahem $\sin \phi = n_1/n_2$. Stupeň zeslabení totální reflexe se v průběhu absorpčního pásu mění; vynesením odražené energie proti vlnočtům se získají prakticky absorpční spektra látek nanesených na krystal FMIR. Tyto krystaly se vyrábějí z KRS-5, AgCl, nebo Ge, se dvěma různými úhly dopadu : 45 a 60°. Krystal z KRS-5 se používá v rozmezí 20.000 - 300 cm^{-1} a krystal z Ge v rozmezí 5500 - 870 cm^{-1} . Hranoly s úhlem dopadu 60° odrážejí 13x, hranoly s úhlem dopadu 45° zprostředkují 25 odrazů na rozhraní krystal-vzorek.

K zařízení FMIR se dodávají 2 držáky pro vzorky : jeden pro pevné vzorky a vzorky, které musí být přitlačovány ke krystalu, druhý pro samonosné vzorky. Před každým měřením se musí justovat zrcadla zařízení FMIR na maximální propustnost (30 - 65 % podle stupně poškrábání krystalu). Kvalita spekter závisí na volbě správného krystalu, úhlu dopadu a na kontaktu mezi vzorkem a krystalem. Vzorky vláken se omotají kolem krystalu. Při měření barevných nátěrů nebo skel se místo jednoho většího vzorku používá více malých kousků. Práškové vzorky poskytují tím lepší spektra, čím jemnější prášky jsou a čím lépe přilnou ke krystalu. Většinou se lisují do tabletky, která se potom teprve uvede do kontaktu s krystalem.

Metodou FMIR je možno získat infračervená spektra gumy, laků, filmů, vláken, tkanin, kůže, nátěrů, pryskyřic, papíru, skla, tuků, prášků, past, lepidel, zbytků rozpouštědel, potravin, biologických materiálů atd. Metoda nevyžaduje žádnou speciální přípravu vzorku a nezávisí na tloušťce vzorku.

Z. Š v e c , Sdružení pro odbyt dehtových barviv,
Pardubice : Metody a aplikace difuzní spektroskopie.

Metody difusní spektroskopie barviv našly v posledních desetiletích rozsáhlé použití v odvětvích, která se zabýva-

jí výrobou a aplikací barviv. Využití těchto metod lze spatřovat ve sféře výzkumné a aplikační.

V oblasti teoretického výzkumu navazuje difuzní reflexní spektroskopie na rozsáhlé zkušenosti získané ze studií elektronových absorpčních spekter a může být použita ke studiu interakce barviva se substrátem na který se váží.

V aplikační sféře se reflexní spektroskopie ve viditelné oblasti využívá k měření barevnosti látek, psychofyzikální charakteristice barevných odstínů a výpočtům receptur barvení pomocí samočinných počítačů.

Zájmová skupina chemické spektroskopie

2. pracovní schůze se konala dne 11. května 1972 v areálu pracovišť SAV v Bratislavě. Schůzi řídil Ing. Milan Livař.

Na programu byla přednáška :

A. P e r j é s s y , Katedra organické chemie PF UK, Bratislava : Kvantitativne štúdium prenosu efektov substituenta pomocou lineárnych vzťahov medzi vlnočtom valenčnej C=O vibrácie a štruktúrou.

Pre kvantitativne štúdium prenosu elektronových efektov substituenta cez rozne mostíkové skupiny v organických zlúčeninách je možné použiť s výhodou lineárne vzťahy Hammettovského typu medzi vlnočtom valenčnej C=O vibrácie a konštantami substituentov. V tejto prednáške ako príklad sa uvádza štúdium prenosu efektov substituenta cez furánový a tiofénový kruh pomocou uvedených korelačných vzťahov v dvanástich sériách 136 organických zlúčenín obsahujúcich jednu alebo dve karbonylové skupiny. Pri výpočte prenosových faktorov cez mostíkové skupiny sa používajú vybrané, štatisticky najvýznamnejšie lineárne vzťahy. Ako kritérium tohto výberu slúži najvyššia hodnota aritmetického priemeru korelačných koeficientov pre dvojicu korelačí uvažovaných pre výpočet prenosového faktoru. Hodnoty prenosových

faktorov vypočítané uvedenou metódou zo smerníc lineárnych závislostí pre série zlúčenín odlišné v štruktúre i v povahe valenčnej C=O vibrácie sú v dobrej vzájomnej zhode. Diskutuje sa o vplyve rozpúšťadla ako aj o vplyve aromaticity prenosového centra na prenos efektov substituenta cez furánový, tiofénový a benzénový kruh.

Zájmová skupina spektroskopie pevného stavu

3. pracovní schůze se konala dne 9. března 1972 na VŠCHT v Praze. Schůzi řídil dr. Antonín Vaško DrSc.

Na programu byly tyto přednášky :

V. H u l í n s k ý , VŠCHT, Praha : Použití rentgenového mikroanalyzátoru pro studium pevných látek.

V přednášce byla osvětlena historie vzniku rentgenového mikroanalyzátoru, tak, jak se postupně vyvinul ze dvou metod a to elektronové mikroskopie a klasické rtg. spektrální analýzy založené na objevu Moseleyho.

Byly vysvětleny základní principy experimentálního uspořádání, popis a vlastnosti jednotlivých přístrojů produkovaných v současné době několika zahraničními firmami.

Dále byla přednáška zaměřena na principy jednotlivých rtg. spektrometrů, jejich přednosti a nedostatky. Hlavní částí spektrometrů - krystalu, byla věnována samostatná část přednášky a na některých případech ukázán vliv struktury krystalu na jeho reflexní mohutnost a rozlišovací schopnost definovanou jako $\frac{\Delta I}{I}$. Byly stanoveny meze detekovatelnosti některých prvků, které jsou předmětem zájmu skupiny spektroskopie pevného stavu. Dále bylo pojednáno o metodě nedispersivní rtg. mikroanalýzy.

Příprava vzorků k měření je důležitou součástí rtg. fluorescenční mikroanalýzy. Často závisí úspěch měření právě na způsobu přípravy. Bylo pojednáno o způsobu pozorování lomových ploch, které dává cenné informace o mikrostruktuře a morfologii

polykrystalických pevných látek a studiu vlivů okolního prostředí na různé fyzikální vlastnosti těchto látek.

Dále byly probrány způsoby přípravy vzorků pro kvantitativní, semikvantitativní a kvalitativní rtg.mikroanalýzu.

Nevodivé materiály lze též pomocí této metody úspěšně studovat, nutno je však pokrýt tenkou vrstvou kovu nebo uhlíku.

Metoda rtg.mikroanalýzy je metoda relativní, vyžaduje proto standardy jak ve formě čistých prvků, tak sloučenin. Byla stanovena kritéria čistoty, homogenity a stability látek použitelných jako standardy rtg.mikroanalýzy.

Na závěr přednášky byly uvedeny některé příklady studia difuzních jevů, koroze, určování složení vměstků a homogenity pevných látek.

K. J u r e k , VŠCHT, Praha : Problémy kvantitativní analýzy na elektronové mikrosondě.

Kvantitativní analýza pevných látek na elektronové mikrosondě přináší řadu výhod. Především se analyzuje jen několik jednotek až desítek μm^3 . Metoda je ve většině případů ne-destruktivní, takže analýzu lze kdykoliv opakovat. Také rychlostí často předčí klasickou chemickou analýzu. Jelikož jde o metodu relativní, je nutné zvolit vhodné standardy. Intenzita zvolené rentgenové čáry naměřená ve vzorku, se porovnává s intenzitou téže čáry, naměřené na standardu. Vzhledem k odlišnosti buzení rtg.zářením a různé absorpční schopnosti vzorku a standardu nelze tento poměr intenzit považovat za koncentraci daného prvku ve vzorku. Obecně nejpřesnější a nejspolehlivější je kalibrace přístroje pro daný systém. Kalibrační křivka se získá tak, že se připraví řada členů daného systému o známém složení a za stejných podmínek se změří intenzity vhodné rtg.čáry analyzovaného prvku. Pomocí takto získané křivky lze určit obsah prvku s přesností 1 % (rel). Tento způsob však zpravidla není vhodný pro běžnou práci. Příprava standardů bývá značně obtížná. Standardy musí být homogenní v mikronovém měřítku a jejich složení musí být známo s dostatečnou přesností. Při běžné práci nelze sestavovat kalibrační křivky pro každý systém, pro složité mnohasložkové sy-

stémy je to dokonce neproveditelné. Proto je snaha vypočítat intenzity rtg.zářením z teorie. Potom stačí užít jednodušších standardů, které slouží k vyloučení vlivů přístroje a jejichž použití je pak universální.

Pro výpočet je nutno vytvořit vyhovující teorii buzení rtg.zářením, která zahrnuje teorii interakce rychlých elektronů s hmotou, absorpci rtg.zářením a sekundární fluorescenci. Stranou nelze ponechat ani takové problémy jako je na př. příprava vzorků, výběr standardů, vliv experimentálních podmínek atd.

Při dopadu rychlých elektronů na hmotu dochází k brzdění elektronů v poli jader a elektronových obalů atomů, rozptylu elektronů a vzniku charakteristického a spojitého rtg.zářením. Se vzrůstajícím atomovým číslem vzrůstá poměr pružných a nepružných srážek. Elektron ve hmotě s vysokým atomovým číslem tedy ztrácí svou energii pomaleji, elektron má více příležitostí ionisovat. Ionizační potenciály těžkých prvků jsou však značně vysoké a proto brzy klesne energie elektronů natolik, že ionisace spodních elektronových hladin je již nemožná. Část energie elektronů se vyzáří v podobě kvazispojitého rtg.zářením (tzv.brzdné záření). U lehkých prvků je tomu obráceně. Při analýze sloučeniny se nezískává charakteristické záření analyzovaného prvku ze stejného objemu jako ze standardu jiného chemického složení. Kromě toho se při pružných srážkách některé elektrony odchýlí o více než 90° (tzv. zpětný rozptyl), takže v příznivém případě mohou opustit antikatódu. To má za důsledek snížení počtu ionisací. Počet těchto ztracených ionisací závisí na počáteční energii elektronů a atomovém čísle prvku. Neplatí tedy lineární vztah mezi koncentrací a intenzitou detekovaného rtg.zářením. Kromě uvedených jevů je ještě nutné uvažovat absorpci rtg.zářením a fluorescenci spojitým a charakteristickým rtg.zářením. Jednotná teorie popisující uvedené jevy dosud neexistuje a je též velmi obtížné zkoumat jednotlivé jevy experimentálně. Pro potřeby rtg.mikroanalýzy se problém obchází tak; že se vytvářejí více nebo méně složité modely pro popis jednotlivých dějů nebo celého jejich souhrnu. Tyto modely jsou konstruovány podle toho, zda mají pomoci detailnímu porozumění fyzikál-

ních jevů nebo přinést okamžité výsledky v mikroanalýze.

Sestavení detailních modelů brání nedostatečná znalost těch nejzákladnějších jevů. Používají se tři rozdílné přístupy :

- numerické řešení Boltzmannovy transportní rovnice pro tok dopadajících elektronů,
- modeluje se dráha jednoho elektronu a tento proces se opakuje se všemi možnými variantami (metoda Monte Carlo),
- v úvahu se berou střední hodnoty zpětného rozptylu a brzdní elektronů. Výsledkem jsou pak analytické výrazy, jichž je možno použít pro výpočet koncentrace z intenzit rtg. záření. Odvozené vzorce obvykle obsahují empirické faktory zvolené tak, aby souhlas s experimenty byl co nejlepší.

Přes mnohé nedostatky používaných metod lze vhodnou volbou standardů a experimentálních podmínek dosáhnout přesnosti, která se blíží přesnosti chemické analýzy (tj. 1 % - 5%), s výjimkou velmi lehkých prvků jako B, C, O, F. Pro tyto prvky je nutné použít kalibrační křivky.

J. B l a ž í k o v á, VAAZ, Brno : Metoda rentgenové spektrální mikroanalýzy a její použití ve výzkumu kovových a polovodičových materiálů.

Princip metody spočívá v analýze charakteristického rentgenového záření, které je vybuzeno dopadem svazku elektronů na povrch analyzovaného vzorku.

Používané druhy analýz jsou :

- 1) bodová - zjišťování koncentrace prvku v bodě,
- 2) lineární - sledování rozložení prvku podél zvolené úsečky,
- 3) plošná - mimo obrazy absorbovaných elektronů (obraz průměrného atom. čísla) a odražených elektronů (topografie povrchu) lze zjistit rozložení sledovaných prvků na zvolené ploše,
- 4) spektrální - zjišťování chemického složení zvolené mikrooblasti.

Hmotová koncentrace prvku v daném bodě je v prvním přiblížení rovna

$$C_x = \frac{(N_{Px} - N_{Bx})}{(N_{Pc} - N_{Bc})} \cdot C_c, \quad \text{kde}$$

N = počet impulsů ve zvoleném čase

P = na maximu spektrální čáry

B = pozadí

x = prvek

C = standard

Pro získání přesnějších výsledků nutno tyto hodnoty korigovat na absorpci, atomové číslo, fluorescenci.

Důležité parametry při mikroanalýze jsou :

Mez citlivosti c_x^{\min} , strukturní rozlišující schopnost Δx , pravděpodobná chyba μ a směrodatná odchylka σ , pro které platí vztahy :

$$c_x^{\min} = \frac{2 \sqrt{2 N_{Bx}}}{N_{Pc} - N_{Bc}} \cdot C_c \quad (\text{pro bodovou analýzu})$$

$$c_x^{\min} = B + 2 \sqrt{\frac{B}{\tau}} \quad (\text{pro lineární analýzu})$$

kde P a B jsou impulsy na spektrální čáře a impulsy pozadí za časovou jednotku a τ je časová konstanta integrátoru.

Pro lineární analýzu platí :

$$\Delta x = \varphi_0 + k \cdot \frac{v \tau}{60}$$

φ_0 - rozlišující schopnost při bodové analýze (tabelovaná)

v - rychlost posuvu vzorku

τ - časová konstanta integrátoru

$$k = \frac{t}{\tau}$$

t - doba měření

$$k \sim 3 - 5$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{P}{2}}$$

$$\mu \sim 0,675 \sigma$$

Metoda má široké uplatnění při analýze různých druhů materiálů, jak kovových (vodivých), tak i polovodivých a nekovových.

Při rozborech kovových materiálů bývá nejčastěji typ analýza vměstků v ocelích, analýzy svarových spojů, koncentrační změny prvků na hranicích zrn atd. Též možno provádět analýzy na extračních replikách v případě, že analyzované částice jsou menší, než průměr svazku elektronů. Částice se sejmou na repliku a analýza není rušena ostatními prvky materiálu.

Tuto metodu lze s výhodou kombinovat s metodou elektronové řádkovací mikroskopie, která je založena na podobném principu. Dopadající svazek elektronů však na vzorku nevybudí rtg.zářením, ale pouze sekundární elektrony, které se převedou v jas na obrazovce, kde možno pozorovat obraz povrchu sledovaného vzorku s velkou hloubkou ostrosti.

Metoda elektronové řádkovací mikroskopie slouží samostatně pro studie povrchů různých kovových a nekovových materiálů a studie fraktografické.

Zájmová skupina Mössbauerovy spektroskopie

1.schůze (ustavující) se konala dne 1.března 1972 na Katedře jaderné fyziky Elektrotechnické fakulty SVŠT, v Bratislavě. Schůzi řídil dr.Tomáš Zemčík CSc.

Na programu byly tyto informace :

J. C i r á k , Katedra jadrovej fyziky a techniky elektrotechnickej fakulty SVŠT, Bratislava : Informácia o IV. medzinárodnej konferencii "Aplikácia Mössbauerovho efektu", ktorá sa konala v dňoch 20.-25.septembra 1971 v Drážďanoch.

Asi 30 % prednesených príspevkov sa dotýkalo viac alebo menej fyzikálnej metalurgie, pričom väčšina z nich sa zaoberala magnetickými vlastnosťmi kovov a zliatín. Bolo však tiež konštatované, že referáty nepokrývali všetky možnosti

aplikácie Mössbauerovho efektu v uvedenej oblasti.

Veľká pozornosť bola venovaná štúdiu povodu ferromagnetických materiálov.

V oblasti difúzie v tekutej a plynovej fáze bolo poukázané Dr.Bonchevom na nedostatočné teoretické rozpracovanie a pomerne malú pozornosť, ktorá sa tejto problematike venuje.

Referát Malyševovej bol venovaný výsledkom Mössbauerovej analýzy mesačných vzoriek, ktoré prispievajú k objasneniu povodu železa v mesačných horninách.

Značná pozornosť bola tiež venovaná relaxačným efektom.

Z nekonvenčných experimentov treba spomenúť najmä nameranie Mössbauerovho spektra na ^{67}Zn , štúdium tenkých vrstiev pomocou Mössbauerovho efektu, kombinovaný experiment jadrovej magnetickej rezonancie a Mössbauerovho efektu a príspevok "Vyhodnocovanie výsledkov nameraných spektier použitím Fourierovej analýzy".

Prof.Hrynkiewicz zhodnotil kladne túto konferenciu a poukázal na šírku uplatnenia Mössbauerovho efektu ako vedeckej metódy a pripomenul, že v usporiadaní konferencií tohoto druhu treba pokračovať.

M. H u c l , Katedra jadrovej fyziky a techniky elektrotechnickej fakulty SVŠT, Bratislava : Informácia o dlhodobom študijnom pobyte na Štátnej univerzite v Groningene, v Holandsku.

V období od 15.1.1971 do 15.1.1972 bolo mi prostredníctvom MAAE vo Viedni udelené holandským ministerstvom zahraničných vecí štipendium na štátnej univerzite v Groningene.

Informáciu o tomto pobyte som rozdelil do týchto troch častí :

a) Všeobecná časť :

Organizácia štipendijných pobytov v Holandsku, organizácia štúdiá na vysokých školách a organizácia výskumu a výchovy vedeckých pracovníkov.

b) Vedecko-výskumný program Solid State Physics laboratory, kde som pracoval; práce Mössbauerovskej skupiny pri tomto la-

boratóriu.

c) Moj študijný program a činnosť v Mössbauerovskej skupine : stručný popis prác na systéme $Mn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 2$) a na veľmi zriedených zliatinách NiFe (1 - 4 % Fe).

2. pracovná schůze sa konala dňa 3. května 1972 v Ústavu fyzikálnej metalurgie ČSAV v Brně. Schůzi řídil dr. Tomáš Zemčík CSc.

Na programu byly tyto přednášky :

J. K u č e r a , Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno : Systém podprogramů pro aproximaci nelineárních funkcí metodou nejmenších čtverců.

Metoda nejmenších čtverců (MNC) umožňuje proložit množinou bodů zatížených chybami funkci, jejíž tvar je předem znám až na konkrétní hodnoty několika parametrů, které hledáme. Kriteériem správnosti aproximace je vážený součet čtverců odchylek aproximovaných a zadaných hodnot.

Klasická MNC umožňuje převést problém na řešení soustavy lineárních algebraických rovnic (zvaných normální rovnice). Lze jí však použít pouze tehdy, je-li prokládaná funkce lineární vzhledem k hledaným parametrům. Pro nelineární tvar prokládané funkce je nutno použít některé z iteračních metod : Metoda Newtonova : Rozvine-li se prokládaná funkce podle hledaných parametrů v některém bodě v Taylorovu řadu, je problém linearizován a řešením soustavy normálních rovnic se získají přesnější odhady parametrů. Potom lze provést nový rozvoj atd. Metoda Marquardtova : je modifikací metody Newtonovy. Případy, kdy Newtonova metoda diverguje, se řeší úpravou diagonálních členů matice soustavy normálních rovnic.

Metoda spádnic - spojnice : Při této metodě se minimalisuje přímo součet čtverců největšího spádu. Konvergenci lze podstatně zrychlit použitím lineární extrapolace vždy po několika spádnicových aproximacích.

Metoda mřížových bodů : V prostoru tvořeném hledanými parametry

se vytvoří ekvidistantní mříž, v níž se hledá bod s minimálním součtem čtverců. Po jeho nalezení se mříž zjemní a hledání pokračuje.

Z uvedených metod se ve většině případů (mezi než patří i Mössbauerovská spektra) osvědčila nejlépe metoda Marquardtova. Pro funkce s prudkými zlomy je obvykle nejvýhodnější metoda spádnic - spojnice.

Všechny uvedené metody jsou velmi citlivé na vzájemnou závislost hledaných parametrů, což může vést k získání falešných výsledků. Obvykle však lze provést vhodnou substituci parametrů, která jejich závislost potlačí.

V ÚFM ČSAV byl vypracován pro MNC rozsáhlý systém podprogramů, který obsahuje vlastní výpočetní podprogramy pro všechny uvedené metody, podprogramy pro vstup a výstup dat, podprogramy pro výpočet vah z různým způsobem zadaných chyb měření a podprogramy pomocného rázu. Celý systém je řešen stovebnicovitě, takže je značně flexibilní. V ÚFM ČSAV je používán od roku 1969.

J. S i t e k , Katedra jaderné fyziky a techniky elektrotechnické fakulty SVŠT, Bratislava : Vyhodnocovanie Mössbauerových spektier na počítači MINSK 22.

Referát sa stručne zaoberá štruktúrou programu na vyhodnocovanie Mössbauerových spektier a čiastočne ich interpretáciou.

Výstupné hodnoty z Mössbauerovho spektrometra sú tlačené na pásku vo forme čísel alebo na diernu pásku v kóde BCD, lineárnom kóde alebo CCITT. Z experimentálneho spektra vytlačeného pomocou kalkulátora Hewlett-Packard sa určia vstupné parametre pre počítač MINSK 22, ktorý metódou najmenších štvorcov (metódou mriežových bodov) preloží cez namerané spektrum vhodnú funkciu. Riadiaci program dopĺňa programy na aproximáciu spektier a urýchljuje prechod medzi jednotlivými operáciami v hlavnom programe popr. umožňuje vynechanie niektorých krokov v celkovom slede programu. Spôsob výpočtu sa volí z riadiaceho panelu počítača, pričom sa využíva jeho 32 - bitové slovo. Z aproximovaných parametrov opäť kalkulátor Hewlett-Packard roz-

kreslí spektra na jednotlivé složky.

Referát sa ďalej krátko zaoberá vyhodnocovaním štvorčiarových spektier, kde nie sú dobre rozlíšené jednotlivé složky. Poukazuje na nejednoznačnosť pri riešení tohto problému a nutnosť zavedenia určitých obmedzení pri vyhodnocovaní.

J. B e n a d a , Ústav nerostných surovín, Kutná Hora : Zpracování Mössbauerových spekter na malém počítači Odra 1003.

V ÚNS je Mössbauerovy spektroskopie využíváno hlavne při fázové analýze Fe v nerostných surovinách. Pro vyhodnocení spekter byl sestaven program pro malý počítač ODRA 1003.

Spektrum je uvažováno jako superposice konstantního pozadí a Lorentzových křivek. Proklad experimentálních bodů je prováděn metodou nejmenších čtverců. Pro linearizaci je použito Newtonovy metody - v programu se derivace počítají z analytického vyjádření.

Programem je možno vyhodnocovat až 18-ti čarové spektrum. Před vlastním výpočtem je nutno zadat, zda se jedná o jednotlivé čáry, dublety nebo sextety. Toto zadání je prováděno z dálnopisu postupně v tomto pořadí:

počet jednotlivých pík, jejich poloha a pološířka;
počet dubletů, polohy obou čar a pološířka;
počet sextetů, polohy a pološířky (všech šesti čar).

Dále je nutno zadat, které z parametrů ve vypsané tabulce budou konstantní. Kvadrupóly jsou vždy počítány jako nesymetrické; který dublet má být symetrický je nutno zadat. Poslední údaj, který se zadává se týká zájmové oblasti spektra (tj. číslo prvního a posledního kanálu).

Po zadání těchto údajů je načteno spektrum. Po načtení spektra je možno provést opravy jednotlivých bodů spektra zadáním nových hodnot z dálnopisu (tato oprava není tedy prováděna výpočetním procesem).

Při vlastním procesu prokladu lze volit nastavením tlačítek na registru počítače tisk mezivýsledků po každé provedené iteraci. Výpočet končí po dosažení požadované přesnosti ne-

bo po zadaném počtu iterací. Po skončení výpočtů se vždy tiskne tabulka vypočtených parametrů (poloh, pološířka, amplituda a analytický integrál) u každé čáry spektra. Nastavením tlačítek na registru lze získat: proložené spektrum a odchylky od experimentálních hodnot, jednotlivé komponenty (jednotlivé čáry, dublety, sextety) tak jak byly zadány před výpočtem, vytisknutím na dálnopisu nebo vyděrováním na děrnou pásku nebo obojím způsobem.

Experimentální spektrum i vypočtený proklad jsou děrovány v binárním kódu a je možno je nahrávat zpět do mnohokanálového analyzátoru a provádět násobení spektra koeficienty 0,5 nebo 2 nebo součet (rozdíl) dvou spekter. Tato možnost je zvláště výhodná pro první subjektivní posouzení spektra.

J. L a u e r m a n n o v á , Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno : Systém pro zpracování Mössbauerových spekter na počítači ZFA-600.

V ÚFM ČSAV Brno byl vypracován univerzální systém programů pro zpracování experimentálních dat mössbauerovského spektrometru. Programovacím jazykem je převážně FORTRAN 4 v některých částech doplněný strojově orientovaným ASSEMBLEREM.

Toto zpracování sestává z těchto etap: v první z nich je primárním programem dekodována výstupní páska spektrometru, jsou provedeny experimentální korekce těchto dat, vytištěna tabulka a graf naměřeného spektra a vyděrována páska ve tvaru použitelném pro prokládání metodou nejmenších čtverců. Po skončení této části lze na získané pásce vyloučit hodnoty zatížené hrubou chybou, z grafu zvolit vhodný tvar aproximační funkce a provést odhad jejích počátečních parametrů.

V další etapě jsou metodou nejmenších čtverců v Marquardtově úpravě nalezeny optimální hodnoty parametrů zvolené funkce programem, který je možno použít pro libovolný typ mössbauerovského spektra. Tento program se skládá z podprogramů metody nejmenších čtverců realizujících vstup experimentálních dat a počátečních parametrů, výpočet vah z chyb měření, výpočet parametrů a jejich chyb po jednotlivých aproximacích, výstup dat a výsledných parametrů a z pomocných podprogramů

zajišťujících děrování mezivýsledků, výběr úseků spektra apod. Vlastní tvar aproximační funkce resp. jejích derivací podle jednotlivých parametrů je zadán v samostatné programové jednotce, kterou lze obměňovat podle typu zpracovávaného spektra. Pro různé typy spekter bylo dosud sestaveno cca 15 programů.

Pátá ze serie mezinárodních konferencí socialistických států o Mössbauerově spektrometrii se koná ve dnech 3. - 7. září 1973, kterou pořádají Slovenská vysoká škola technická v Bratislavě ve spolupráci s Československou komisí pro atomovou energii, Československou akademií věd a Jednotou československých matematiků a fyziků.

Konference bude věnována teoretickým a experimentálním otázkám Mössbauerovy spektrometrie a jejich aplikacím. Hlavní pozornost bude věnována těmto tématům :

magnetické a krystalové vlastnosti,
aplikace v metalurgii, geologii atd.,
aplikace v biologii a biochemii,
chemická vazba a reaktivita,
kombinace s ostatními metodami a nekonvenční experimenty.

Adresa organizačního výboru : Prof. J. Círák, Slovenská vysoká škola technická, katedra jaderné fyziky, Vazovova 1/b, Bratislava.

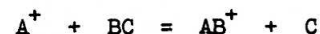
Zájmová skupina hmotové spektroskopie

1. schůze (ustavující) se konala dne 9. března 1972 ve Fyzikálním ústavu ČSAV v Praze. Schůzi řídil dr. Zdeněk Herman CSc.

Na programu byla přednáška :

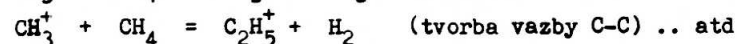
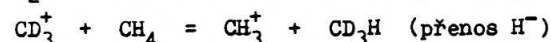
Z. H e r m a n , Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV, Praha : Chemická reakce iontů.

Chemické reakce iontů v plynné fázi lze symbolicky zapsat jako



(kde A, B, C jsou atomy nebo skupiny atomů). Jsou to bimolekulární procesy, v nichž jeden z reaktantů a jeden z produktů je nabit, a v nichž zaniká stará a tvoří se nová chemická vazba. Systematická studia začala asi před patnácti lety, v současné době jsou popsány stovky procesů. Od počátku byly reakce sledovány za čistých podmínek jediné srážky iontu reaktantu v ionizační komůrce hmotového spektrometru (klasická studia) : jestliže se tlak v komůrce zvýší asi na 10^{-3} Torr, mají ionty urychlované vytahovacím elektrickým polem k výstupní štěrbině komůrky větší pravděpodobnost srážky s molekulami plynu a mohou vytvořit reakční produkt.

Příklady reakcí :



Specifické vlastnosti těchto chemických reakcí jsou :

(1) nulová aktivační energie prakticky všech exotermních reakcí;
(2) velké reakční průřezy (reakční rychlosti), které daleko převyšují srážkové průřezy molekul (Q až 100 \AA^2). Snadné urychlení nabitých reaktantů dává možnost sledovat závislost reakčního průřezu na translační energii v oblasti vyšší než termální (velmi obtížné např. u reakcí neutrálních reaktantů). Klasická studia v ionizační komůrce hmotového spektrometru přinesla důležité informace o reakcích a reakčních sekvencích, o kvalitě a energetickém stavu reagujících iontů, o průřezech reakcí přes určitou oblast energie, o isotopických efektech a nepřímé informace o mikroskopických mechanismech.

Další pokrok ve studiu těchto elementárních proce-

sú predstavuje použitie speciálnych tandemových strojů, v nichž se připravuje paprsek iontů reaktantu (určité hmoty a energie) už před vstupem do srážkové komůrky reakčního prostoru. Byly tak získány informace o detailních mikroskopických srážkových průřezích v závislosti na translační energii reaktantů vyšší než termální. Naopak, použití pulsní techniky dovolilo stanovit reakční rychlosti termálních iontů. Výzkum reakcí ve zkřížených paprscích reaktantů (měří se úhlové a rychlostní rozložení iontového produktu) poskytuje podrobné informace o kinematice procesu na molekulární úrovni : jaký je mechanismus reakce (tvorba komplexu nebo přímý "stripping" aj.). jak se v chemické reakci přerozděluje energie.

V experimentech jiného typu je cílem dosáhnout mnoha srážek iontů s molekulami v reakčním prostoru. Tak např. při chemické ionizaci je tlak v komůrce až 1 Torr; stabilní ionty se pohybují termálními rychlostmi a řadou srážek se dostanou do termodynamické rovnováhy s okolím. Těto metody se používají pro speciální analytické účely (hmotová spektra látek jsou velmi jednoduchá, lze někdy rozlišit i isomery), při vyšetřování solvatačních energií iontů, při stanovení protonové afinity nasycených uhlovodíků, při určení reaktivity nesolvatovaných iontů v plynné fázi (síla kyselin a zásad, reaktivita aniontů a pod.).

Studium chemických reakcí iontů se neustále rozvíjí a počet prací roste exponenciálně : zatímco v roce 1956 bylo publikováno jen několik málo prací, v roce 1969 přesahuje počet prací několik stovek.

ZPRÁVY Z KOMISÍ

Komise pro výchovu a školství

Přednášky a semináře na vysokých školách oznámené v minulém roce, se budou konat i v letošním (tj. ve školním roce 1972/1973).

Nové přednášky :

Molekulová spektroskopie - přednáší doc.dr.D.Papoušek CSc
Přírodovědecká fakulta KU - katedra fyzikální chemie, Praha 2, Albertov 2030
2 + 2 hodiny (pro 4. a 5. ročník studia)

Spektroskopie plazmy - přednáší RNDr.E.Brežná
Přírodovědecká fakulta University Komenského - katedra experimentální fyziky, Bratislava, Šmeralova 2
výběrová přednáška (jednosem.) pro 5.roč. studia

Sylabus : Niekoľko poznámok k spektroskopii. Termodynamická rovnováha v plazme. Vyžarovanie izolovaných atomov. Vyšetřovanie profilu spektrálnych čiar v plazme. Transport žiarenia zvnittra plazmy za jej hranice. Spektroskopická diagnostika plazmy.

Přístrojová komise

1. Fotochema n.p. - Výzkumný ústav fotografické chemie, Hradec Králové
Zájem o obloukový generátor typ DG-2, ABR-3 nebo jiný podobný.

ZPRÁVY

XVII Colloquium Spectroscopicum Internationale

Florence

16 th - 22 nd September 1973

Palazzo dei Congressi
Pratello Orsini 1 (via Valfonda)
50123 FIRENZE (Italia)
tel. 262241

Korespondence na adresu :

AIM - XVII CSI
Piazzale R. Morandi 2 - 20121 Milano
(Italia)

Upozornění :

Resumé přednášek a přednášky, prosíme, pište strojem (nikoliv perličkou) po jedné straně papíru, řádkování 1 1/2, počet řádků cca 37, počet slov na řádku cca 7 - 8. Text na stránce má tvořit obdélník (na výšku) 16 x 25 cm.

Děkujeme za pochopení, které značně ulehčí naši práci.

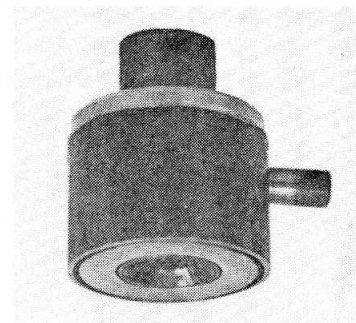
Redakce.

Informace pro členy zájmové skupiny plamenové spektroskopie.

1. Se zajímavými přístrojovými novinkami přichází na trh francouzská firma TECHNIVERRE. Tato firma vyrábí celoteflonové rozprašovací komůrky včetně rozstříkovače a universální stíněné hořáky, které mohou s výhodou využít zvláště majitelé atomových absorpčních spektrofotometrů fy Perkin-Elmer.

Celoteflonové rozprašovací komůrky vylučují znečištění vzorků korozí, možné u kovových i pouze poteflonovaných součástí standardních rozprašovacích zařízení a dají se proto s výhodou použít při práci se silně kyselými nebo organickými roztoky. Cena tohoto zařízení je přibližně 4000,-F.

Universální stíněný hořák (viz obr.) je možné použít pro různé běžně využívané směsi paliva a oxydovačla, a to zároveň jak pro nízko-, tak i vysokoteplotní plameny (např. vzduch nebo kysličník dusný - acetylén). Výrobci jej doporučují jak pro emisní či fluorescenční, tak i pro absorpční metodu. Cena tohoto hořáku, vyrobeného z titanu, je 1800,-F. Zájemce odkazujeme na dr. I. Rubešku, který již s tímto hořákem pracoval a měl možnost jej porovnat s výrobky fy Perkin-Elmer a Varian-Techtron.



Mimo jiné vyrábí uvedená firma též jednoduché teflonové reakční nádoby o obsahu 50 ml, vhodné pro jednoduché fluorovodíkové rozklady. Cena nádoby je 50,- F. Zájemcům o podrobnější informace na výše uvedené výrobky doporučujeme obrátit se přímo na :
TECHNI VERRE, 14.rue Delaitre, Paris 20^e, France.

2. Upozornění na nové druhy fotoelektrických násobičů.

Japonská firma HAMAMATSU TV Co., Ltd., vyrábí dva nové typy fotoelektrických násobičů - R 446 a R 166 - vhodné pro využití v plamenové spektrometrii.

Typ R 446 je pro svou oblast spektrální citlivosti a relativně vysokou celkovou citlivost vhodný pro běžná měření v atomové absorpční spektrometrii.

Speciální typ R 166, tzv. "solar blind" násobič, je citlivý pouze v úzké UV-oblasti spektra. Vyznačuje se nepatrným proudem za tmy. Tento násobič s Cs-Te fotokatodou je možné s výhodou použít při konstrukci různých bezdisperzních systémů nebo v atomové fluorescenční spektrometrii vůbec.

R 446 a R 166 mají boční fotokatodu a jejich paticice je totožná s běžně používanými násobiči fy RCA, např. 1 P 28 apod.

Uvedené typy násobičů lze objednat jednak přímo u fy HAMAMATSU TV Co., Ltd., Ichino-cho, Hamamatsu, Japan nebo u fy Varian AG, Steinhauserstrasse, 6300 Zug, Switzerland.

Cena u fy Varian AG činí za typ R 446 247,- US \$ a za typ R 166 429,- US \$.

Některé vlastnosti uvedených násobičů :

typ	R 446	R 166
fotokatoda	boční, kombin. alkal.kovů	boční, Cs - Te
počet stupňů	9	9
oblast spektrální citlivosti	1600 - 8500 Å	1600 - 3200 Å
max. spektrální citlivosti	3500 Å	2200 Å
materiál okénka	UV-sklo	opt.křemen
max. anodové napětí (V)	1250	1250
proud. zesílení	$2,3 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^5$
max. proud za tmy (μA)	0,05	0,0005

The 5th International Conference on Mössbauer Spectrometry

Bratislava, September 3-7, 1973

PŘEDNÁŠKY

A. V a š k o , Ústav radiotechniky a elektroniky
 ČSAV, Praha : Fyzikální základy reflexní spektroskopie a hlavní
 směry jejího užití.

Úvod.

Úvodem je podáno rozřídění reflexní spektroskopie z různých hledisek a to na spekulární, difuzní, vnější a vnitřní.

V první části je podán stručný přehled její historie od přelomu 19. a 20. století, přičemž je zdůrazněn průkopnický příspěvek školy Rubensovy.

Druhá část je věnována interakci záření a pevné látky; je podán stručný výčlenkový nástin komplexních optických konstant látek na podkladě klasické Maxwellovy teorie a teorie kvantové. Je ukázáno, které kvantové fyzikální procesy charakterizuje reálná část komplexní dielektrické konstanty ϵ_1 a které její imaginární část ϵ_2 .

Třetí část je věnována přehledu jednopaprskových a dvoupaprskových metod měření spektrální odrazivosti.

Z jednopaprskových metod je pojednáno o metodě relativní, metodě absolutní a metodách "kvaziabsolutních". Je vzpomenu rozřídění těchto posledních metod do skupin, které provedl autor. V dalším jsou uvedena optická schemata následujících "kvaziabsolutních" metod : dvou metod dle Hagena a Rubense, reflektometru dle Oldhama, uspořádání dle Twidleho, uspořádání autora, uspořádání Strongovo, dále Joffeho a Oppenheimera, Benneta a Koehlera, Gasese, Shawa a Beaumonta a uspořádání dle Lukeše.

Z metod dvoupaprskových je pojednáno o relativní metodě; uvedeny jsou příklady reflexních adaptorů fy Perkin-Elmer a adaptorů dle metody autora.

Čtvrtá část je věnována odrazu záření na rozhraní dvou optických prostředí. Jsou uvedeny vzorce pro odrazivost platné při šikmém dopadu z vakua na látku absorbující, diskutována fyzikální podstata zeslabeného totálního odrazu a jeho využití k metodám ATR podle Fahrenforta a metodám FMIR.

Pátá část pojednává o užití reflexní spektroskopie v následujících oborech : v kvalitativní a kvantitativní chemické analýze a k některým strukturním problémům; ke grafickému stanovení optických konstant z měření reflexe při dvou různých úhlech dopadu podle Šimona; ke stanovení optických konstant metodou Averyho a metodou odrazu pod Brewsterovým úhlem. Šířeji je pojednáno o nejobecnější metodě stanovení optických konstant z reflexních spekter podle Kramers-Kroniga založené na disperzních relacích. Pro praktický výpočet jsou uvedeny zjednodušené teorie podle Vierna. U všech uvedených metod stanovení optických konstant z reflexních spekter jsou dále diskutována omezení a nutné korekce.

Jako příklady ilustrující užití spektrálních konstant k řešení fyzikálních problémů jsou uvedeny fundamentální absorpční pásy ϵ_2 vs. $\hbar\omega$ resp. R vs. $\hbar\omega$ u čtyř různých skupin nejjednodušších látek : Ge, InSb, CdGeAs₂; Se, Te; As₂S₃, As₂Se₃ a SiO₂, z jejichž struktur lze odvodit důležité závěry o jejich elektronově-pásové struktuře. Další příklad je věnován reflexním spektrům monokrystalů Sb₂Te₃ dotovaných J v oboru jejich plazmatické frekvence dané volnými nositeli a uveden důležitý příspě-

vek, jenž podává reflexní spektroskopie k poznání fyzikální podstaty optických a elektrických jevů těchto materiálů. Krátce je vzpomenua ještě řada dalších užití reflexní spektroskopie.

Závěrem je podána zmínka o piezoreflexi a elektroreflexi a dále o metodě katodoreflexe, termoreflexe a vlnové modulace, které jsou moderními směry modulační reflexní spektroskopie.

1. Reflexní spektroskopie a její vývoj.

Reflexní spektroskopii nutno roztrždit na spekulární a difuzní, podle toho nastává-li geometrický (zrcadlicí) odraz na opticky rovinné ploše měřené látky, aneb difuzní odraz na matné ploše měřené látky. Dále třídíme reflexní spektroskopii na vnější, resp. vnitřní dle toho, dopadá-li záření na měřený vzorek z neabsorbujícího prostředí o menším indexu lomu resp. větším indexu lomu oproti indexu lomu vzorku.

Klasická reflexní spektroskopie byla spektroskopie spekulární s vnější reflexí - nejčastěji s kolmým dopadem záření ze vzduchu na měřený vzorek.

Na přelomu 19. a 20. století se této posledně uvedené metody reflexních měření v infračerveném oboru mnohem více užívalo než měření transmisních. Byla to zvláště škola Rubensova, která vypracovala první exaktní metody měření spekulárních odrazných spekter a užila je k verifikaci některých důsledků plynoucích z Maxwellovy teorie elektromagnetického pole a zákonů záření absolutně černého tělesa. Vzpomeňme, že v této škole vznikl pojem "Reststrahlenbanden", které byly nalezeny v odrazných spektrech řady krystalů v infračerveném oboru; dále byl zde odvozen vztah mezi odrazivostí kovů v infračerveném oboru a jejich vodivostí, dnes nazývaný Hagen-Rubensův vztah, stanoveny některé fyzikální konstanty látek a učiněny některé závěry o jejich struktuře. Vzpomenuté práce měly charakter čistě základního fyzikálního výzkumu.

První měření reflexních spekter většího množství látek spadají do 20. let stimulována zdokonalením experimentální techniky. Zmínme se o pracích Taylora a Benforda, zaměřených více na osvětlovací techniku, dále pak o pracích Schaefera a

spolupracovníků, kteří studovali reflexní spektra řad anorganických látek podobného chemického složení a učinili závěry o jejich struktuře.

Z dnešního pohledu spadají první seriózní aplikace reflexní spektroskopie k řešení chemických problémů do období asi 1930 až 1940; umožnila je výroba přesných komerčních spektrometrů.

Spektroskopii reflexní předstihl paralelně probíhající rozvoj spektroskopie transmisní a to hlavně ze dvou důvodů: prvním je větší přesnost transmisní spektroskopie; druhým nepoměrně lehčí interpretace transmisních spekter oproti spektrům reflexním. Reflexní spektroskopie zůstala tak omezena na případy, kdy nebylo možno užít spektroskopie transmisní; jde o případy velmi silně absorbujících pevných látek, kdy pro transmisní spektroskopii je nutno připravit extrémně tenké vzorky, např. řádově $1/\mu$ a menší, které nelze z některých látek vyrobit buď vůbec aneb beze změny jejich struktury, fyzikálního stavu a pod. Reflexními spektry se studují i některé silně absorbující kapaliny a taveniny.

Klasickou aplikací reflexní spektroskopie je kvalitativní a kvantitativní analytika a některé chemické strukturální problémy.

V posledních asi 10ti letech nastává renesance reflexní spektroskopie, neboť s rozvojem hlubšího studia řady moderních materiálů, jako např. polovodičů, iontových krystalů a amorfních látek se stala jednou z cenných metod pro stanovení geometrické, elektronové pásové a vibrační struktury těchto látek. Přitom je v mnohých případech vůbec vyloučena příprava dostatečně tenkých výbrusů pro transmisní spektroskopii zvláště, jde-li o zachování vlastností (bulk) masivního materiálu. Při studiu optických vlastností těchto látek se také často reflexní a transmisní spektra kombinují.

K dalšímu rozvoji reflexní spektroskopie přispěl objev J. Fahrenforta v r. 1959 /1/ založený na "vnitřní reflexi" a přednesený na 4. mezinárodní konferenci Molekulové spektroskopie v Bologni. Stručně řečeno: při této metodě dopadá záření z prostředí o větším indexu lomu na měřenou látku o menším

indexu lomu pod úhlem, pro který nastává totální odraz. Jeho intenzita je však oslabena v závislosti na komplexním indexu lomu měřené látky. Tato metoda se dnes běžně nazývá ATR (Attenuated Total Reflectance). Později byla zobecněna využitím mnohonásobného totálního odrazu, na metodu nazývanou FMIR (Frustrated Multiple Internal Reflectance).

Těmito novými metodami lze měřit reflexní spektra řady těch látek, které není možno měřit ani v transmisí ani klasickou reflexí, včetně látek s relativně nízkou absorpcí. Získaná reflexní spektra se podobají spektrům transmisním.

2. Interakce záření a látky - optické konstanty.

V chemické spektroskopii se většinou rozumí transmisními resp. reflexními spektry průběhy experimentálních veličin $T = T(\nu)$, resp. $R = R(\nu)$, kde ν je vlnčet záření. Prvá z těchto veličin není však konstantou látky a druhá není primární optickou konstantou. Ve fyzice se proto spektrem většínou rozumí spektrální průběh tzv. optických konstant. I když se dnes tyto konstanty definují kvantově mechanicky, vzpomenu zde nejprve klasický přístup, plynoucí z Maxwellovy teorie, jehož výsledky jsou v mnohém ve shodě s kvantově-mechanickým řešením.

Řešíme-li vlnovou rovnici plynoucí z Maxwellovy teorie elektromagnetického pole pro rovinnou vlnu šířící se směrem osy z lze ukázat, že je splněna, volíme-li intenzity elektrického, resp. magnetického pole tvaru :

$$\vec{E} = \vec{x}_0 E_0 e^{i\omega(t - \frac{Nz}{c})} \quad (1)$$

$$\vec{H} = \vec{y}_0 H_0 e^{i\omega(t - \frac{Nz}{c})} \quad (2)$$

kde $N = n - ik$ je komplexní index lomu, n reálný index lomu a k index absorpce. Jak zřejmo, lze rovnici (1) a obdobně (2) přepsat na tvar :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\left[i\omega\left(t - \frac{nz}{c}\right)\right] \exp\left[-\frac{2\pi kz}{\lambda}\right] \quad (1')$$

jež je výrazem pro rovinnou elektrickou vlnu postupně absorbovanou průchodem látkou. Jak známo tok energie \vec{S} je dán v elektromagnetickém poli Poyntingovým vektorem :

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} \quad (3)$$

a koeficient absorpce k definován výrazem :

$$\frac{1}{|\vec{S}|} \frac{d|\vec{S}|}{dz} = -K \quad (4)$$

pro který z předešlého snadno obdržíme základní vztah

$$K = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (4')$$

Z Maxwellových rovnic dále plyne známý výraz pro koeficient odrazivosti (reflexe) R rozhraní vzduch-látka (o komplexním indexu lomu $N = n - ik$) při kolmém dopadu

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (5)$$

základní optickou konstantou je tedy komplexní index lomu $N = n - ik$, který je funkcí vlnové délky.

Pro fyzikální interpretaci kvantových dějů v pevné látce je charakteristická další odvozená optická konstanta tzv. komplexní dielektrická konstanta $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$, jejíž reálná část ϵ_1 a imaginární ϵ_2 jsou dány výrazy :

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (6)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (7)$$

Fyzikálně nejsignifikantnější je tedy charakterizace optických vlastností pevné látky optickými konstantami resp. $\epsilon_2 = \epsilon_2(\lambda)$.

Z kvantové mechaniky lze pro konstanty ϵ_1 resp. ϵ_2 odvodit tyto výrazy [2/

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi e^2}{m^2} \sum_i \sum_j \frac{|\pi_{ji}^{\omega}|^2}{E_{ji}(\omega_{ji}^2 - \omega^2)} \quad (8)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2} \frac{e^2}{\omega^2} \sum_i \sum_j |\pi_{ji}^\alpha|^2 \delta(E_{ji} - \hbar\omega) \quad (9)$$

kde maticový element je obecně dán výrazem

$$\pi_{ji}^\alpha = \langle j | \exp(ik_{z\alpha} N) \alpha p | i \rangle \text{ a } E_{ji} = \hbar\omega_{ji} = E_j - E_i$$

Výkladem ostatních symbolů v těchto rovnicích se nebudeme zabývat. Uvedeme pouze, že spektrální průběh reálné části dielektrické konstanty $\varepsilon_1 = \varepsilon_1(\nu)$ popisuje disperzní spektrum látky, kdežto průběh imaginární části $\varepsilon_2 = \varepsilon_2(\nu)$ je zase fyzikálně signifikantním vyjádřením absorpčního spektra látky.

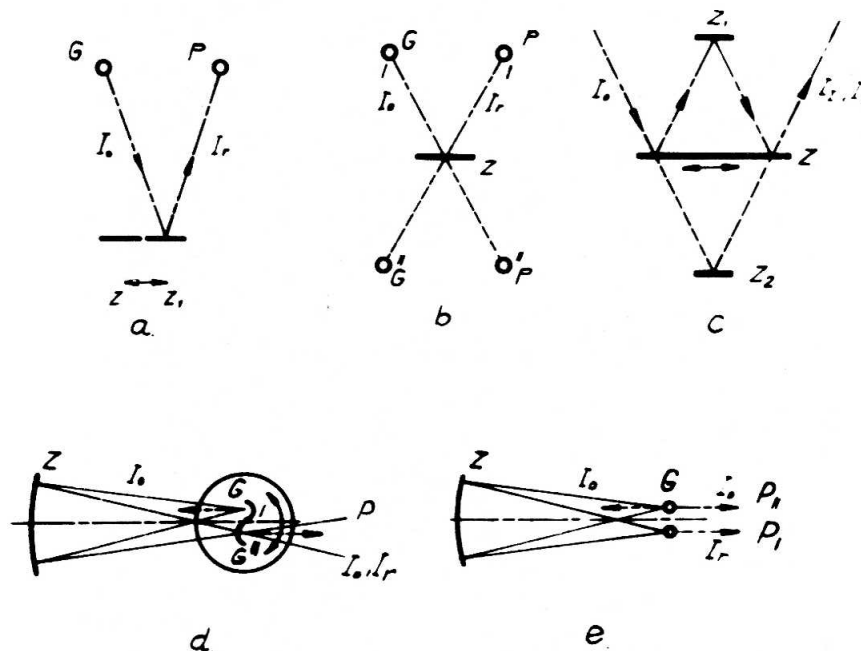
Připomeňme ještě, že dvojice optických konstant n a k resp. ε_1 a ε_2 nejsou nezávislé, nýbrž v širokých vlnových oborech jsou vázány tzv. disperzními relacemi. Známe-li tedy v širokém vlnovém oboru průběh jedné z optických konstant, např. průběh indexu absorpce k lze z něj již vypočítat průběh indexu lomu n . Této problematice se později ještě dotkneme.

3. Metody měření spekulární odrazivosti.

Pojednejme nejprve o metodách jednopaprskových.

3.1 Metody jednopaprskové.

Metody jednopaprskové rozdělujeme na relativní a absolutní. Metoda relativní, ve spektroskopii užívaná nejčastěji, spočívá v postupném měření intenzity záření odraženého od vzorku Z a standardu Z_1 . Její princip je znázorněn na obr. 1a. V obrázku jsou kresleny dopadající paprsky pod velkým úhlem pouze z důvodů ilustrace; v praktických řešeních reflektometrů se snažíme volit úhel dopadu co nejmenší $\approx 10^\circ$, kdy je možno užít jednoduchých vzorců pro kolmý dopad. Z poměru těchto intenzit (resp. spektrálních záznamů) obdržíme relativní odrazivost vzorku, tj. jeho odrazivost vztahenou k odrazivosti standardu, za nějž se běžně volí hliníkové zrcátko. Přesnost této relativní metody limituje nutnost znát reflexní spektrum standardu a dále předpoklad jeho časové stálosti.



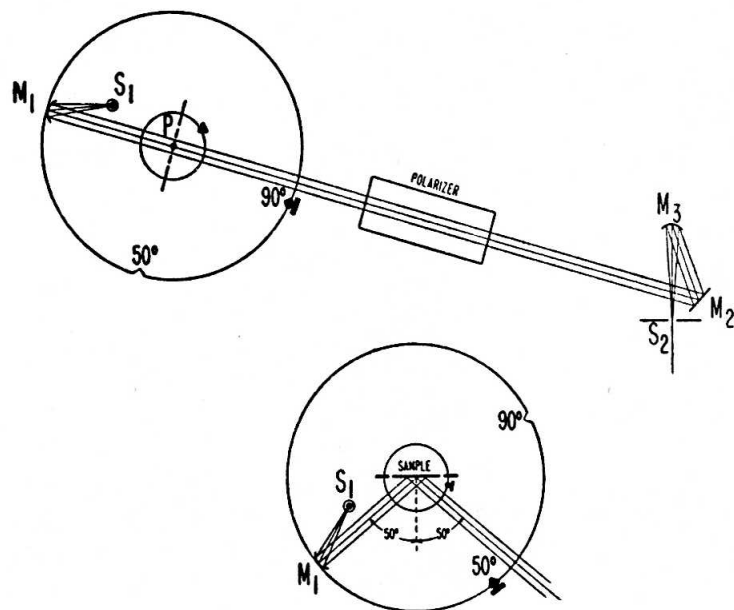
obr. 1

Metoda absolutní spočívá v přímém měření intenzity dopadajícího záření I_0 a intenzity záření odraženého I_x od měřeného vzorku (obr. 1b).

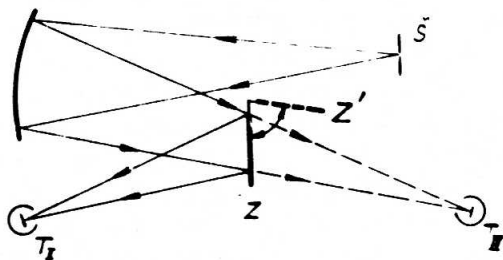
Odrzivost R_z vzorku Z je pak dle definice $R_z = \frac{I_r}{I_0}$. Jak z obrázku patrné, je nutno přitom přestavit přijímač záření P z polohy I do polohy II.

Přes jednoduchý princip této metody je její praktická realizace velmi obtížná. Od konce minulého století dodnes vznikla proto celá řada modifikací této metody, přičemž někdy jsou tyto "absolutními" pouze podle jména.

Autor se zabýval klasifikací těchto absolutních metod /3/ a ukázal, že je lze rozdělit do 6ti základních skupin, případně jejich kombinací. Prvé 4 skupiny se rozlišují tím, zda při měření se přestavuje buď přijímač záření jak právě ukázáno

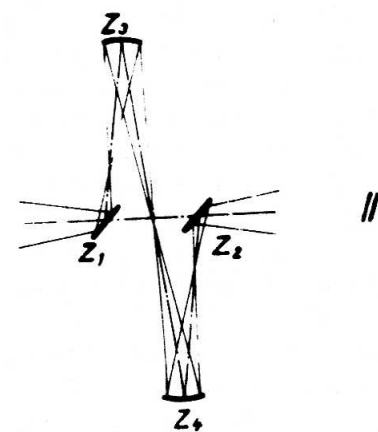
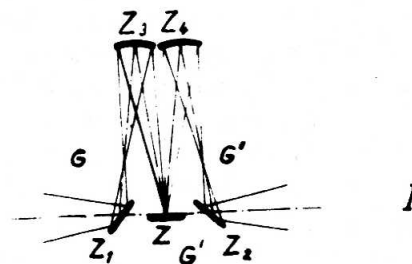


obr. 2



obr. 3

na obr. 1b, nebo zdroj záření G, aneb zda užíváme dvou stejných pevných přijímačů, resp. zdrojů záření v polohách I a II. Všechny tyto možnosti jsou patrné z obr. 1b. U páté skupiny je zdroj i přijímač pevný, optická soustava se však přestavuje do poloh I, resp. II; u této skupiny jsou pevné všechny tyto tři prvky a přesouvá se měřený vzorek. Nehodláme zde se blíže zmiňovat o té-



obr. 4

to klasifikaci uvedených metod, ani podat vyčerpávající přehled jejich soustav, uvedeme pouze několik příkladů.

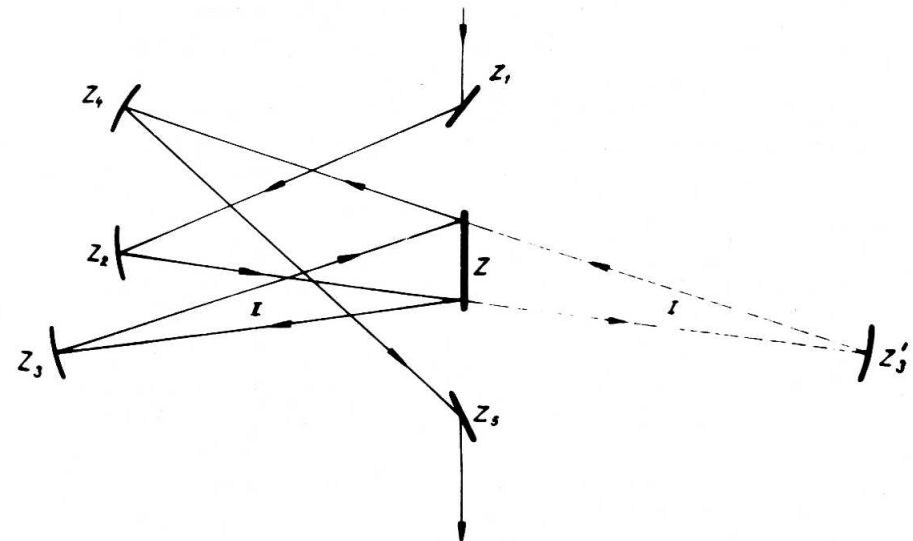
Zmíňme se nejprve o dvou starých soustavách podle Hagena a Rubense z doby přelomu století, znázorněných na obr. 1d, e. Měřená látka je v obou případech nanášena na ploše konkávního zrcadla Z. Prvé uspořádání na obr. 1d užívá pevného přijímače P a zdroje záření G představitelného do poloh I resp. II. Druhé uspořádání na obr. 1e užívá pevného zdroje záření G, o kterém předpokládáme, že jeho intenzita záření do obou protilehlých směrů je stejná (I_0) a přijímače záření představitelného do poloh P_I resp. P_{II} . V obou případech možno měřit intenzitu záření zdroje samotného I_0 , resp. po odrazu na měřeném vzorku I_r a určit tedy absolutní odrazivost vzorku. Slabinou těchto absolutních metod je předpoklad, že přestavení zdroje se provede vždy do zcela exaktní polohy, aniž by nastalo různé clonění záření a pod., dále předpoklad přísně stejné zářivosti zdroje do protilehlých stran, nehledě k nepraktičnosti nanášet měřenou vrstvu na plochu konkávního zrcátka.

Moderní variantou tohoto uspořádání je reflexní adaptor podle Oldhama /4/, jehož schema, znázorněné na obr. 2 je založeno rovněž na přestavení zdroje záření do dvou poloh. Sestává ze dvou sousedních goniometrických kruhů s vhodnou montáží zdroje záření, vzorku a příslušných zrcadel tak, že lze jednoduše tyto prvky vzájemně přestavit z polohy pro absolutní měření reflexe do polohy pro měření propustnosti téhož vzorku. Na obrázku je nahoře znázorněno nastavení pro měření propustnosti (resp. po vyjmutí vzorku pro měření intenzity záření zdroje I_0), dole po otočení zdroje, kondensorového zrcadla a vzorku nastavené pro měření intenzity záření odražené od vzorku I_r . Tímto reflektometrem možno měřit odrazivost za různých úhlů dopadu rovnoběžným svazkem záření.

Na obr. 3 je schema uspořádání podle Twidleho /5/ se dvěma stejnými přijímači záření T_I a T_{II} a s měřeným vzorkem sklopným do dvou poloh. V poloze Z měří přijímač T_{II} intenzitu I_0 , kdežto v poloze Z přijímač T_I intenzitu I_r . Slabinou této absolutní metody je předpoklad dvou přesně stejných přijímačů záření.

Na obr. 4 je uspořádání naše /6/. Do svazku záření je vložen adaptor znázorněný v horní části obrázku (poloha I); jeho pravá polovina, tj. zrcadla Z_2 a Z_4 je jako celek otočná kolem osy svazku záření o 180° . Po otočení této pravé poloviny adaptoru a vysunutí vzorku Z, vznikne optická soustava znázorněná v dolní části tohoto obrázku (poloha II). Absolutní odrazivost vzorku je tu dána poměrem měřených intenzit záření v polohách adaptoru I, resp. II, tj. $R_Z = \frac{I_I}{I_{II}}$.

Shora zmíněné závažné nedostatky v realizaci absolutní metody vedly k návrhům dalších uspořádání s cílem vyloučit pokud možno zmíněná omezení. Jedním z takových uspořádání je uspořádání podle Stronga /7/ znázorněné na obr. 1c, kde Z_1 a Z_2 značí dvě stejná zrcátka, Z měřený vzorek, který je možno vysunout v jeho rovině z paprskových svazků. Je-li I_I měřená inten-

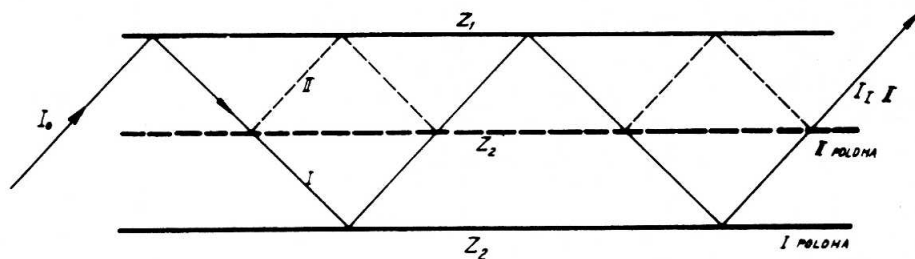


obr. 5

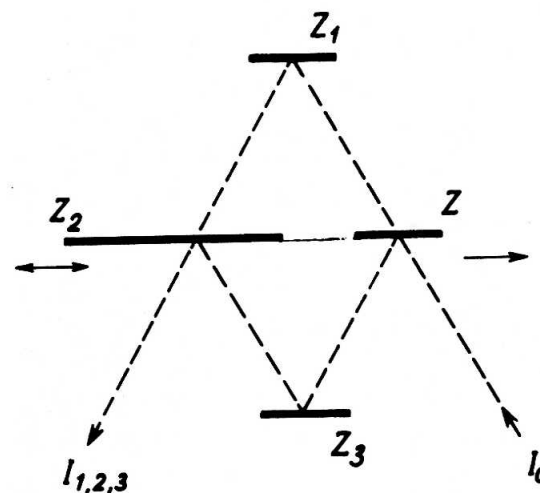
zita záření při zasunutí vzorku a I_{II} při jeho vysunutí, pak zřejmě platí

$$R_z = \sqrt{\frac{I_I}{I_{II}}}$$

Jaffe a Oppenheim /8/ konstruovali automatický spektrometr registrující propustnost i absolutní odrazivost měřeného vzorku podle soustavy Strongovy. Metoda Strongova byla později různě modifikována v řadě prací. Např. její modifikace podle Benneta a Koehlera /9/ je znázorněna na obr. 5. Jak z tohoto obrázku patrně, bude se paprsek do soustavy vstupující při zasunutí vzorku Z odrážet postupně na Z_1 , Z_2 , Z, Z_3 , Z, Z_4 , a Z_5 . Při vysunutí vzorku pak bude nastávat odraz na Z_1 , Z_2 , $Z_3 = Z_3$, Z_4 a Z_5 . Obdržíme tedy pro absolutní odrazivost měřeného vzorku R_z stejný výraz jako u původní metody Strongovy. Gates, Shaw a Beaumont /10/ modifikovali Strongovu metodu pro mnohonásobný odraz, jak patrně na obr. 6 ($Z_1 = Z_2 = Z_{\text{měř.}}$). Lukeš /11/ popsal jisté zveřejnění této metody a to pro velmi exaktní měření odrazivosti. Jeho uspořádání je na obr. 7. Hliníková zrcátka Z_1 , Z_2 a Z_3 mají stejnou odrazivost R. Zrcátko Z_2 je velkých rozměrů a je montováno s měřeným vzorkem Z (odrazivostí r) na vozíku tak, že tvoří jednu rovinu a v této rovině jsou jako celek posouvateľná. Provádí se tři měření :



obr. 6



obr. 7

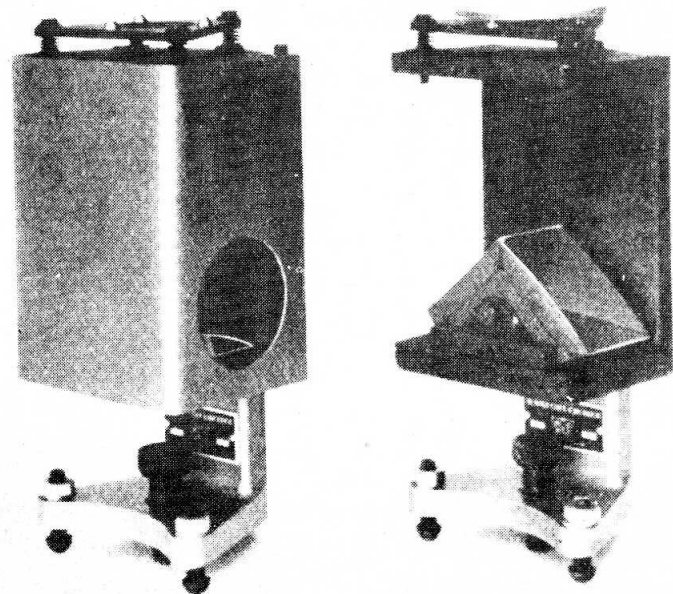
- 1) Zrcátka Z, Z_2 jsou vysunutá z paprskových drah, vystupující intenzita je pak $I_I = I_0 R$
- 2) Zrcátka Z, Z_2 jsou zasunuta, jak znázorněno na obrázku, pak $I_2 = I_0 r R^2$
- 3) Zrcátko Z_2 je zasunuto tak daleko, že oba svazky se na něm odrážejí, pak platí $I_3 = I_0 R^2$

Z těchto rovnic plyne :
$$r = I_2 \sqrt{\frac{1}{I_1 I_3}}$$

Relativní přesnost je uváděna 0,5 % ve viditelné a 0,5 - 1 % v ultrafialové oblasti.

3.2 Metody dvoupaprskové.

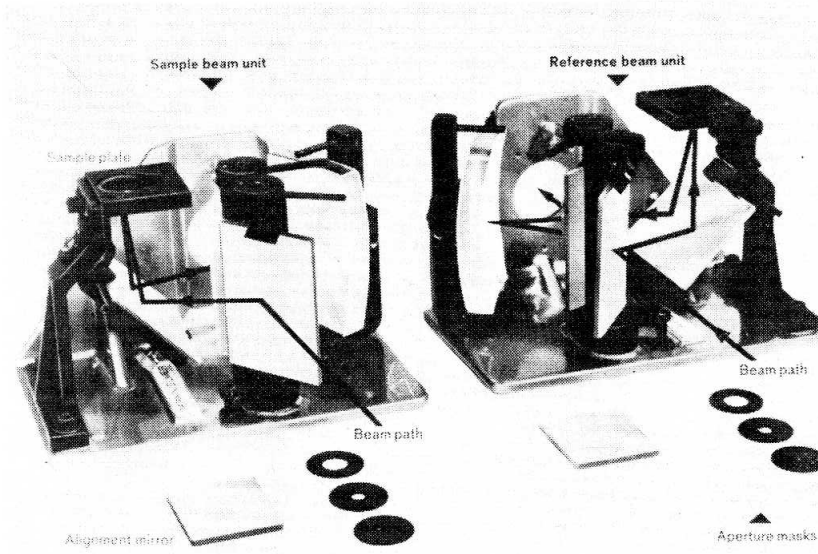
U dvoupaprskových spektrometrů se užívá většinou k měření odrazivosti metody relativní, kdy do obou paprsků jsou vloženy stejné adaptory s měřeným vzorkem vloženým do měřicího paprsku a vzorkem srovnávacím vloženým do paprsku srovnávacího.



obr. 8

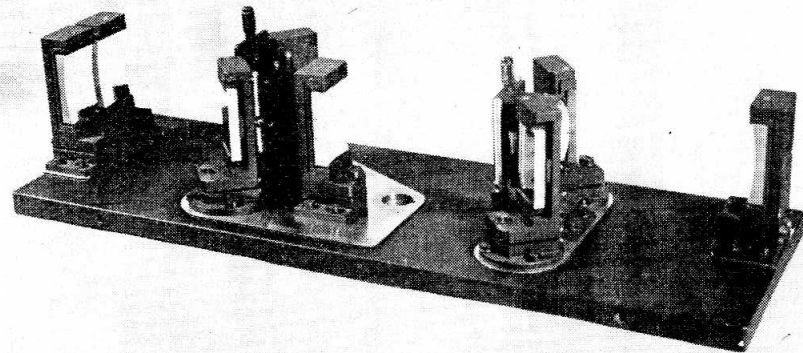
Na obr. 8 jsou znázorněny takové adaptory firmy Perkin-Elmer, a to levý s krytem, pravý bez krytu. Táž firma vyrábí rovněž reflexní adaptory pro měření malých vzorků znázorněné na obr. 9. Malé spektrometry užívají někdy pouze jednoho adaptoru a to v měřicím paprsku, přičemž se intenzita srovnávacího paprsku přiměřeně zeslabí.

Autor se pokusil o návrh absolutního měření odrazivosti dvoupaprskovým spektrometrem. Připomeňme ihned, že rea-



obr. 9

lizace této metody je ztížena stejnými omezeními, o jakých jsme se zmínili u realizace jednopaprskové metody měření absolutní odrazivosti. Do obou paprsků jsou vloženy adaptory, jejichž soustavy jsou znázorněny na obr. 4 (soustava I, resp. II). Oba jsou tvořeny stejnými zrcátky Z_1 až Z_4 a to jak po stránce odrazivosti, tak i po stránce geometricko-optické. Justáž nuly a 100 % se provádí při otočení pravé části adaptoru I o 180° a vyjmutí měřeného vzorku Z tak, že v tomto případě jsou v obou paprscích stejné adaptory. Touto metodou lze přímo registrovat odrazivost vzorku Z bez užití srovnávacího standardu. Obr. 10 ukazuje tyto adaptory montované na společné desce, užívané u spektrometru Zeiss UR-10 (avšak fixně justované).



obr. 10

4. Odraz záření na rozhraní dvou optických prostředí.

4.1 Šikmý dopad ze vzduchu na látku absorbující.

Již dříve jsme uvedli výraz pro odrazivost látky absorbující při kolmém dopadu. Mnohem složitější je výraz pro odrazivost látky absorbující při šikmém dopadu. Tento výraz odvodíme z Fresnelových vzorců a ze Snellova zákona lomu platných pro šikmý dopad na látku neabsorbující, nahradíme-li v nich reálný index lomu komplexním indexem lomu. Pro odrazivost polarizovaného záření s elektrickým vektorem \vec{E}_\perp kolmým, resp. \vec{E}_\parallel rovnoběžným k rovině dopadu resp. pro záření nepolarizované dopadající ve všech případech pod úhlem φ ze vzduchu na látku absorbující obdržíme tyto vzorce :

$$R_\perp = \frac{a^2 + b^2 - 2a \cos \varphi + \cos^2 \varphi}{a^2 + b^2 + 2a \cos \varphi + \cos^2 \varphi} \quad (10)$$

$$R_\parallel = R_\perp \frac{a^2 + b^2 - 2a \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi + \sin^2 \varphi \operatorname{tg}^2 \varphi}{a^2 + b^2 + 2a \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi + \sin^2 \varphi \operatorname{tg}^2 \varphi} \quad (11)$$

$$R = R_\perp \frac{a^2 + b^2 + \sin^2 \varphi \operatorname{tg}^2 \varphi}{a^2 + b^2 + 2a \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi + \sin^2 \varphi \operatorname{tg}^2 \varphi}, \quad (12)$$

$$\text{kde } a^2 + b^2 = \frac{1}{2} [n^2 - k^2 - \sin^2 \varphi] + \frac{1}{2} \{ [n^2 - k^2 - \sin^2 \varphi]^2 + 4k^2 \}^{\frac{1}{2}}$$

$$+ \frac{2n^2 k^2}{[n^2 - k^2 - \sin^2 \varphi] + \{ [n^2 - k^2 - \sin^2 \varphi]^2 + 4n^2 k^2 \}^{\frac{1}{2}}} \quad (13)$$

$$2a = \left\{ \frac{1}{2} (n^2 - k^2 - \sin^2 \varphi) + \frac{1}{2} [(n^2 - k^2 - \sin^2 \varphi)^2 + 4n^2 k^2]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

Těmito složitými výrazy závisí odrazivosti na úhlu dopadu φ , na indexu lomu n a indexu absorpce k látky. Pro přehlednost uvedme, že svrchu napsané výrazy jsou tvarů :

$$R_\perp = R_\perp(\varphi, n, k) \quad (10')$$

$$R_\parallel = R_\parallel(\varphi, n, k) \quad (11')$$

$$R = R(\varphi, n, k) \quad (12')$$

4.2 Zeslabený totální odraz.

Uvažujme nejprve případ neabsorbujících prostředí, kdy záření bude dopadat z prostředí 1 o větším indexu lomu n_1 na rozhraní s prostředím 2 o menším indexu lomu n_2 . Označíme-li úhel dopadu φ_1 a lomu φ_2 , platí tu známý Snellov zákon lomu :

$$n_1 \sin \varphi_1 = n_2 \sin \varphi_2 \quad (15)$$

Pro $\psi_2 = 90^\circ$ dostáváme odtud mezní úhel dopadu φ_m :

$$\sin \varphi_m = \frac{n_2}{n_1} < 1, \quad (16)$$

pro který lomené záření se bude šířit ve směru rozhraní.

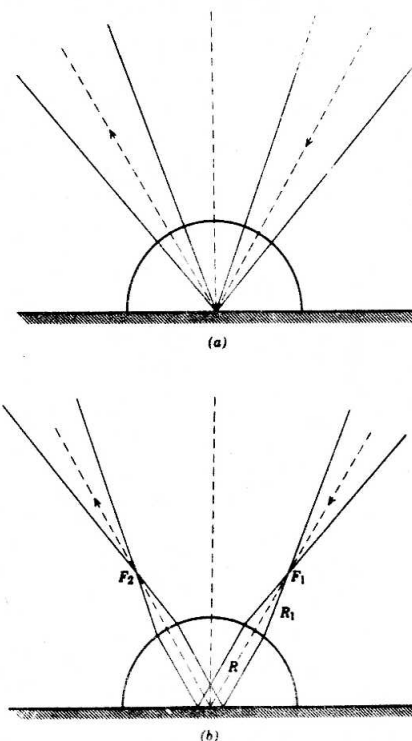
Z rovnic (15) a (16) je patrné, že při úhlu dopadu $\varphi_i > \varphi_m$ bude úhel lomu φ_2 komplexní. Dá se ukázat [12], že v tomto případě se veškeré dopadající záření odráží do prostředí 1, tj. nastává totální odraz. Přitom však elektromagnetické pole se rozšiřuje na rozhraní do druhého prostředí. Orientujeme-li souřadný systém tak, že osy x, y leží v rozhraní, osa z je kolmá k rozhraní a míří do prostředí 2 a dopadá-li na toto rozhraní polarizované záření s elektrickým vektorem ležícím v rovině x, z, pak elektrická vlna šířící se v druhém prostředí bude ležet v téže rovině a její elektrický vektor bude

$$\underline{E} = \alpha_2 e^{-\frac{\omega z \sinh \beta}{v_2}} e^{i\omega(t - \frac{x \cosh \beta}{v_2})} \quad (17)$$

Z tvaru rovnice (17) je patrné, že do druhého prostředí (opticky řidšího) vniká nehomogenní vlna šířící se rozhraním ve směru osy x, jejíž amplituda exponenciálně silně klesá se vzdáleností z od rozhraní. Efektivní hloubka vnikání je řádově $\frac{v_2}{\omega} = \frac{\lambda_2}{2\pi}$, tj. řádově rovna vlnové délce záření. Tato vlna není příčná neboť se dá dokázat, že složka elektrického vektoru ve směru šíření záření je nenulová. Rovněž se dá ukázat, že složka Poyntingova vektoru, jež reprezentuje tok energie záření je kolmá k rozhraní a je obecně nenulová, její časový průměr je však nulový. Časové průměry složek toku energie ve směrech os x, resp. y, tedy v rovině rozhraní jsou však nenulové. Tok energie přechází tedy do druhého (opticky řidšího) prostředí do hloubky řádově rovna vlnové délce záření, vrací se však zase zpět do prvního prostředí tak, že celkový energetický tok záření kolmo k rozhraní je nulový. Přitom je zajímavé podotknout, že dle Goosova a Haenchenova [13] jevu nastává tu posunutí odraženého svazku tak, že paprsek odražený nevychází ideálně přesně z místa dopadu paprsku na rozhraní.

Jestliže nyní uvažujeme, že druhé prostředí je ab-

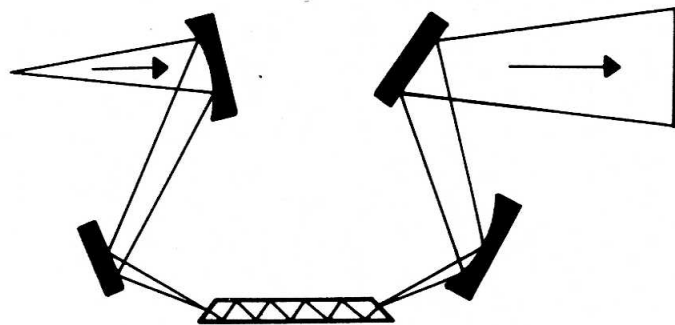
sorbující, charakterizované komplexním indexem lomu $N_2 = n_2 - ik_2$ a záření dopadá z prostředí neabsorbujícího o větším indexu lomu n_1 pod úhlem, při kterém nastává totální odraz, pak intenzita odrazu bude zeslábnuta v závislosti na komplexním indexu lomu N_2 . Nemůžeme zde podat přísné odvození této závislosti, spokojíme se proto pouze s názorným popisem. Jak ukázáno výše, vniká záření do druhého prostředí do hloubky řádově rovna vlnové délce a vrací se zpět do prvního prostředí. Proto je zřejmé, že toto vracení se záření bude zeslábnuto v závislosti na indexu absorpce k druhému prostředí. Reflexní spektrum bude se tedy podobat do značné míry absorpčnímu spektru druhého prostředí.



obr. 11

Tohoto principu užil J. Fahrenfort (1969) k návrhu nového způsobu reflexní spektroskopie, u něhož druhé prostředí je tvořeno měřeným vzorkem v dokonalém optickém kontaktu s prvním prostředím. Tato metoda se dnes běžně nazývá ATR (Attenuated Total Reflectance). Později byla rozpracována využitím mnohonásobného totálního odrazu, jež se nazývá FMIR (Frustrated Multiple Internal Reflectance).⁺ Na obr. 11a, b jsou znázorněna dvě uspořádání ATR podle Fahrenforta tvořená půlválcem z neabsorbujícího materiálu o vyšším indexu lomu, např. monokrystaly AgCl, KRS-5 nebo Ge o přibližně konstantních indexech lomu v oboru propustnosti $n = 2,0$, resp. $2,38$, resp. $4,0$. Na obr. 11a je svazek záření fokusován do středu válce, kdežto na obr. 11b do bodů $F_{1,2}$; na obr. 12 je uspořádání FMIR fy Perkin-Elmer.

Připomeňme ještě, že s rostoucím úhlem dopadu nad mezní úhel intenzita reflexních pásů klesá; je proto výhodné pracovat co nejbližší meznímu úhlu. Zde však nastává asymetrické rozšíření průběhu pásů a posun jejich maxima k nižším vlnovým vlivem anomální disperse indexu měřené látky. Toto zkreslení

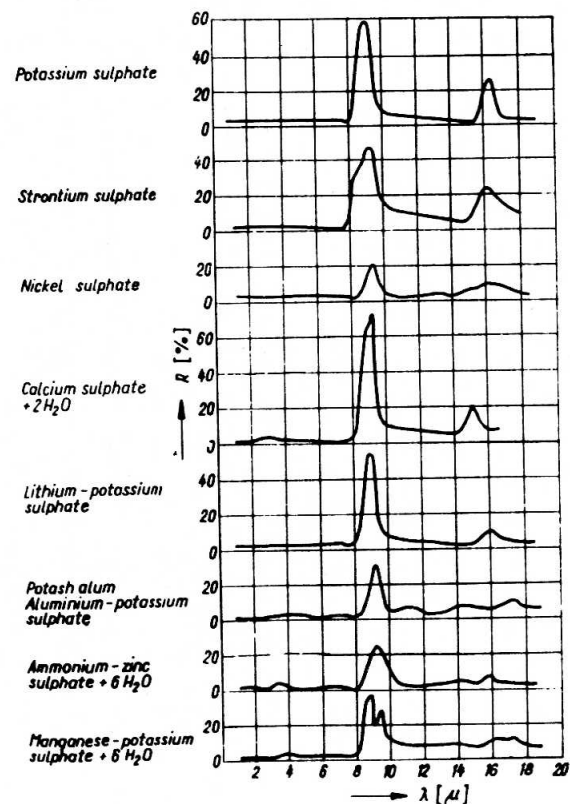


obr. 12

⁺ Část referátu o FMIR byla zpracována společně s dr. Moravcem z ÚJV v Řeži, který přednesl na zasedání specializovaný referát o této metodě.

je však zanedbatelné při nastavení úhlu dopadu daleko nad mezní úhel. Tak obdržíme spektra sice méně intenzivní, zato ale odpovídající spektrům transmisním.

Těmito metodami možno měřit nejrůznější vzorky pevné, jako plastické hmoty, vlákna, pasty, nátěry, dále prášky a to buď přímo nebo v tabletách nebo sražené z roztoku na krystal, pryskyřice, tkaniny, papíry a folie.



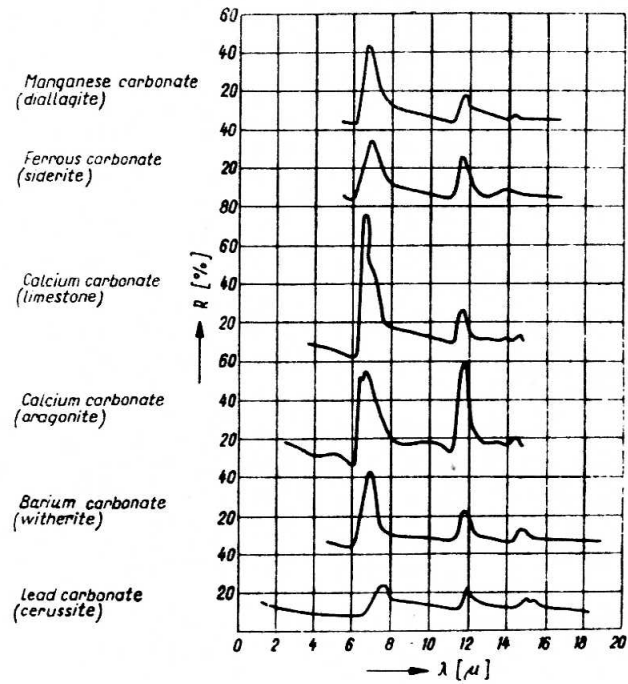
obr. 13

5. Užití reflexní spektroskopie.

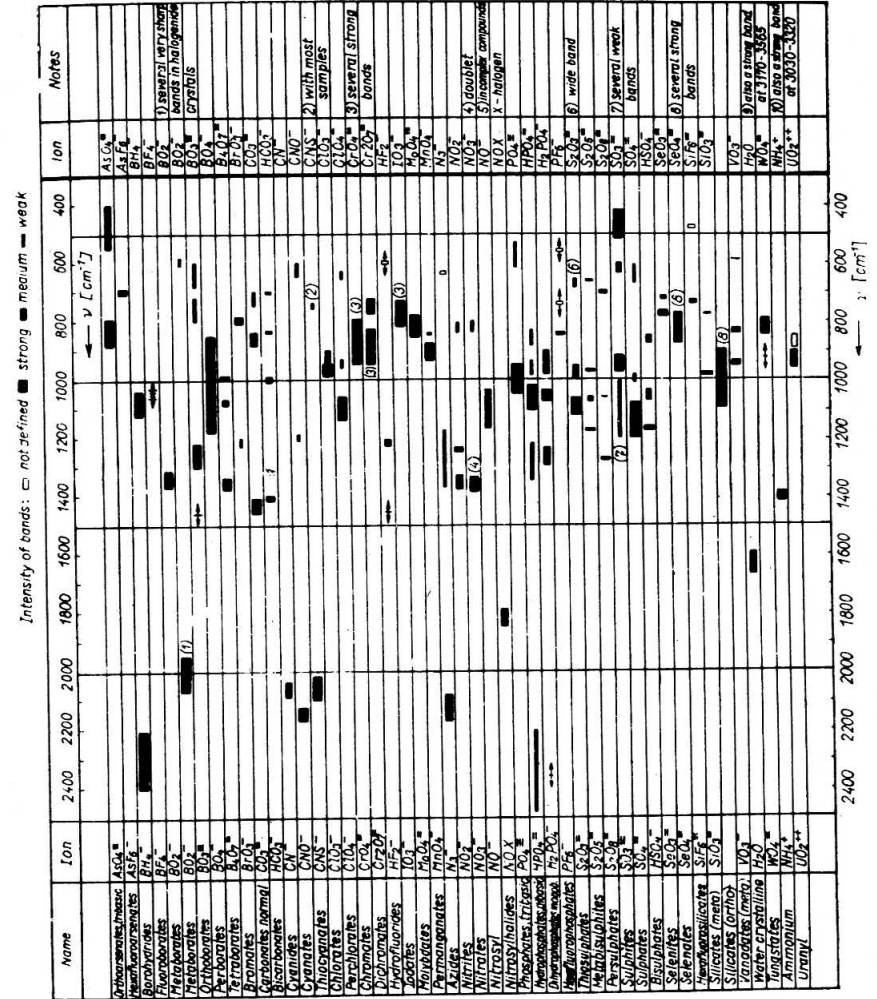
5.1 Chemická analýza a strukturální problémy.

Klasickou aplikací reflexní spektroskopie je kvalitativní a kvantitativní analytika a řešení některých chemických strukturálních problémů.

Podobně jako byly stanoveny empirické korelace mezi frekvenční polohou absorpčních pásů s příslušnými funkčními skupinami atomů podobných látek, byly nalezeny hlavně u anorganických látek obdobné korelace s reflexními pásy. Na obr. 13 a 14 jsou uvedeny příklady reflexních spekter řady síranů resp. uhličitánů podle klasických měření Schaefera a Schuberta /14/.

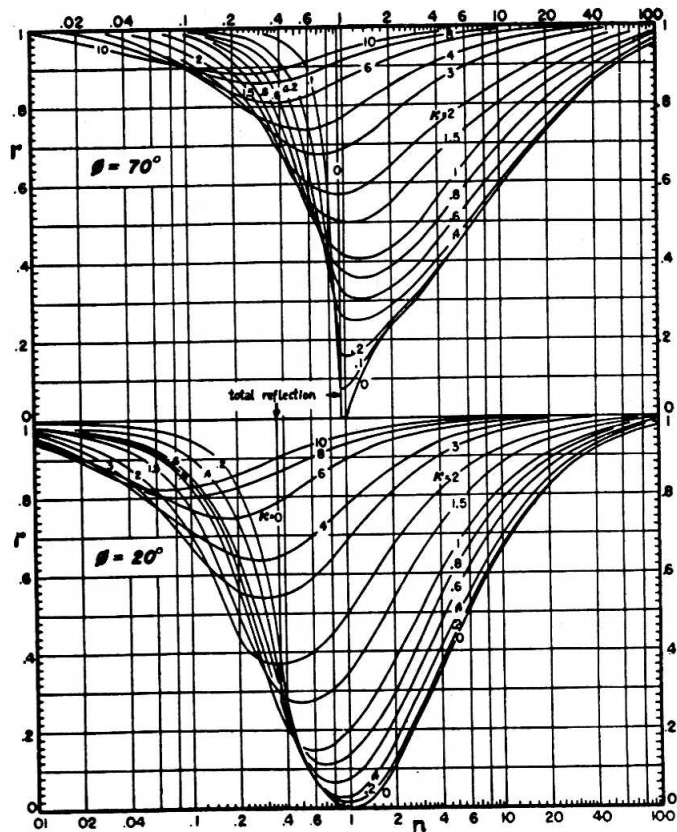


obr. 14



obr. 15

ukazující charakteristické pásy typu "Reststrahlen" iontů SO_4^{2-} resp. CO_3^{2-} . Komplexní anorganické ionty původně měřené pouze z reflexní spektroskopie se později začaly studovat též metodou transmisní, hlavně po zvládnutí přípravy velmi tenkých vrstev i pod $0,1\mu$. Na obr. 15 je korelační diagram anorganických iontů, který jsme sestavili na podkladě literárních podkladů i vlastních měření; jsou v něm zahrnuta též pozdější data, získaná transmisní spektroskopií.

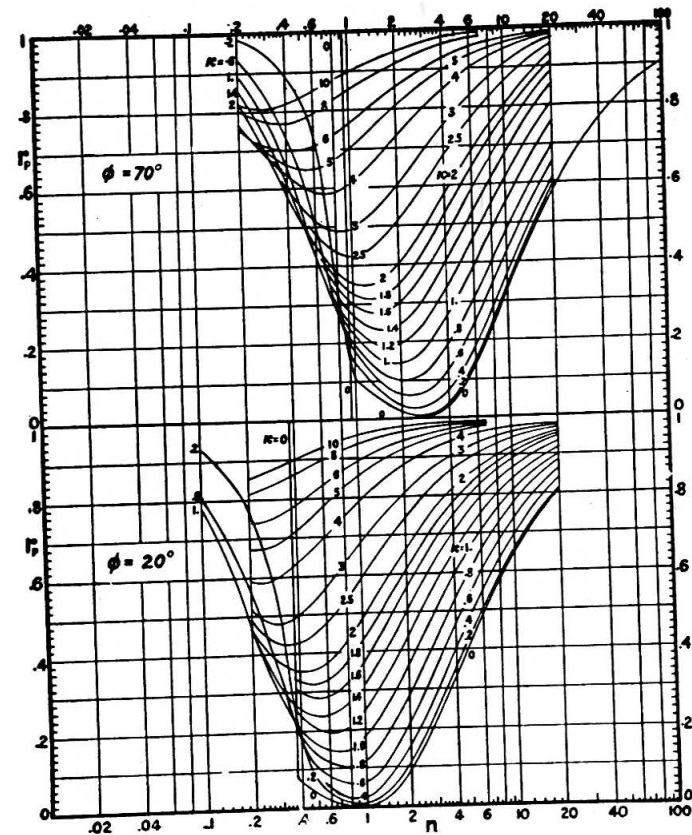


obr. 16

5.2 Stanovení optických konstant z reflexních spekter.

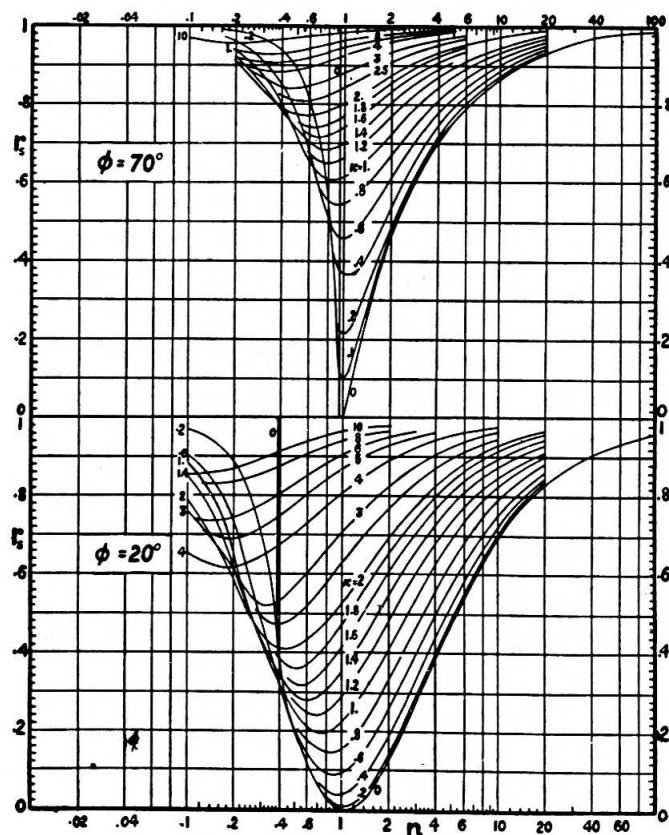
5.21 Metoda Šimonova.

V odstavci 2 jsme ukázali, že odrazivost při šikmém dopadu φ na látku charakterizovanou komplexním indexem lomu resp. optickými konstantami $N = n - ik$ závisí složitým výrazem na všech zmíněných veličinách φ , n a k . Změříme-li tedy odrazivost látky R resp. R_{\perp} resp. R_{\parallel} při dvou různých úhlech dopadu, lze z těchto dvou rovnic vypočítat její optické konstanty n a k .



obr. 17

Takový výpočet je velmi složitý a proto Šimon /15/ vypracoval grafický způsob stanovení optických konstant n a k z měření odrazivosti při úhlech dopadu $\phi_1 = 20^\circ$ resp. $\phi_2 = 70^\circ$. Na obr. 16, 17 a 18 jsou znázorněny Šimonovy nomogramy pro nepolarizované záření resp. záření polarizované s elektrickým vektorem \perp resp. \parallel k rovině dopadu. Vytkneme-li v příslušných nomogramech horizontály u měřených odrazivostí, pak užitím průhledného posuvného pravítka možno nalézt jednoznačně dvojici optických konstant n a k měřené látky.



obr. 18

Tato metoda je zatížena některými omezeními : všeobecně je měření reflexe nepolarizovaným zářením při velkých úhlech dopadu zatíženo přístrojovou polarizací. Pro odstranění tohoto vlivu nutno měřené hodnoty reflexe korigovat, pročež odkazujeme na práci Šimonovu. Jiným omezením této metody měření odrazivosti ze dvou velmi rozdílných úhlů dopadu je pokles efektivní apertury odrazné plochy při velkém úhlu dopadu oproti malému. Také je nutný předpoklad, že celý měřicí řetězec, tj. zdroj, detektor a zesilovač jsou během zápisů reflexních spekter při obou úhlech dopadu konstantní.

5.22 Některé z těchto omezení odstraňuje metoda Averyho /16/, u které se neměří přímo odrazivost R_{\parallel} resp. R_{\perp} , ale jejich poměr ρ^2 při dvou různých úhlech dopadu. Přitom

$$\rho^2 = \frac{a^2 + b^2 - 2a \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi + \sin^2 \varphi \operatorname{tg}^2 \varphi}{a^2 + b^2 + 2a \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi + \sin^2 \varphi \operatorname{tg}^2 \varphi} \quad (18)$$

Přesnost stanovení optických konstant n a k uvádí Avery asi 4%. Není v tom však zahrnut vliv chyb způsobených různými technikami přípravy odražené plochy.

5.23 Jestliže předešlé metody vyžadovaly dvou měření odrazivosti ke stanovení dvou optických konstant n a k , je možno je také stanovit jedním měřením např. pod Brewsterovým úhlem. Vztah charakterizující tento úhel nahrazuje druhou rovnici, tj. změříme např. R_{\parallel} , R_{\perp} resp. $\frac{R_{\parallel}}{R_{\perp}}$ pod Brewsterovým úhlem. Srovnání citlivosti metod uvedených v odstavcích 5.21 až 5.23 podal Humphreys-Owen /17/.

5.24 Nejobecnější metoda ke stanovení spektrálního průběhu obou optických konstant ze známého průběhu odrazivosti v širokém vlnovém oboru je dnes velmi rozšířená metoda Kramers-Kronigova. Tato metoda je založená na tzv. disperzních relacích, platných obecně mezi reálnými a imaginárními částmi komplexních optických konstant, teoreticky v celém vlnovém oboru. Tyto disperzní relace ukazují, že známe-li spektrum jedné optické konstanty v dostatečně širokém vlnovém oboru, je jimi již velmi přibližně dán v témže oboru spektrální průběh druhé konstanty.

Kramers-Kronigova metoda vychází ze souvislosti mezi komplexními amplitudami dopadající a odražené vlny.

Dopadá-li na absorbující látku vlna o amplitudě A_0 kolmo, bude amplituda odražené vlny A_r , přičemž její fáze se změní oproti vlně dopadající o $\pi + \Theta$. Přitom uvažujeme, jak již řečeno, komplexní amplitudy záření. Pak bude platit pro komplexní koeficient odrazivosti amplitud

$$\mathcal{R} = \frac{A_r}{A_0} = \rho e^{i(\pi + \Theta)} = -\rho e^{i\Theta} \quad (19)$$

odkud pro intenzitní koeficient odrazivosti R bude platit

$$R = \frac{I_r}{I_0} = \mathcal{R} \mathcal{R}^* = \left| \frac{A_r}{A_0} \right|^2 = \rho^2 \quad (20)$$

Změříme-li reflexní spektrum $R = R(\nu)$ v dostatečně širokém frekvenčním oboru dá se ukázat, že fázový úhel pro libovolnou hledanou frekvenci ν_c vypočteme na podkladě disperzních relací ze vzorce :

$$\Theta(\nu_c) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{dA}{d\nu} \ln \left| \frac{\nu + \nu_c}{\nu - \nu_c} \right| d\nu \quad (21)$$

kde
$$A = -\ln \rho = -\frac{1}{2} \ln R$$

Pro přibližný výpočet tohoto nekonečného integrálu budeme postupovat podle Vierna /18/. Průběh $A(\nu)$ rozdělíme na p -přímkových intervalů ν_j, ν_{j+1} dostatečně přesné reprodukující experimentální křivku, ve kterých bude tedy hodnota $\frac{dA}{d\nu}$ konstantní; rovnici (21) možno pak přibližně přepsat na tvar :

$$\Theta(\nu_c) = \frac{1}{\pi} \sum_{j=1-p}^{\nu_{j+1}} \left[\frac{dA}{d\nu} \right]_{\nu_j}^{\nu_{j+1}} \int_{\nu_j}^{\nu_{j+1}} \ln \left| \frac{\nu + \nu_c}{\nu - \nu_c} \right| d\nu \quad (22)$$

Integrací a zavedením funkce

$$F(x) = (x+1) \ln(x+1) - (x-1) \ln|x-1| \quad (23)$$

rovnice (22) přejde na

$$\Theta(\nu_c) = 18.25 \nu_c \sum_{j=1-p}^{\nu_{j+1}} \frac{A(\nu_{j+1}) - A(\nu_j)}{\nu_{j+1} - \nu_j} \left[F\left(\frac{\nu_{j+1}}{\nu_c}\right) - F\left(\frac{\nu_j}{\nu_c}\right) \right] \quad (24)$$

kde fáze $\Theta(\nu_c)$ je vyjádřena ve stupních.

Dá se ukázat, že optické konstanty n a k , tj. index lomu a index absorpce budou pak dány výrazy :

$$n = \frac{1 - R}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \Theta} \quad (25)$$

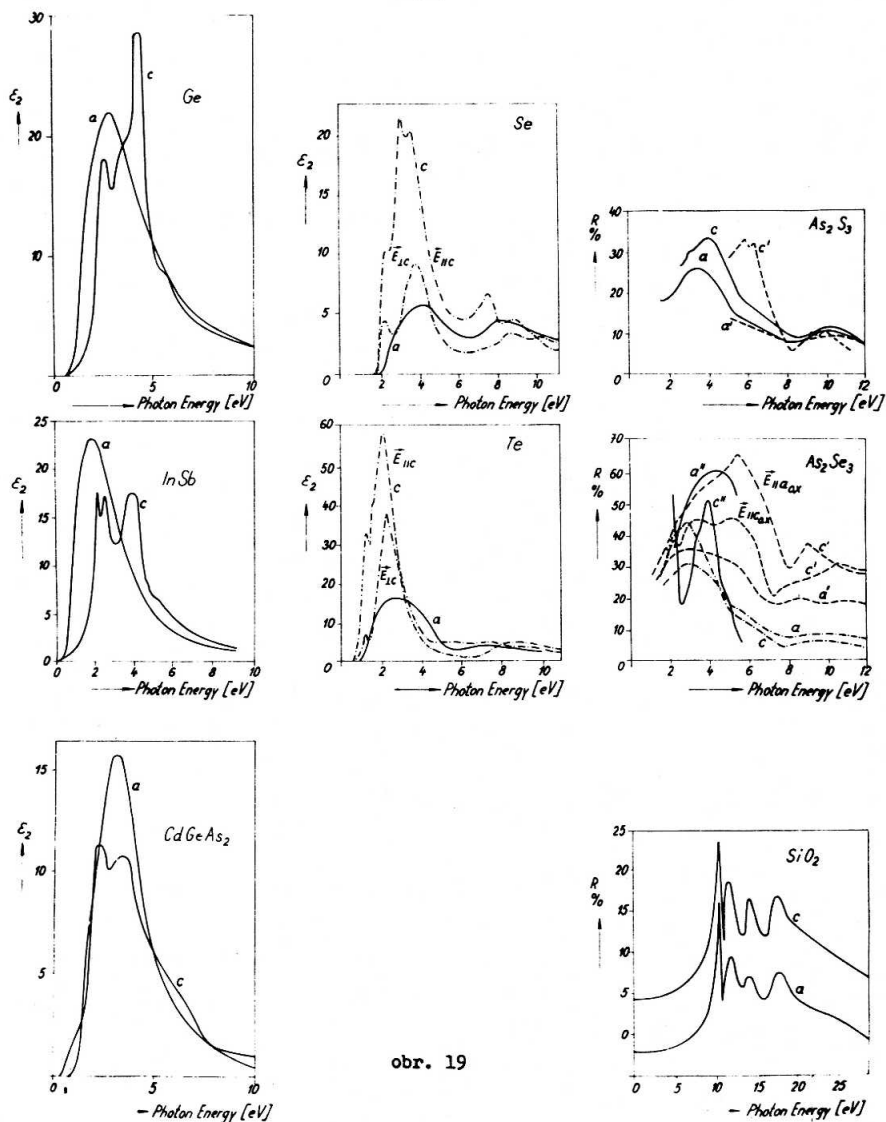
$$k = \frac{-2\sqrt{R} \sin \Theta}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \Theta} \quad (26)$$

Z rovnice (22) je patrné, že $\ln \frac{\nu + \nu_c}{\nu - \nu_c}$ působí jako faktor váhy, a že tedy čím dále jsme ve spektru od počítaného bodu (ν_c), tím menší příspěvek budou mít tyto části k výpočtu optických konstant v tomto bodě. Místa s velkou strmostí $\frac{dA}{d\nu}$ však mají vliv i na vzdálená místa ve spektru. Přesto však při užití Kramers-Kronigových relací v poměrně úzkých spektrálních oborech je nutno provádět na hranicích měřeného intervalu ν_1, ν_2 korekce. Řada korekcí fázových úhlů na hranicích měřeného intervalu odrazivosti $\Theta(\nu_1)$, resp. $\Theta(\nu_2)$ byla navržena v různých pracích.

Ahrenkiel /19/ navrhl v minulém roce modifikaci Kramers-Kronigovy analýzy založené na diferencních Kramers-Kronigových integrálech, jež dosahují rychlejší konvergence než výše zmíněný nekonečný integrál (rovnice 21). Tento nový způsob je vhodný pro případy, kdy existuje pouze měření odrazivosti v omezeném spektrálním oboru, mimo to však je známa fáze reflexivity Θ_0 v jednom bodě (např. z měření indexu lomu v tomto bodě) a je označován SKK (Subtractive Kramers-Kronig).

5.3 Příklady užití spektrálního průběhu optických konstant k řešení fyzikálních problémů.

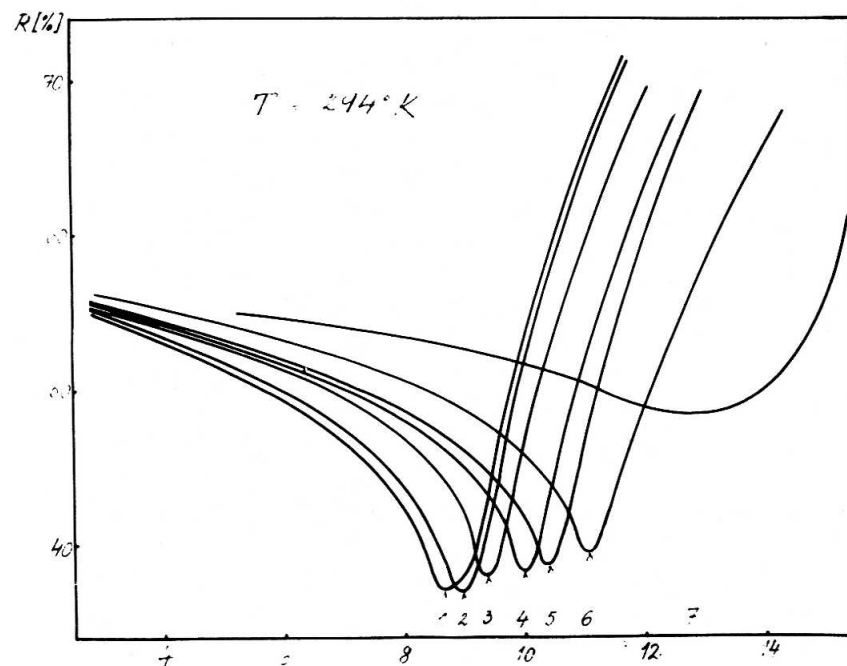
Na obr. 19 je znázorněn přehled fundamentálních pásů, tj. silných charakteristických pásů v ultrafialovém oboru, čtyř skupin látek podobné struktury a sice : Ge, InSb,



obr. 19

$CdGeAs_2$; Se, Te; As_2S_3 , As_2Se_3 a SiO_2 . Tyto čtyři skupiny látek jsou značně různého fyzikálního charakteru. Spektra jejich fundamentálních pásů jsou na obrázku vyjádřena průběhy imaginární části dielektrické konstanty ϵ_2 , získané z měření reflexních spekter, resp. odrazivosti R tam, kde průběh ϵ_2 není dosud znám. Reprodukované křivky jsme sestavili podle kritického hodnocení měření různých autorů. U všech zmíněných látek jsou uvedena spektra jak pro krystalickou (c), tak i pro amorfni formu (a).

Uvádíme tyto fundamentální pásy pouze pro ilustraci s tím, že interpretace jejich maxim poskytuje cenné informace o elektronových přechodech probíhajících v těchto látkách a



obr. 20

tím o jejich elektronové pásové struktuře. ⁺/

Na obr. 20 jsou znázorněna reflexní spektra monokrystalů čistého Sb_2Te_3 (křivka č. 1) i dotovaného J do 2,5 at% (křivka č. 7) vzatých z práce Horáka z VŠCHT v Pardubicích za naší spolupráce. Práce je věnována komplexnímu studiu těchto monokrystalů elektrickými, termoelektrickými a optickými metodami. Reprodukovaná reflexní spektra na tomto obrázku jsou projevem absorpce volnými nositeli proudu v oboru jejich plasmatických kmitů. Reflexní spektroskopie tu cenným způsobem přispívá k poznání antistrukturních defektů, vznikajících v těchto monokrystalech dotací J, případně dalšími dotacemi, dále ke stanovení koncentrace volných nositelů proudu, jejich efektivních hmot a její anisotropie a mechanismu rozptylu nositelů proudu; spolu s metodami přispěla k poznání elektronové pásové struktury monokrystalů Sb_2Te_3 resp. Bi_2Se_3 .

Reflexní spektroskopii možno dnes měřit přesně a hlavně nedestruktivně některé čistě elektronické veličiny jako koncentraci nosičů proudu, jejich efektivní hmoty a pohyblivosti a to mnohdy lépe než metodami čistě elektrickými.

Vzpomeňme ještě, že FMIR bylo též užito ke studiu povrchů polovodičů. Seliger /20/ např. navrhl uspořádání, při kterém destička polovodiče hraničí po obou stranách s vhodným elektrolytem. V destičce je realizován mnohonásobný odraz na obou rozhraních polovodič-elektrolyt. Jestliže modulujeme elektrické pole na těchto rozhraních během měření FMIR, moduluje se u obou rozhraní stejným způsobem absorpce volnými nositeli ve vrstvách prostorového náboje. V měřeném FMIR získáme tak modulovaný signál, reprezentující absorpci elektronů, resp. děr v oboru prostorového náboje povrchových stavů.

Dalšími cennými aplikacemi reflexní spektroskopie v oboru polovodičů je přesné měření tloušťek epitaxních vrstev

⁺/ Diskuse těchto spekter je podána v referátě A.Vaško, Spektroskopie pevných látek při přechodu z krystalického do amorfního stavu, Čs.spektroskopická společnost, Bratislava, listopad 1971.

z průběhu interferencí; dále měření spekter propustnosti tenkých vrstev nanesených na odrazných podložkách a měření propustnosti mikromnožství. Možno říci, že lze měřit reflexní spektra malých vzorků až do rozměru asi 1 x 1 mm. Těmito mikroadaptory lze měřit rovněž reflexní spektra válcových vzorků, je-li průměr válce větší než asi 7 mm.

6.0 Zmínka o nejnovějších modulačních metodách.

Závěrem se ještě zmíníme o nejnovějších modulačních metodách měření odrazných spekter a to o metodě elektroreflexe, katodoreflexe, piezoreflexe a termoreflexe a metodě vlnové modulace, užívaných hlavně ke studiu kvantových přechodů v pevných látkách. Existují rovněž obdobné metody transmisní.

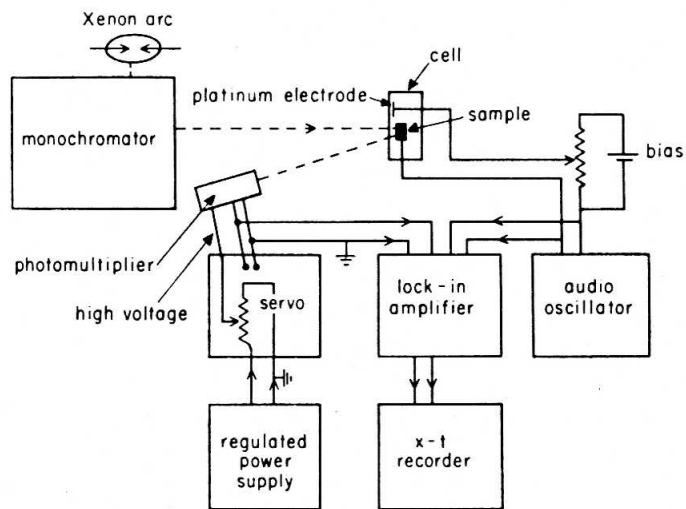
Všem těmto novým spektrálními metodám je společné, že při měření reflexe, resp. transmisie, je vzorek podroben jistě, časově sinusově modulované poruše, např. mechanické změně mřížkové konstanty, vnějšího elektrického pole aneb teploty. Za těchto podmínek získáme proto v reflexním, resp. transmisním optickém signálu sinusově modulovanou složku, která odpovídá poruše aplikované na vzorek. Užítím známé fázové detekce je možno tento slabý sinusový signál extrahovat ze silného reflexního resp. transmisního pozadí.

Získáme tak kvaziderivaci např. $\frac{\Delta R}{R}$ při elektroreflexi, jež jeví ostré struktury v okolí mezipásmových přechodů pevné látky. Podstatou, na které je založena elektroreflexe je Franz-Keldyšův jev a dá se ukázat, že

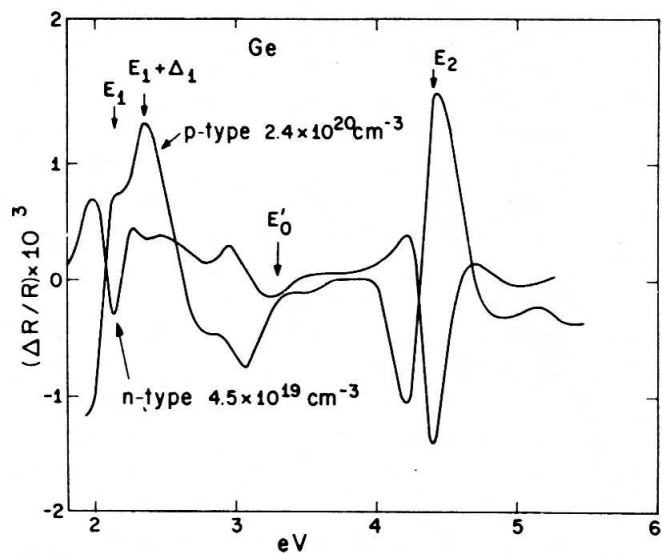
$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha \Delta \epsilon_1 + \beta \Delta \epsilon_2$$

kde $\Delta \epsilon_1$, $\Delta \epsilon_2$ jsou příspěvky dříve zmíněné reálné, resp. imaginární dielektrické konstanty a α , β jsou výrazy závislé na optických konstantách měřeného vzorku, resp. prostředí, kterým na něj aplikujeme vnější elektrické pole složené z konstantního pole, přes které se superponuje sinusově modulované elektrické pole (30 až 300 Hz).

Souborně pojednává o metodě elektroreflexe na rozhraní polovodič-elektrolyt např. práce Cardona et al. /21/, který také shrnuje výsledky elektroreflexních spekter a jejich



obr. 21



obr. 22

interpretací na Si, Ge, α -Sn a polovodiče typů $A^{III}B^V$, resp. $A^{II}B^{VI}$.

Na obr. 21 je jako příklad znázorněno schema uspořádání pro elektroreflexi, vzaté z uvedené práce /21/ s elektrolytickým prostředím a na obr. 22 je elektroreflexní spektrum dvou silně dotovaných vzorků Ge ($V_{dc} = 1V$, $V_{ac} = 0,2 V_{rms}$), měřené za normální teploty, vzaté rovněž z této práce.

Další z modulačních metod jsou :

Katodoreflexní modulace, založená na generaci vysokých koncentrací párů "elektron-díra", vzniklých bombardováním povrchu vzorku modulovaným elektronovým svazkem. Tím je modulován povrchový potenciál /22/.

Teplotní reflexní modulace založená na teplotní modulaci vzorků o malé tepelné kapacitě nízkou frekvencí ($\approx 100c/s$). Této teplotní modulace se dosahuje buďto průchodem střídavého proudu vzorkem, aneb topným tělískem o malé tepelné setrvačnosti, které je v tepelném kontaktu se vzorkem. Posun šířky zakázaného pásma polovodiče s teplotou způsobí změny energie kritických bodů Brillouinovy zony /23/.

Modulace vlnová, je nejjednodušším modulačním principem. Lze ji realizovat vibrací výstupní štěrbinu monochromátoru ve směru spektra /24/ aneb kmity zrcátka před výstupní štěrbinou. Výhodou tohoto druhého způsobu je nepohyblivý obraz výstupní štěrbinu /25/.

Tyto nové metody podaly již řadu nových informací, avšak interpretace experimentálních dat je složitá a někde ještě není teoreticky dostatečně vyjasněna.

Také nutno uvážit, že různé z uvedených modulačních technik podávají různé aspekty o pásové struktuře polovodičů, někdy vzájemně se doplňujících

V současné době se zdá, že ze všech modulačních metod má elektroreflexe největší citlivost a rozlišovací schopnost stanovit elektronovou pásovou strukturu z měření fundamentálního absorpčního pásu polovodičů. Možno však těmito metodami studovat též dielektrika a kovy.

7. Literatura.

- / 1/ Fahrenfort J. : Spectrochim.Acta 17 (1961), 698.
 / 2/ Tauc J. : Optičeskije svojstva poluprovodnikov,
 Moskva 1967, Izdatělstvo MIR
 / 3/ Vaško A. : Jemná mechanika a optika 10 (1965), 69
 / 4/ Oldham M.S. : JOSA 41 (1951), 673
 / 5/ Twidle G.G. : Brit.J.Appl.Phys. 8 (1957), 337
 / 6/ Vaško A. : Experimentelle Technik der Pfyfik 12 (1964), 392
 / 7/ Strong J. : Modern Physical Laboratory Practice, N.Y.1938
 / 8/ Jaffe J.H., Oppenheim N. : J.Sci.Instr. 33 (1956), 317
 / 9/ Bennet H.E., Koehler W.F. : JOSA 50 (1960), 1
 /10/ Gates D.M., Shaw C.C., Beaumont D. : JOSA 48 (1958), 88
 /11/ Lukeš F. : Čs.čas.fyz. 8 (1958), 695
 /12/ Born M., Wolf E. : Principles of Optics, Pergamon Press,
 Ltd., Oxford 1965 (3 vydání)
 /13/ Goos, Haenchen : Ann.Phys. 1 (1947), 333
 /14/ Schaefer C., Schubert M. : Ann.Phys. 50 (1916), 283
 /15/ Šimon I. : JOSA 41 (1951), 336
 /16/ Avery D.G. : Proc.Phys.Soc., Lond. 64B (1951), 1087
 65B (1952), 425
 /17/ S.P.F.Humphreys-Owen : Proc.Phys.Soc., 77 (1961), 949
 /18/ Vierne R. : Optica Acta 10 (1963), 233
 /19/ Ahrenkiel R.K. : JOSA 61 (1971), 1651
 /20/ Seliger H. : Optik 31 (1970), 72
 /21/ Cardona M., Shaklee K.L., Pollak F.H. : Phys.Rev. 154
 (1967), 696
 /22/ McCoy J.H., Wittry D.B. : Appl.Phys.Letters 13 (1968),272
 /23/ Batz B. : Solid State Comm. 4 (1966), 241
 Balzarotti A., Grandolfo M. : Solid State Comm. 6 (1968)815
 Grandolfo M., Somma M., Vecchia P. : Institute Superiore
 di Sanita, Laboratori di Fisica, ISS 71/9, Roma 1971
 /24/ Balslev I. : Phys.Rev. 143 (1966), 636
 /25/ Barunstein R., Schreiber P., Welkowsky M. : Solid State
 Comm. 6 (1968), 627

Vydává Československá spektroskopická společnost při ČSAV
 se sídlem ve Výzkumném ústavu ČKD v Praze 9, Na Harfě 7
 Za ČSSS zodpovídá dr.B.Moldan CSc
 Redakce Ing.F.Valeška. Redakční uzávěrka dne 18.srpna 1972
 Pouze pro vnitřní potřebu.
 NČSAV - MTS IT
 Vytiskla Státní tiskárna, n.p., závod 5, Praha 8.