

SPEKTROSKOPICKÁ SPOLEČNOST JANA MARKA MARCI



**Thermo**  
S C I E N T I F I C

**pragolab**  
laboratorní přístroje a zařízení

Generálním sponzorem Spektroskopické společnosti Jana Marka Marci je firma ThermoFisher Scientific s.r.o. spolu s partnery Pragolab s.r.o. a Nicolet CZ s.r.o.

**BULLETIN**  
**SPEKTROSKOPICKÉ SPOLEČNOSTI**  
**JANA MARKA MARCI**

Číslo 146

leden 2010

<http://www.spektroskopie.cz>  
e-mail sekretariátu: [immss@spektroskopie.cz](mailto:immss@spektroskopie.cz)  
telefonní číslo sekretariátu: 722 554 326

**P.F. 2010**

*Redakční rada Bulletinu přeje všem členům Spektroskopické společnosti Jana Marka Marci do nového roku štěstí, zdraví a hodně úspěchů v práci i v osobním životě. Předem děkujeme za Vaše příspěvky a upozornění na zajímavé akce u nás i v zahraničí.*

**87. schůze hlavního výboru Společnosti**

Dne 16. prosince 2009 se konala schůze hlavního výboru naší Společnosti, z jejíhož programu uvádíme hlavní body:

- zpráva o hospodaření
- odborná činnost v r. 2008:
  - kurz Měření vibračních spekter 19.-23. 1. 2009, VŠCHT, Praha 6, Technická 5 (31 účastníků)
  - kurz Interpretace vibračních spekter 26. 1. - 30. 1. 2009, VŠCHT, Praha 6, Technická 5 (40 účastníků)
  - 24. konference NMR Valtice 26.-29. 4. 2009, Valtice (86 účastníků)

- kurz AAS I, 27.-30. 4. 2009, VŠCHT Praha (37 účastníků)
- 5. Kurz ICP spektrometrie, 25.-28. 5. 2009, MU Brno (43 účastníků)
- Kurz plynové chromatografie/hmotnostní spektrometrie 27.-29. 5. 2009, Pragolab Praha (20 účastníků)
- workshop Speciační analýza, 22.-25. 6. 2009, Nová Olešná (33 účastníků)
- Seminář rentgenfluorescenční spektrometrie 22.-24. 6. 2009, Univerzita Pardubice (60 účastníků)
- seminář Radioanalytické metody IAA 09, 1.-2. 7. 2009, ČVUT Praha (26 účastníků)
- 10. ročník Školy hmotnostní spektrometrie 14.-18. 9. 2009, Seč (156 účastníků)
- 6. pracovní schůzka odborné skupiny rtg. mikroanalýzy 3. 11. 2009, VUT Brno (16 účastníků)
- akce připravované v r. 2010:
  - kurz Měření vibračních spekter 18.-22. 1. 2010, VŠCHT, Praha 6, Technická 5

- kurz Interpretace vibračních spekter 25.-29. 1. 2010, VŠCHT, Praha 6, Technická 5
- 25. konference NMR, duben 2010, Valtice
- 2. kurz laserové ablace, 3.-6. 5. 2010, Nová Olešná
- 14. česko-slovenská spektroskopická konference, 31.5.-3.6. 2010, Litomyšl
- 11. ročník Školy hmotnostní spektrometrie 22.-24. 9. 2010, Pec pod Sněžkou
- Podzimní škola rentgenové mikroanalýzy 18.-20. 10. 2010, Lázně Bohdaneč
- prezentace příspěvků účastníků soutěže mladých spektroskopiků a vyhlášení výsledků.



Gratulaci k loňskému životnímu jubileu přijal na schůzi Hlavního výboru Spektroskopické společnosti J.M.M. ing. Miloslav Vobecký, CSc., dlouholetý člen Spektroskopické společnosti, člen Hlavního výboru Společnosti a předseda odborné skupiny instrumentálních radioanalytických metod.

### **Škola hmotnostní spektrometrie - zhodnocení 10. a plán 11. ročníku**

*Michal Holčapek, Robert Jirásko a Miroslav Lísa*

V termínu 14.-18.9.2009 se v malebném prostředí sečské přehrady v hotelu Jezerka uskutečnil jubilejní 10. ročník Školy hmotnostní spektrometrie pořádaný Katedrou analytické chemie Univerzity Pardubice a Spektroskopickou společností Jana Marka Marci.

Tento ročník volně navazoval na předchozí a celý týden kurzu byl věnován pokročilé interpretaci hmotnostních spekter, která byla opět rozdělena na tři základní okruhy: a) interpretace hmotnostních spekter měřených elektronovou ionizací s využitím v GC/MS, b) interpretace hmotnostních spekter organických látek měřených měkkými ionizačními technikami s využitím v HPLC/MS, c) interpretace hmotnostních spekter peptidů a proteinů. Kromě těchto cvičení byly součástí prakticky orientované přednášky zabývající se kromě jiného kvantitou v hmotnostní spektrometrii, matričními efekty a potlačením odezvy, optimalizací HPLC/MS a GC/MS metod, hmotnostní spektrometrií s vysokým rozlišením, hmotnostní mikroskopií, anorganickou hmotnostní spektrometrií a také aplikacemi těchto technik na vybrané třídy látek. Organizaci školy tradičně podpořily firmy Applied Biosystem, Bruker Daltonics, HPST, Thermo Scientific a Waters, takže kromě odborného programu byl zajištěn i bohatý společenský a sportovní program. Plné verze přednášek a seminářů byly jako vždy zahrnuty do sborníku (ISBN 978-80-7395-167-2) vydaného Univerzitou Pardubice.



*Pohled na přehradu Seč*

Další, již 11. ročník Školy hmotnostní spektrometrie, se uskuteční 22.-24.9.2010 v hotelu Horizont v Peci pod Sněžkou a bude orientován na novinky a trendy v oblasti hmotnostní spektrometrie. V současné době se připravuje odborný program, který bude zcela odlišný od všech předchozích ročníků. Otevření registrace na webu konference <http://holcapek.upce.cz/conferences.htm> je plánováno v březnu, všichni účastníci minulých škol budou informováni emailem.

## Zpráva o 6. pracovní schůzce odborné skupiny rtg. mikroanalýzy

*Karel Jurek*

Dne 3. listopadu 2009 se na Ústavu materiálových věd a inženýrství Fakulty strojní VUT Brno konala 6. pracovní schůzka skupiny rtg. mikroanalýzy a analytické rastrovací elektronové mikroskopie. Tématem schůzky byl princip činnosti Silicon Drift Detektoru pro spektroskopii rtg. záření, který byl nedávno uveden na trh a má schopnost detekovat asi desetkrát vyšší intenzity než detektory staršího typu. Druhým příspěvkem byla přednáška o zdrojích chyb při provádění, interpretaci a vyhodnocování rtg. mikroanalýz a možnosti jejich snížení. Oba příspěvky přednesl Karel Jurek. Druhý příspěvek připravil kolega Ondřej Gedeon z Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, který se však pro nemoc omluvil. Přednáška kromě rozboru statistického vyhodnocení obsahovala rovněž praktické příklady.

Dále následovala diskuze ohledně analýzy uhlíku v oceli a po polední přestávce exkurze v laboratořích hostitelského pracoviště.

Schůzky se zúčastnili pracovníci z různých pracovišť České republiky. Příští schůzka je plánována na jaro 2010, tématem by mohla korekce na sekundární fluorescenci při kvantitativní analýze. Termín i místo konání budou včas oznámeny.

## Soutěž o nejlepší práci v oboru spektroskopie mladých autorů (do 35 let) ročník 2009

*Tomáš Matoušek*

Jako každý prosinec, konala se na schůzi Hlavního výboru Spektroskopické společnosti i letos Soutěž mladých spektroskopiků. Generálním sponzorem byla letos poprvé firma [Thermo Fisher Scientific](#) spolu s partnery [Pragolab](#) a [Nicolet CZ](#).

I letos se ukázalo, že v České republice mladí spektroskopici nejen vytvářejí práce skvělé úrovně, ale dokáží je také velmi dobře představit.

V kategorii B se sešla konkurence 4 souborů prací. Vítězem se stal **Ing. Robert Jirásko, Ph.D.**, z Katedry analytické chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice s neobyčejně rozsáhlým souborem 4 analytických prací z oboru hmotnostní spektrometrie organokovových sloučenin, a 16 prací aplikujících metody na určení struktury syntetizovaných látek. Po těsných výsledcích hlasování byla vyhlášena dvě dělená 2-3. místa pro

**Mgr. Evu Rozkotovou** z Oddělení optiky a optoelektroniky Katedry chemické fyziky a optiky MFF UK a **Mgr. Hynka Němce, Ph.D.** z Fyzikálního ústavu AV ČR, za soubory studující polovodiče pomocí ultrarychlé laserové spektroskopie, resp. časově rozlišené terahertzové spektroskopie. Se ctí poražen pak odešel **Mgr. Petr Táborský, Ph.D.**, z Ústavu chemie PŘF MU, prezentující Studium kinetických a termodynamických vlastností komplexů europia(III) s makrocyclickými ligandy pomocí luminiscenční spektroskopie.

Z původně přihlášených 7 autorů v kategorii diplomových prací se dva bohužel omluvili, a tak bylo představeno jen 5 příspěvků. První cenu si odnesl **Mgr. Tomáš Pazderka** z Oddělení fyziky biomolekul Fyzikálního ústavu MFF UK s prací z oboru vibrační spektroskopie. Druhá skončila **Mgr. Mária Šoltéssová** z Katedry fyziky nízkých teplot MFF UK, s prací z oboru NMR, a třetí cena byla udělena **Ing. Marii Krásové** z UOCHB AVČR za práci zabývající se HPLC ve spojení s hmotnostní spektrometrií. Bez ocenění tak zůstaly pěkné práce **Mgr. Václava Římala** z Katedry fyziky nízkých teplot MFF UK (NMR) a **Ing. Evy Čáňové** z Katedry analytické chemie fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice (HPLC-MS).

Ocenění bylo spojeno s finanční odměnou a v kategorii B i nárokem na cestovní grant do výše 30 tisíc, resp. 15 tisíc Kč. Ceny předali předseda Spektroskopické společnosti **prof. Kanický** a **Ing. Ladislav Náměstek**, jednatel společnosti Pragolab, který vítězům ke gratulaci přidal i vzorky vín pro senzorickou analýzu. Abstrakta oceněných prací přinášíme níže.

Vítězům gratulujeme, všem soutěžícím, recenzentům prací i členům Hlavního výboru, kteří přišli na schůzi, děkujeme, a doufáme, že se stejně vynikající práce objeví i v příštím ročníku.

## Studium dynamiky proteinů pomocí optické spektroskopie

*Tomáš Pazderka, 1. cena kategorie A*

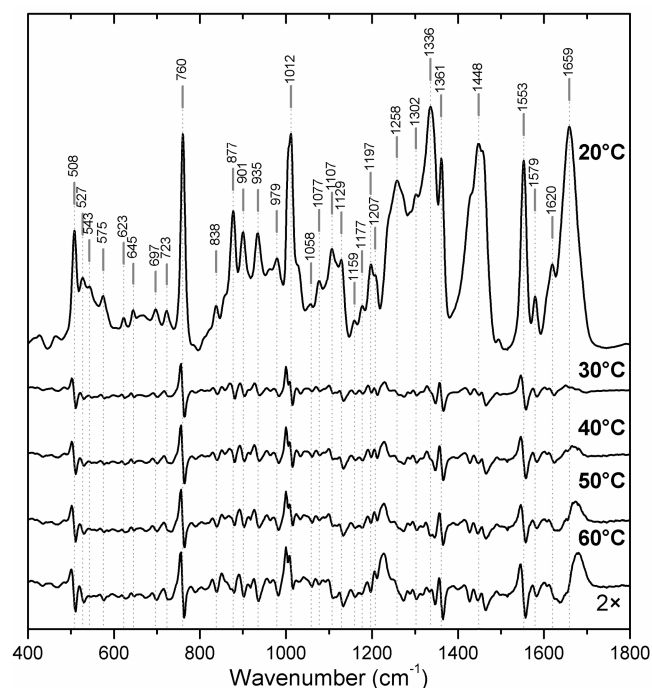
Diplomová práce se zaměřila na teoretickou i praktickou aplikaci dvoudimenzionální korelační spektroskopie (2DKoS) v oblasti vibrační spektroskopie (především Ramanovy optické aktivity – ROA) pro studium dynamiky proteinů. 2DKoS je univerzální metoda, která umožňuje rozpoznat pořadí a souvislost jednotlivých změn ve spektru a má také silné dekonvoluční schopnosti. Těchto vlastností



dosahuje i bez použití náročného experimentálního vybavení. Ve své heterospektrální variantě navíc umožňuje přenos přiřazení (vysvětlení původu) pásů z jedné metodiky na druhou.

Práce nastínila základní matematické principy a postupy při používání a výpočtech 2DKoS. V jejím průběhu byl vytvořen a otestován software umožňující rutinně zpracovávat reálná experimentální data [1]. S ohledem na aplikace 2DKoS v oblasti vibrační optické aktivity, kde dosud byly učiněny pouze první nesmělé pokusy o aplikaci 2DKoS, byly rovněž vytvořeny modelové příklady různých spektrálních jevů (např. prolínání pásů, růst intenzity, atp.) a pomocí tohoto softwaru byla provedena jejich 2DKoS analýza. Na základě těchto výsledků byla vytvořena nová tzv. Nodova pravidla pro 2DKoS analýzu spekter s kladnými a zápornými pásy.

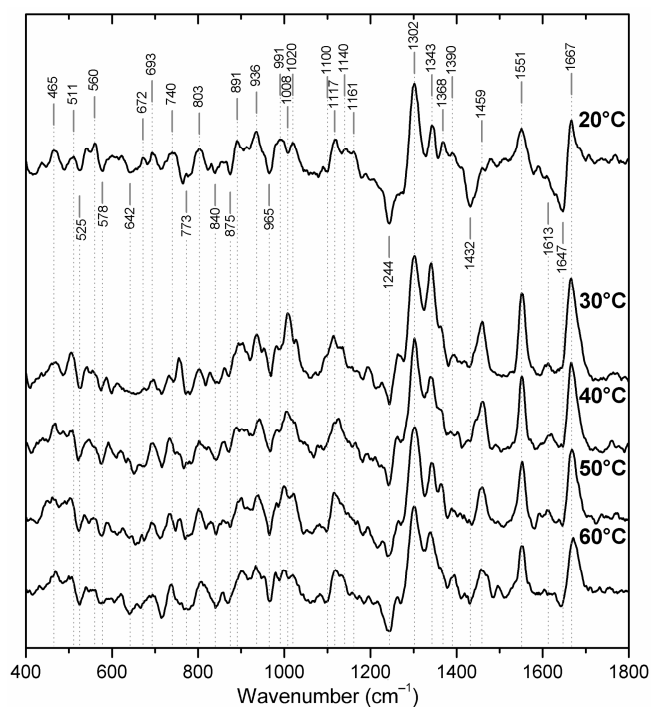
Jako vhodný systém pro praktickou aplikaci 2DKoS byl zvolen protein lysozym ze slepičského bílku, s ohledem na jeho schopnost vytvářet fibrily a na homologii tohoto proteinu s jeho lidskou variantou, která stojí v pozadí vzniku řady neurodegenerativních chorob (např. Creutzfeld-Jakobovy nemoci). Studie se zaměřila na fibrilaci a teplotní denaturaci lysozymu, která byla monitorována pomocí Ramanovy spektroskopie (Obr. 1) a ROA. Fibrilace byla natolik subtilním jevem, že se postupný vznik fibril podařilo pozorovat pouze pomocí ROA (Obr.2).



Obr. 1: Diferenční Ramanova spektra teplotní závislosti denaturace lysozymu. Rozdílové spektrum je vytvořeno odečtením spektra při 20 °C a vynásobením faktorem 2. Jednotlivá spektra byla

akumulována po dobu 1 hodiny s využitím excitace 514,5 nm a výkonu 500 mW na vzorku. Vzorek lysozymu pocházel z vaječného bílku (Fluka) a byl rozpuštěn v deionizované vodě na koncentraci 400 mg/ml.

Byla vypracována metodika zpracování spekter tak, aby byla následně, bez vzniku artefaktů, aplikovatelná 2DKoS. Na základě podrobné 2DKoS analýzy byl navržen možný průběh mechanismu denaturace a fibrilace proteinu a tyto procesy byly vzájemně porovnány. Podařilo se ukázat, že i když jsou si oba jevy velmi podobné, existují důležité rozdíly, které vedou v případě fibrilace ke vzniku uspořádané hydrofobní formy [2]. Pro pochopení neurodegenerativních procesů je tedy třeba studovat přímo procesy fibrilace, pro něž se ukázala ROA ve spojení s 2DKoS být vhodným nástrojem. Navíc se pomocí heterospektrální 2DKoS analýzy podařilo poprvé u reálného proteinu potvrdit přítomnost signálu disulfidických můstků v ROA spektrech [2].



Obr. 2: Teplotní závislost ROA spekter lysozymu. Jednotlivá spektra byla akumulována po dobu 1 hodiny při výkonu laseru 500 mW. Vzorek lysozymu pocházel z vaječného bílku (Fluka) a byl rozpuštěn v deionizované vodě na koncentraci 400 mg/ml.

Dalším, v předkládané práci studovaným systémem, byly proteiny NKR-P1A a NKR-P1C (Natural Killer Receptor Protein) z myši domácí (homology lidských proteinů), jejichž teplotní dynamika byla monitorována pomocí infračervené a Ramanovy

spektroskopie. I přes značné potíže ve zpracování experimentálních dat se podařilo aplikovat 2DKoS na základě níž jsme získali alespoň hrubou představu o probíhajících denaturačních procesech, které jsou velmi rychlé a souvisí s vystavením hydrofobní  $\beta$ -struktury vodnému okolí. Rovněž tak bylo možno poukázat na rozdíly a shody v chování obou variant těchto proteinů, což je důležité pro další zaměření jejich biochemického výzkumu.

## Reference

[1] T. PAZDERKA, V. KOPECKÝ JR.: 2D correlation spectroscopy and its application in vibrational spectroscopy using Matlab, in S. Moler et al. (Eds.), *Technical Computing Prague 2008*, November 11, 2008, 16<sup>th</sup> Annual Conference Proceedings, ISBN 978-80-7080-692-0, Humusoft and Institute of Chemical Technology, Prague, p. 81 (on CD-ROM pp. 1–12).

[2] T. PAZDERKA, V. KOPECKÝ JR., K. HOFBAUEROVÁ, V. BAUMRUK: Two-dimensional Raman and Raman optical activity correlation and factor analysis of lysozyme fibrillation, in A. Cupane (ed.), *XIII European Conference on the Spectroscopy of Biological Molecules – Book of Abstracts*, Palermo, Italy, August 28 – September 2, 2009, PB 102.

## Experimental Investigation of Selected Supramolecular Systems by NMR Spectroscopy

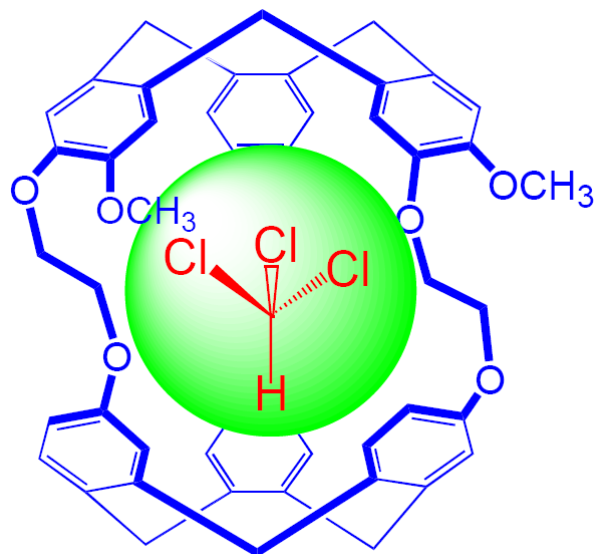
Mária Šoltéssová, 2. cena kategorie A

Práce popisuje štúdium dvoch vybraných supramolekulárných systémov pomocou NMR spektroskopie a hydrodynamických výpočtov.

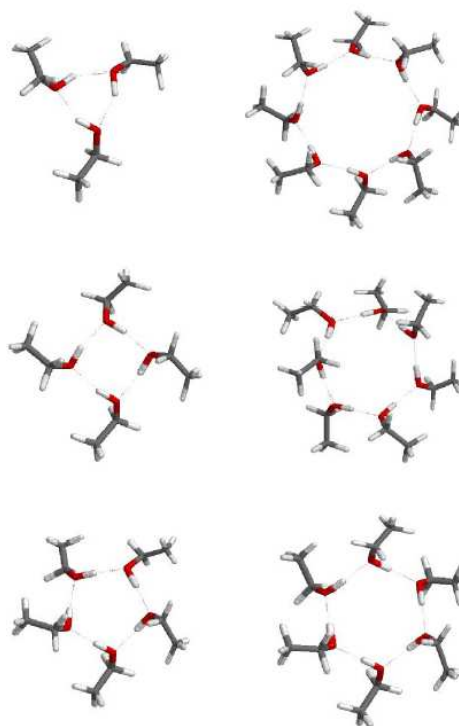
Prvým študovaným systémom bol inklúzny komplex kryptofanu-C s chloroformom. Na začiatku štúdie boli priradené vodíkové a uhlíkové spektrá pomocou doplnkových homo- a heteronukleárných dvojdimenzionálnych experimentov. Ďalej bola pomocou jednodimenzionálnych NOESY experimentov stanovená kinetika komplexácie. Za pomoci meraní pozdĺžnej relaxačnej doby a heteronukleárneho Overhauserovho javu a s využitím predošlých výsledkov komplexačných rýchlostí bola zistená veľmi vysoká pohybová väzba medzi hosťom a molekulárnym hosťom viazaným v kavite.

Druhým študovaným systémom boli vodíkovo viazané klastre etanolu v nepolárnom rozpúšťadle. Na skúmanie klastrov bola zvolená nasledujúca stratégia: Najprv boli prevedené kalibračné merania difúzných koeficientov tetrametylsilánu (TMS) v hexáne. V nasledujúcom kroku boli na základe

týchto meraní optimalizované vstupné parametre programu HydroNMR tak, aby bolo program možné požiť na výpočet difúzných koeficientov malých molekúl.



Obr. 1: Inklúzny komplex chloroformu a kryptofanu-C



Obr. 2: Klastre etanolu

Následne bol program HydroNMR použitý na výpočet difúzných koeficientov teoreticky spočítaných štruktúr etanolových klastrov. Pomocou

difúzných NMR experimentov boli zmerané difúzne koeficienty etanolu v širokom rozsahu teplôt (180 – 330 K). Porovnaním difúzných koeficientov z týchto experimentov a hydrodynamických výpočtov pre štruktúry klastrov bola stanovená priemerná veľkosť klastrov v závislosti na experimentálnych podmienkach (teplote a koncentrácii). Pri nízkej teplote (180 K) sa priemerná veľkosť klastrov pohybuje od hexaméru (0,16 M vzorka) po oktamér, prípadne väčšie štruktúry (1,4 M vzorka). Priemerná veľkosť klastrov pri 298 K v 1,4 M vzorke zodpovedá triméru a v 0,16 M vzorke je počínajúc od teploty 308 K prítomný monomér. Experimentálne hodnoty pre monomér sú v výbornom súhlase s vypočítanými hodnotami.

### **Vysokoučinná kapalinová chromatografie lipidů a jejich identifikace pomocí hmotnostní spektrometrie**

*Marie Krásová, 3. cena kategorie A*

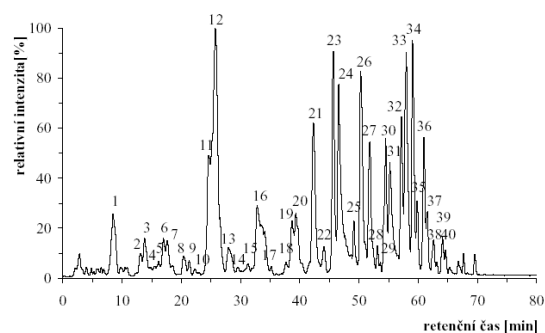
Diplomová práce sa zaoberá separáciou a identifikáciou komplexných smesí rastlinných digalaktosyldiacylglycerolů (DGDG). Tieto lipidy patria do skupiny galaktolipidů, ktoré tvoria majoritnú zložku biologických membrán fotosyntetizujúcich organizmov. Jednotlivé DGDG sa od seba líšia prítomnosťou rôznych mastných kyselín väzaných v poloze *sn-1* a *sn-2* na glycerolu a vyskytujú sa v komplexných smesích. V súčasnej dobe sú galaktolipidy skúmané najmä pre svoje protinádorové a protizánětlivé účinky.

Komplexní směsi DGDG byly získány z listů vybraných rostlin Folchovou extrakcí a následnou izolací pomocí preparativní tenkovrstvé chromatografie na silikagelu. DGDG byly separovány v systému reverzní kapalinové chromatografie na koloně NUCLEOSIL® C<sub>18</sub> (250 x 2 mm, 5 μm). Pro hmotnostní detekci byl používán hmotnostní spektrometr LCQ Fleet vybavený elektrosprejem a kvadrupólovou iontovou pastí. Analýzy byly měřeny v kladném módu elektrosprejové ionizace, kdy studované lipidy tvořily přednostně sodné adukty [M+Na]<sup>+</sup>. Fragmentací těchto aduktů bylo ve spektrech pozorováno pět hlavních fragmentů, které odpovídaly ztrátě galaktosy a mastných kyselín ze struktury DGDG. Testována byla také fragmentace amonných aduktů DGDG [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, fragmentací těchto aduktů docházelo k odštěpování obou galaktosy ze struktury DGDG a vázané mastné kyseliny nebylo možné jednoznačně identifikovat. V rámci HPLC/MS analýz byl pro identifikaci separovaných lipidů používán

jeden dependentní sken, fragmentován byl nejintenzivnější iont v daném skenu.

Nejlépeších separací bylo dosaženo za podmínek gradientové eluce v systému acetonitril/methanol/voda, přičemž na začátku analýzy byla mobilní fáze složena ze 65 % acetonitrilu a 35 % vody. Na konci analýzy obsahovala mobilní fáze pouze methanol, který zajistil eluci všech DGDG z kolony.

Optimalizací HPLC/MS analýzy rostlinných DGDG se podařilo identifikovat 64 DGDG z tisu červeného ve 49 pících, 57 DGDG z blahovičnicku kulatoplodého ve 40 pících a 35 DGDG z meduňky lékařské ve 25 pících. Dobré separační schopnosti optimalizované metody byly potvrzeny analýzou standardu DGDG z pšeničné mouky a porovnaním výsledků s publikacemi.



Obr.1: „Basepeak“ chromatogram DGDG z blahovičnicku kulatoplodého (identifikováno 57 DGDG ve 40 pících).

### **Charakterizace organokovových sloučenin s využitím hmotnostní spektrometrie s ionizací elektrosprejem**

*Robert Jirásko, 1. cena kategorie B*

Mezi organokovovými sloučeninami nalezneme řadu rozmanitých struktur lišících se prítomným kovem, ale i druhem ligandů a substituentů, které výrazně ovlivňujú jejich vlastnosti a následné použitie. Pro jejich štruktúrnú charakterizáciu je nevyhnutné aplikovať rôzne analytické techniky. Pokiaľ máme k dispozícii monokryštál, najvhodnejšou je využitie rentgenoštruktúrnú analýzy. Často je dôležité charakterizovať tieto látky i v roztoku, čohož lze dosáhnout převážně s využitím nukleární magnetické rezonance a nově i hmotnostní spektrometrií, k čemuž svým dílem přispívá i tato práce.



Většina popisovaných experimentů v předložené práci byla provedena s využitím hmotnostního spektrometru s elektrosprejovou ionizací a analyzátozem na principu iontové pasti, pomocí kterého byla získána hmotnostní spektra prvního řádu a tandemová hmotnostní spektra při snímání kladných i záporných iontů několika stovek organokovových sloučenin. Na základě jejich detailní interpretace byly navrženy ionizační mechanismy pro jednotlivé třídy studovaných komplexů. Z  $MS^n$  hmotnostních spekter byly následně navrženy mechanismy tvorby produktových iontů a dále i ověřeny fragmentační cesty pro vybrané ionty (pro organononikelnaté komplexy bylo pro tento účel využito izotopicky značených analogů).

Důraz byl kladen na sloučeniny obsahující polyizotopické prvky (Sn, Ge, Ni, Se, Te), pro které byla navíc vyhodnocena izotopická distribuce důležitých iontů a porovnána s teoretickými daty se snahou objasnit typický charakter distribucí pro různá elementární složení a usnadnit tak interpretaci hmotnostních spekter. Zároveň byl zkoumán vliv rozpouštědla na tvorbu iontů, při čemž pro tento účel byly vybrané sloučeniny rozpuštěny ve čtyřech různých rozpouštědlech (acetonitril, methanol, ethanol, 2-propanol).

Pro srovnání a hlavně pro získání dalších informací (v případě experimentů týkajících se organokovových sloučenin s atomem niklu a germania a jejich komplexů s aminokyselinami) byl použit hmotnostní spektrometr s hybridním analyzátozem QqTOF. Vzhledem k možnosti měření hmotnostních spekter s vysokou správností hodnot  $m/z$  sloužil tento analyzátor pro potvrzení elementárního složení jednotlivých iontů, čehož bylo dosaženo využitím několika parametrů (správnost určení hmoty, relativní a absolutní průměrná odchylka od správné hmotnosti iontu, hodnota sigma).



Na základě všech popsanych experimentů bylo prokázáno, že hmotnostní spektrometrie je spolehlivým nástrojem pro analýzu nových organokovových sloučenin, jejich hydrolyzních produktů, aduktů s aminokyselinami či s rozpouštědlem a je nezbytnou součástí při jejich strukturní charakterizaci.

### **Ultrarychlá dynamika elektronů v neuspořádaných organických a anorganických polovodičích studovaná pomocí časově rozlišené terahertzové spektroskopie**

*Hynek Němec, 2.-3. cena kategorie B*

Spektrum rovnovážné či fotoindukované vodivosti převážně většiny objemových krystalických polovodičů lze popsat Drudeho modelem. Jeho charakteristikou je klesající reálná část vodivosti s rostoucí frekvencí a kladná imaginární část vodivosti. Naproti tomu pozorovaná spektra vodivosti většiny nanostrukturovaných a organických polovodičů mívají zcela odlišný charakter: reálná část vodivosti s frekvencí roste a její imaginární část je v oblasti gigahertzových a terahertzových frekvencí záporná. Toto chování je charakteristické pro kapacitní typ odezvy a vypovídá o značné míře lokalizace volných nosičů náboje (tzv. „lokalizovaná odezva“). Její spektrum se v literatuře často fituje Drude-Smithovým modelem [N. V. Smith, Phys. Rev. B, 64, 155106 (2001)]. Tento model je ovšem do značné míry fenomenologický a je založen na nefyzikálních předpokladech – je např. nutné uvažovat, že při termálním pohybu nosičů náboje dochází při první srážce ke zpětnému rozptylu, zatímco rozptyl nosičů náboje je u ostatních srážek izotropní. V důsledku to znamená, že tento model neumožňuje najít souvislost mezi spektrem vodivosti a mikroskopickým chováním nosičů náboje.

V předkládaném souboru čtyř prací [1–4] se zabýváme mikroskopickou interpretací spekter fotovodivosti a její časové závislosti v systémech s lokalizovanou odezvou. Všechny studované systémy jsou perspektivní pro využití ve fotovoltaických aplikacích a detailní znalost transportu nábojů tak je důležitou informací pro optimalizaci fotovoltaických článků. Spektra vodivosti byla měřena metodou časově rozlišené terahertzové spektroskopie, která umožňuje bezkontaktní stanovení spekter fotoindukované vodivosti se sub-pikosekundovým časovým rozlišením. Použití vysoké sondovací frekvence dovoluje zkoumat transport náboje na nanoskopické délkové škále (~10–100 nm).

Zjistili jsme [1], že bezprostředně po fotoexcitaci mikrokrytalického křemíku jsou vygenerovány volné nosiče náboje (elektrony) s Drudeho odezvou. Ty jsou za méně než 1 pikosekundu zachyceny v mělkých stavech na hranicích tzv. malých zrn o průměru cca 20 nm. Tím dojde ke kvalitativní změně fotovodivostních spekter, která interpretujeme jako transport nosičů náboje přeskokovým mechanismem mezi stavy na hranicích malých zrn. Průměrná fotovodivost pak dále klesá s charakteristickým časem stovek pikosekund, a tento pokles je způsoben záchytem elektronů v hlubokých stavech na hranicích velkých zrn. V této práci tak bylo poukázáno na vliv hranic malých zrn na transport elektronů v mikrokrytalickém křemíku.

Odezva polovodičových nanočástic je určena dvěma jevy. Jelikož se jedná o nehomogenní systém (směs polovodiče, vzduchu a pojidla), je nutné započítat vliv depolarizačních polí např. s využitím modelů efektivního prostředí. Dalším faktorem je vlastní pohyblivost nosičů náboje, která se výrazně liší od spekter pohyblivosti odpovídajícího objemového polovodiče zejména v případech, kdy je rozměr nanočástic menší než střední volná dráha nosičů náboje. Vlastní pohyblivost jsme počítali na základě numerických simulací termálního pohybu nosičů náboje metodou Monte Carlo a s využitím Kubovy formule [2]. Tím jsme byli schopni pochopit souvislost mezi dalekou infračervenou odezvou nanostruktur a mikroskopickým pohybem nosičů v nanostrukturách, který závisí mj. na velikosti nanočástic a na stupni jejich izolovanosti. Předložený model jsme použili pro vysvětlení fotovodivostních spekter v nanočásticích ZnO a TiO<sub>2</sub>.

Podobné výpočty jsme provedli i pro případ nosičů náboje generovaných optickou excitací na polymerním řetězci. V tomto případě ale nosiče náboje (díry) mohou přeskokovat pouze mezi sousedními strukturními jednotkami jednoho řetězce.

Pozorovanou odezvu potom lze popsat za předpokladu, že mezi některými jednotkami jsou potenciálové bariéry např. v důsledku defektů nebo torze řetězce. Měřením časové závislosti spekter fotovodivosti ve směsi polyfenylového kopolymeru a elektronového akceptoru se podařilo identifikovat a rozlišit chladnutí a záchyt děr a ukázat, že tyto procesy probíhají na sub-pikosekundové časové škále [3,4].

[1] L. Fekete, P. Kužel, H. Němec, F. Kadlec, A. Dejnek, J. Stuchlík, and A. Fejfar, „Ultrafast carrier dynamics in microcrystalline silicon probed by time-resolved terahertz spectroscopy“, *Phys. Rev. B* 79, 11 5306 (2009).

[2] H. Němec, P. Kužel, and V. Sundström, „Far-infrared response of free charge carriers localized in semiconductor nanoparticles“, *Phys. Rev. B* 79, 11 5309 (2009).

[3] H. Němec, H.-K. Nienhuys, F. Zhang, O. Inganäs, A. Yartsev, and V. Sundström, „Charge carrier dynamics in alternating polyfluorene copolymer:fullerene blends probed by terahertz spectroscopy“, *J. Phys. Chem. C* 112, 6558 (2008).

[4] H. Němec, H.-K. Nienhuys, E. Perzon, F. Zhang, O. Inganäs, P. Kužel, and V. Sundström, „Ultrafast conductivity in a low-band-gap polyphenylene and fullerene blend studied by terahertz spectroscopy“, *Phys. Rev. B* 79, 24 5326 (2009).

### **Studium feromagnetického polovodiče (Ga,Mn)As pomocí ultrarychlé laserové spektroskopie**

*Eva Rozkotová, 2.-3. cena kategorie B*

Feromagnetický polovodič (Ga,Mn)As patří mezi typické zástupce tzv. „zředěných magnetických polovodičů“. Jedná se o polovodiče, v nichž je dosaženo feromagnetického stavu zabudováním určitého procenta magnetických iontů náhodně do krystalové mříže. Tyto materiály v sobě spojují výhody polovodičů s magnetickými vlastnostmi kovů, a jsou tak důležitým článkem pro vývoj nových spintronických součástek. Jednou z klíčových vlastností těchto materiálů je možnost snadno ovlivňovat jejich feromagnetický stav, např. změnou koncentrace nosičů, přiložením vnějšího pole či pomocí světla.

Předkládaný soubor 3 původních článků se zabývá studiem změn magnetizace ve feromagnetickém polovodiči (Ga,Mn)As vyvolaných laserem. Dopadem laserového pulsu dochází v materiálu ke změně teploty (T) a koncentrace nosičů (p). Změnou těchto parametrů se mění poloha snadné osy, což má



za následek vychýlení magnetizace a její následnou relaxaci do nové rovnovážné polohy.

Za účelem studia dynamiky magnetizace bylo užito magnetooptických metod ultrarychlé laserové spektroskopie. V naší práci se jedná konkrétně o metodu časově rozlišené Kerrovy rotace (TRKR), která je přímo citlivá ke změnám magnetizace v materiálu. Detailním studiem závislosti signálu z TRKR na různých vnějších parametrech bylo zjištěno, že magnetizace koná po dopadu laserového pulsu precesní pohyb. Precese se odehrává na časové škále ns, což je řádově déle, než je doba života elektronů excitovaných laserovým svazkem. Frekvence precese (v řádech desítek GHz) navíc přesně odpovídá frekvenci precese magnetizace určené pomocí feromagnetické rezonance. Z toho lze usuzovat, že magnetizace osciluje kolem okamžité kvazirvnovážné polohy. Tato poloha je dána

okamžitou teplotou  $T(t)$  a koncentrací děr  $p(t)$  a relaxuje na dlouhých časových škálách (více jak 4 ns).

Dalším z aplikačního hlediska důležitým krokem je schopnost koherentně kontrolovat pozorovanou precesi magnetizace. Za tímto účelem byl v experimentu přidán druhý excitační svazek, který vyvolává v materiálu stejné změny jako první svazek. V závislosti na časovém zpoždění bylo pozorováno koherentní zesílení nebo naopak úplné zrušení oscilací.

*Tato práce byla podporována z Výzkumného Záměru č. MSM0021620834 a AV0Z1010052, Výzkumného Centra LC510 a grantovými projekty GAUK 252445 a GAČR č. FON/06/E001, FON/06/E002 a KAN400100652.*

# SPECTRO CS

s.r.o.

Rudná 1361/ 51  
700 30 Ostrava, Zábřeh

Certifikace dle ISO 9001: 2001

Certifikát TÜV CZ, číslo: 1387-1

☎ 596 762 840, Fax: 596 762 849

info@spectro.cz , www.spectro.cz

**specialisté v oboru spektrometrie nabízejí:**

## RUČNÍ A MOBILNÍ SPEKTROMETRY:

- SPECTRO ISORT
- ruční přístroj, napájený z akumulátorku, analýza NL a Cr oceli včetně C
  - oblouk na vzduchu (bez argonu nebo radioaktivního zdroje záření)
- SPECTROTEST<sup>CCD</sup> **TXC25** *Nový model*
- analýza a určení jakosti za 4s, metoda Fingerprint (otisk prstu), ICAL
  - mobilní spektrometr s parametry laboratorního přístroje
- SPECTRO xSORT *Novinka*
- analýza včetně N, C, B, As, Sn, P a S v oceli, měření obsahu C na vzduchu
  - ruční RTG spektrometr, analýza a třídění kovů, půd a odpadů, RoHS
  - bezpečný, spolehlivý, rychlý, SDD detektor - rozlišení méně než 160 eV

## STACIONÁRNÍ - LABORATORNÍ SPEKTROMETRY:

- SPECTROMAXx D *Nový model*
- rozsah vln. délek 233 až 670 nm, stolní provedení, váha cca. 60 kg.
  - analýza Al, Zn a Mg báze
- SPECTROMAXx F (M) *Nový model*
- rozsah vln. délek 160(140) až 670 nm, provedení stolní a s podstavcem
  - analýza Fe, Ni, Al, Cu, Zn, Pb, Sn, Co, Ti a Mg báze. Libovolná vlnová délka
  - ICAL - recalibrace všech programů jediným vzorkem
- SPECTROLAB
- spektrometr nejvyšší kategorie s **hybridním opt. systémem** (PMT a CCD)
  - extrémně nízké limity detekce (jednotky mg/kg u stopových prvků)
  - analytické moduly pro všechny báze v jediném přístroji
  - rozsah vlnových délek 120 – 780 nm, včetně analýzy N,O a H, SSE

## AUTOMATICKÉ SYSTÉMY:

- NUCLEUS
- bezobslužná provozní laboratoř, umístění v kontejneru pro nečisté prostředí

## PŘÍSTROJE S ICP:

- SPECTRO ARCOS
- simultánní analýza všech čar mezi 130-770 nm za méně než 2 sekundy
  - unikátní 3x750 mm optický systém, spektrální rozlišení 8 pm (130 – 340 nm)
  - měření prvků včetně C, N, Br, I, Cl a suspenzí (tzv. „slurry“ technika)
  - simultánní analýza, 400 mm CCD optika, ICAL
- SPECTRO GENESIS *Nový model*

## RENTGENOVÉ SPEKTROMETRY:

- SPECTRO XEPOS *Nový model*
- stolní RTG spektrometr pro analýzu Na – U
- SPECTRO MIDEX *Nový model*
- nový RTG spektrometr pro analýzu drahých kovů, M-verze s velkou komorou
- SPECTRO PHOENIX II
- malé, stolní, levné analyzátoři včetně systémů on-line
- SPECTRO IQ II *Novinka*
- nový stolní RTG spektrometr pro nízké limity Na, Mg, Al, Si, P, S a Cl

## SPEKTROMETRY S DOUTNAVÝM VÝBOJEM:



- Německo

- SPECTRUMA GDA 750 (550)
- spektrometr s doutnavým výbojem, optika 750 mm, DC (HF) zdroj GD
  - měření vrstev (pokovení, nitridování, nauhličení atd. ), USU - analýza nepravidelných tvarů, drátů, aj.
- SPECTRUMA GDA 650 (150HR) *Novinka*
- GDA spektrometr s unikátní 400 mm CCD optikou, DC (HF) zdroj GD

## ZAŘÍZENÍ PRO MĚŘENÍ ČÁSTIC A SYPNÝCH HMOT FIRMY: SEISHIN - Japonsko

- LMS-30 (laserový analyzátor částic)
- stanovení velikosti částic 0,1 – 1000 µm, mokry i suchý způsob měření
- DALŠÍ PŘÍSTROJE
- hustoměry, tryskové mlýny, třídičky, rozsěvačky

## ZAŘÍZENÍ PRO TRIBOTECHNIKU FIRMY:



- USA

- FluidScan *Novinka*
- ruční, výkonný IČ spektrometr
- LNF
- analyzátor velikosti částic v kombinaci s identifikací částic pomocí knihoven
- SPECTROIL M, C
- opticko emisní spektrometr s rotační diskovou elektrodou pro analýzu olejů
- Ferografy, Fuel Snifer, Viskozimetry
- chemické složení nečistot a aditiv, viskozita, ředění palivem atd.

## ZAŘÍZENÍ OD FIRMY

**FLUXANA**

Zařízení pro přípravu materiálů – TAVIČKY, certifikované referenční materiály a spotřební materiál pro XRF

## CERTIFIKOVANÉ REFERENČNÍ MATERIÁLY:

Firem: MBH Analytical a BAS, Velká Británie, Hydro Bonn a SUS, SRN, Alcan Švýcarsko, Aluminium Pechiney Francie, a.j.

**Podrobnější informace o přístrojích získáte na <http://www.spectro.cz>**

Zastoupení ve SR: **SPECTRO APS**, spol. s.r.o., Izabely Textorisovej 13, 036 01 Martin

Tel/Fax: +421 434 222 314. Mobil: +421 903 707 145, E-mail: spectroaps@spectroaps.sk

## NABÍDKA PUBLIKACÍ SPEKTROSKOPICKÉ SPOLEČNOSTI JMM

Skripta AAS I – základní kurz (poslední 1 ks)	100,- Kč
Inorganic Environmental Analysis	161,- Kč
Referenční materiály (přednášky)	93,- Kč
Názvosloví IUPAC (Part XII: Terms related to electrothermal atomization; Part XIII: Terms related to chemical vapour generation)	35,- Kč
Kurz ICP pro pokročilé	245,- Kč
Kurz AAS pro pokročilé (1996)	120,- Kč
Metodická příručka pro uživatele FTIR	100,- Kč
Skripta Kurz HPLC/MS (2001)	300,- Kč
12. Spektroskopická konference	190,- Kč
13. Spektroskopická konference (2007 Lednice)	130,- Kč
Sborník přednášek ze semináře Radioanalytické metody IAA '03	62,- Kč
Sborník přednášek ze semináře Radioanalytické metody IAA '04	78,- Kč
AAS II – kurz pro pokročilé (2006)	435,- Kč
Sborník přednášek ze semináře Radioanalytické metody IAA '05	126,- Kč

---

### Spektroskopická společnost Jana Marka Marci

se sídlem: Thákurova 7, 166 29 Praha 6 e-mail: [immss@spektroskopie.cz](mailto:immss@spektroskopie.cz)

<http://www.spektroskopie.cz>

Adresa pro zasílání korespondence: Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2,  
611 37 Brno

Adresa sekretariátu pro osobní kontakt: Masarykova univerzita, Komenského nám. 2, Brno

Úřední hodiny: úterý 10 – 12 h, čtvrtek 10 – 12 h

Telefon: 549 49 1436, fax: 549 49 2494, mobil: 722 554 326, tajemnice Markéta Koželouhová

#### redakční rada:

prof. RNDr. Josef Komárek, DrSc. (předseda)

Doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc., prof. RNDr. Viktor Kanický, DrSc.

tech. redakce: Mgr. Rostislav Červenka

redakční uzávěrka: 31. 12. 2009

uzávěrka příštího čísla: 31. 3. 2010