

Československá spektroskopická společnost

Bulletin

39

Čs. spektroskopická spol.
1982
K N I H O V N A
180
Průstějov

1982

Bulletin

Číslo 39

prosinec 1982

Tato publikace přináší českou verzi 4.části terminologických pravidel IUPAC, věnovanou spektrální analýze v oboru rentgenových spekter (Pure Appl. Chem. 52, 2541 /1980/). Tato část byla schválena v r. 1979 komisí IUPAC ve složení :

Předseda : J.Robin (Francie), sekretář : R.Jenkins (USA).
Členové : Ju.I.Beljajev (SSSR), K.Laqua (NSR), W.H.Melhuish (N.Zéland), R.Müller (Švýcarsko), I.Rubeška (ČSSR), A.Strasheim (JAR). Mimořádní členové : C.Th.J.Alkemade (Nizozemí), L.S.Birks (USA), L.R.P.Butler (JAR), V.A.Fassel (USA), N.Omenetto (Itálie), E.Plško (ČSSR), R.O.Scott (Velká Británie), M.Zander (NSR).

Jednou z hlavních zásad při překladu a redakci české verze bylo zajištění kontinuity s dříve publikovanými překlady částí I. - III. (Bulletin Čs.spektroskopické společnosti č.35, listopad 1981); v této zásadě spatřujeme příspěvek ke vzájemnému porozumění mezi pracovníky specializovaných disciplin.

Přijmeme vděčně každé zhodnocení navržené české terminologie a zejména podněty k jejímu dalšímu zdokonalení. Veškeré připomínky je třeba co nejdříve zaslat na adresu :
Čs.spektroskopická společnost, názvoslovná komise,
Kozlovská 1, 160 00 Praha 6.

J. Musil
předseda názvoslovné komise
Čs.spektroskopické společnosti
při ČSAV

Názvosloví, symboly a jednotky
používané ve spektrální analýze IV.

Rentgenová emisní spektroskopie

překlad : J.Drahokoupil, M.Holovský, Z.Horák, V.Hulínský,
H.Klokočnicková, O.Smotlacha, A.Šimůnek, J.Waňková

Obsah

1. Úvod
 - 1.1 Obecné poznámky k názvosloví
 - 1.2 Podobnost mezi rentgenovou a optickou spektroskopií
 - 1.3 Vznik charakteristických rentgenových fotonů
2. Názvy a symboly obecně používaných fyzikálních veličin
3. Názvy vztahující se ke vzorku
 - 3.1 Masivní vzorek
 - 3.1.1 Pevný vzorek
 - 3.1.2 Práškový vzorek
 - 3.1.3 Vzorek ve formě tuhého roztoku
 - 3.1.4 Kapalný vzorek
 - 3.2 Vzorek s omezenou tloušťkou
4. Názvy a symboly vztahující se k buzení rentgenového záření
 - 4.1 Vznik rentgenového záření buzením elektrony
 - 4.1.1 Nízkoenergetické srážky
 - 4.1.2 Vznik charakteristického rentgenového záření
 - 4.1.3 Spojité spektrum
 - 4.2 Vznik rentgenového záření dopadem pozitivních iontů
 - 4.3 Buzení rentgenového záření fotony
 - 4.3.1 Fluorescenční výtěžek
 - 4.3.2 Lineární zeslabovací koeficient
 - 4.3.3 Hmotový zeslabovací koeficient
 - 4.3.4 Sekundární fluorescence
 - 4.4 Přehled názvů a symbolů vztahujících se k buzení rentgenového záření

5. Názvy a symboly vztahující se k měření rentgenového záření
 - 5.1 Vlnová disperze
 - 5.1.1 Difrakce na krystalech
 - 5.1.2 Úhlová disperze
 - 5.1.3 Charakteristika krystalů
 - 5.1.4 Rozlišení spektrometru
 - 5.1.5 Detektory užívané u spektrometrů
 - 5.2 Energetická disperze
 - 5.2.1 Polovodičový detektor
 - 5.2.2 Rozlišení detektorů Si(Li)
 - 5.2.3 Mnohokanálový analyzátor
 - 5.3 Názvy a symboly vztahující se k rentgenovému měření
6. Názvy a symboly vztahující se k interpretaci rentgenových dat a kvantitativní analýze
 - 6.1 Měření relativní intenzity rentgenového záření
 - 6.2 Přesnost čítání impulsů
 - 6.3 Kalibrační křivky
 - 6.4 Kalibrační funkce
 - 6.5 Rovnice pro metodu základních parametrů
 - 6.6 Názvy a symboly užívané při zpracování dat a analýze

1. Úvod

1.1 Obecné poznámky k názvosloví

První a druhá část této řady se zabývala obecnými doporučeními pro atomovou emisní spektroskopii a interpretaci dat. Poslouží jako průvodce k části IV. o rentgenové spektrální chemické analýze, obdobně jako posloužily k části III. o plamenové spektroskopii. Názvosloví a praxe popsané v tomto dokumentu obecně odpovídají optické spektroskopii (viz část I). Existují však některé příklady, kde dlouho zavedená praxe si vyžádala užití speciálních symbolů a terminologie. Např. v podstatě všechna rentgenová měření se dělají technikou počítání fotonů, ale výsledky většinou nejsou převáděny na zářivý tok nebo hustotu zářivého toku nebo ozáření. Termín tok fotonů by byl vhodný, kdyby měření byla korigována na účinnost detektoru, ale to je u rentgenové chemické analýzy prováděno zřídka (dělá se to při měření spektrálního rozdělení brzděného záření - viz 4.1). Proto se obvykle užívá termínu intenzita rentgenového záření I a vyjadřuje se jako počet fotonů detekovaný za jednotku času. Podobně termín relativní intenzita rentgenového záření I_r se užíván ve smyslu: intenzita pro stanovený prvek v neznámém vzorku dělená intenzitou pro stanovený prvek při známé koncentraci. Jiný příklad: symboly pro parametry analyzujícího krystalu a pro rentgenový zeslabovací koeficient se dobře zavedly a důsledně se v literatuře používají. Je nesnadné je zaměnit za symboly v jiných oborech spektroskopie a proto jsou ponechány.

1.2 Podobnost mezi rentgenovou a optickou spektroskopií

Mezi rentgenovou a optickou spektroskopií existují jisté podobnosti, ale i některé důležité rozdíly. Stejně jako u každé jiné spektroskopické metody rozlišujeme i v rentgenové spektroskopii tři kroky: a) excitaci, při které vznikají emisní čáry charakteristické pro prvky v materiálu, b) měření jejich intenzity, c) převedení intenzity rentgenového záření na koncentraci pomocí kalibračního postupu, který může zahrnovat i korekci na matriční vlivy. Naproti tomu přístrojové vybavení, technika měření a zpracování signálu se pro uvažovaný obor vlnových délek značně liší od ostatních emisních spektroskopických technik.

1.3 Vznik charakteristických rentgenových fotonů

Charakteristické fotony rentgenového záření využívané k analýze vznikají při přechodech mezi vnitřními elektronovými energetickými hladinami v atomech. Aby mohla vzniknout charakteristická emise, musí být atom nejdříve ionizován např. ve vrstvě K, L nebo M. Ionizaci lze docílit fotonem nebo částicí, pokud jejich energie převyšuje vazební energii elektronu v příslušné vrstvě. Po ionizaci dochází k emisi rtg.čáry (nebo k emisi Augerova elektronu - viz 4.3.1), jestliže se vakance zaplní elektronem z některé vnější vrstvy. Energie E charakteristického fotonu je rovna rozdílu vazebních energií

elektronových hladin, mezi nimiž nastává přechod. Probíhá-li počáteční ionizace ve vrstvě K, mluvíme o čarách serie K, je-li ve vrstvě L pak mluvíme o čarách serie L atd. Charakteristický foton lze také popsat vlnovou délkou λ , přičemž λ a E splňují vztah $\lambda = K/E$. Hodnota konstanty K je $1,9865 \cdot 10^{-16}$ nm.J, což je $1,2399 \cdot 10^3$ nm.eV.

2. Názvy a symboly obecně používaných fyzikálních veličin.

Následující termíny jsou v souladu s I. částí této serie terminologických pravidel:

prostorové souřadnice	x, y, z
délka	l
výška	h
šířka	b
plošný obsah	S, A
objem	V
hustota	ρ
poloměr	r
rovinný úhel	α, β, ϕ
prostorový úhel	Ω
rychlost světla (ve vakuu)	c, (c_0)
vlnová délka	λ
kmitočet	ν
hmota	m
čas	t
energie	E
výkon (energie za jednotku času)	P
Planckova konstanta	h

3. Názvy vztahující se ke vzorku

3.1 Masivní vzorek

V rentgenové spektroskopii se obecně užívají pevné nebo kapalné vzorky o hmotnosti 1 gram nebo více. Je-li vzorek tak tlustý, že intenzita charakteristického fluorescenčního záření se významně nemění při zvětšení tloušťky, nazývá se masivní vzorek s nekonečnou efektivní tloušťkou.

3.1.1 Pevný vzorek

Vzorky kovů nebo slitin mají povrch upravený broušením. Jestliže referenční a neznámé vzorky jsou připraveny stejným způ-

sobem, pak nerovnost povrchu, která může být tolerována bez zavedení matematické korekce na nerovnost, závisí na atomovém čísle: pro prvky s atomovým číslem nad $Z = 25$ jsou nejvýše přípustné rozdíly mezi vrcholy a údolími kolem $50 \mu\text{m}$, kdežto pro prvky kolem $Z = 12$ mohou být rozdíly jenom $10 \mu\text{m}$.

3.1.2 Práškový vzorek

Minerály nebo rudy mohou být připraveny tak, že se prášek slisuje do tablet s pojivem nebo i bez něho. Jestliže se používají práškové referenční vzorky, velikost částic by měla být podobná velikosti částic neznámých vzorků. Velikost částic, která může být tolerována bez matematické korekce, je obdobná tolerované nerovnosti povrchu popsané v 3.1.1 pro tytéž prvky.

3.1.3 Vzorek ve formě tuhého roztoku

Připravuje se rozpouštěním pevných látek nebo prášků v boraxu nebo podobném tavidle, aby se získal homogenní vzorek. Při tomto postupu se snížila intenzita, protože dochází ke zředění, ale odpadá matematická korekce na velikost částic nebo jiné heterogenity v původním vzorku. Tato příprava obecně omezuje meziprvkové vlivy.

3.1.4 Tekutý vzorek

Obvykle se umísťuje v kyvetě s tenkým okénkem, které propouští dopadající a vystupující rentgenové záření. Těkalé kapaliny mohou měnit složení odpařováním jedné nebo více složek.

3.2 Vzorek s omezenou tloušťkou

Je-li množství materiálu příliš malé na to, aby se dal připravit masivní vzorek, vztah mezi intenzitou rentgenového záření a koncentrací pro každý stanovovaný prvek bude záviset kromě složení vzorku také na jeho hmotnosti. Často je výhodné použít pouze $0,5$ až $1,0 \text{ mg/cm}^2$ nebo méně, i když je k dispozici větší množství materiálu. Pro takto omezená množství je intenzita rentgenového záření stanovovaného prvku prakticky lineárně úměrná koncentraci nezávisle na složení matrice.

4. Názvy a symboly vztahující se k buzení rentgenového záření

Rentgenová spektra charakteristická pro prvky analyzované ve vzorku mohou být excitována různými dopadajícími fotony nebo urychlenými částicemi. Dva nejčastěji používané typy buzení jsou buzení pomocí elektronů (např. v "elektronových mikrosondách" nebo rastrovacích elektronových mikroskopech) a buzení pomocí fotonů z rentgenek. Existují však i jiné formy buzení.

4.1 Vznik rentgenového záření buzením elektrony

Dopadá-li svazek elektronů na anodu nebo na vzorek, existují tři možnosti, jak mohou elektrony ztrácet energii. Průměrná

ztráta energie na jednotku vzdálenosti ve směru dráhy elektronu se nazývá elektronová brzdná síla dE/dx .

4.1.1 Nízkoenergetické srážky

Většina interakcí elektronů s atomy vede ke ztrátě energie elektronu řádově několika eV. Tato ztráta energie elektronu se v ozařovaném materiálu přeměňuje hlavně na teplo.

4.1.2 Vznik charakteristického rentgenového záření

Malé procento interakcí elektronů (1 z tisíce nebo méně) ionizuje atomy a může vést k emisi charakteristického fotonu (viz 4.3). Ionizační účinný průřez Q , udává pravděpodobnost

takové ionizace. Běžně se udává v cm^2 a obvykle je dán jako účinný průřez pro vznik určitého druhu ionizace, např. Q_K ,

$Q_{L_{III}}$ atd., kde index udává, která hladina je ionizována.

Veličina Q vystupuje v rovnici $dA/dx = q \cdot Q_i \cdot n_i$, kde q je počet elektronů dopadajících na 1 cm^2 ve směru normály k tenké vrstvě materiálu, která obsahuje n_i atomů prvku i na objemovou jednotku a vytvářejících dA ionizací ve vrstvě tloušťky dx a ploše 1 cm^2 . Jak bude ukázáno v odst. 4.3.2, Q má pojmově a matematicky úzký vztah k absorpčnímu koeficientu pro záření. Hodnota Q je poměrně konstantní pro všechny energie elektronů větší než asi dvojnásobek vazební energie v dané vrstvě. To znamená, že zvýšení výtěžku vzniklých rtg.fotonů na dopadající elektron způsobuje spíše zvětšená délka dráhy elektronů o vysoké energii než změna ionizačního účinného průřezu.

4.1.3 Spojité spektrum

U některých dopadajících elektronů (řádově u jednoho z tisíce) dochází k interakcím, při kterých tyto elektrony jsou zbrzděny a ztrácejí stovky nebo tisíce eV energie, aniž by při tom ionizovaly atomy anody. Při těchto interakcích dochází ke vzniku rentgenových fotonů tvořících spojité spektrum. Spektrální rozdělení ostře stoupá od krátkovlnné meze Duana-Hunta λ_{\min} , odpovídající maximu energie dopadajících elektronů, dosahuje vrcholu mezi $1,5$ až 2 násobkem minimální vlnové délky λ_{\min} a pomalu klesá při větších vlnových délkách. Toto spojité spektrum se často nazývá brzdým zářením a představuje rušivé pozadí při měření charakteristických čar.

V případě spojitěho spektra je vhodné mluvit o spektrální intenzitě I (viz pozn. a, b). Můžeme doplnit index λ nebo

Pozn. a : Výklad k použití pojmu intenzita jako obecného termínu viz v I.části této serie terminologických pravidel

Pozn. b : Užívat označení I ve smyslu "intenzita jako funkce úhlu" θ se nedoporučuje, protože hodnota I_θ je závislá na mezivířných vzdálenostech užitého krystalu

E podle toho, zda vyjadřujeme měření v jednotkách vlnových délek nebo energie (praktické jednotky viz 4.4). Naměřená hodnota musí být korigována na účinnost detektoru a reflexní schopnost krystalu.

4.2 Vznik rentgenového záření dopadem kladných iontů

Ionty se ve způsobu buzení rentgenového záření podobají elektronům avšak přímo nebudí měřitelné spojité spektrum. Spojité spektrum je buzeno elektrony, které dopadající ionty vyřázejí z atomů látky. Počet vzniklých charakteristických fotonů je v případě protonů podobný jako u elektronů, jestliže energie protonů je asi 100 krát větší než energie elektronů.

4.3 Vznik rentgenového záření dopadem fotonů

Nejobvyklejší metodou buzení charakteristického rentgenového záření pro chemickou spektrální analýzu je použití záření (toku fotonů) rentgenky, kterým jsou ionizovány atomy vzorku. Toto buzení fotonem, následované emisí fotonu se nazývá rentgenová fluorescence. Záření rentgenky se označuje jako primární záření, fluorescenční záření se nazývá sekundární záření. Primární záření se obvykle vynáší jako spektrální intenzita I_λ nebo I_E nebo je tabelováno jako $I_\lambda \Delta\lambda$ případně

$I_E \Delta E$ (tabulky udávají počet fotonů v určitém intervalu $\Delta\lambda$ nebo ΔE . Aby primární foton mohl vybudit charakteristickou emisi, musí jeho energie převýšit vazební energii nebo ionizační energii v některé elektronové hladině. Vazební energie se označuje jako E_K , E_L atp. Odpovídající vlnová délka se nazývá charakteristická vlnová délka absorpční hrany a značí se $\lambda_{K,abs}$, atd.

Intenzita emitovaného charakteristického rentgenového záření jednotlivých prvků ve vzorku závisí především na fluorescenčním výtěžku a zeslabovacím koeficientu.

4.3.1 Fluorescenční výtěžek ω

Když elektron vnější vrstvy zaplní vakance ve vnitřní vrstvě ionizovaného atomu, emituje se buď charakteristický foton nebo jiný elektron vnější slupky (takto emitovaný elektron se nazývá Augerův elektron). Fluorescenční výtěžek odpovídá pravděpodobnosti, že bude emitován foton. Fluorescenční výtěžek je menší než 10% pro prvky s nízkým atomovým číslem, ale blíží se jedničce pro prvky s vysokým atomovým číslem. Podle toho, o jakou původně ionizovanou vrstvu se jedná, je značen i fluorescenční výtěžek ω_K , ω_{LI} atd.

4.3.2 Lineární zeslabovací koeficient μ

Zmenšení intenzity svazku rentgenového záření při průchodu látkou na jednotkové dráze je popsáno lineárním zeslabovacím koeficientem. Tento koeficient má dvě složky: τ je lineární koeficient vlastní absorpce a σ je lineární rozptylový koeficient. Pro vlnové délky běžně užívané v analýze (od prvků se $Z > 10$) je τ obvykle více než 10x větší než σ . Ionizace

atomů je zahrnuta pouze ve složce τ a může být vyjádřena v analogickém tvaru jako rovnice v odst. 4.1.2: $dA/dx = -dq/dx = \tau q_0$ kde q_0 opět představuje počet fotonů, které dopadají kolmo na 1 cm² vrstvy materiálu a τ nahrazuje člen $Q \cdot n$ vystupující v odst. 4.1.2. Na rozdíl od Q roste

τ přibližně úměrně λ^3 nebo $1/E^3$ s výjimkou ostrých poklesů na charakteristických absorpčních hranách (viz odst. 4.3). Poměr zeslabovacích koeficientů vlastní absorpce na obou stranách absorpční hrany je dán koeficientem skoku na absorpční hraně r .

4.3.3 Hmotový zeslabovací koeficient μ/ρ

Při zkoumání průchodu rtg. záření mnohošložkovými vzorky se spíše než lineární zeslabovací koeficienty μ užívají hmotové zeslabovací koeficienty μ/ρ , kde ρ je hustota. Hmotový zeslabovací koeficient prvku j osnovy pro charakteristické záření stanovovaného prvku i se pro jednoduchost označuje jako $\mu_{i,j}$. Pro osnovu (matrici) M o k složkách (včetně stanovovaného prvku i) se celkový hmotový zeslabovací koeficient jednoduše vyjádří jako

$$\mu_{ik} = \sum_{j=1}^k \mu_{ij} c_j$$

kde c_1, c_2, \dots jsou koncentrace prvků normalizované vztahem

$$\sum_i c_i = 1$$

4.3.4 Sekundární fluorescence

Sekundární fluorescencí se míní excitace charakteristického záření stanovovaného prvku ve vzorku sekundárním charakteristickým zářením ostatních prvků přítomných ve vzorku. Výsledkem je zvýšení měřeného signálu. Sekundární fluorescence je často důležitým příspěvkem pro prvky $Z \geq 20$, pokud vzorek zároveň obsahuje sousední prvky s poněkud větším atomovým číslem, jejichž charakteristické záření ionizuje stanovovaný prvek.

5. Názvy a symboly vztahující se k měření rentgenového záření

K popisu charakteristického rtg. záření různých prvků užíváme buď vlnové délky λ nebo energie E ; tato praxe je dána typem použitého měřicího zařízení.

5.1 Vlnová disperse

Vlnová disperse je prostorové rozdělení složek charakteristického rentgenového záření podle vlnové délky.

5.1.1 Difrakce krystalu

Z polychromatického záření emitovaného vzorkem po průchodu kolimátorem je vymezen přibližně rovnoběžný svazek (obr. 1).

Tabulka 1. Přehled názvů a symbolů vztahujících se ke vzniku rentgenového záření

Termín	Praktické jednotky	Symbol
Intenzita rtg. záření	s^{-1}	I
Relativní intenzita rtg. záření	1	I_r
Spektrální intenzita	$s^{-1} \cdot \text{Å}^{-1}$	I_λ
	$s^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$	I_E
Ionizační energie	J...eV, keV	$E_i, E_K, E_L, E_M, \text{ atd.}$
Vazební energie pro danou vrstvu	J...eV, keV	$E_{K\alpha}, E_{L\beta}, \text{ atd.}$
Energie emitovaného fotonu	nm, (Å)	$\lambda_i, \lambda_{K\alpha}, \lambda_{L\alpha}, \text{ atd.}$
Vlnová délka absorpční hrany	nm, (Å)	$\lambda_{K\alpha}, \lambda_{K\beta}, \lambda_{L\alpha}, \text{ atd.}$
Vlnová délka emitovaného fotonu	1	r
Koeficient skoku na absorpční hraně	cm^2	Q
Ionizační účinný průřez pro určitou elektronovou hladinu	cm^{-1}	$Q_K, Q_L, \text{ atd.}$
Lineární zeslabovací koeficient	cm^{-1}	μ
Hmotový zeslabovací koeficient	$\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu/\rho, \mu_{\text{eff}}, \mu_i$

Lineární koeficient vlastní absorpce cm^{-1}

Lineární rozptylový koeficient cm^{-1}

Fluorescenční výtěžek emise pro určitou slupku 1

τ

σ

$w_i, w_K, w_M \text{ atd.}$

Tento svazek dopadá na difrakující krystal, který změni směr jednotlivých složek svazku o různé vlnové délce o různé úhly podle Braggovy rovnice

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta,$$

kde θ je Braggův úhel mezi dopadajícím zářením a difrakujícími rovinami, n je řád difrakce (viz pozn. c), d_{hkl} je mezirovinová vzdálenost pro difrakující roviny ($h k l$). Celkový úhel mezi dopadajícím a difraktovaným zářením je roven 2θ . Pro vlnové délky větší než 1 nm může být užito mřížky s velmi malou vzdáleností vrypů, ale až do 10 nm je v praxi dávana přednost pseudokrystalům typu stearátu barnatého. Otáčením krystalu je postupně orientováno na detektor záření jednotlivých vlnových délek až do maximální vlnové délky λ_{max} , kde $\lambda_{max} = 2d$. Praktická mezní hodnota je přibližně 1,8d, což je dáno mechanickým omezením konstrukce spektrometru.

5.1.2 Úhlová disperze $d\theta/d\lambda$

Změna úhlu θ , která odpovídá změně vlnové délky $d\lambda$, je $d\theta/d\lambda = 1/(2d \cos \theta) = \operatorname{tg} \theta/\lambda$; to znamená, že nejlepší rozlišení čar v daném řádu spektra získáme s krystalem, který má malé d_{hkl} .

5.1.3 Charakteristika krystalu

K selektivnímu odrazu na difrakujících rovinách dochází ve skutečnosti v jistém úhlovém rozmezí. U mosaikových krystalů je to dáno především nedokonalostí krystalu a u velmi dokonalých krystalů je konečná šíře oblasti, ve které dochází k reflexi v souladu s dynamickou teorií difrakce. Tvar difrakčního maxima pro monochromatické záření je dán měřenou křivkou, jestliže se krystal natáčí v oblasti Braggova úhlu. Z fotonů, které dopadají na krystal pod úhlem θ je reflektována část $P(\theta)$. Pro mosaikové krystaly má pík přibližně tvar Gaussovy křivky a ukazuje stupeň dokonalosti krystalu. Charakteristiky píku dovolují kvalitativně srovnat různé krystaly (viz obr. 2).

Ustálila se následující symbolika: Celková šířka píku v polovině maxima se označuje jako šířka W ; nabývá hodnot od několika úhlových vteřin do 10 až 20 minut. Maximální hodnota $P(\theta)$ se nazývá maximální difrakční koeficient P , který pro běžné krystaly nabývá hodnoty od 0,2 do 0,8. Integrovaný koeficient reflexe $R = \int P(\theta) d\theta$ je udán v radiánech ($d\theta$ je v radiánech) a nabývá hodnot od 10^{-5} až do 10^{-3} radiánů.

5.1.4 Rozlišení spektrometru B v úhlových jednotkách (pozn. d)

Z obrázku je zřejmé, že kolimátor dovoluje úhlovou divergenci

Pozn. c: Použití n pro řád difrakce je v souladu s doporučeními IUPAP a IUCr, ale je v rozporu s I. částí této řady terminologických pravidel IUPAC.

Pozn. d: termínu rozlišení je v této části užito odlišně od předcházejících částí této série terminologických pravidel

procházejícího svazku. Intenzita lineárně ubývá na obě strany v závislosti na úhlové odchylce od osy svazku a tím je dán "trojúhelníkový tvar" rozdělení intenzity prošlé kolimátorem; šíře v polovině maxima je označována jako rozlišení kolimátoru B_c . Rozlišení kolimátoru je dále konvoluováno (jako by mělo Gaussovo rozložení) s difrakční křivkou krystalu o šířce W a výsledné rozlišení spektrometru B je dáno vztahem

$$B = \sqrt{B_c^2 + W^2};$$

B nabývá pro běžné kolimátory hodnot od 10^{-3} do 5×10^{-3} radiánů tj. 4 - 20 úhlových minut. Např. u tak užitečného krystalu jako je LiF, pro difrakční roviny (200) a pro fotony o energii 6000 eV je nejlepší rozlišení vyjádřené ve vlnových délkách kolem 4×10^{-4} nm, nebo v energetické stupnici menší než 13 eV. Rozlišení se však u fotonů o vysoké energii snižuje a blíží se hodnotě 250 eV pro 25,3 keV fotony ($\text{Sn K}\alpha$). Rozlišení 13 eV v oblasti energií fotonů 6000 eV můžeme srovnat s nejlepším rozlišením 135 - 150 eV pro detektor Si(Li) (viz odstavec 5.2.2). Krystalový spektrometr však difrakuje záření v různém řádu při témž úhlu θ ; to znamená, že pro $\lambda_2 = \lambda_1/2$ se druhý řád pro vlnovou délku λ_2 bude překrývat s prvním řádem pro λ_1 (harmonický překryv) a λ_1 nemůže být rozlišen od λ_2 , leda pomocí výšky pulsu (viz odst. 5.1.5).

5.1.5 Detektory užívané u vlnové disperzních spektrometrů Obvyklé jsou detektory dvou typů: proporcionální detektory plněné plynem nebo scintilační detektory. Proporcionální detektor plněný plynem je převážně používán pro vlnové délky větší než 0,15 - 0,2 nm. Je to válcová komůrka naplněná vzácným plynem, např. Ar nebo Xe, který absorbuje fotony rtg. záření. Malá příměs zřasovacího plynu (např. organické páry nebo halogen) zabráňuje opakovanému zapálení výboje.

Absorpcí rtg. fotonů ve vzácném plynu vytváří určitý počet párů ion - elektron, který je úměrný energii absorbovaného fotonu. Silné radiální elektrické pole urychluje elektrony směrem ke střednímu vláknu (anodě) detektoru. V průběhu urychlování dochází k dodatečné ionizaci (plynové zesílení), ale míra tohoto zesílení je přibližně nezávislá na počtu počátečních párů ion - elektron a výsledná amplituda pulsu zůstává tak úměrná energii absorbovaného fotonu. Výsledkem statistického rozdělení jak počtu vytvořených párů elektron - ion, tak plynového zesílení je rozdělení amplitud impulsů pro absorpci fotonů o konstantní energii. Rozlišení detektoru Γ v eV je celá šířka křivky amplitudového rozdělení impulsů v poloviční výšce maxima; Γ je dáno empirickým výrazem

$\Gamma \approx 2,35 \sqrt{1,7 \varepsilon E}$, kde 2,35 je šířka v poloviční výšce pro normalizovanou křivku normálního rozdělení chyb ($\sigma = 1$), faktor 1,7 je vlastností detektoru a je určen empiricky, ε je ionizační energie (15,8 eV pro argon) a E je energie fotonu. Pro fotony o energii 6000 eV je $\Gamma \approx 950$ eV. Po absorpci fotonu rentgenového záření detektorem nastává časové období zvané mrtvá doba t_D , během které systém není schopen reagovat

na následující absorbovaný foton. Jak detektor, tak elektronický zesilovač přispívají k mrtvé době t_D systému; t_D bývá řádově několik μ s. Mrtvá doba způsobuje, že měřená intenzita I_m , vyjádřená počtem pulsů za vteřinu, je snížena vůči skutečné intenzitě. Korigovanou intenzitu I_c lze získat z rovnice $I_c = I_m / (1 - t_D I_m)$, pokud $t_D I_m \leq 0,1$.

Scintilační detektor se obvykle užívá pro vlnové délky kratší než 0,2 nm. Součástí detektoru je krystal (např. NaJ aktivovaný Tl), který po absorpci rtg. fotonu emituje ve viditelné oblasti spektra. Fotonásobič, který je opticky spojen s krystalem, převede optický signál na proudový a po zesílení na výstupu vytváří pulsy napětí úměrné energii fotonu rentgenového záření. Pro tutéž energii fotonu má scintilační detektor asi trojnásobně větší Γ nežli proporcionální detektor; mrtvá doba je podobná jako u proporcionálního plynného detektoru.

5.2 Energetická disperse

Energetickým rozlišením je míněno rozdělení fotonů charakteristického záření podle jejich energií. Energeticky dispersní přístroj nepotřebuje krystalový spektrometr (viz obr. 1 b), ale aby byl prakticky použitelný, musí mít energeticky dispersní detektor energetickou rozlišovací schopnost lepší než plynový proporcionální nebo scintilační detektor užívaný ve vlnové dispersních přístrojích.

5.2.1 Polovodičový detektor

Nejčastěji používaný detektor Si(Li) je tvořen kruhovou destičkou z vhodné dopovaného křemíku s nadifundovaným lithiem v centrální oblasti. Na destičku je vloženo předpětí v záporném směru. Jestliže je v centrální oblasti absorbován foton rentgenového záření, vytvoří se určitý počet párů elektron - díra, který je úměrný energii absorbovaného fotonu. Tyto elektrony a díry jsou rozděleny elektrickým polem uvnitř krystalu a vytvářejí proudový puls.

V elektronických obvodech energeticky dispersních spektrometrů je mrtvá doba t_D mnohem delší než u zařízení s detektory popsanými v odst. 5.1.5; je to způsobeno požadavky na zpracování každého jednotlivého pulsu. Nicméně oprava k získání hodnoty I_c je realizována elektronicky speciálním

obvodem, který měří čas jen v případě, že obvod je schopen registrovat pulsy. Avšak i jiné faktory, např. rychlost zpracování pulsů v předzesilovači, omezují pracovní oblast na hodnoty asi do 20000 s^{-1} .

5.2.2 Rozlišovací schopnost Si(Li) detektorů

Vlivem strukturálních defektů, nečistot a jiných ztrátových mechanismů vykazuje počet párů elektron - díra při konstantní energii fotonů statistické variace. To vede k rozšíření amplitudového rozdělení impulsů pro charakteristické fotony rentgenového záření a tak může být zaveden pojem "energetické rozlišení". Rovnice pro statistický příspěvek $\Gamma(s)$ k celkové šíři amplitudového rozdělení impulsů v polovině maxima je dána

vztahem $\Gamma(s) \approx 2,35 \sqrt{F \epsilon E}$, kde F je bezrozměrný faktor, tzv. Fano - faktor, jehož hodnota je přibližně v mezích 0,1 - 0,13 pro Si(Li), jestliže energie fotonu E je v eV. Pro energii fotonu 6000 eV by hodnota $\Gamma(s)$ byla okolo 125 eV. Šum předzesilovače a do jisté míry detektoru přidává asi 80 eV; tento příspěvek se přičítá podle zákona o sčítání šumu ke $\Gamma(s)$ a zvyšuje pozorovanou hodnotu Γ na hodnotu

$\sqrt{125^2 + 80^2} = 150 \text{ eV}$. Tato hodnota dovoluje rozlišení čar $K\alpha$ sousedních prvků, ale není dostatečně nízká pro rozlišení čar $K\beta$ prvku s atomovým číslem Z od $K\alpha$ čar prvku s atomovým číslem $Z + 1$ v oblasti $Z = 16$ (síra) až $Z = 27$ (kobalt). Rozlišení 150 eV u polovodičového detektoru je mnohem lepší než rozlišení 950 eV u proporcionálního počítače (odst. 5.1.1), ale mnohem nižší než u krystalových vlnové dispersních spektrometrů, kde lze dosáhnout rozlišení minimálně 13 eV (odst. 5.1.4).

5.2.3 Mnohokanálový analyzátor

U energeticky dispersního rentgenového spektrometru je mnohokanálový analyzátor užíván ke zpracování impulsů z Si(Li) detektoru. Každý kanál (paměťové místo) odpovídá malému přírůstku energie ΔE . Každý impuls z detektoru je ukládán v příslušném kanálu podle své amplitudy, tj. podle energie fotonu. Počet impulsů v jednotlivých kanálech analyzátoru odpovídá spektrální intenzitě $I_E \Delta E$, která je funkcí energie, jak je pro absorbované záření popsáno v odst. 4.3.4.

5.3 Názvy a symboly vztahující se k měření signálu v rentgenové spektrometrii

Termín	Praktické jednotky	Symbol
Energie pro vytvoření páru elektron-díra nebo elektron-ion v detektoru	eV	ϵ
Fano-faktor	1	F
Rozlišení detektoru nebo spektrometru	eV nebo nm	Γ
Braggův úhel pro difrakci na krystalu	rad, stupně	θ
Mezirovinná vzdálenost u krystalu	nm, Å	d
Vlnová délka	nm, Å	λ
Šíře měřené křivky krystalu	rad, stupně	W
Difrakční koeficient na maximu	1	P
Integrální koeficient reflexe	rad	R
Úhlová disperse	rad (nm nebo rad) Å	$d\theta/d\lambda$
Mrtvá doba detektoru (počítače)	s	t_D

6. Názvy a symboly vztahující se k interpretaci rentgenových dat a ke kvantitativní analýze

6.1 Měření relativní intenzity rentgenového záření I_r

Ať už oddělíme charakteristické čáry prvků obsažených ve vzorku jakýmkoliv způsobem, zbývá změřit intenzitu rtg. emisní čáry každého prvku, abychom ji mohli přiřadit k jeho obsahu ve vzorku. Obecný postup je ten, že se jako měřeného parametru použije relativních intenzit rentgenového záření. Abychom dostali relativní intenzitu, je nutné provést korekci na mrtvou dobu (viz odst. 5.1.5) a na vliv pozadí (viz odst. 4.1.3 a 6.2).

6.2 Přesnost čítání impulsů

Při měření rtg. záření lze přesnost snadno odhadnout, neboť fotony jsou počítány jednotlivě. Emise fotonů je náhodným procesem v čase, pro nějž lze předpokládat Poissonovo rozdělení. Proto pro výsledek měření N pulsů, když N je dostatečně velké, je standardní odchylka počtu impulsů $s(N)$ dána

vztahem $s(N) = \sqrt{N} = \sqrt{I t}$, kde I je intenzita v impulsech za 1 s a t je doba měření v sekundách. Pro zahrnutí vlivu dalších náhodných chyb vznikajících při odečítání pozadí nebo určování poměrů intenzit se použijí pravidla sečítání rozptýlů náhodných veličin.

Má-li např. signál na maximu čáry celkem N_p pulsů a v oblasti pozadí má N_B pulsů, pak hodnota $s(N)$ pro charakteristickou čáru nad pozadím je $s(N) = \sqrt{N_p + N_B} = \sqrt{(I_p + I_B) t}$. Jelikož N_p a N_B jsou obvykle velká čísla (větší než 1000), je standardní odchylka jednoho měření dobrou aproximací skutečné (pravé) standardní odchylky (viz část II.). Relativní standardní odchylka s_r může být psána jako

$$s_r = \sqrt{\frac{I_p + I_B}{I_p}} / (N_p - N_B)$$

6.3 Kalibrační křivky

Jedna z metod kvantitativní rentgenové spektroskopie používá kalibračních křivek, ve kterých je intenzita rentgenového záření vztahována ke koncentraci stanovovaného prvku. Kalibrační křivky, resp. inverzní funkce intenzita (koncentrace) vyjadřující analytické křivky, se sestaví pomocí referenčních vzorků. Pro mnohosložkové vzorky bývá zapotřebí celé řady křivek pro jediný stanovovaný prvek vzhledem k tomu, že je nutno respektovat různé koncentrace ostatních prvků ve vzorku. Tato skutečnost omezuje použitelnost metody kalibračních nebo analytických křivek a mluví ve prospěch účinnějších metod vyhodnocování dat.

6.4 Kalibrační funkce

Kalibrační funkce s empirickými koeficienty: Kalibrační funkce i -tého prvku lze psát (viz odst. 3.2 II.části)

$$x_i = g_i (c_1, c_2, \dots, c_i, \dots, c_n) \quad / \text{rov. 6.4.1} /$$

V rentgenové spektroskopii je užitečným tvarem pro kalibrační funkci regresní rovnice :

$$c_i / I_{r,i} = \alpha_{i0} + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} c_j \quad / \text{rov. 6.4.2} /$$

kde $I_{r,i}$ je měřená relativní intenzita rentgenového záření pro prvek i , α_{i0} odpovídá průsečíku na ose $c_i / I_{r,i}$,

$\alpha_{ii} + \alpha_{i0} = 1$ a ostatní hodnoty α_{ij} jsou empiricky určené ovlivňovací koeficienty, které představují vliv prvku j na prvek i . Číselné hodnoty pro α_{ij} jsou získány měřením řady referenčních vzorků známého složení a řešením soustavy rovnic typu 6.4.2 pro neznámé α_{ij} .

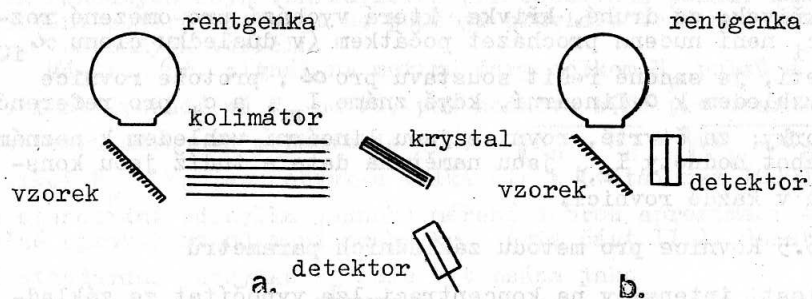
Zvláštní tvar rovnice 6.4.2 má několik významných výhod vůči jiným tvarům regresních rovnic : především je nelineární pro $I_{r,i}$ což umožňuje lepší aproximaci skutečných kalibračních křivek; za druhé, křivka, která vychází pro omezené rozpětí c_i není nucena procházet počátkem (v důsledku členu α_{i0}); za třetí, je snadné řešit soustavu pro α , protože rovnice jsou vzhledem k α lineární, když známe $I_{r,i}$ a c_i pro referenční vzorky; za čtvrté, rovnice jsou lineární vzhledem k neznámé c_i , neboť hodnoty $I_{r,i}$ jsou naměřená data a tudíž jsou konstantou v každé rovnici.

6.5 Rovnice pro metodu základních parametrů

Závislosti intenzity na koncentraci lze vypočítat ze základních fyzikálních parametrů, tj. vyhnout se empirickým koeficientům. Základními požadovanými parametry jsou : spektrální intenzita primárního záření (viz odst. 4.1.3), hmotové zeslabovací koeficienty (viz odst. 4.3.3), fluorescenční výtěžek fotoemise pro danou čáru (viz odst. 4.3.1) a absorpční podíl pro každou elektronovou hladinu (koeficient skoku na absorpční hraně). Rovnice, které jsou k určení koncentrací touto metodou používány, zahrnují sečítání přes všechny vlnové délky primárního záření do potřebných hloubek vzorku a separátně se vyhodnocuje buzení primárním zářením a sekundární buzení. Tyto rovnice vyžadují počítačové řešení, ale na druhé straně umožňují maximální operativnost této metody pro analytickou praxi.

6.6 Názvy a symboly užívané při zpracování dat a analýze

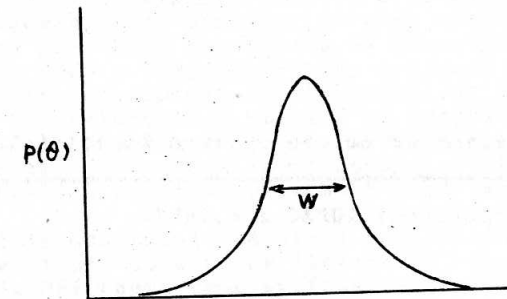
Termín	Praktické jednotky	Symbol
Celkový počet impulsů na maximum čáry nebo v místě měření pozadí	1	N_p, N_B
Relativní směrodatná odchylka	1	s_r
Koeficient ovlivnění prvku i prvkem j	1	α_{ij}
Směrodatná odchylka počtu pulsů	impulsy	$s(N)$



obr. 1 Dvě metody rentgenové spektroskopie

a. vlnová disperze

b. energetická disperze



obr. 2 Intenzita záření po průchodu krystalem jako funkce úhlu v oblasti Braggova úhlu

Nomenklatura a prezentace dat ve spektroskopii elektronů při excitaci fotony

/Doporučení IUPAC z r.1975/

Překlad : Z.Bastl

Komise pro molekulární strukturu a spektroskopii při IUPAC považuje za velmi důležité dosáhnout dohody o nomenklatuře a způsobu prezentace spektrálních dat v této rychle se rozvíjející a důležité oblasti spektroskopie. Tato spektroskopie představuje měření kinetické energie elektronů emitovaných chemickými látkami obvykle v důsledku excitace monochromatickým rentgenovým zářením /v tomto případě se běžně nazývá ESCA, t.j. spektroskopie elektronů pro chemickou analýzu/ nebo excitace ultrafialovým zářením /často nazývaná spektroskopie fotoelektronů/. V mnoha ohledech jsou oba uvedené způsoby excitace komplementární. V některých dalších případech, jimiž se nebudeme v této souvislosti zabývat, dochází k excitaci elektronů jinými způsoby, např. elektronovým bombardováním.

Nejednoznačnosti v nomenklatuře

Uvedme některé případy existujících nejednoznačností:

- a/ výraz "spektroskopie fotoelektronů", obvykle zkracovaný jako PES, je široce užíván k označení analýzy kinetických energií elektronů emitovaných při excitaci fotony v UV oblasti záření He I nebo He II. Avšak logicky je toto označení rovněž použitelné k charakterizaci spekter buzených rentgenovým zářením /viz další diskuse/.
- b/ Výraz "spektroskopie elektronů pro chemickou analýzu" obvykle zkracovaný jako ESCA je všeobecně používán ve spojitosti se spektry excitovanými rentgenovým zářením. Avšak spektra excitovaná ultrafialovým zářením vedou rovněž k aplikacím v chemické analýze, zejména při identifikaci uspořádání atomů v molekulách.

Je třeba se též zmínit, že i jiné techniky spektroskopie elektronů, především spektroskopie energetických ztrát a Augerova spektroskopie mají rovněž závažně analytické použití.

Zvláštní problém, vedoucí k nesprávným výrazům, vzniká v souvislosti se zkracováním slova spektroskopie písmenem S. Např. výraz "spektrum NMR" znamenající "spektrum nukleární magnetické rezonance" je zřejmě správný, avšak není tomu tak v případě výrazu "spektrum ESCA", který doslovně znamená "spektrum spektroskopie elektronů pro chemickou analýzu". Obecně se nedoporučuje používat zkratky obsahující písmeno S jako zkratku pro slovo spektroskopie nebo spektrum. Výjimky jsou zkratky ESCA a PES, které byly z důvodů historických všeobecně přijaty. Doporučuje se však používat tyto zkratky v patřičných souvislostech a pečlivě se vyhýbat jejich nesprávnému používání jako např. ve výrazech "ESCA spektroskopie" nebo "PES spektrometr". U všech spektroskopií elektronů se doporučuje ve zkratkách používat písmeno E jako zkratku slova elektronů.

Obecně se doporučuje používat rozšířeného označení "spektra fotoelektronů" pro spektra excitovaná UV fotony /záření He I nebo He II/. Při tomto typu excitace elektronů valenčních orbitálů skutečně všechny elektrony, jejichž kinetická energie se měří, pocházejí z fotoionizačního procesu. Excitace fotony s vyšší energií, tj. rentgenovým zářením, obvykle vede, kromě elektronů pocházejících z fotoionizačního procesu, též k elektronům produkovaným Augerovými procesy. Je proto logické kompletní neinterpretovaná spektra nazývat "spektra elektronů". Termín "spektra fotoelektronů" lze potom použít pro příslušné identifikované oblasti celkového spektra. Vhodný způsob označování spekter je "He I spektrum fotoelektronů" nebo "Al K α spektrum fotoelektronů /slovy aluminium k α alfa spektrum fotoelektronů/" atd. Nedoporučuje se používat termíny "fotoemisní spektroskopie" a "fotoionizační spektroskopie".

Škála energií

Při prezentaci spekter buzených rentgenovým nebo UV zářením ve formě diagramů se běžně používají tři způsoby označování stupnice energií: ionizační energie, vazebná energie a kinetická energie elektronů. První dva názvy jsou alternativní názvy pro tutéž veličinu; kinetická energie elektronů je rozdílem energie fotonů budícího záření a ionizační energie, a tedy lineárně roste s poklesem ionizační, resp. vazebné energie. Jako alternativa ionizační energie /v elektron-voltech/ se též používá termín ionizační potenciál /ve voltech/.

Na horní stupnici spektrálních grafů se všeobecně doporučuje vynášet ionizační energii E_i , na stupnici spodní měřenou veličinu - kinetickou energii elektronů. Posledně zmíněná veličina má smysl nejen pro elektrony pocházející z fotoionizace, ale i v případě elektronů produkovaných Augerovými deexcitačními procesy. Spektrální pásy, resp. linie, které se vyskytují

ve spektrech buzených rentgenovým zářením a mají svůj původ v Augerových procesech, je vhodné zřetelně označit hvězdičkou, neboť pro ně neplatí škála ionizačních energií.

Obvyklou jednotkou kinetické energie elektronů je elektronvolt, eV. Je-li zapotřebí vztahovat tyto energie k jiným, v SI jednotkách vyjádřeným veličinám, doporučuje se pro molární ionizační energii používat jednotky $J \cdot mol^{-1}$.

Orientace škály ionizačních energií není v literatuře uspokojivě definována. V případě excitace rentgenovým zářením je ionizační /vazebná/ energie obvykle vynášena tak, že roste zprava doleva. Při excitaci zářením He I nebo H II z literatury vyplývá omezená preference orientace s rostoucí ionizační energií zleva doprava. Z důvodů konzistence se doporučuje vynášet spektra s rostoucí kinetickou energií elektronů / tj. klesající ionizační energií / zleva doprava. Tento způsob prezentace je též konzistentní s ostatními spektroskopickými elektronů, kde vyšší hladiny molekulární excitace se nacházejí pravidelně na levé straně spektrálního diagramu.

Další doporučení pro prezentaci a publikaci spektrálních dat.

1. Stupnice na ose pořadnic diferenciálního spektrálního grafu by měla být uváděna v jednotkách dI/dV , tj. $amp \cdot volt^{-1}$, AV^{-1} nebo $pulsy \cdot sec^{-1}$.
2. Pokud je to vhodné, měla by být též uvedena informace o rychlosti přeběhu /sweep rate/ ve Vs^{-1} měřené oblasti spektra.
3. Měla by být uvedena metoda kalibrace a dosažená přesnost.
4. Vzhledem k tomu, že různé typy přístrojů vykazují různou závislost odezvy na kinetické energie elektronů, měly by být též uvedeny příslušné technické a provozní údaje o použitém zařízení.

Odborné zkratky používané ve spektroskopii /mikroskopii a difraktometrii/. - I. Kompilace a klasifikace.

L. Delaey a O. Arkens, Spectrochim. Acta **36B**, 351 /1981/

Volný překlad části týkající se spektroskopie - A. Špačková

Úvod

Stále se zvyšující počet spektroskopických, mikroskopických a difrakčních technik se stal dostupným technicky i komerčně. Každá základní technika má ještě spoustu přidavných a každé toto technické odvětví si vyvinulo svůj vlastní jazyk, své vlastní zkratky. Zejména v posledních letech se velmi zvýšil počet a užívání těchto zkratk oproti těm, které oficiálně existovaly již dříve, takže i pro odborníky se stala tato situace poněkud nepřehlednou. Standardizace užívání těchto zkratk byla proto diskutována již několikrát, ale většinou se tyto diskuse týkaly pouze úzkého oboru.

Tento článek je pokusem o souhrn všech zkratk vyskytujících se v knihách i publikacích. Zkratky budou klasifikovány podle hlavních oborů, a to spektroskopie a rozptyl světla, mikroskopie, difrakctometrie a detekční systémy nebo hodnocení dat. V druhé části, bude v abecedním pořádku vysvětlen význam zkratk. Hlavní komerčně dostupné techniky budou také krátce charakterizovány.

Klasifikace

Spektroskopie

Spektroskopie může být definována jako odvětví fyziky týkající se produkce, měření a interpretace energetických spekter

/elektromagnetických nebo částic/ vznikajících buď emisí nebo absorpcí zářivé energie nebo částic z látky při bombardování elektromagnetickým zářením, elektrony, neutrony, protony, ionty nebo neutrálními atomy nebo zahřátím nebo buzením elektrickým nebo magnetickým polem; je používána ke zkoumání jaderné, atomové, molekulární struktury nebo struktury pevného stavu a v chemické analýze. Podle způsobu vybuzení spektra mohou být definovány různé typy spektroskopických technik.

Jsou to tyto:

emisní spektroskopie /ES/, spektroskopie energetického spektra vysílaného vybuzenou látkou;
absorpční spektroskopie /AS/, studium spektra získaného při průchodu zářivé energie nebo energie částic ze zdroje studenějším, selektivně absorbujícím prostředím;
fluorescenční spektroskopie /FS/, emise elektromagnetického záření, která je způsobena de-excitací atomu nebo molekuly excitované elektromagnetickým zářením vyšší frekvence /energie/;
ionizační spektroskopie /IS/, studium spektra získaného při průchodu záření látkou a způsobujícího ionisaci této látky;
spektroskopie charakteristických ztrát energie /ELS/, studium spektra získaného ztrátou energie mono-energetického záření procházejícího látkou;
spektroskopie prahových potenciálů /APS/, studium minimální energie spektra, kterou musí mít dopadající záření, aby vyvolalo ionisaci v látce.

Podle povahy měřeného spektra rozlišujeme:

Optickou spektroskopii /OS/, vybuzení, měření a interpretaci elektromagnetického spektra vlnových délek ultrafialové, viditelné a infračervené oblasti v rozsahu asi od 10 nm do 100 μm, příslušející excitaci valenčních elektronů atomů a molekul a vibracím a rotacím molekul;
rentgenovou spektroskopii /XRS/, vybuzení, měření a interpretaci elektromagnetického spektra vlnových délek v rentgenové oblasti v rozsahu od 10^{-6} až 10 μm, při čemž průměrná vlnová délka používaná při výzkumu je asi 0,1 μm;
elektronovou spektroskopii /ES/, studium energetického spektra elektronů vysílaného z látky bombardované elektromagnetickým nebo jiným zářením nebo buzením jako funkcí kinetické energie elektronů;
neutronovou spektroskopii /NS/, metodu pozorování vybuzených stavů jadra, ve které neutrony se použijí k bombardování terče a způsobují, že jádra jsou převedena do vzbuzených stavů různými jadernými reakcemi;
iontovou nebo hmotnostní spektroskopii /IS nebo MS/, studium spekter hmotnostních, kinetické energie a náboje iontů vysílaných z látky po bombardování nebo po působení elektrického pole nebo tepla;
mikrovlnou spektroskopii /MWS/, vybuzení, měření a interpretaci selektivní absorpce a emise mikrovln, t.j. elektromagne-

tických vln o vlnové délce mezi 0,3 a 30 cm, odpovídající frekvencím 1-100GHz.

Podle vzniku v látce, která vysílá spektra, rozeznáváme na př.:

atomovou /AS/, molekulovou /MS/ nebo jadernou spektroskopii /NS/, studium elektromagnetických spekter emitovaných nebo absorbovaných způsobených přechody v energetických hladinách atomu, molekuly nebo jádra.

Pro zjišťování chemického složení jsou také užívány některé techniky rozptylu, a proto také tyto techniky budou zahrnuty pod obecný pojem spektroskopie.

Rozptyl může být definován jako odvětví fyziky zabývající se studiem a měřením změn ve směru částice nebo fotonu způsobených kolísí s jinou částicí nebo systémem. Jestliže je účelem pouze informace o krystalové struktuře nebo velikosti krystalu, rozptyl bude uváděn také pod obecným termínem difrakto-metrie. Různé typy technik rozptylu mohou být definovány takto:
elastický nebo neelastický rozptyl /ES nebo IS/, rozptyl způsobený elastickou nebo neelastickou kolísí nebo interakcí; neutronový nebo iontový rozptyl /NS nebo IS/, rozptyl neutronů nebo iontů ze směru dopadajícího svazku paprsků;
rozptyl světla /LS/, proces, při kterém je energie odvedena ze svazku paprsků světelného záření a reemitována bez podstatné změny vlnové délky;
rozptyl pod malým úhlem /SAS/, rozptyl svazku paprsků elektromagnetického nebo akustického záření nebo částic pod malými úhly částicemi nebo dutinami, jejichž rozměry jsou mnohokrát větší než je vlnová délka záření nebo de Broglieho vlnová délka rozptýlených částic.

Uvedené zkratky jsou užívány jako takové nebo ve spojení s jinými zde citovanými zkratkami nebo s některými dalšími zkratkami často nalezenými v literatuře:

chemická vazba /CB/, silná přitažlivá síla, která drží dohromady atomy v molekulách a krystalech a která může být změněna nebo zrušena zářením;
chemické složení /CC/, jehož znalost je jeden z účelů spektroskopie;
fotodesorpce, desorpce pole, termální desorpce /PD, FD, TD/, emise absorbovaných pevných, tekutých nebo plyných molekul nebo iontů elektromagnetickým zářením při použití elektrických nebo magnetických polí nebo tepla;
stimulovaná nebo indukovaná desorpce /SD nebo ID/, totéž jako předešlé a často používané ve spojení s E /elektronová/ nebo I /iontová/;
termoiontová nebo termální emise /TE/, emise způsobená teplem;
indukované záření nebo sekundární emise /IR nebo SE/, emise způsobená speciálním druhem dopadajícího záření /elektrony, ionty, .../;
ionizace povrchu /SI/, emise nebo absorpce ionizací atomů nebo molekul v povrchových vrstvách látky;

energeticky dispersní a vlnově dispersní /ED, WD/, způsob znázornění intenzit záření jako funkce energie nebo vlnové délky detekovaného a měřeného spektra.

Ostatní nalezené zkratky specificky se týkající buď optické, rentgenové nebo elektronové spektroskopie jsou:

daleká infračervená /FAR-IR/, infračervená /IR/, ultrafialová /UV/ a vakuová ultrafialová oblast /VUV/, z nichž poslední je elektromagnetické záření s vlnovými délkami kratšími než 200nm; je tak nazývána, protože interference vysoké adsorpce většiny plynů vyžaduje práci s evakuovaným přístrojem;
zesílení světla stimulovanou emisí záření /LASER /, aktivní elektronické zařízení, které přeměňuje dodanou energii ve velmi úzký intenzivní svazek paprsků koherentního viditelného nebo infračerveného světla;
luminiscence /L/, emise světla, která nemůže být přičtena teplotě emitujícího tělesa, ale je důsledkem příčin jako jsou chemické reakce při normálních teplotách, bombardování elektrony, elektromagnetické záření a elektrické pole.

Pro rentgenovou spektroskopii máme dále:

měkké rtg paprsky /SX/, rtg záření mající poměrně dlouhou vlnovou délku a malou pronikavost;
gamma paprsky /R /, foton s vysokou energií, speciálně vyslán jádrem při přechodu mezi dvěma jadernými energetickými hladinami;
elektronové dělo /EP/, zařízení, ve kterém je rtg záření emitováno fokusací extrémně malého a úzkého svazku paprsků monoenergetických elektronů.

Pro elektronovou spektroskopii je užíváno:

elektronová emise /EE/, emise elektronů při bombardování jakýmkoliv jiným zdrojem;
sekundární emise /SE/ a sekundární elektron /SE/, elektron emitovaný jako výsledek bombardování materiálu dopadajícím elektronem;
emise pole /FE/, emise elektronů jako důsledek použitého pole;
Augerův elektron /AE nebo RA/, elektron, který je vypuzen z atomu z diskretní elektronové hladiny do ionizované kontinuální hladiny během procesu bez záření po ionizaci elektronem s vysokou energií, iontem nebo svazkem rtg paprsků;
Le-Gressus-Massignon-Sopiret Auger /LMSA/, totéž, ale ze specifických elektronových hladin;
fotoelektron /PE/, elektron uvolněný elektromagnetickým zářením dopadajícím na látku;
exoelektron /XE/, elektrony emitované z povrchů látek po tom co tyto povrchy byly čerstvě utvořeny různými procesy /zlom, přeměna fáze, .../;
pozitronová anihilace /PA/, měření anihilace pozitronu při setkání s elektronem v látce.

Pro definice uváděných termínů byl konzultován slovník vědeckých a technických termínů /Dictionary of Scientific and Technical Terms-Edited by D.N.Lapedes, McGraw-Hill, New York 1976/.

Tabulka spektroskopických zkratk

Budící zdroj	OS:Optická spektroskopie	AS:Akustická	XRS:Rtg spektroskopie	ES:Elektronová Spektroskopie	NS:Neutronová	IS: Iontová Spektroskopie Rozptyl
Světlo	AAS,AES,AFS,AIR=IRS,CIS, COL,ELL,FAAS,FAES,FAS, FES,FFS,FIIR,ICP,IRS, MOLE,OES=AES=IOES,RRS, SRS,UVS,YUVS,ZAAS	OAS		UPS		LAWA=IMP
Hertzovy vlny		MWS				
Rtg záření Gamma	RL		APS,BIS,EDX=EDS=EDXS, EXAFS,DAPS,MOSS=MES, NRS,PAC,SAXS,SEXAFS, WDS,MDX,XRF=XFA=XRFA =XFLU	APECS,ARPE, P- AES=AES-P,PAS, PES=XPS=ESCA, PESIS,PESOS,PSEB, SEPEP,SPP,SXPES		EID=EID=ESD=EIS,ESDI, ESON,SESD
Elektron	CL		EDXS=EDX=EDS,EMMA, EMP=EMA=EPMA=ERM= XMPA,LEEIXS, SXAPS, SXE= SXES, MDX=WDS	AAW,ACAR,AEPS= AEAPS, AES=E-AES= AES-E,ASLEEP, CELS=CLIS,EELS, HRELS,IETS,LEELS, LEES,SAES,SUPSAM, TEELS=TELS		
Proton			PIX,PIXE			
Ion/ neutrální atom	BILE,BLE,IILE,IIRS		BXE=BIXE=PIXE, HEHIXE, IEX, IIXE= IEX =IIXS, IMXA, NTR, PB	ARIES, I-AES= IIAFS=AES-I, IEE		,AIM, EFS, IBSCA, IID= IIR,IMXA=IMWA, INS, ISD, ISS=LEIS,MRGS,MBSS, MEIS,MLKES,NIRMS,NIS, PIS,RBS=BS=SNMS=HEIS, SCANLIR,SIIMS,SIIMS
Neutron Pole /E,M/	GDOS				DENS,DIINS,NS	
Teplota Akustika	TL	PAS		PSEE		APS,FDS,FIMAPS,FIS, GDNS,GDMS
				TSEE		TDS

Vydává Československá spektroskopická společnost při ČSAV

adresa sekretariátu : 160 00 Praha 6, Kozlovská 1
za ČSSS zodpovídá Dr.B.Moldan, CSc

Redakce Dr.M.Fara, CSc. Redakční uzávěrka leden 1983

Pouze pro vnitřní potřebu.