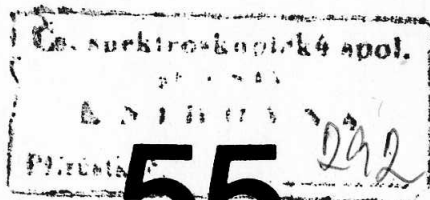


Československá spektroskopická společnost

ČESKOSLOVENSKÁ SPEKTROSKOPICKÁ SPOLEČNOST  
PRAHA

# Bulletin



55

1988

B u l l e t i n  
Čs. spektroskopické společnosti

Číslo 55	červen 1988
Z obsahu 55.čísla Bulletinu	str.
Zprávy ze Společnosti	2
Sekce optické atomové spektroskopie :	
2.seminár o ICP	12
Sekce molekulové spektroskopie :	
OS magnetické rezonanční spektroskopie 18.NMR seminář "Fyzikální a přístrojové aspekty NMR spektroskopie"	13
OS spektroskopie pevného stavu přednáška Prof.M.Cardony "Studium supermřížek z polovodičů III-V pomocí Ramanova rozptylu"	20
Sekce speciálních spektroskopických metod :	
OS instrumentálních radioanalytických metod Radioanalytický seminář	22
Komise :	
Komise pro standardy a referenční materiály seminář "Metrologické aspekty použití RM"	21
SEMINÁŘ OS VIBRAČNÍ SPEKTROSKOPIE NA POČEST 60.NAROZENIN Dr.MILANA HORÁKA, CSc	23
Informace	76

Zprávy ze Společnosti

V prvním pololetí 1988 se předsednictvo hlavního výboru Čs. spektroskopické společnosti sešlo na 6 schůzích a projednávalo především přípravu 8. čs. spektroskopické konference. Dále předsednictvo schválilo tříčlenné vedení Komise pro spektroskopické metody monitorování životního prostředí : Ing. Püschel (za atomovou sekci), Dr. Horák (za molekulovou sekci) a Dr. Ryska (za sekci spec. spektr. metod).

Předseda Společnosti Dr. Mráz a Dr. Ryska jednali s odborem vědeckého plánu ČSAV o zařazení Společnosti jako spoluřešitele státního plánu výzkumu. Bylo doporučeno jmenování Dr. Rubešky do názvoslovné komise IUPAC, což bude dále projednáno s akademikem Vlčkem. Dr. Mráz a Ing. Volka byli pověřeni jednáním s PZO Artia ve věci dovozu spektrálních desek. Předsednictvo se dále zabývalo možností organizace tématického zájezdu na CSI do Sofie v r. 1989 a vypracovalo návrh na utvoření Komise ČSAV pro spektroskopii.

Dne 2. června 1988 se v Národním technickém muzeu v Praze konala 45. schůze hlavního výboru Čs. spektroskopické společnosti. Schůzi řídil předseda Společnosti Dr. Mráz.

V úvodu schůze předali Dr. Mráz a Ing. Kosina ceny vítězům soutěže mladých spektroskopiků.

Dr. Ryska podal zprávu o činnosti předsednictva. Bylo konstatováno obnovení činnosti Komise pro spektroskopické metody monitorování životního prostředí.

Hlavní výbor schválil návrh předsednictva, aby Dr. Rubeška zastával funkci vedoucího názvoslovné komise.

Čs. spektroskopická společnost byla navržena ČSAV jako spoluřešitel státního plánu výzkumu.

Plán odborné činnosti Společnosti na rok 1989 předpokládá (mimo pořádání pracovních schůzí jednotlivých odborných skupin) uspořádání 9 vícedenních akcí.

Plánované vyslání 2 členů Společnosti na zahraniční kongresy v r. 1988 nelze realizovat pro nedostatek devizových prostředků. V jednání je organizace tématického zájezdu na CSI do Sofie v r. 1989.

Byl schválen rozpočet Společnosti na r. 1989.

Ing. Kosina upozornil, že použití soukromého vozu ke služebním účelům může být povoleno pouze držitelům referentských průkazů (důležité pro organizátory různých akcí!)

Dr. Ryska podal zevrubnou zprávu o plnění akčního programu Společnosti.

Dr. Fara referoval o stavu příprav 8. čs. spektroskopické konference.

Prof. Plško seznámil členy hlavního výboru s obsahem dopisu prof. Škody, ve kterém se upozorňuje na společenskou závažnost činnosti vědeckých společností a připomíná se odpovědnost organizátorů odborných akcí za vědeckou správnost publikovaných materiálů.

Z p r á v a \*)  
o 8. čs. spektroskopické konferenci

a

zasedání Komise pro spektroskopii akademií věd socialistických zemí (KSANSS) a Pracovní skupiny RVHP 09.07 pro spektroskopické přístroje

19.-24.6.1988 České Budějovice

Podle dlouhodobého plánu práce Čs. spektroskopické společnosti se 8. čs. spektroskopická konference s mezinárodní účastí uskutečnila ve dnech 19.-24.6.1988 v Českých Budějovicích za spolupráce DT ČSVTS a katedry chemie VŠZ v Českých Budějovicích. Nad přípravou a realizací konference převzal záštitu KV KSČ v Českých Budějovicích, který tak akcentoval význam celostátní akce i paralelních zasedání delegátů socialistických zemí.

Čs. spektroskopické konference se konají vždy s odstupem 4 let a zahrnují celou šíři spektroskopických disciplin v teoretických, aplikačních a instrumentálních aspektech. K dosažení vysoké odborné úrovně konferencí je programově zajišťována účast světových odborníků s vyžádanými přednáškami. Tato koncepce spolu s relativně nízkými náklady pro domácí účastníky umožnila účast na konferenci všem čs. zájemcům, ať již odborně zaměřených na konkrétní spektroskopickou disciplínu, nebo orientovaných interdisciplinárně vzhledem ke své aplikační oblasti.

Paralelně s programem konference proběhla zasedání Komise pro spektroskopii akademií věd socialistických zemí a Pracovní skupiny RVHP 09.07 pro spektroskopické přístroje. O organizaci těchto zasedání byla Čs. spektroskopická společnost požádána vedením těchto orgánů.

Hlavní cíle akce :

- umožnit prezentaci nejvýznamnějších teoretických prací v jednotlivých spektroskopických oblastech formou přednášek
- umožnit prezentaci všech přihlášených aplikačních příspěvků formou posterů
- vytvořit diskusní fora nejen podle spektroskopických odborností, ale též podle aplikačních, instrumentálních a interdisciplinárních zájmů
- publikovat konferenční příspěvky formou tematicky členěných abstrakt s indexem a adresářem autorů

-----  
\*) výtah ze zprávy, vypracované pro ČSAV

- přispět k orientaci účastníků v nabídce instrumentální techniky a referenčních materiálů prostřednictvím paralelní výstavy, zajištěné ve spolupráci s agenturami Rapid a Služba výzkumu, a dále prostřednictvím přednášek producentů spektroskopických přístrojů
- formou slavnostního předání plaket Jana Marca Marci ocenit práci předních domácích i zahraničních odborníků a tím akcentovat aktivitu ČSSS na poli mezinárodní spolupráce
- využít forem společenského programu konference ke sblížení účastníků z různých pracovišť a seznámit začínající specialisty s existujícími zájmovými skupinami odborníků
- reprezentovat úroveň československé vědy před fórem zahraničních účastníků a propagovat společenskou a kulturní zázemí Československa.

V čele konference bylo Krajským výborem KSČ v Českých Budějovicích ustaveno čestné předsednictvo ve složení :

předseda : s.Miroslav Slavík, vedoucí tajemník JKV KSČ

členové : s.Miroslav Šenkýř, předseda Jč KNV  
 s.Jiří Kutil, tajemník JKV KSČ  
 s.Vlastmil Krafl, tajemník JKV KSČ  
 s.Miroslav Vacek, předseda MěNV České Budějovice  
 s.Vladimír Krupauer, děkan agronomické fakulty VŠZ  
 s.Vladimír Landa, ředitel JčBC ČSAV  
 s.Milan Šmíd, generální ředitel VHJ Koh-i-noor  
 s.Václav Šilhavý, ředitel OP Státní rybářství  
 s.Bohumil Olšan, ředitel OP Státní statky Šumava  
 s.Bedřich Sůva, generální ředitel VHJ  
 Čs. vzduchotechnické závody  
 s.J.Mráz, předseda Čs.spektroskopické společnosti

Předsednictvo hlavního výboru Čs.spektroskopické společnosti ustavilo na své 208.schůzi dne 7.1.1987 organizační a programový výbor ve složení :

organizační výbor :

předseda : Milan Fara  
 sekretářka : Pavla Vampolová  
 členové : Karel Drbal  
 Zdeněk Kosina  
 Marcela Kosinová  
 Světlá Křišťoufková  
 Petr Krňák  
 Jana Kubová  
 Eva Mrázová  
 Zdeněk Slovák  
 Věra Spěváčková  
 Vladimír Streško  
 Dalibor Tluchoř  
 Miloslav Vobecký  
 Karel Volka  
 Milena Závětová

programový výbor

předseda : Václav Sychra  
 členové : Václav Hulínský  
 Jaromír Moravec

V průběhu konference byl realizační tým posílen o další dobrovolné pracovníky z řad členů Společnosti.

#### Hodnocení odborného programu

##### A. Sekce optické atomové spektroskopie (Dr.Sychra)

V rámci odborného programu Sekce optické atomové spektroskopie bylo prezentováno 15 vyzvaných přednášek, 59 posterů a 11 přednášek výrobců přístrojů. Počet prezentovaných posterů byl ve srovnání s dalšími dvěma sekcemi i ve srovnání se 7.čs. spektroskopickou konferencí (1984) překvapivě malý. Příčinu lze hledat patrně ve vysoké aktivní účasti zejména tuzemských členů sekce na akcích atomové sekce ČSSS, které 8.čs.spektroskopické konferenci v nepříliš vzdálené minulosti předcházely, a to na 5.konferenci atomové spektrometrie (Chlum u Třeboně, 1987) a 2.semináři o ICP-spektrometrii (Stará Turá, 1988).

Vyzvané přednášky zahrnovaly prakticky všechny současné moderní techniky atomové spektrometrie. Nejvíce byly již tradičně zastoupeny ETA-AAS (4 přednášky) a ICP-OES (5 přednášek).

Z přednášek věnovaných ETA-AAS nejvíce zaujala přednáška autorů B.Welz, M.Sperling, G.Schlemmer, N.Wenzel a G.Marowsky (Bodenseewerk Perkin-Elmer, FRG) s názvem "Spatially and time resolved temperature studies of the gas phase in a Massmann-type graphite tube furnace using CARS", pojednávající o exaktním měření prostorového a časového rozložení teploty v grafitovém ETA pomocí anti-Stokesovské složky koherentního Ramanova rozptylu. W.Slavin (Perkin-Elmer Corp., USA) ve své přednášce "Recent improvements in furnace AAS and quality control procedures" shrnul požadavky na získávání optimálních výsledků v grafitovém ETA. Aktuálně a prakticky orientovaná byla přednáška Hulanického a Bulské (PL) "Electrothermal atomisation - the source of interferences", shrnující dosavadní poznatky o stabilizátorech analytu a modifikátorech matrice. Hybridními metodami atomové spektrometrie se zabývala přednáška K.Dittricha (Karl-Marx-Universität, Leipzig, NDR) "Trace analysis in microsamples using different atomic spectrometric methods".

Stěžejními přednáškami v bloku příspěvků k problematice emisní atomové spektrometrie s plazmovými zdroji záření patřily zejména referáty : "Slurry atomisation in ICP-AES, DCP-AES, and ICP-MS" (L.Ebdon, Plymouth Polytechnic, UK), "Trace analysis in solids by laser-ICP-AES" (K.Niebergall a R.Wennrich, Karl-Marx-Universität, Leipzig, NDR) a "Influence of the observation height on the analytical efficiency of ICP-OES" (E.Plško, J.Kubová a V.Streško, Geologický ústav UK, Bratislava). Aplikační charakter převládal v přednáškách L.Bezúra a spol. (Technical University, Budapest) "ICP-AES laboratory for analysis of routine and non-routine samples" a B.V.Pavloviče (University of Beograd, Yugoslavia) "The use of optical emission spectroscopy with the U-shaped DCP source in the iron and steel analysis"

Z ostatních vyzvaných přednášek upoutaly pozornost referáty D.Littlejohna (Strathclyde University, Glasgow, UK) "Continuum source atomic absorption spectrometry - current status and future developments" a zejména pak vystoupení M.A.Bolshova (Institute of Spectroscopy, Academy of Sciences USSR) "Direct detection of lead concentration at ppt-levels in Antarctic snow and ice by laser-excited AFS technique", představující ojedinělou práci nejen z hlediska unikátní instrumentace, ale i metodiky práce v ultrastopových podmínkách.

Vysokou odbornou úroveň měly i obě sekce posterů, rozříděných do řady tematických skupin; nejpočetněji byly zastoupeny tematické skupiny "Flameless AAS (electrothermal atomization, hydride systems, determination of mercury)", "Plasma emission (ICP, DCP, MIP)", "OES with spark, arc, laser, flame and hollow-cathode discharge excitation" a "Environmental analysis". Jmenujme jen namátkou některé zajímavé tituly posterů: "Analysis of the peak shape in ETA-AAS by pattern recognition methods", "Simple graphite autoprobes system for HGA electrothermal atomizers", "Ga in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - slurry ETA-AAS", "ICP-OES in organic solvents", "The optimization of background correction in AES-ICP", "Dependence of the analytical efficiency of OES-ICP on the mode of calibration", "Determination of As, Sb and Se in plant materials using hydride generation ICP-AES", "Application of glow discharge excitation in material analysis", "Contents of mercury and cadmium in edible mushrooms".

V rámci sekce přednášek prezentovaných zástupci firem vyrábějících přístroje pro atomovou spektrometrii, odezněly následující přednášky: R.J.Watling, A.Collier a T.C.Dymott (Philips Scientific, Cambridge, UK) "Speed, accuracy and efficiency in one sequential bench top ICP", E.B.M.Jansen a Ad Klok (Baird Europe B.V., Zoeterwoude, NL) "Application of ICP-OES and ICP-AFS in industry and research", R.Henry (Perkin-Elmer, Offenbach, FRG) "Quality control using a sequential ICP-AES", G.C.Hayward a E.P.C.Janssens (Philips Export B.V., Eindhoven, NL) "Progress in optical emission instrumentation for spark and ICP-analysis", S.Skujins (Varian A.G., Zug, CH) "Zeeman background correction", R.J.Watling, A.A.Brown a J.Haines (Philips Scientific, Cambridge UK) "Design consideration for a graphite probe in graphite furnace AAS", K.Slickers (Spectro Analytical Instruments, Kleve, FRG) "Spectrometric analysis of metals", P.Grosdailon (Comef S.A., Saint Cloude, F) "Trace element analysis of refractory metallurgical materials. An evaluation of internal references and high resolution sequential and simultaneous spectrometers", L.Palmer a P.B.Smith (Hilger Analytical Ltd., Westwood, UK) "A comparative study of modern excitation sources for optical emission spectroscopy", J.C.Schmitt (Megon Physikalische Geräte, Vienna, A) "New technology with optical emission spectrometers Megaquant 330/Megatest 220", U.Jendricke (Spectro Analytical Instruments, Kleve, FRG) "Application of new ICP-spectrometer with a multiple optical system".

Závěrem lze říci, že odborný program atomové sekce na 8.čs.spektroskopické konferenci s mezinárodní účastí plně potvrdil současné světové trendy v oblasti rozvoje a aplikace metod atomové spektrometrie, a to pokračující rozvoj optické atomové emisní spektrometrie s plazmovými zdroji záření na úkor klasických emisních zdrojů a snahu exaktně popsat všechny procesy,

kteří ovlivňují atomizaci v ETA a poznat všechny příčiny, které až dosud brání tomu, aby se ETA-AAS mohla stát absolutní analytickou metodou. V aplikační sféře se metody atomové spektrometrie stále více uplatňují při analýze vzorků souvisejících s ochranou životního prostředí a při analýze speciálních materiálů vysoké čistoty pro elektroniku a optoelektroniku.

#### B. Sekce molekulové spektroskopie (Dr.Závětová, Ing.Moravec)

V úvodní, plenární sekci byla molekulová spektroskopie zastoupena vysoce aktuální přednáškou prof.M.Cardony (NSR), jednoho z nejvýznamnějších odborníků v oboru spektroskopie pevných látek "Raman and infrared spectroscopy of high temperature semiconductors". Na závěr předvedl autor dva efektní pokusy s novými supravodiči (Y-Ba-Cu-O).

Dalších 15 zvaných přednášek odeznělo již v rámci molekulové sekce. Díky vhodnému výběru autorů se podařilo tematicky pokrýt značnou část aktuálních směrů výzkumu, diagnostiky materiálů a aplikací, dále metodických prací a novinek v přístrojovém vybavení. Vesměs šlo o referáty přehledové, kriticky hodnotící současný stav znalostí a techniky, doplněné o vlastní výsledky autora nebo jeho spolupracovníků.

O nových možnostech, které nabízí zejména FT-Ramanova spektroskopie referoval B.Schrader (NSR), zatímco W.E.Steger (NDR) se zabýval diagnostikou některých oxidů pomocí IČ spektroskopie, doplněné o rtg difrakci. O použití modulační spektroskopie při studiu vlastností pevných látek hovořil F.Lukeš a o určení optických konstant pomocí vysoce citlivé elipsometrické metody G.Jungk (NDR). E.N.Yurchenko (SSSR) referoval o nových směrech ve výpočtu vibračních kmitů komplexních anorganických molekul, A.Graja (PLR) o elektron-fononové interakci v TCNQ solích a F.Gervais (F) o analýze reflexních spekter vysokoteplotních supravodičů. Časově rozlišené spektroskopii byly věnovány referáty V.Z.Paschenka (SSSR), který studoval relaxaci v přenosu elektronů při fotosyntéze a B.Roedra, H.Siela a H.Wabnitz (NDR), kteří měřili fotofyzikální vlastnosti pomocí jak časově rozlišené, tak nelineární spektroskopie. E.Daltrozzo a W.Sulger (NSR) se zabývali syntézou a vlastnostmi nových, nesymetrických cyaninů. J.Vogt (NSR) podal přehled a upozornil na možnosti využití computerizovaných databází pro molekulovou spektroskopii, zejména systému MOGADOC (MOlecular GASphase DOcumentation). Čtyřmi přednáškami byla zastoupena NMR (nukleární magnetická rezonance) spektroskopie. M.Holíček přednášel o faktorizační, E.Kleinpeter (NDR) a Z.Friedl o korelační analýze v NMR, V.Skleňák a Ad Baž (USA) o zvýšení citlivosti NMR spektroskopie pomocí nepřímé <sup>1</sup>H detekce.

Všechny referáty se setkaly s dobrým ohlasem a živou diskusí, kterou bylo nutno, vzhledem k časovým omezením, přenést i do přestávek a volného času.

Původní práce byly prezentovány ve formě posterů. Z tematické molekulové spektroskopie jich bylo vystaveno víc než 100 a byly rozděleny do šesti tematických okruhů (vibrační spektroskopie, UV-VIS, spektroskopie pevných látek, NMR, životní prostředí, různé). Většina těchto původních prací měla aplikační nebo diagnostický charakter, pokud šlo o výsledky základního výzkumu, byly zde jasně aplikační nebo metodické, ale středem

zájmu autorů posterů i velkého množství diskutujících byly výsledky získané studiem spektrálních vlastností materiálů pro elektroniku, optoelektroniku, fotofyziku a lékařství.

### C. Sekce speciálních spektroskopických metod (Ing. Hulínský)

Rostoucí význam moderních metod soustředěných v sekci speciálních spektroskopických technik se projevil na 8. čs. spektroskopické konferenci nejen počtem plenárních (2) a vyzvaných přednášek (15) a posterů (110), ale především šířkou analytického nasazení jak v základním a aplikovaném výzkumu, tak i v problematice nových materiálů, keramických supravodičů, nových typů polovodičových součástek, zejména laserů, optoelektroniky, biologických a lékařských problémů, geologii, produkci železa, oceli a barevných kovů a ve velké míře i v oblasti ochrany životního prostředí a produkce potravin. Plenární a vyzvané přednášky měly hlavní význam v tom, že buď pojednaly o společné problematice sekce, např. Dr. Heinrich "Příprava spektrochemických a mikroanalytických standardů", A. Simonits, F. de Corte "Standardizace v reaktorové NAA", H. Seiler "Mikroanalýza elektronovými a laserovými mikrosondami", D. Becker, "NAA jedinečný nástroj pro certifikaci referenčních materiálů", nebo uvedli nové nasazení metody ve významném oboru, např. B. Holyňska "Výhody XRF pro stopovou analýzu prvků", J. Sitek, J. Lipka, M. Seberín "Mössbauerovská spektroskopie v materiálovém výzkumu", G. Dube "Analýza uhlovodíků hmotnostní spektrometrií", S. Pospíšil, Z. Janout, J. Koníček, M. Vobecký "Prvková analýza uhlí založená na spektroskopii promptního gama záření z reakcí indukovaných neutrony", O. Brümmer "Analýza povrchů a fázových rozhraní", J. Zemek, V. Cháb "Studium InP pomocí elektronové spektroskopie". Velmi zajímavé byly též přednášky, které uváděly nové nebo méně používané metody a jejich možnosti např. O. Dragoun "Jaderná spektroskopie nízkoenergetických elektronů: přehled a některé možnosti", K. F. J. Heinrich "Kvantitativní mikroanalýza rtg. spektrometrií - modely a parametry", N. M. M. Nibbering "Fourier transform ion cyklotron resonance mass spectrometry", J. Skonieczny "Topics in total current spectroscopy".

Vyzvané přednášky pak byly po dva půldny doplněny a ilustrovány řadou výborně připravených a mnohdy unikátních posterů z oborů elektronové mikroanalýzy, Rtg spektrometrie, Mössbauerovy spektrometrie, hmotnostní spektrometrie, instrumentálních radioanalytických metod, elektronové a iontové spektrometrie. Velice zajímavá byla sekce posterů věnovaných problematice ochrany životního prostředí, vody a potravin. Zaujal např. komplexní pohled na problémy koroze středověké mozaiky Posledního soudu z chrámu sv. Víta v Praze, kde bylo použito řady nejnovějších metod pro osvětlení korozního působení atmosféry města na středověká skla a navrženy některé způsoby ochrany. Jmenujme ještě namátkou některé názvy posterů: Stanovení těžkých kovů v potravinářských výrobcích, EDS analýza prachů, Analýza těžkých kovů v půdách, Stanovení alkalických kovů a cesia v houbách, Analýza sušeného mléka pomocí NAA a řada dalších.

I když jsou tyto metody ekonomicky značně náročné a často vyžadují velice speciální a drahá zařízení (reaktor, cyklotron, synchrotron aj.), je třeba je dále rozvíjet, neboť jsou nedílnou součástí nosných technologií a výrob jako je produkce

integrovaných obvodů, nových materiálů, superčistých látek (oxidů a kovů), keramických supravodičů, amorfních materiálů a řady dalších moderních a perspektivních směrů ve vědě i průmyslu, jak nás o tom ostatně přesvědčila řada zahraničních příspěvků.

### D. Výstava přístrojů a zařízení (Ing. Volka)

Výrobci spektrálních přístrojů se na 8. čs. spektroskopické konferenci prezentovali jednak na výstavě přístrojů, jednak v paralelně probíhajících firemních přednáškách. Výstavě byly věnovány prakticky plně dva dny (20. a 21.6.), přednáškám byla věnována tři odpoledne a ve dvou paralelních sekcích odeznělo celkem 18 přednášek.

Na výstavě otevřely svoje stánky firmy ARL Applied Research Laboratories (Švýcarsko), Comel SA (Francie), Link Analytical (Anglie), Megon (Rakousko), Metrimex (Maďarsko), Perkin-Elmer (Rakousko), Philips Scientific (Velká Británie), Silena (Rakousko) a ve výstavním pavilonu byli dále přítomni zástupci firem Baird Europe (Holandsko) a Leybold AG (NSR). Stánek věnovaný referenčním materiálům vyráběným v ČSSR připravila komise referenčních materiálů Čs. spektroskopické společnosti ve spolupráci se Službou výzkumu.

Představeny byly dva ICP spektrometry firem Jobin Yvon 24 a Philips PU 7450 (ten poslední byl ozdobou výstavy, neboť byl po celou dobu v chodu), vícekanálové analyzátoři firem Metrimex (Multichannel Analyser System ICA-80) a Silena (Multichannel Analyser 16K), atomový absorpční spektrometr PU 9100 firmy Philips Scientific, Plasma 40 Emission Spectrometer firmy Perkin Elmer, mobilní optický emisní spektrometr Megatest 220 firmy Megon, Spectrotest, rentgenový fluorescenční spektrometr EX-3000 a další přístroje.

Výstava i přednášky, ve kterých se představily ještě firmy Hilger Analytical (Velká Británie), Varian AG (Švýcarsko) a VG Tritech (Velká Británie), se těšily velké pozornosti účastníků konference a lze předpokládat, že obě akce uspokojily především zájemce z oblasti atomové spektroskopie. Ošizení se asi cítili pracovníci v ostatních oborech spektroskopie, jejichž firmy do Českých Budějovic nepřišly, nebo na ně zapoměly. Bohužel, nebylo přes veškerou snahu v silách organizátorů konference ani agentury Rapid, která výstavu zajišťovala, tuto skládku ovlivnit.

### Zasedání KSANSS a Pracovní skupiny 09.07

V průběhu 8. čs. spektroskopické konference se uskutečnila dvě samostatná zasedání Komise pro spektroskopii akademií věd socialistických zemí (KSANSS), jejímž úkolem je koordinovat práci národních spektroskopických organizací v zemích RVHP.

První zasedání se konalo v úterý 21.6. a na jeho počtu byly jednak zprávy jednotlivých delegací o činnosti účastnických organizací za období minulého zasedání KSANSS v MLR v roce 1986, jednak návrhy na další práci v nových podmínkách kooperace mezi členskými zeměmi RVHP. Zvláštním bodem počtu byla živá diskuse o materiálu, předloženém reprezentatům KSANSS čs. delegací. Jednalo se o konkrétní návrhy na perspektivní

iniciativu KSANSS v oblastech specializace odborných spektroskopických časopisů, koordinace výroby unikátních aparatur, jakož i sběru a distribuci informací o národních konferencích a ostatních setkáních odborníků.

Na druhém zasedání komise ve čtvrtek 23.6. byl k diskusi předložen závěrečný protokol. Delegáti schválili návrh požádat o uspořádání příštího zasedání KSANSS u příležitosti CSI konaného v příštím roce v BLR. Funkcí garanta počítačové databáze shromažďující informace o odborných setkáních v oblasti spektroskopie byla pověřena Československá spektroskopická společnost. Na závěr byl protokol podepsán pověřenými zástupci NDR, RLR, BLR, SSSR a ČSSR. PLR a MLR své zástupce nedelegovaly.

#### Hodnocení organizačního zajištění konference

Vzhledem k velkému počtu účastníků konference bylo nutno zajistit ubytování ve třech ubytovacích kapacitách; to sice komplikovalo práci organizačního výboru, avšak některým účastníkům přineslo výhodu volby levnější kategorie. V hotelu Gomel byli ubytováni všichni zahraniční účastníci, jimž se vesměs podařilo vyhovět v jejich nárocích. S mimořádnou ochotou zde s organizačním výborem spolupracoval celý kolektiv úseku ubytování hotelu Gomel. Restaurace hotelu Gomel svojí kapacitou i systémem práce stačila uspokojit hosty pouze při snídaních, zatímco zejména při obědech se doba obsluhy neúměrně prodlužovala. Místní oddělení VB ochotně vyhovělo žádosti o posílení dozoru na parkovišti před hotelem Gomel.

Po celou dobu konference pracoval v hotelu Gomel sekretariát konference a byla zajištěna informační služba pro sdělovací prostředky.

Přednáškový sál sekce A (kino Vesmír) a sekce S (DT ČSVTS) byly snadno dostupné pěšky z hotelu Gomel, vyhovovaly svojí kapacitou, technickým vybavením i sociálním zázemím. Přednáškový sál sekce M (kulturní středisko Vítězný únor) bylo z hotelu dostupné autobusem, z kolejí VŠZ pěšky. Jeho vybavenost byla jednodušší.

Pro sekci posterů byl zajištěn dostatečně velký pavilon B4 na výstavišti Země živitelka. Zhotovení panelů pro postery bylo zadáno agentuře Rapid, která však při konečné realizaci změnila dohodnutý rozměr i počet panelů, což u některých autorů posterů narušilo zásadním způsobem koncepci jejich prezentace.

Pro jednání KSANSS a RVHP prac.skupiny 09.07 byly zajištěny účelně vybavené klubovny v DT ČSVTS.

Kulturní program při zahájení konference (20.6.), společenském večeru (21.6) a pikniku (22.6.) zajistil KD ROH v Českých Budějovicích. Ve všech případech byl zvolen program adekvátní dané akci, a to s mimořádným citem pro mezinárodní skladbu účastníků konference.

Odpolední exkurze po jihočeských památkách (22.6.) byly zvláště vybrány pro československé účastníky (méně známé historické objekty) a pro zahraniční účastníky (komplexní prohlídka Českého Krumlova). Atraktivnost programu byla potvrzena zájmem (náklady si účastníci hradili individuálně).

Mimořádnou společenskou akcí bylo přijetí zahraničních delegátů na MěNV s předáním plaket Jana Marca Marci 10 odborníkům a jednoho uznání Čs.spektroskopické společnosti za organizační práci (sekretářce Společnosti Pavle Vampolové). Kulturní program, který připravil sekretariát předsedy MěNV (folklor, vystoupení žáků hudební školy) i forma slavnostního aktu důstojně reprezentovaly Čs.spektroskopickou společnost i krajské státní orgány.

Čestná plaketa Jana Marca Marci byla předána následujícím pracovníkům :

Dr.V.B.Beljanin	SSSR
Dr.K.F.J.Heinrich	USA
Dr.B.Welz	NSR
Prof.O.Brümmer	NDR
Prof.K.Dittrich	NDR
Prof.M.Cardona	NSR
Prof.J.Ciráček, DrSc	ČSSR
Dr.M.Fara, CSc	ČSSR
Ing.V.Hulínský, CSc	ČSSR
Ing.J.Moravec, CSc	ČSSR

Před zahájením konference byla dne 7.6.1988 uspořádána ve spolupráci s ČTK v Českých Budějovicích tisková beseda. Předané informace i písemné podklady přispěly k publicitě konference v jejím průběhu (2 rozhlasové vstupy v celostátním vysílání, články v tisku). V průběhu konference byly pravidelně předávány informace sdělovacím prostředkům.

Delegáti KSANSS a RVHP (Pracovní skupiny 09.07) ocenili operativní pohotovost, s níž byla obě zasedání připravena (žádost o realizaci přišla v dubnu 1988), vybavena materiály a programově zkoordinována s konferencí (začlenění odborných přednášek delegátů do programu konference).

Pro doprovodné osoby byl zajištěn samostatný program s prohlídkami města, muzeí a exkurzemi do okolí.

#### Celkové shrnutí a zhodnocení

Konference se zúčastnilo celkem 606 pracovníků z 20 zemí. V průběhu jednání bylo prezentováno :

vyzvaných přednášek	48
z toho ze zemí RVHP	23
ze zemí KS	15
z ČSSR	10
krátkých sdělení ve formě posterů	269
přednášky vystavovatelů	18

8.čs.spektroskopická konference proběhla podle stanoveného programu a bez mimořádných událostí. Značný počet zahraničních účastníků svědčí o popularitě čs.konferencí zejména mezi odborníky ze sousedních států. Záštitu KV KSČ a podpora místních orgánů a organizací vytvořily výchozí organizační zázemí pro uspořádání 9.konference v roce 1992.

## SEKCE OPTICKÉ ATOMOVÉ SPEKTROSKOPIE

### 2. seminár o ICP spektrometrii

usporiadaný v spolupráci s Geologickým ústavom KU Bratislava, sa konal v dňoch 21. - 25.3.1988 v školiacom a rehabilitačnom zariadení SANUS pri Dubníku v Starej Lujej. Seminára sa zúčastnilo 54 pracovníkov a záujemcov o odbor plazmovej spektrometrie. Bolo prednesených 22 referátov.

Kým 1.seminár poriadaný pred 2 rokmi mal charakter viac zoznamovací, či už s možnosťami využívania tejto techniky v rôznych oblastiach národného hospodárstva, jej výhodami, resp. problémami, ktorými je nutné sa zaoberať a riešiť ich, účasť záujemcov i užívateľov ICP spektrometrie na tomto podujatí svedčí o hlbšom záujme o danú problematiku. Úroveň jednotlivých príspevkov mala nesporne vzrastajúci trend a prejavil sa záujem aj o aplikáciu tejto metódy v problematickejších oblastiach.

Kladným prínosom bolo zaistenie zahraničných účastníkov, ktorých referáty ukázali u nás zatiaľ nevyužívané možnosti aplikácie ICP spektrometrie.

Počet účastníkov seminára sa ukázal ako optimálny pre pracovnú atmosféru a užitočné diskusie. V záverečnom zhodnotení celého priebehu akcie bolo konštatované, že seminár bol zo strany organizačného výboru veľmi dobre zaistený, takže žiadne okolnosti nenarušili plynulý priebeh odborného programu. Bolo doporučené zorganizovať seminár tohto zamerania o 2 roky.

(Poznámka redakcie : Pro účastníky seminára byl vydán sborník abstrakt, který si mohou další zájemci objednat v sekretariátě Společnosti.)

## SEKCE MOLEKULOVÉ SPEKTROSKOPIE

### OS magnetické rezonanční spektroskopie

18.NMR seminář na téma "Fyzikální a přístrojové aspekty NMR spektroskopie" se za přítomnosti 53 odborníků konal 18.února 1988 v Brně.

Seminář zahájil vedoucí OS Dr.Miroslav Holík, CSc a program dále řídil Ing.Miroslav Kasal, CSc. Dále uvádíme resumé přednesených referátů :

Vladimír Sklenář, Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno : Přístrojové aspekty metod NMR spektroskopie s nepřímou detekcí

Přenosem polarizace mezi jádry  $^1\text{H}$  a izotopy X s malým magnetogyrickým poměrem  $\gamma$  a nízkým přirozeným zastoupením, jako jsou např. jádra  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$ , lze podstatně zvýšit citlivost mnoha metod nukleární magnetické resonance (NMR). V poslední době byla publikována řada technik, které umožňují získání chemických posunů, interakčních konstant a relaxačních časů jader X jejich nepřímou detekcí pomocí amplitudové nebo fázové modulace signálů  $^1\text{H}$ . Tyto experimenty, které zvyšují citlivost měření o jeden až dva řády a mohou být uspořádány jako měření v jedné nebo ve dvou frekvenčních dimenzích, však vyžadují úpravy stávajících NMR spektrometrů.

V příspěvku byly diskutovány přístrojové problémy metod s nepřímou  $^1\text{H}$ -detekcí se zaměřením na nutné modifikace signálových tras NMR spektrometru. Při zajištění širokopásmovosti jak pozorovacího tak i dekaplovacího kanálu NMR spektrometru je hlavní pozornost věnována vhodnému odfiltrování nežádoucích signálů ze stabilizační a pozorovací trasy. Tyto rušivé signály vznikají především v důsledku aplikace vysokovýkonového dekaplinku v průběhu sběru dat a podstatně zhoršují jak stabilitu statického magnetického pole, tak i dosažitelný poměr signál/šum. Optimalizace citlivosti vyžaduje rovněž použití měřících sond s tzv. reverzní geometrií s vnější širokopásmovou dekaplovací cívkou a vnitřním dvojitě laděným rezonančním obvodem pro pozorovací a stabilizační kanál. Byly ukázány kon-



krétní úpravy spektrometru Nicolet NT 500 MHz a dosažené parametry systému byly demonstrovány na příkladech měření 2D korelovaných spekter  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H} - ^{15}\text{N}$  a  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$  proteinů a fragmentů dvoušroubovicové DNA.

Jan Pelnař, Jan Schraml, ÚTZCHT ČSAV, Praha :

Problematika aplikace  $^1\text{H}$ -X experimentů na standardním NMR spektrometru

Příspěvek se zabývá problematikou zavedení techniky dekaplinku X jader na standardním NMR spektrometru z hlediska možnosti reverzních experimentů.

Potřebné modifikace pro provádění těchto experimentů zahrnují :

- modifikace r.f. kanálů
- vřazení vhodných filtrů do r.f. tras
- vytvoření reverzní sondy
- softwarové úpravy

Modifikace r.f. kanálů spočívá v záměně  $^1\text{H}$  a X vysílačů.

Do všech r.f. tras ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ , X) je nutno vřadit vhodné filtry, které zabrání vzájemnému ovlivňování jednotlivých kanálů. Experimenty je možno provádět buď se standardní přeladitelnou sondou (výhoda homogenního pole r.f. pole  $B_1$ ) nebo se speciální sondou pro reverzní experimenty (vyšší citlivost). Pro experimenty s nepřímou detekcí je nutno provést patřičné úpravy programového vybavení. V příspěvku jsme se omezili na experimenty s širokopásmovým dekaplinkem X jader.

Uvedeny testy  $^1\text{H}$ -X experimentů pro tato dekaplovaná jádra :  $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{11}\text{B}$ .

Zenon Starčuk, Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno:  
Deformace tvaru signálů v NMR spektrech

Ve většině NMR experimentů není počátek sběru dat totožný s okamžikem, ve kterém jsou kmitočtové složky v detegovaném signálu fázově koherentní. V důsledku toho může být tvar spektrálních čar získaných Fourierovou transformací NMR odezvy deformován. Tyto deformace jsou výrazné zejména při měření širokých spektrálních čar a při měření spekter s velkou dynamikou signálů.

V příspěvku jsou popsány základní typy deformací tvaru čar v NMR spektrech a způsoby, kterými lze tyto deformace korigovat.

Václav Blechta, Jan Schraml, ÚTZCHT ČSAV, Praha :  
Měření difuze pomocí NMR

V 1.části sdělení je popsán princip měření selfdifuzních koeficientů aplikací proměnného gradientu magnetického pole na měřený homogenní vzorek.

2.část popisuje konkrétní adaptaci spektrometru BS 4970 s FT adaptérem pro měření selfdifuzních koeficientů. Jedná se o úpravu  $^1\text{H}$  sondy záměnou obyčejných hliníkových víček za více obsahující gradientní cívky ( vytvářející vysoce homogenní gradient magnetického pole) ve formě tištěného spoje, jejich

napájení pomocí nového pulsního proudového zdroje (stabilita proudu asi  $10^{-3}$  až  $10^{-4}$ ) a nového pulsního generátoru (umožňuje řízení proudového zdroje a rozšiřuje množství použitelných pulsních sekvencí). Jsou uvedeny konkrétní parametry nově připojených částí.

Ve 3.části jsou shrnuty dosud získané výsledky měření selfdifuzních koeficientů na jednoduchých látkách (např.  $\text{H}_2\text{O}$ , benzen atd.) včetně metody měření. Přesnost těchto výsledků je zatím neuspokojivá (chyba asi  $\pm 30\%$ ). Ve vyhledávání příčin rozptylu výsledků se bude pokračovat.

Autoři děkují Ing.K.Bartuškoví, Ing.J.Halámkovi, Ing.L.Hronkové a Ing.K.Švédovi, ČSc za návrh a zhotovení adaptérů uvedených ve 2.odstavci.

Igor Goljer, Michal Hruškovíc, Tibor Liptaj\*,  
Centrálné laboratórium chemickej techniky

\*Katedra fyzikálnej chémie, CHTF SVŠT, Bratislava :

Nepriama detekcia zriadených spinov na spektrometri VXR 300

Nepriama detekcia zriadených spinov je v súčasnosti jednou z najprogressívnejších metód v FT NMR spektroskopii. Umožňuje výrazne zvýšiť receptivitu (citlivosť) spinov ako  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  apod. Metóda je založená na práci L.Müllera [1] a Baxa a Subramaniana [2], kde k detekcii zriadených spinov je využité snímanie dvojkvantovej heteronukleárnej koherencie medzi protónom a príslušným zriadeným spinom X. Pretože detekcia satelitov zriadených spinov poskytuje výrazne lepší pomer signál/šum v protónových spektrách, metóda nachádza čoraz širšie uplatnenie v biochemických štúdiách.

V našom laboratóriu bol, podľa inštrukcií fy.Varian, upravený spektrometr VXR 300 a namerané heterokorelované H a C spektrum kyseliny pyrosulzovej o koncentrácii menšej ako 1 hmotnostné percento.

1. L.Müller, J. Am. Chem. Soc. 101, 4481-4484 (1979)
2. A.Bax and S.Subramanian, J. Magn. Reson. 67, 565-569 (1986)

J.Englich, B. Sedláčik, Matematicko-fyzikálna fakulta  
Univerzity Karlovy, Praha : Problémy měření širokých spekter NMR ve feromagnetikách

Referát byl věnován diskusi možnosti, které poskytuje pulsní metodika NMR pro studium magnetických látek s nevykompenzovaným elektronovým magnetizmem.

Magnetická interakce elektronů a jader vede v magnetikách ke vzniku efektivního (hyperjemného) magnetického pole působícího na studovaný jaderný systém. U iontů 3d-kovů dosahuje hyperjemné pole velikosti řádu 10 T, u iontů vzácných zemin velikosti řádu 100 T. Charakteristickým rysem spekter NMR v magnetikách je nehomogenní rozšíření, které řádově převyšuje rozšíření způsobené jadernou dipól-dipólovou interakcí. Další charakteristikou metodiky NMR v magnetikách je jev "zesílení", který se uplatňuje jak při excitaci, tak i při detekci signálu.

V příspěvku byly rozebrány typické zdroje rozšíření spekter NMR v magnetikách a diskutovány možnosti jejich potlačení. Značná pozornost byla věnována výkladu možnosti, které pro zvýšení rozlišovací schopnosti poskytuje pulsní metodika NMR ve

spojení s metodikou FT. Výklad byl ilustrován výsledky dosaženými při studiu spekter NMR izotopu  $^{57}\text{Fe}$  ve ferimagnetických oxidech železa.

Vladimír Mlynárik, Čs. metrologický ústav, Bratislava: Jednotné overovanie spektrometrov NMR v krajinách RVHP

Metodiky overovania dôležitých parametrov NMR spektrometra sa vytvárali a modifikovali živelne počas celej histórie využívania tejto metódy. Tento stav sa stal neúnosným zavedením impulzných spektrometrov, multinukleárných sond a supravodivých magnetov. V súvislosti s tým sa začali používať štandardné kvety rozličných priemerov s rozličnými koncentraciami testovacích látok, s deuteriovými rozpúšťadlami a objavili sa nové štandardné kvety pre iné merané jadrá.

V krajinách RVHP rieši metodiku overovania NMR spektrometrov vedecko-technický dokument pre metrologiu s názvom "Spektrometre jadrovej magnetickej rezonancie, metodika metrologickej atestácie", ktorý je v štádiu schvaľovania. Okrem toho sa v rámci vedecko-výrobného združenia Interetalonpribor budú vyrábať niektoré štandardné kvety pre overovanie NMR spektrometrov vo všetkých krajinách RVHP.

Karel Švéda, Miroslav Kališ, Ústav prístrojovej techniky ČSAV, Brno : Teplé korekce pro supravodivý magnet

Korekčný systém pripravovaného supravodivého magnetu pro NMR spektrometr s pracovným kmitočtom 200 MHz má dve časti. První z nich je vinuta supravodičem a je součástí vlastního magnetu, s níž je udržována v kryostatu na teplotě cca 4,7 K; tímto subsystémem se upravuje základní pole magnetu po jeho nabuzení a v běžném provozu se nepoužívá. Druhá část, používaná při měření, je v prostředí o teplotě laboratoře cca 290 K. Korekční systém je navržen podle metody W.A. Andersona. J. Dadok aplikoval tuto metodu pro neaxiální korekce vytvářené proudovodiči sestavenými z kruhových oblouků a úseček. Podle jím uváděných vztahů byly jednotlivé korekce navrženy. Systém teplých korekcí má celkem 7 neaxiálních ( $X, Y, XZ, YZ, X^2-Y^2, XY, XZ^2$ ) a 5 axiálních subsystémů ( $Z_0, Z_1, Z_2, Z_3, Z_4$ ), vzájemně ortogonálních. Neaxiální korekce jsou realizovány technikou plošných spojků a vytvářejí nosný válec, na němž jsou ve dvou vrstvách navinuty axiální subsystémy  $Z_1$  až  $Z_4$ ; subsystém  $Z_0$  tvoří třetí vrstvu vinutí. Uvedená technologie umožňuje použít měřicí sondy o průměru 50 mm při průchozím otvoru kryostatu 57 mm.

Tvar magnetických polí vytvářených jednotlivými subsystémy byl podrobně proměřen jednak metodou NMR, jednak indukční metodou. V obou případech byla měření prováděna v cca 300 bodech na plášti válce o výšce 40 mm a průměru 10 mm (NMR), resp. 30 mm (indukční metoda). Z analýzy měření vyplývá, že velikost parazitních gradientů představuje cca 2 - 3 % žádaného gradientu ve vzdálenosti 20 mm od středu korekčního systému. Po přepočtu na stejnou vzdálenost dávají obě metody v podstatě stejné výsledky. Uvedený korekční systém je jedním z prvků spektrometru NMR, s nímž byla získána velmi kvalitní spektra, uvedená v příspěvku M. Kasála.

Dobrý souhlas návrhu a realizace usnadňuje kontrolu ve výrobě, kterou lze omezit pouze na extrémní hodnoty a polohu

nulových isolinií. Měření indukční metodou prokázala relativně velký prostor, v němž lze jednotlivé korekce použít; ověřila tím možnost aplikovat použitý výpočet i pro návrh korekčních a gradientových systémů při NMR zobrazování.

Je milou povinností autorů poděkovat všem členům kolektivů z ÚPT ČSAV i k.p. Tesla Brno za odvedenou práci, zejména však B. Studenému, M. Kmentové, P. Konzbulovi a Ing. V. Vojtovi.

Karel Bartušek, Zenon Starčuk, Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno : Problematika buzení gradientních magnetických polí v NMR spektrometru

Spektrometrické NMR metody využívají v poslední době buzených gradientů magnetického pole. Buzení HSI nebo gradientních impulsů ovlivňuje činnost elektroniky spektrometru NMR, především stabilizačního kanálu.

V první části příspěvku bylo popsáno chování spinového systému v gradientním poli se zaměřením na potlačení signálu FID HSI impulsem a navržena aplikace dvou a více gradientních impulsů v pulsních experimentech.

V druhé části byly shrnuty zkušenosti z aplikací gradientních polí na spektrometru NMR v ÚPT ČSAV, především v oblasti měření náběhů gradientních impulsů a činnosti stabilizačního kanálu.

Závěrem byly shrnuty konstrukční a technické požadavky na gradientní magnetické pole a způsoby jejich buzení.

Vítězslav Hronek, Miroslav Králík, Vlastimil Puc-zok, Tesla k.p. Brno : Zdroj pro supravodivý magnet

V současné době je v k.p. Tesla Brno vyvíjen souběžně s novým spektrometrem NMR 200 MHz Tesla BS 588 i zdroj pro buzení supravodivého magnetu Tesla BP 5882. Jde v podstatě o servisní zařízení, které nebude k trvalému provozu spektrometru NMR nutné. Magnet spektrometru bude po nabuzení v persistentním stavu a nebude potřebovat další buzení.

Konstrukční řešení je podřízeno servisnímu charakteru přístroje. Bude vestavěn do typizované skříně k.p. Tesla používané pro osciloskop Tesla BM 566 o rozměrech 17x40x55 cm a hmotnosti 15 kg. Ve zdroji jsou použity ve funkci napáječů impulsní stabilizované zdroje a vzduchem chlazené regulační výkonové stupně. Napájení bude z jednofázové sítě 220V/50Hz, příkon 360 W.

Zdroj je určen jak pro buzení hlavního solenoidu, tak i pro buzení 3 nezávislých supravodivých korekčních systémů homogenity magnetického pole. Každá nezávislá korekční sekce umožňuje vybrat pomocí supravodivých klíčů jeden z 3, resp. 4 gradientů korekce homogenity.

Hlavní zdroj bude dodávat stabilizovaný proud 0 až 39,999 A s přesností nastavení  $10^{-4}$  a stabilitou řádu  $10^{-5}$ . Rychlost změny proudu při nabuzování a odbuzování bude možné řídit v rozmezí od 1mA/s do 12mA/s. Velikost indukovaného napětí na magnetu při nabuzování a odbuzování bude možné sledovat na vestavěném digitálním 3 1/2 místném displeji nebo na ručkovém měřidle, resp. bude možné připojit vnější měřicí přístroj. Zdroj po dosažení zvolené hodnoty proudu přechází automaticky do režimu zdroje konstantního proudu.

Pro buzení supravodivých korekcí bude možné řídit 3 nezávislé zdroje konstantního proudu v rozmezí 0 až  $\pm 10$  A.

Zdroj bude vybaven vestavěným digitálním supravodivým měřičem hladiny kapalného helia v kryostatu magnetu v % plného stavu.

Zdroj je vybaven dále možnostmi ovládní 10 supravodivých klíčů korekcí homogenity a 2 klíči hlavního solenoidu.

Parametry zdroje BP 5882 mohou být v průběhu zkoušek prototypů a v ověřovací serii dále upraveny pro zlepšení jeho vlastností. Zahájení výroby je plánováno na rok 1990.

Miroslav Kasal, Antonín Kura, Miroslav Kališ,  
Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno : Poznátky z řešení sond pro spektrometr NMR se supravodivým magnetem

V příspěvku byly uvedeny poznátky z konstrukce a testování teplotních sond typu  $\emptyset 5$  mm  $^1\text{H}/^2\text{H}$  a  $\emptyset 10$  mm  $^{13}\text{C}/^1\text{H}^2\text{H}$ , které byly řešeny v ÚPT ČSAV pro spektrometr NMR se supravodivým magnetem 4,7 T. Kromě vlastního konstrukčního řešení jsou uvedeny přístupy k volbě vhodných materiálů - kompenzace materiálů cívky z hlediska magnetické susceptibility, výběr skel apod. Prezentovány byly rovněž dosažené výsledky - rozlišovací schopnost, tvar čáry, citlivost a sklápěcí úhel.

I. Krejčí, M. Kališ, Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno : Teplotní systém spektrometru NMR

Teplotní systém spektrometru NMR je určen pro měření a stabilizaci teploty vzorku při teplotních experimentech NMR.

Ústředním členem systému je mikropočítač, který pracuje se 4 kB pamětí programu a 1 kB pamětí dat. Snímačem teploty je termočlánek, jehož charakteristika je mikropočítačem linearizována za účelem dosažení maximálního rozlišení A/D převodníku v celém teplotním rozsahu  $-150^{\circ}\text{C}$  -  $+200^{\circ}\text{C}$ . K regulaci teploty je využit adaptabilní PID algoritmus Maršíkova typu, který zajišťuje rychlé ustálení přechodného děje.

Teplotní systém byl vybudován pro účely ÚPT ČSAV.

M. Pfeffer, M. Kasal, Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno : Širokopásmový excitační díl pulsního spektrometru NMR

Příspěvek byl věnován návrhu a realizaci širokopásmové excitační trasy pulsního spektrometru NMR v pásmu 5 - 400 MHz. Na komerčním zesilovači fy. Nuclétudes, poskytujícím budící výkon cca 15 W v uvedeném kmitočtovém pásmu, jsou připojeny 3 koncové zesilovače, každý o výkonu cca 100 W. Pracují v pásmech 5 - 100 MHz, 100 - 200 MHz a 200 - 400 MHz. Dále jsou řešeny klíčovací obvody, umožňující klíčování on/off asi 160 dB, automatický pulsní reflektometr, napájecí zdroj aj.

Excitační trasa byla navržena s maximálním využitím součástí dostupných v zemích RVHP.

Matej Rákoš, Elektrotechnická fakulta VŠT, Košice :  
Fyzikálna podstata "NMR in vivo" a jej aplikácie

## I. Úvod

V r. 1972-1978 sa postupne vyvinuli 2 dôležité aplikácie NMR, o ktorých možno povedať, že sú revolučného charakteru.

Z NMR tomografie prvú prácu uverejnil P.C.Lauterbur v Am. Phys. Soc. 18 (1972) 86, ale hlavný impulz do rozvoja tejto aplikácie dala prednáška Prof. Andrewa (Proc. 20th Congress AMPERE, Tallin 1978). V ďalšom sa uvádza súčasný stav pri výrobe NMR tomografov vo svete. U nás tč. jestvuje experimentálny tomograf TMR 86 pre objekty priemeru 20 cm v CEFV SAV v Bratislave, kde jestvuje zámer vyhotoviť 2 celotelové tomografy.

Druhou aplikáciou je spektroskopia "in vivo", teda využitie NMR vysokého rozlišenia na sledovanie stavu, ako aj normálnych i patologických procesov v ľudskom tele a jeho orgánoch, resp. jeho častiach, ako aj na monitorovanie liečebných postupov.

## II. Princíp NMR tomografie

Obidve vyššieuvedené aplikácie majú do istej miery spoločné princípy, aj časť techniky, preto je v prednáške uvedený stručne princíp NMR tomografie. Uvádza sa spôsob získavania signálu NMR ako odozvy ľudského tela na v.f. impulzy za prítomnosti jednosmerného poľa, cez Fourierovu transformáciu. Uvádza sa fyzikálna podstata lokalizácie NMR na tzv. "bod citlivosti" za pomoci aplikácie troch vzájomne kolmých časove závislých gradientov magnetického poľa. Uvádza sa celkové usporiadanie tomografu, spôsob priradenia čierneho-bielej intenzity, resp. farieb ku danej hustote protónov v ľudskom tele. Je uvedených niekoľko príkladov aplikácie (ľudská hlava, brucho, citrón, difúzia kvapalín do tuhej fáze). Uvádzajú sa perspektívy "mikroskopickej" tomografie (P.C.Lauterbur : Proc. 23rd Congress AMPERE, Roma 1986, str. 24).

## III. Princíp NMR spektroskopie "in vivo"

1. Spôsoby získavania spektier NMR vysokého rozlišenia vo všeobecnosti a v prípade spektroskopie "in vivo".
2. Metódy lokalizácie vyšetrovanej časti tela, teda "cieľenia" záznamu spektra z určitej úzkej oblasti tela :
  - a) Pomocou 3 modulovaných gradientov poľa.
  - b) Metóda "povrchových cievok" (surface coils), príkladných na skúmanú oblasť ľudského tela : Metóda jedinej cievky, metóda vysielacej a prijímacej cievky, metóda 2 vysielacích a 1 prijímacej cievky. Tvary povrchových cievok.
  - c) Metóda VSE (Volume Selective Excitation) s výhodou získavania spektra z hlbok nedosažiteľných povrchovými cievkami a s výhodou - bez zmeny hardveru získavanie tomografu a následne spektra "in vivo" z patologickej oblasti (Seelig J. : Proc. 23. Congress AMPERE, Roma 1986, str.11).
3. Využitie NMR "in vivo" v humánnej medicíne : Najčastejšie oblasti aplikácií. Použitie odozvy rôznych druhov jadier podľa predmetu štúdia (napr.  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ).

## IV. Príklady na aplikácie NMR "in vivo"

1. Štúdium mozgu človeka, 2. Novorodenecká asfyxia, 3. Distrofia predlaktia, 4. Štúdium anaerobného metabolizmu, 5. Štúdium paramyotonie congenita, 6. Štúdium hypokaliemickej paralýzy, 7. Použitie jadier  $^{13}\text{C}$  s decouplingom pri štúdia predlaktia,

8. Monitorovanie liečebného postupu: Ovlivňovanie ľudského tumoru, implantovaného subkutánne myši, pomocou toxínu difterie.

V. Záver

Perspektívy ďalšieho vývoja v oblasti NMR "in vivo". Rozšírenie aplikácií na ďalšie jadrá, perspektívy rozvinutia EPR spektroskopie "in vivo", najmä v oblasti štúdia dynamiky rakoviny cez produkciu voľných radikálov. Konferencie a letné školy o aplikácii NMR na výskum biologických objektov a na medicínu. Gestorské medzinárodné organizácie, riadiace vedeckú prácu v tejto oblasti. Najbližšie konferencie v Európe. Otázka vývoja v tejto oblasti v ČSSR.

OS spektroskopie pevného stavu

pohotove využila príležitosti pobytu prof. Manuela Cardony (Max Planck-Inst.für Festkörperforschung, Stuttgart) v Československu a uspořádala dne 17.6.1988 schůzi na téma Studium supermřížek z polovodičů III-V pomocí Ramanova rozptylu. Schůzi, která se konala na Fyzikálním ústavu ČSAV a jíž se zúčastnili 32 odborníci, připravil a řídil Dr.V.Vorlíček, CSc.

Manuel Cardona, Max Planck Institute für Festkörperforschung, Stuttgart : Raman scattering investigations of III-V semiconductor superlattices

Polovodiče se supermřížkami jsou velice perspektivní pro polovodičovou techniku, zejména v milimetrové a submilimetrové oblasti. Mnoho nových zajímavých efektů na supermřížkách, ať již experimentálně objevených nebo teoreticky předpovězených, čeká ještě na využití. Zavedení nové periodicity vyvolává zásadní změny v energetickém spektru vibračních a elektronových stavů. Díky supermřížkám lze studovat kvantové jevy v makroskopickém měřítku. Spektroskopické metody se při studiu supermřížek významně uplatňují. Je to zejména využití metod Ramanova a Brillouinova rozptylu, vhodných pro srovnatelnost velikosti průniku viditelného laserového záření a tloušťky vrstev supermřížky.

Prof.Cardona přednášel zejména o vlivu dodatečné periodicity na fononová spektra polovodičů, o metodách určování disperse fononů (přednosti Ramanova rozptylu před rozptylem neutronů), o skládání a lokalizaci fononů a o fononech na rozhraní a na povrchu.

## KOMISE

Komise pro standardy a referenční materiály

Dne 9.2.1988 se v Klubu techniků v Praze konal jednodenní seminář "Metrologické aspekty použití referenčních materiálů". Na jeho organizaci se podílely Komise pro referenční materiály Čs.spektroskopické společnosti a ÚOS Řízení a kontrola jakosti SPCH ČSVTS. Semináře se zúčastnili celkem 42 odborníci z různých oblastí použití analytických metod z celé ČSSR. Na programu semináře byly 4 plenární referáty a 3 diskusní příspěvky:

K.Bičovský : Strategie výběru a použití RM

J.Musil : Použití RM při ověřování kvality výsledků analýz

J.Laciný : RM v systému jakosti zkoušení a při akreditaci laboratoří; některé normativní dokumenty

K.Eckschlager : Vliv použitých RM na informační vlastnosti výsledků analýz

J.Kučera : Testování shody výsledků analýz RM s atestovanými hodnotami

J.Dempír : Možnosti použití atestovaných RM v analytické praxi - správnost výsledků

I.Obrusník : Systém zabezpečení jakosti analytických výsledků na bázi RM s použitím počítače PDP 11/34A

Jak plenární přednášky, tak i diskusní příspěvky měly dobrý ohlas mezi účastníky. Diskuse k jednotlivým referátům ukázaly, že i když se použití RM v analytice u nás stále více prosazuje, existují stále problémy s jejich plným využitím. Odmyslíme-li si obtížnou dostupnost RM pro některé aplikace (biologické materiály, vzorky z životního prostředí atd.), pak i když máme RM k dispozici, je třeba se je naučit správně používat, a to jak pro zabezpečení jakosti výsledků, tak pro kalibraci nebo vývoj nových analytických metod. Zatím nejsou stále vyjasněny otázky spojené s různými způsoby vyjadřování atestovaných hodnot a jejich neurčitostí, které staví uživatele před problém, jak s těmito hodnotami správně nakládat. Pozornost je třeba věnovat i hodnotám odhadů "nejlepších" hodnot pro neatestované složky v RM.

Účastníci semináře se v závěrečné diskusi dohodli, že bude dobré v seminářích tohoto typu pokračovat. Zástupci obou pořádatelů organizací se pokusí uspořádat v příštím roce vícedenní seminář s podobnou tematikou, kde by mimo referáty bylo i více času na diskuse. Právě tyto diskuse by měly pomoci při objasnění některých sporných otázek s použitím RM.

DOŠLO PO UZÁVĚRCE

#### SEKCE SPECIÁLNÍCH SPEKTROSKOPICKÝCH METOD

##### OS instrumentálních radioanalytických metod

uspořádala dne 16.3.1988 Radioanalytický seminář v Ústavu nukleární biologie a radiochemie ČSAV za účasti 16 odborníků. Seminář řídil Ing.M.Vobecký, CSc

V rámci semináře byl předán dopis předsednictva hlavního výboru Čs.spektroskopické společnosti při ČSAV kolegyni Marcele Šimkové, prom.chem. s poděkováním za dlouholetou spolupráci a průkopnickou činnost při rozvíjení metody neutronové aktivační analýzy na pracovišti Ústavu jaderného výzkumu.

Dále byly předneseny přednášky :

Vladimír Hnatowicz, Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež :  
Analytické aplikace pomocí elektrostatického urychlovače nabitých částic

Jiří Kvítek, Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež :  
Stanovení boru pomocí neutronů

Resumé přednášek nebyla dodána

Seminář OS vibrační spektroskopie  
na počest 60.narozenin Dr.Milana Horáka, CSc

#### Úvodem

Okolnost 60.narozenin Dr.Milana Horáka, CSc, dlouholetého funkcionáře Čs.spektroskopické společnosti, pracovníka Ústavu fyzikální chemie a elektrochemie J.Heyrovského ČSAV, Praha, umožnila uspořádat na jeho počest 17.listopadu 1987 seminář, věnovaný některým vesměs aktuálním tématům molekulové spektroskopie. Z nich potom několik má přímou souvislost s dosavadní bohatou a plodnou činností našeho milého kolegy a přítele.

Ing.J.Moravec, CSc (ÚJV, Řež u Prahy) v úvodu semináře připomenul krátce pracovní profil a zásluhy oslavence o československou spektroskopii.

Dr.M.Zvára, CSc (Fyzikální ústav UK, Praha) podal zprávu o světovém kongresu FTIR spektroskopie ve Vídni 1987.

Ing.O.Đurčová, CSc (VÚ chemických vláken, Svit) nás seznámila s jejich zkušenostmi v FTIR spektroskopii a aplikaci v chemii polymerů.

Dr.S.Hilgard, CSc a Dr.J.Pecka (Přírodovědecká fakulta UK, Praha) uvedli jimi řešené problematiky IČ kvantitativní analýzy polymerů.

Prof.E.Steger (Technische Universität, Drážďany) se zabýval spektrálními pásy v izotropních a anizotropních spektrech kapalin.

Dr.B.Vlčková, CSc (Přírodovědecká fakulta UK, Praha) měla přednášku - rezonanční Ramanova spektroskopie koordinačních sloučenin.

Ing.P.Engst, CSc (Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J.Heyrovského ČSAV, Praha) referoval o optoakustické detekci nízkých koncentrací plynů a možnostech dálkové detekce plynů v atmosféře.

Jelikož lze předpokládat, že téma semináře je zajímavé i pro členy mimo OS vibrační spektroskopie, byli autoři přednášek požádáni o jejich písemné zpracování. Vznikl tak větší celek informací k vytvoření představy o některých současných problémech v oblasti molekulové spektroskopie. Dále je připojena zpráva o XVIII.evropském kongresu molekulové spektroskopie v Amsterdamu 1987, o pracovním zasedání pracovníků v oblasti Ramanovy spektroskopie v NDR (Erfurt 1987) a o analytickém setkání, věnovaném vibrační spektroskopii (Neubrandenburg, duben 1988).

Dr.B.Strauch, CSc

M. Zvára, Fyzikální ústav Univerzity Karlovy, Praha :  
6th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy

Šestá mezinárodní konference o spektroskopii s Fourierovou transformací (FTS) se konala v budově chemické fakulty Technické univerzity ve Vídni ve dnech 24. - 28. srpna 1987. Čestným předsedou konference byl Pierre Jacquinot z Paříže, úřadujícím předsedou Giuseppe Zerbi z Milána a předsednictví organizačního výboru se úspěšně zhostil Robert Kellner z pořádající instituce. Konference se konala pod záštitou Rakouské společnosti pro mikrochemii a analytickou chemii.

Na jednání konference se podíleli 463 účastníci z 35 zemí, socialistické státy byly zastoupeny delegací Sovětského svazu (7 členů), Polska (6), Číny (5), Maďarska (4), Bulharska (4), NDR (1) a ČSSR (1). Celé jednání probíhalo v nové budově chemické fakulty blízko centra historické části města a bylo organizováno formou plenárních zasedání, na kterých bylo předneseno 19 zvaných referátů, a dvou vývěškových sekcí, kde bylo prezentováno celkem 279 příspěvků. Jednání konference bylo doprovázeno výstavou devíti firem, nabízejících FT-IR spektrometry a jejich příslušenství.

Konference se konala ve znamení stého výročí uveřejnění práce A.A. Michelsona a E.W. Morleye "On a Method of making the Wavelength of Sodium Light the actual and practical Standard of Length" v Philosophical Magazine 24, str. 463 (1887), ve které bylo po prvé poukázáno na možnost využití interferometru ve spektroskopii.

Obsahové zaměření plenárních referátů i vývěšek je možno v zásadě rozdělit na dva okruhy témat :

- 1) Studium možností a rozvoj metody FTS
- 2) Využití FTS v základním chemickém a fyzikálním výzkumu i v nejrůznějších aplikacích.

Několik metodicky zaměřených plenárních referátů se týkalo zejména problémů spojených s FTS s vysokým rozlišením. Živá diskuze vznikla po referátu J.W. Braulta z Tucsonu. Posuzovalo se, zda je správné jít cestou rafinovaných matematických postupů na vyloučení vlivu fázové korekce na tvar a intenzitu úzkých absorpčních čar při měření s vysokým rozlišením, nebo směrem kvalitativního zvyšování technické úrovně konstrukce samotného interferometru. Další příspěvky se týkaly algoritmu rychlé fourierovské transformace a využití řídicích počítačových systémů na vytvoření komplexu aparatur na měření NMR, FT-IR, Ramanova rozptylu s následným počítačovým zpracováním a vyhodnocením výsledků. Jak upozornil D.G. Cameron, je digitální forma, ve které FTS poskytuje výsledky, vlastně další předností této spektrální metody, neboť umožňuje bezprostřední počítačové zpracování dat. Velmi zajímavá byla i přednáška L.A. Nafieho z New Yorku o měření lineárního a kruhového dichroismu pomocí FT-IR spektrometru a optoelastického modulátoru. Dále odezněly referáty o chromatografii a Ramanovské spektroskopii ve spojení s FTS. Použití Nd:YAG laseru zabírá excitaci luminescence většiny vzorků a tím odstraňuje intenzivní pozadí, které komplikuje konvenční Ramanovská spektra.

V bloku přednášek věnovaných využití FT-IR spektroskopie zaujaly přednášky o výzkumu planet a slunečního systému pomocí FTS na kosmických sondách a přednáška E. Knözingera ze Siegen o studiu mezimolekulárních interakcí pomocí izolace dvou nebo

několika molekul v pevné matici krystalů vzácných plynů. Jako pracovníka zabývajícího se fyzikou polovodičů mne obzvláště zaujal referát E.E. Hallera z Berkeley o studiu mělkých příměsí v ultračistém křemíku a germaniu. Metodou fototerminální ionisace příměsí naměřili FT-IR spektrometrii až 19 čar v Rydbergově serii příměsí a dosáhli citlivosti, která dovoluje zjistit koncentrace příměsí odpovídající 100 atomům na  $\text{cm}^3$ . Pozornost vzbudily i přednášky J. Minka z Budapešti o katalýze a A. Neckela z Vídně o užití FTS ke studiu elektrochemických procesů probíhajících na elektrodách v roztoku "in situ". V závěru konference referoval mimo program G.N. Žižin z Moskvy o Fourierově spektroskopii nedávno objevených vysokoteplotních supravodičů.

Celá škála uvedených problémů se objevila i na vývěškových sekcích. Navíc se mnoho příspěvků zabývalo speciálními metodami úpravy vzorků pro difusní reflexi, ATR, fotoakustické cely apod., jak si to vynutily aplikace FTS v různých oblastech výzkumu. Náš příspěvek se týkal aplikace FTS na studium magnetooptických přechodů v úzkopásmových polovodičích. Díky přednostem FTS se podařilo získat bohaté podrobnosti ve spektrech jinak velmi obtížně měřitelných. Příspěvek vzbudil příznivý ohlas a byl přijat k publikaci v materiálech konference.

Firemní výstavka umístěná ve foyer budovy ukázala rychlý rozvoj komerčně dostupné techniky FTS v poslední době. Přední firmy vyrábějící FTS spektrometry nabízejí dnes FT-Ramanovské spektrometry, infračervené mikroskopy a fotoakustické detektory jako příslušenství ke svým modelům spektrometrů. Technika FTS se prosazuje i do oblasti viditelné a blízké UV, pro kterou jsou nabízeny FT spektrometry s vysokým rozlišením, poskytující některé výhody FTS oproti disperzním spektrometrům i přesto, že výstřelový šum detektorů světla v této oblasti částečně eliminuje základní Fellgettovu přednost fourierovské spektroskopie.

Společenský program kromě obvyklých akcí pro doprovod obsahoval slavnostní přijetí všech účastníků na Vídeňské radnici, kde byly předním odborníkům, kteří se nejvíce zasloužili o rozvoj problematiky FTS, předány faksimile zmíněné práce A.A. Michelsona a E.W. Morleye.

Konference ukázala rychlý rozvoj FT spektroskopie v posledních letech a její rozšíření do nejrůznějších oblastí základního i aplikačního výzkumu, umožněné neustálým zdokonalováním a zvyšováním technických parametrů komerčních spektrometrů i unikátních konstrukcí v předních výzkumných laboratořích. Na konferenci probíhaly živé diskuse po jednotlivých referátech i kolem vývěškových sekcí, odpovídajících skutečnosti, že FTS i přes třicet let intenzivního rozvoje představuje stále ještě mladou disciplínu, dovolující hledat nové přístupy jak v metodice, tak i v oblasti aplikací. Je jenom na škodu, že nemá více účastníků z ČSSR možnost podílet se na takovýchto akcích ani v případě, že se konají v zemi našich sousedů, jak tomu bylo tentokrát.

Plenární referáty a vybrané příspěvky z vývěškových sekcí budou publikovány ve zvláštním čísle časopisu Mikrochimica Acta. Následující FTS konference se bude konat za dva roky v USA.

O. Ďurčová, Výskumný ústav chemických vlákien, Svit :  
FTIR spektroskopia a naše skúsenosti aplikácie v chémii polymérov.

Infračervená absorpčná spektroskopia patrí k základným fyzikálno-analytickým metódam, ktoré od prvých rokov existencie Výskumného ústavu chemických vlákien boli systematicky využívané pre výskum štruktúry polymérnych vlákien. Mnohé oblasti fyziky a chémie polymérnych vlákien boli však experimentálne nedostupné. To vplyvalo predovšetkým z nevhodnej formy vláknitých vzoriek, t.j. kruhového prierezu vlákien a ich rozmerov porovnateľných s vlnovou dĺžkou infračerveného žiarenia. Tieto faktory sú príčinou významných rozptylových strát žiarenia, čo snižuje kvalitu zaznamenaných spektier za pomoci klasických disperzných spektrofotometrov.

Prechod k novej interferometrickej prístrojovej technike zásadne rozšíril možnosti aplikácie infračervených spektier pre riešenie fyzikálno-analytických problémov nielen polymérnych, ale aj uhlíkových, kompozitných a prírodných vlákien.

Interferometrická Fourierova infračervená spektroskopia má niekoľko teoretických výhod v porovnaní s klasickou disperznou metódou. Tieto výhody dovoľujú kvalitne spracovať veľmi slabé signály žiarenia, ktoré po interakcii so vzorkou dopadajú na detektor. Zároveň sa podstatne zvýšilo rozlíšenie v oblasti valenčných vibrácií vodíkových väzieb ( $3600 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ ) v spektrách vlákien, kde pri meraní disperzných infračervených spektier nastáva intenzívny rozptyl žiarenia na vláknach. Niekoľko ďalších príkladov dokazuje, že vďaka novej prístrojovej technike infračervenej spektroskopii vlákien patrí v súčasnom období jedno z popredných miest vo výskume polymérov.

Všetky experimentálne práce boli robené na FTIR spektrometri IFS 88 (Bruker, NSR) s globarovým zdrojom svetla a Michelsonovým interferometrom.

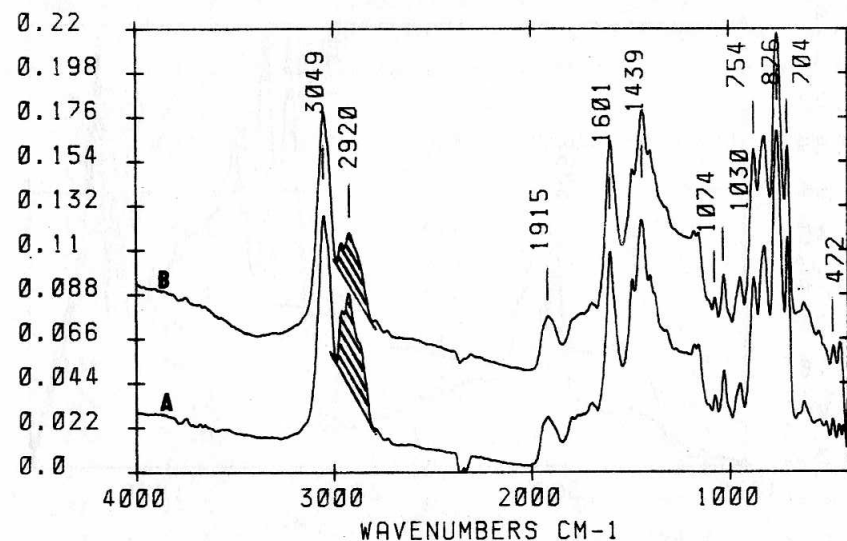
#### I. FTIR analýza uhlíkových vlákien

Jedným z technologicky významných procesov výroby uhlíkových vlákien je zvlákňovanie a ďalšia úprava polyaromatických živíc, ktoré sú odpadnou surovinou v niektorých výrobných ťažkej chémii. Polyaromatické živice sa tepelne upravujú za účelom odstránenia prchavých látok. Získa sa taviteľná, tzv. izotropná smola, ktorá sa zvlákňuje. Takto pripravené vlákna sa podrobujú ďalším tepelným úpravám, a to termosetovaniu a karbonizácii za účelom získania požadovaných mechanických vlastností.

Pri termosetovaní nastáva zapájanie kyslíka do zložitých polyaromatických molekúl a spájanie týchto molekúl do väčších celkov. Pri karbonizácii dochádza ku odstraňovaniu nearomatických funkčných skupín a k následným "polymerizačným" reakciám aromatických molekúl. Výsledkom sledu uvedených chemických reakcií sú tzv. netaviteľné izotropné uhlíkové vlákna.

##### a) Spektrálne zmeny pri tepelnej úprave živíc

Na obr. 1 sú uvedené FTIR spektrá polyaromatickej živice pred a po tepelnej úprave. Spektrá sú merané technikou DRIFT (Difuse Reflection Infrared Fourier Transform) s rozlíšením  $4 \text{ cm}^{-1}$  a počtom scanov 64. Z obr. 1 je vidieť, že ku kvalitatívnym zmenám spektier pri tepelnej úprave živíc nedošlo. Výpočtom integrovaných absorpcií pásov valenčných vibrácií (CH) skupín

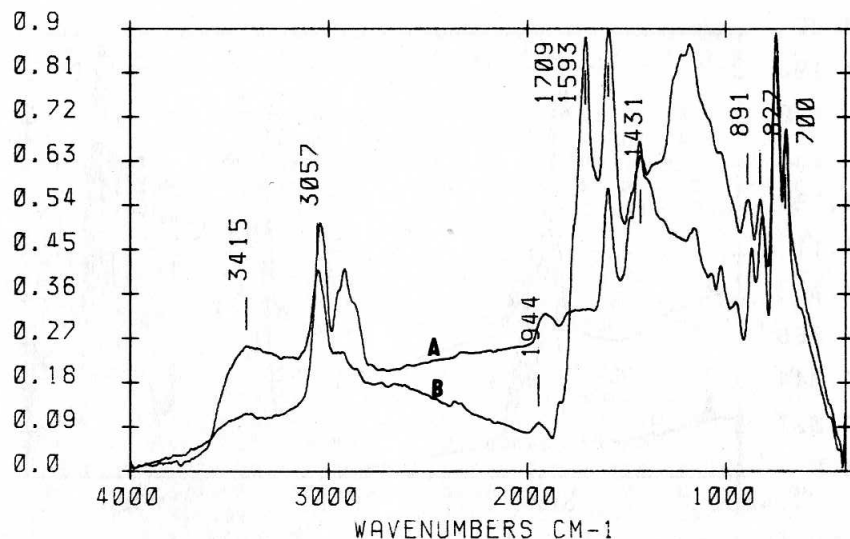


Obr. 1 FTIR spektrá polyaromatických živičných smôl, merané DRIFT technikou (pred (A) a po tepelnej úprave (B)).

tak alifatických ako aj aromatických možno zistiť, že tepelná úprava má za následok zmenu v aromaticite systému. Klesá integrovaná absorpcia pásov alifatických (CH) skupín, meraná v intervale  $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  a temer sa nemení integrovaná absorpcia pásov aromatických (CH) skupín, meraná v intervale vlnových čísel  $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ . V dôsledku vyššie uvedených zmien narastá aromaticita živice.

##### b) Spektrálne zmeny termosetovaných uhlíkových vlákien

Termosetovanie prebieha pri zvýšených teplotách v kyslíkovej atmosfére. Z chemického hľadiska prebieha celý rad oxidačných reakcií na alifatických fragmentoch aromatických molekúl. V FTIR spektrách sú tieto zmeny veľmi preukázateľné ako o tom svedčia výsledky meraní uvedené na obr. 2. FTIR spektrá termosetovaných vlákien sa merali KBr tabletovacou technikou. Je vidieť, že významné zmeny nastali v oblasti karbonylových vibrácií, kde postupne narastá nový absorpčný pás s maximom pri  $1709 \text{ cm}^{-1}$ . Ďalej narastá široká absorpcia v oblasti éterických (C - O - C) väzieb, t.j.  $1000 - 1270 \text{ cm}^{-1}$  ako dôsledok vytvárania alkyl- a aryl-éterov. V priebehu celého procesu termosetovania vlákien sa v spektrách pozoruje postupný pokles absorpčných pásov alifatických (CH) vibrácií. Kinetika zaznamenaných spektrálnych zmien sa hodnotila kvantitatívne, a to prostredníctvom normalizovanej integrovanej absorpcie jednotlivých absorpčných pásov. Tieto výsledky sú uvedené v tabuľke 1. Dôkladnou analýzou uvedených údajov možno stanoviť nasledovné závery :



Obr. 2 FTIR spektrá polyaromatických živičných smôl, merané KBr technikou pred (A) a po ukončení procesu termosetovania (B)

- Pri teplotách do 130<sup>o</sup>C nebežia žiadne pozorovateľné chemické zmeny v hmote vláken.
- V intervale teplôt 150 - 220<sup>o</sup>C nastáva vlastný proces oxidácie vláken, a to najprv cez vytvorenie OH skupín (3520 cm<sup>-1</sup>) a CO skupín (1709 cm<sup>-1</sup>). V tomto štádiu oxidácie sa vytvárajú éterické mostíky ako jedny zo základných sieťovacích reakcií polyaromatických molekúl.
- Pri teplotách vyšších ako 220<sup>o</sup>C vzniká nový absorpčný pás pri 1840 cm<sup>-1</sup>, ktorý je priradený anhydridovým karbonylovým skupinám.

Z kinetického hľadiska najrýchlejšie prebiehajú oxidačné reakcie v teplotnom intervale 150 - 220<sup>o</sup>C. To znamená, že v tomto intervale teplôt musia byť optimalizované a prísne dodržiavané technologické podmienky termosetovania.

#### c) Spektrálne zmeny karbonizovaných uhlíkových vláken

Karbonizácia uhlíkových vláken prebieha pri teplotách okolo 1000<sup>o</sup>C. Dochádza pritom ku odstraňovaniu všetkých nearomatických funkčných skupín.

Tabuľka 1 - Hodnoty normalizovaných integrovaných absorbiancií  $|A_i| \bar{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>. mg<sup>-1</sup> pásov v FTIR spektrách uhlíkových vláken termosetovaných pri rôznych teplotách

Teplota [°C]	A <sub>i3520</sub>	A <sub>i3057</sub>	A <sub>i2920</sub>	A <sub>i1840</sub>	A <sub>i1709</sub>	A <sub>i1182</sub>
112	6,1	17,0	18,2	-	-	6,4
123	9,2	18,0	18,0	-	-	6,3
137	12,5	16,2	15,1	-	1,5	7,2
147	13,1	17,3	17,2	-	3,2	9,5
159	16,1	18,1	17,0	-	6,9	13,2
176	24,3	17,9	14,8	-	11,5	19,2
190	33,0	16,7	12,2	-	16,3	27,4
205	36,6	13,8	10,1	-	22,2	35,4
221	37,0	15,2	8,9	0,05	27,1	39,8
233	36,1	12,7	7,8	0,08	28,7	42,5
240	35,1	11,9	7,2	0,13	29,5	44,0
283	26,7	9,6	4,7	0,79	31,1	46,3

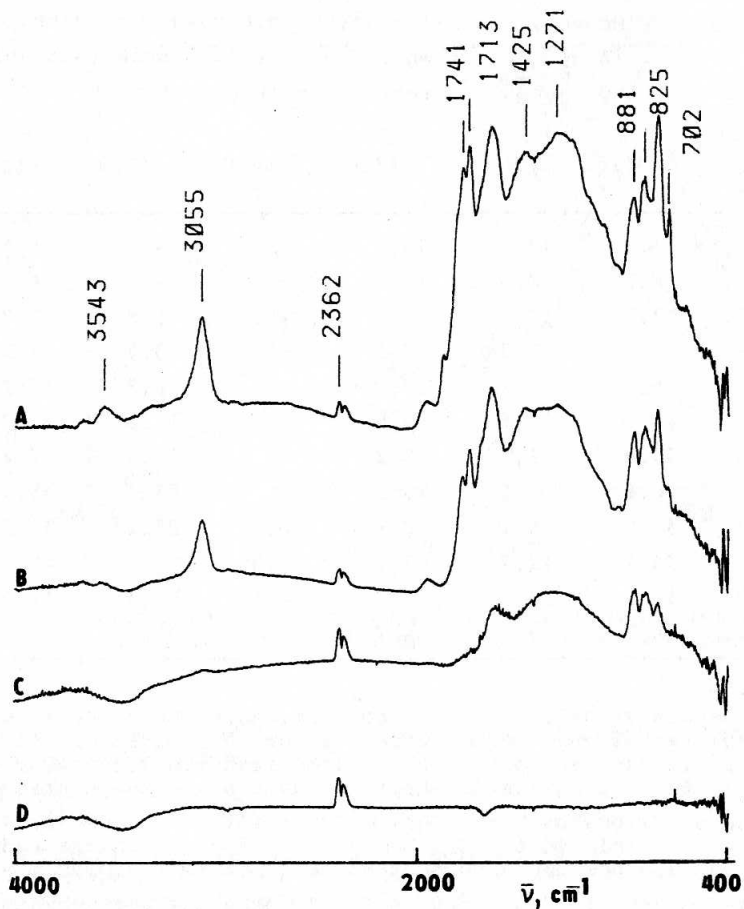
Predpokladá sa ďalší priebeh "polymerizácie" polyaromatických molekúl radikálovým mechanizmom. Na obr. 3 sú uvedené FTIR spektrá zaznamenané pri rôznych karbonizačných teplotách. Je vidieť, že najprv klesajú absorpčné pásy priradené éterickým väzbám a karbonylovým skupinám (1271 a 1713, 1741 cm<sup>-1</sup>). To svedčí o trhaní týchto väzieb s pravdepodobným vznikom radikálov. Nasledujúce zmeny sa sústreďujú do oblasti vibrácií aromatických jadier (700 - 900 cm<sup>-1</sup>), čo dokazuje prebiehajúce chemické zmeny v aromatických systémoch. Podstatným záverom týchto sledovaní bolo, že prítomnosť alifatických a aromatických skupín v FTIR spektrách vláken už nie je pozorovaná po karbonizácii nad 700<sup>o</sup>C. V tomto štádiu sú zrejme ukončené všetky prebiehajúce chemické reakcie. Ďalšie procesy úpravy, napr. grafitizácia sú spojené len s fyzikálnymi štruktúrnymi premenami, ktoré už nemožno sledovať v FTIR spektrách [1].

#### II. FTIR analýza plnených polypropylénových vláken

Polypropylénové vlákna plnené mikromletým vápencom patria v súčasnom období medzi technicky významné suroviny, používané napr. pri výrobe filtračných materiálov. Vývoj technológie týchto vláken opäť ponúkol široký priestor pre aplikáciu FTIR spektroskopie.

Cieľom vyvíjaných spektrálnych analýz bolo priame stanovenie koncentrácie vápenca v polypropylénových vláknach a stupňa jeho dispergácie v hmote vláken. Vychádzalo sa pritom zo splnenia základných teoretických požiadaviek aplikácie metódy pre daný účel, a to :

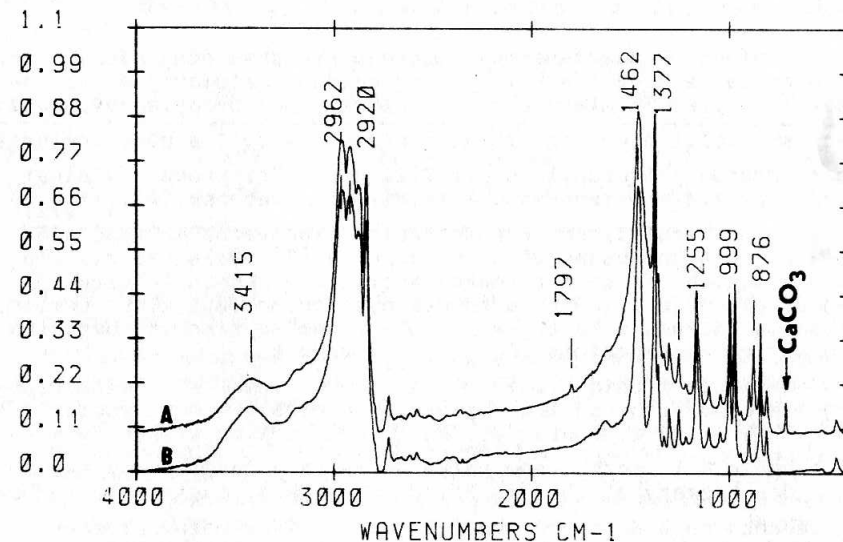




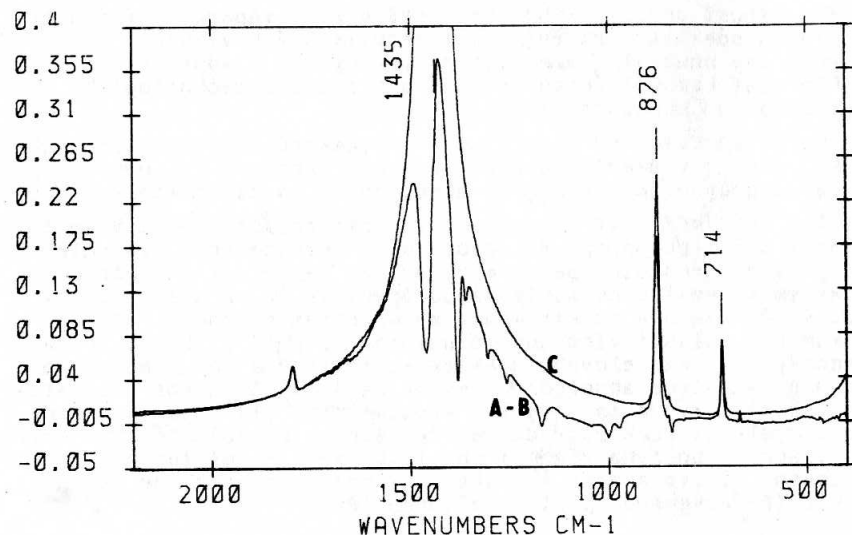
Obr. 3 FTIR spektrá karbonizovaných polyaromatických živičných smôl merané DRIFT technikou pri rôznych teplotách karbonizácie  
 A - 500 °C, B - 600 °C, C - 700 °C, C - 1000 °C

1. Prítomnosť analytického absorpčného pásu vápenca v infračervených spektrách plnených polypropylenových vlákien.
2. Aditívny charakter spektier polypropylénu a vápenca.
3. Platnosť Lambert-Beerovho zákona v rozsahu technologicky významných koncentrácií.

Na obr. 4 sú uvedené transmisné FTIR spektrá polypropylénových vlákien ako aj vlákien s obsahom 10 % hm. vápenca. Prítomnosť vápenca sa prejavuje niekoľkými absorpčnými pásmi, z ktorých pás pri 714  $\text{cm}^{-1}$  môže byť využitý vo funkcii analytického. V tejto oblasti totiž polypropylén neabsorbuje infračervené žiarenie. Ďalej sa porovnávalo spektrum pôvodného vápenca so spektrom získaným matematickou subtrakciou spektier A a B uvedených na obr. 4. Rozdielové spektrum ako aj spektrum pôvodného vápenca v skúmanej oblasti vlnočtov sú uvedené na obr. 5. Pozitívne absorpčné pásy rozdielového spektra sú totožné s pásmi pôvodného vápenca. Nepatrné absorpčné pásy na negatívnej strane rozdielového spektra svedčila o vyššej kryštalinitite vlákien bez vápenca. Tieto výsledky však potvrdzujú, že vápenec po aplikácii do polypropylénu nepodlieha žiadnym chemickým zmenám, má funkcii anorganického plniva a jeho infračervené spektrum aditívne prispieva k infračervenému spektru polypropylénu.



Obr. 4 FTIR spektrá plnených (A) a neplnených polypropylenových vlákien (B) merané KBr technikou



Obr. 5 FTIR spektrum pôvodného vápenca (C) a rozdielové spektrum získané odčítaním spektier plnených a neplnených polypropylénových vlákien, zobrazených na obr. 4 (A-B)

Platnosť Lambert-Beerovho zákona pre absorpčný pás  $714\text{ cm}^{-1}$  sa overila za použitia kalibračnej metódy - atómovej absorpčnej spektroskopie. Za mieru obsahu vápenca v polypropylénových vláknach sa zvolil pomer absorpcií pásov  $714\text{ cm}^{-1}$  a pásu vnútorného štandardu polypropylénu pri  $2721\text{ cm}^{-1}$ . Priamková závislosť medzi spektrálne stanovenou koncentráciou vápenca ( $A_{714}/A_{2721}$ ) a skutočnou analytickou koncentráciou stanovenou metódou AAS bola najdená do obsahu 20 % hm. vápenca [2]. Ďalej sa zistilo, že u plnených vlákien s rovnakou analytickou koncentráciou vápenca, ale pripravených za rozdielnych technologických podmienok miešania vápenca a taveniny polypropylénu sa stanoví rozdielna spektrálna koncentrácia ( $A_{714}/A_{2721}$ ) vápenca.

Skúmaním týchto rozdielov za pomoci svetelnej a elektrónovej mikroskopie sa prišlo k záveru, že nižšia koncentrácia vápenca stanovená z pomeru  $A_{714}/A_{2721}$  bola u tých vlákien, v ktorých hmote boli pozorované veľké aglomeráty častíc vápenca, dosahujúce rozmery až  $10\text{ }\mu\text{m}$ . Priemerná veľkosť častíc u pôvodného vápenca bola stanovená na  $2,8\text{ }\mu\text{m}$ . Je teda možné predpokladať, že prítomnosť veľkých vápencových aglomerátov v hmote vlákien zapríčiňuje, že pri meraní infračervených transmisívnych spektier nastávajú značné rozptylové straty. Menšie množstvo žiarenia o vlnochte  $714\text{ cm}^{-1}$ , dopadajúceho na detektor potom nie je dôsledkom vyššej koncentrácie vápenca, ale výsledkom väčších

rozptylových strát. Pre výsledky získavané z infračervených spektier sa preto zaviedol pojem "spektrálne účinná koncentrácia" vápenca v polypropylénových vláknach. Táto koncentrácia je pre vlákna vyrábané rovnakou technológiou miešania úmerná analytickej koncentrácii a pre vlákna vyrábané odlišnou technológiou môže byť vzťahovaná k dosiahnutému stupňu dispergácie vápenca v matrici polypropylénu. Je zrejme, čím je vyššia spektrálne účinná koncentrácia, tým je vyšší stupeň dispergácie vápenca pri rovnakej analytickej koncentrácii. Tieto poznatky sa úspešne využili pri optimalizácii technológie prípravy plnených polypropylénových vlákien. Ako príklad možno uviesť prešetrenie vplyvu teploty taveniny a šmykovej rýchlosti na dosiahnutý stupeň dispergácie vápenca v hmote vlákien. Optimalizácia bola robená pri 10 %nom obsahu vápenca v polypropyléne. Výsledky spektrálnych meraní sú uvedené v tabuľke 2.

Vzhľadom na malú citlivosť absorpčného pásu polypropylénu použitého ako vnútorný štandard na kryštalinitu vlákien je treba uviesť, že táto sa v sérii hodnotených vzoriek nemenila. Z výsledkov v tabuľke 2 je zrejme, že šmyková rýchlosť v extrudéri ovplyvňuje stupeň dispergácie vápenca najviac v intervale  $200 - 1000\text{ s}^{-1}$ . Ďalšie zvyšovanie rýchlosti už neprináša úmerne vyšší efekt v zlepšení stupňa dispergácie. Zároveň možno konštatovať, že o niečo účinnejšie miešanie vápenca v tavenine polypropylénu sa realizuje pri vyššej teplote taveniny.

Tabuľka 2 - Hodnoty  $A_{714}/A_{2721}$  pre plnené polypropylénové vlákna

Teplota [°C]	Šmyková rýchlosť, D [ $\text{s}^{-1}$ ]				
	200	500	1000	1500	2000
230	1,129	1,551	1,445	1,609	1,563
270	1,158	1,394	1,478	1,616	1,595

### III. FTIR mikrospektrometrická analýza farbených vo hmote polypropylénových vlákien

Myšlienka stanovenia spektrálne účinnej koncentrácie aditíva v polypropylénových vláknach vo vzťahu ku stupňu dispergácie tohoto aditíva sa aplikovala aj pre organické pigmenty používané v technológii farbenia vlákien vo hmote. Zistilo sa, že v niektorých oblastiach infračervených spektier absorpčných polypropylénových vlákien sa vyskytuje niekoľko absorpčných pásov priradených pigmentom, a to vďaka rozdielnej molekulovej štruktúre polypropylénu a používaných organických pigmentov. Mnohé z týchto absorpčných pásov môžu byť využité ako analytické pre účely stanovenia koncentrácie pigmentu vo vláknach.

Jedným z najčastejšie používaných organických pigmentov pre polypropylén je Cromophthal gelb GR (diazokondenzačného typu). Do polypropylénovej hmoty sa pridáva vo forme prášku súčasne s dispergačnými prísadami. Ako dispergátor pigmentu bol v prípade hodnotenej série vzoriek použitý polyetylénový vosk.

V infračervených spektrách polypropylénových vlákien sa vyššie uvedený pigment prejavuje výraznými absorpčnými pásmi pri  $1516\text{ cm}^{-1}$ ,  $1574\text{ cm}^{-1}$  a  $1666\text{ cm}^{-1}$ . Je možné predpokladať, že tieto absorpčné pásy sú optickým prejavom vibrácií amidických a azo-väzieb v molekulách pigmentu. Rozsiahlymi experimentálnymi verifikáciami očakávaných vzájomných súvislostí medzi spektrálne účinnou koncentráciou pigmentu hodnotenou ako pomer absorpcií  $A_{1516}/A_{2721}$ , resp.  $A_{1574}/A_{2721}$ , ako aj mikroskopickým posúdením stupňa dispergácie pigmentu v hmote vlákien sa prišlo k týmto záverom:

- Obidva spektrálne parametre,  $A_{1516}/A_{2721}$  ako aj  $A_{1574}/A_{2721}$  sú v relácii so stupňom dispergácie pigmentu v hmote vlákien, pričom oveľa vyššiu citlivosť vykazuje prvý parameter. Čím je horšia dispergácia pigmentu, tým je  $A_{1516}/A_{2721}$  menší, tým sú vlákna svetlejšie pri rovnakom analytickom obsahu pigmentu, ktorý bol na úrovni 1 %hm.
- Zhoršenie dispergácie pigmentu sa prejavuje vytvorením veľkých farebných častíc (o rozmeroch 1 - 50  $\mu\text{m}$ ).

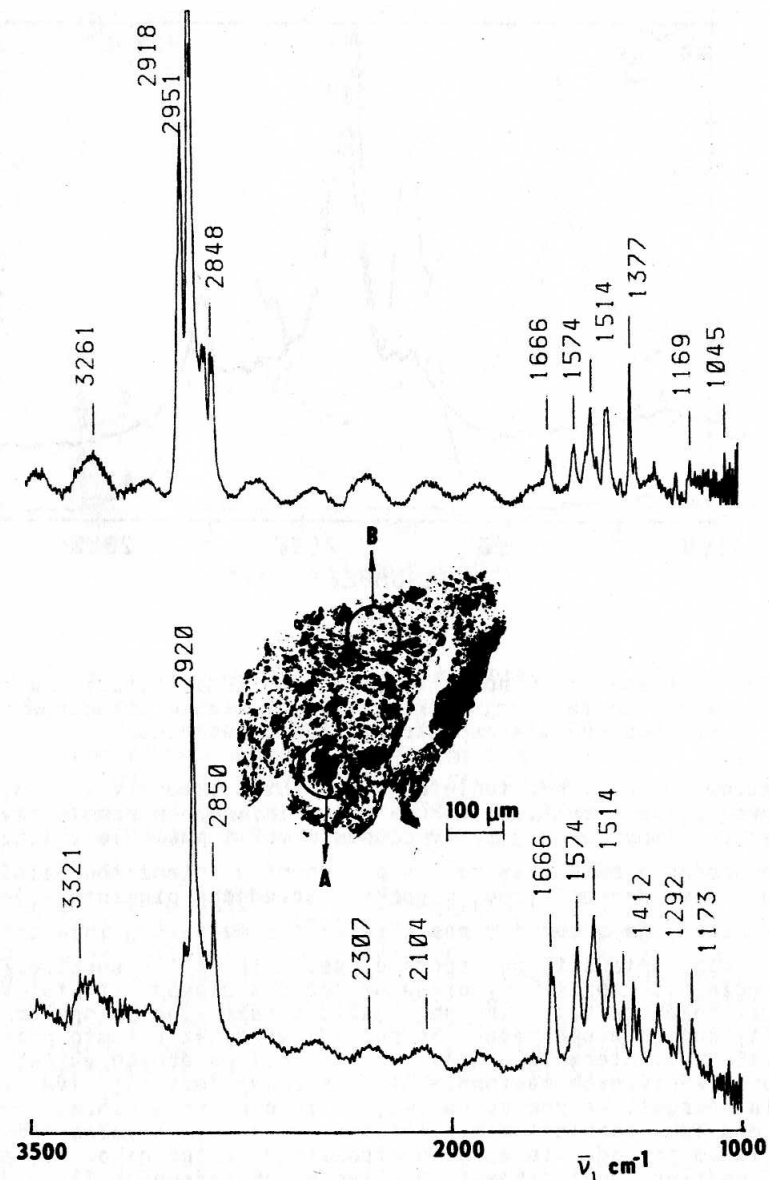
Tieto častice majú nepravidelný tvar, sú opticky priehľadné, plastické. Nazývajú sa flokuly. Na rozdiel od aglomerátov anorganického plniva - vápenca sú rozpustné v xyléne.

Hlbšia analýza zloženia flokúl za použitia optických mikroskopických metód nie je možná. Tu bol využitý infračervený mikroskop, prostredníctvom ktorého sa zaznamenávali FTIR spektrá z presne opticky vymedzených oblastí u tenkých mikrotomových rezov polymérnych granúl alebo vlákien. Merania boli robené pomocou Brukeťovho mikroskopu A590 v reflexnom spôsobe merania transmisných spektrier s rozlíšením  $4\text{ cm}^{-1}$  a počtom scanov 100. Pri uvedených mikrospektrometrických analýzach bol používaný MCT detektor.

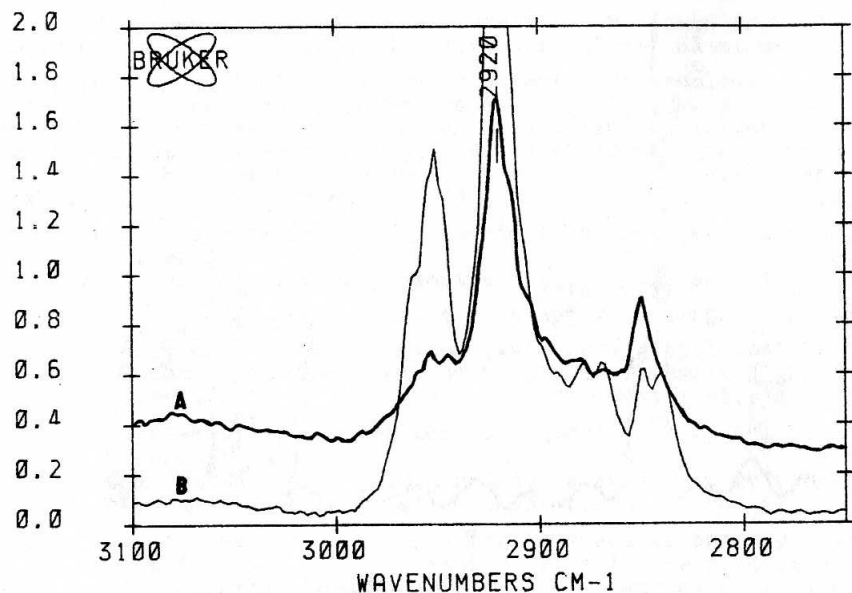
V meraných vzorkách sa zaznamenávali spektrá z kruhových plôch o priemere 40  $\mu\text{m}$ . Na obr. 6 sú uvedené FTIR spektrá zaznamenané z rezu polymérnej granuly v mieste farebnej flokuly a v mieste priemerného vzhľadu vzorky. Z porovnania obidvoch spektrier vyplýva, že zvýšená relatívna intenzita pigmentových absorpčných pásov v porovnaní s intenzitou polypropylénových absorpčných pásov je v spektre flokuly (spektrum A). To znamená, že vo flokulách sa nachádza zvýšená koncentrácia pigmentu ako je v zbývajúcej hmote vzorky.

Ďalšie výrazné rozdiely v spektrách sú v oblasti valenčných (CH) vibrácií,  $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ . Ako je vidieť na obr. 7 absorpčné pásy v spektre farebnej flokuly sú typické pre polyetylén. Absorpčné pásy v spektre zaznamenanom mimo miesta flokuly sú kvalitatívne odlišné a typické pre polypropylén. To svedčí o podstatne vyššom obsahu polyetylénového dispergátora vo flokulách, než v zbývajúcej časti vzorky.

Spektrálne rozdiely iného druhu možno pozorovať pri hodnotení vzájomnej relatívnej intenzity pigmentových absorpčných pásov, a to  $A_{1516}/A_{1574}$  ako aj  $A_{1516}/A_{1666}$ . Na obr. 8 sú zobrazené uvažované oblasti spektrier pre pigment v tzv. suchej forme



Obr. 6 FTIR spektrá mikrotomového rezu polymérnej granuly v mieste farebnej flokuly (A) a v mieste priemerného vzhľadu (B) merané mikrospektrometrickou technikou.

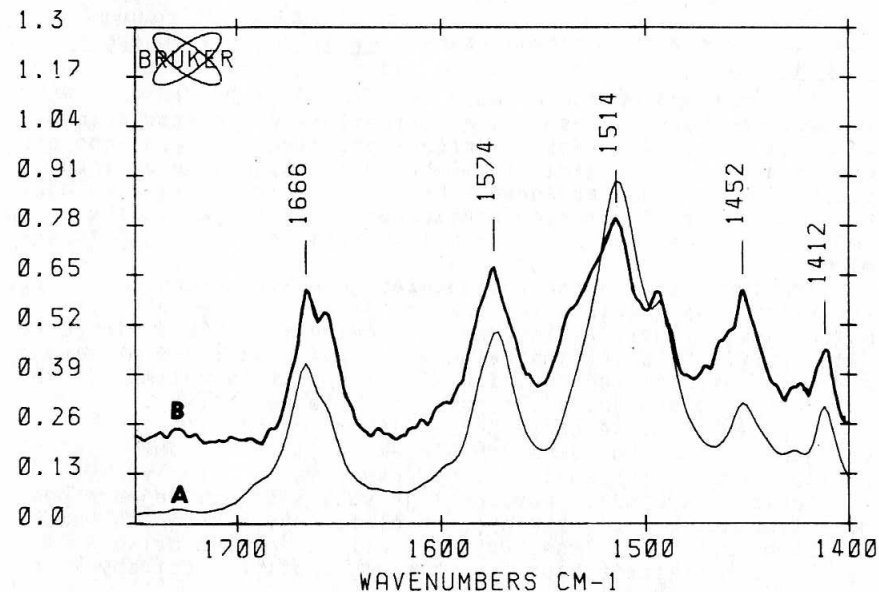


Obr. 7 FTIR spektrá v oblasti valenčných (CH) vibrácií, merané v mieste farebnej flokuly (A) a v mieste priemerného vzhľadu (B) mikrospektrometrickou technikou

(spektrum merané v KBr tablete) a ten istý pigment v tzv. dispergovanej forme (spektrum flokuly merané mikrospektrometricky). V spektre dispergovanej formy pigmentu veľmi poklesla intenzita absorpčného pásu  $1516\text{ cm}^{-1}$  v porovnaní s intenzitou ďalších dvoch pásov. Naproti tomu, v spektre pôvodného pigmentu - jeho suchej formy je absorpčný pás  $1516\text{ cm}^{-1}$  o najvyššej intenzite.

Pokles intenzity absorpčného pásu  $1516\text{ cm}^{-1}$  v spektre flokuly môže byť zapríčinený prejavom rozpúšťadlového efektu. Vo funkcii rozpúšťadla vystupuje organická fáza - polypropylén a polyetylén ako dispergátor. Rozpúšťadlový efekt v tomto prípade je výsledkom intermolekulárnych interakcií polárnych väzieb pigmentu s nepolárnymi makromolekulami organickej fázy [3]. Tým sa zmenia energetické pomery väzieb, ktoré ovplyvnia vibračné pohyby v dôsledku reorientácie, vibračnej relaxácie a voľnej rotácie. Takto sa podarilo mikrospektrometrickou technikou merania FTIR spektier identifikovať vo vytvorených farebných flokulách interakcie pigmentu s organickou polymérnou fázou.

Na základe vyššie uvedených poznatkov možno podporiť konštatovanie v bode a) vysvetlením podstaty vyššej citlivosti spektrálneho parametra  $A_{1516}/A_{2721}$  v porovnaní s  $A_{1574}/A_{2721}$  na stupeň dispergácie pigmentu Cromophthal gelb GR v polypropy-



Obr. 8 FTIR spektrá pigmentu v suchej forme (A) a v dispergovanej forme (B).

léne. Je zapríčinený intermolekulárnymi interakciami molekúl pigmentu a organickej fázy, ktoré sa prejavujú znížením intenzity práve absorpčného pásu  $1516\text{ cm}^{-1}$ . Tento absorpčný pás zrejme patrí silne polárnej väzbe v molekulách pigmentu.

#### Záver

Zdá sa, že prienik FTIR spektroskopie do oblasti chémie a fyziky polymérov a vlákien je zrejmy a veľmi perspektívny. Nasvedčujú tomu tak bohaté informácie zo zahraničnej odbornej literatúry, ako aj vyššie prezentované výsledky z vlastného výskumu. Práve tie ukazujú, že FTIR spektroskopie má opodstatnené miesto nielen v laboratóriách základného výskumu, ale aj orientovaného technologického výskumu, akým je laboratórium infračervenej spektroskopie vo Výskumnom ústave chemických vlákien vo Svite.

#### Literatúra

1. Šanda K., Ďurčová O., Kuffa T., Frkáň J. : Izotropní uhlíková vlákna. In : Vystužené Plasty, II.diel, Karlovy Vary, 1987, s. 295.
2. Michlík P., Ďurčová O., Knotek L. : Plasty a kaučuk, 24, 1987, s. 11.
3. Horák M., Papoušek D. : Infračervená spektrá a struktura molekúl, SNTL Praha 1976.

Stanislav Hilgard, Jaroslav Pecka, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Praha : Kvantitativní IČ spektroskopie polymerů

V rámci spolupráce katedry organické chemie PFF UK s VÚSK v Kralupech byly vypracovány a aplikovány IČ spektroskopické metody kvantitativní analýzy určené pro sledování časového průběhu stárnutí ABS (akrylonitril-butadien-styren) kopolymerů. Stárnutí vzorků je prováděno v Kralupech a to jednak dlouhodobou expozicí v přirozených podmínkách a jednak je simulováno uměle, buď termicky zpravidla při teplotě 140 °C nebo fotochemicky.

Pro měření a zpracování spekter je užíván spektrometr Perkin-Elmer 684 s Data stanicí Model 3600. Protože dále uvedené metody analýzy byly aplikovány na početně rozsáhlé serie podobných vzorků, byla většina metod vypracována ve formě programů pro toto zařízení, zahrnujících záznam spektra v optimálním režimu, jeho zpracování a vyhodnocení výsledků analýzy.

Průběh chemické degradace způsobené stárnutím byl zjišťován jednak z úbytku výchozích složek polymeru a jednak z přírůstků produktů stárnutí, tj. hydroxylových a karbonylových sloučenin. Z výchozích komponent je vůči stárnutí nejméně odolný polybutadien (PB), takže obsah olefinických dvojných vazeb v průběhu stárnutí klesá. Obsah PB byl stanovován celkově (tj. všech forem mikrostruktury dohromady), v případě potřeby i jednotlivé formy PB zvlášť.

Styrenakrylonitrilový kopolymer (SAN) je vůči stárnutí dosti resistantní, jeho obsah se během odbourávání PB prakticky nemění, takže styren je při stanoveních využíván jako referentní látka (vnitřní standard). Složení produktů vznikajících stárnutím je velmi různorodé, proto byl obsah těchto látek hodnocen pouze globálně jako obsah hydroxylových sloučenin a karbonylových sloučenin.

Analytické pásy :

PB 910, 995  $\text{cm}^{-1}$  (1,2-vinyl), 965  $\text{cm}^{-1}$  (1,4-trans)  
720  $\text{cm}^{-1}$  (1,4-cis), 1640  $\text{cm}^{-1}$  (všechny formy PB).  
Polystyren (PS) 550  $\text{cm}^{-1}$ , 1030  $\text{cm}^{-1}$ , 1600  $\text{cm}^{-1}$ , 1950  $\text{cm}^{-1}$ .  
Polyakrylonitril (PAN) 2236  $\text{cm}^{-1}$ .  
Hydroxysloučeniny 3500  $\text{cm}^{-1}$ .  
Karbonylové sloučeniny 1710  $\text{cm}^{-1}$ .

Stanovení PB :

Vzorek tvoří folie o tloušťce 0,05 - 0,1 mm. Jedná se o metody vnitřního standardu využívající analytické pásy PB 965  $\text{cm}^{-1}$  (pro obsah 0 - 20% PB) a 1640  $\text{cm}^{-1}$  (20 - 50% PB). Při stanovení celkového obsahu PB se předpokládá, že zastoupení jednotlivých forem mikrostruktury PB je během stárnutí konstantní. Jako vnitřní standard slouží PS obsažený ve zkoumaném vzorku (analytické pásy 1030  $\text{cm}^{-1}$  pro rozmezí 0 - 20% PB, 550  $\text{cm}^{-1}$  nebo 1950  $\text{cm}^{-1}$  pro 20 - 50% PB). Intenzita pásů je vyhodnocována metodou základní linie, koncentrace vypočtena z kalibračních závislostí  $A_{\text{PB}}/A_{\text{PS}} = f|\% \text{PB}|$ , které jsou v uvedených rozmezích obsahu PB lineární. Standardní folie s přesně definovaným obsahem PB pro ka-

libraci metod byly připraveny odpařením chloroformového roztoku směsi SAN a PB známého složení na hladině rtuti.

U vzorků, u kterých je možné očekávat výrazné změny v mikrostrukturu PB během stárnutí, je nutné analyticky sledovat každou z forem PB zvlášť podle příslušných analytických pásů (910  $\text{cm}^{-1}$ , 965  $\text{cm}^{-1}$ , 720  $\text{cm}^{-1}$ ). Pro vzorky s vyšším celkovým obsahem PB však činí optimální tloušťka folie jen 0,01 - 0,02 mm. Tak tenké vzorky nejsou jako samonosné folie dostatečně mechanicky odolné a byly proto zkoumány ve formě filmů nanesených na lesklé niklové destičky a měření spekter bylo prováděno technikou spekulární reflexe.

Obsah hydroxysloučenin a karbonylových sloučenin byl vzhledem k jejich rozmanitosti vyjadřován poměrem absorbancí příslušného analytického pásu a referentního pásu PS (1950  $\text{cm}^{-1}$ ). V případech, kdy karbonylový pás byl značně komplexní a široký, byla jako kvantifikovatelný parametr užitá integrovaná intenzita pásu  $\nu$  CO (integrace prováděna Simpsonovou metodou) a výsledek vyjadřován jako váhové % karbonylového kyslíku. Kalibrace byla provedena na běžné karbonylové sloučeniny.

Sledování stárnutí povrchů :

Informaci o stavu povrchové vrstvy vzorku lze obecně získat z reflexních, např. FMIR spekter. Kvantitativní aplikace této metody se však setkávají s řadou problémů souvisejících s přesným určením a reprodukovatelností tloušťky vzorku. Tzv. efektivní hloubka průniku IČ záření závisí na řadě experimentálních parametrů z nichž nejvýznamnějším komplikujícím problémem je otázka nedokonalosti kontaktu mezi reflexní destičkou (KRS-5) a folií vzorku. Kvalita kontaktu závisí na hladkosti povrchů vzorku a destičky a na síle, kterou je folie k destičce přitlačována; ta je však zcela nereprodukovatelná. Bylo tedy nutno volit takový způsob vyhodnocení spektra, který by kontakt vzorku a destičky umožnil otestovat. Míra nepřilnutí vzorku na destičku byla testována spektrem referentní látky, polystyrenu obsaženého ve zkoumaném vzorku.

Vztah mezi absorbancí pásu ve spektru změřenou transmisně a reflexně (FMIR) byl odvozen na základě zjednodušeného modelu experimentu, ve kterém se předpokládá, že kontaktní mezera mezi vzorkem a destičkou je v celé ploše kontaktu stejná a index lomu vzorku nezávisí na vlnočtu. Pak platí vztah

$$\frac{A_r}{A_t} = \frac{a}{b \cdot \nu \cdot d_t} \cdot e^{-b \nu d_n}$$

kde  $A_t$ ,  $A_r$  jsou absorbance měřené transmisně, resp. reflexně,  $a$ ,  $b$  jsou experimentální konstanty,  $d_n$  je konstanta charakterizující kontakt vzorku a destičky,  $d_t$  je tloušťka folie při transmisním měření,  $\nu$  je vlnočet.

Praktická měření dokázala, že model pro který byl odvozen uvedený vztah je příliš zjednodušený a pro reálné vzorky jej nelze použít s dostatečnou přesností. Proto byla předpokládána platnost obecnějšího vztahu, ve kterém již není  $b$  konstantou, ale funkcí vlnočtu. Tato funkce pak byla tabelována empiricky tak, aby v daném souboru kalibračních dat bylo dosaženo optimální shody. Z teoretického hlediska je nekonstantnost parametru  $b$  zdůvodnitelná tím, že index lomu vzorku závi-

sí na vlnočtu, což původní zjednodušený model nepředpokládal. Tímto postupem bylo dosaženo vyhovující přesnosti v přepočtu reflexně změřených hodnot absorbance, která činila  $\pm 5\%$  rel. pro pásy v oblasti  $700 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  a  $\pm 10 - 15\%$  pro pásy v oblasti  $1600 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ . V oblasti absorpce hydroxylové skupiny byla přesnost nevyhovující.

W.E. Steger, Technische Universität Dresden (DDR) :  
On the Interpretation of Vibrational Band Shapes

#### Introduction

This contribution has been written to provide for the non-specialized spectroscopist an introduction to a field that has become a central one because it connects infrared, Raman and LASER-pulse spectroscopy with sophisticated models of liquid structure and dynamics, but which is often considered an esoteric one because of some not so familiar physical principles and mathematical tools that have to be applied. For instance, authors declare that they change from Schrödinger to Heisenberg representation. That means, time as a variable was contained in the wave function, but it is brought in by time-dependent operators more conveniently. Most of this apparatus will remain untouched in this essay. Common spectroscopic experiences, considered historically, may the reader lead to a first level of insight from which he may notice eventual connections from the present theory of band shapes to his every-day work.

#### The work on solvent-induced band shifts and solvent-modified band intensities

The classic spectroscopies have the common history that they started as sciences about frequencies. Later on, by the progress in instrumentation, the intensities became worthy of discussion. The accuracy and precision of measurement which is achieved now by further progress in electronics, by the FOURIER transform principle and by digital acquisition and treatment of the data provides band profiles which are no longer distorted from the measuring process.

The observations on the shifts in the infrared band maxima when a molecule is investigated in different solvents forms an important body of knowledge to-day. Quite a number of problems in molecular structure have been solved and still are tackled by the study of solvent influences. The skilful preparation and use of data banks would not be possible without knowledge on medium effects. M.Horák and coworkers have done much for collection and systematization of such experience. The paper of 1965: "Studies of solute-solvent interactions - General considerations" [1] was cited by David and Hallam [2] as fundamental to the field, which was eagerly investigated in many places at these times. But a theory by which such an effect might be calculated from certain quantitative properties of the molecule and the solvent has not been attained.

The theory of vibrational band intensities in the liquid state has suffered from the beginning from the necessity of an internal field correction. (Compare the screening constant of NMR spectroscopy). The electric field that comes travelling from the light source has another magnitude within matter. The correction factor from LORENTZ

$$E/E_{\text{vac}} = L = \frac{1}{3} (n + 2)$$

was derived with the assumption that the molecule rests in a spherical cavity within the mixed phase that acts by a homogeneous refractive index. Other shapes of cavities have been studied. But certainly a strongly interacting molecule will change the mixture properties (composition, density, short range order ...) anisotropically in the walls of its cavity. This inner field problem remains when we go on from intersities to band shapes.

#### Observations on band shapes and their dependence on solvents

It had been predicted and found that profil of an infrared absorption band measured in the liquid state may be represented by the LORENTZ (or CAUCHY) profile function

$$A(\tilde{\nu})^L = \frac{A_{\text{max}}}{1 + \frac{4(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{\text{max}})^2}{(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})^2}}$$

A	Absorbance
$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$	full band width at half height (Half band width at half height is also used)

Finite slit widths may lead to a profile which is distorted by convolution with the measuring system function, mostly GAUSSian. A comprehensive introduction to this concepts and others connected to band profiles is given by HORÁK and VÍTEK [3].

The most simple aspect of band profile is band width. Observations during work on solvent shifts of frequencies are reported for example, by CUNCLIFFE JONES [4]. Generally, stronger interaction will lead to broader bands. But there are also molecules which show vibrational bands broadened to the highest extent in the less interactive hydrocarbons as solvent. So at least two different causes of broadening have to be considered. Firstly, we have to think of the HEISENBERG uncertainty principle. According to  $\Delta E \cdot \Delta t \approx h$ , a short live-time of a state renders difficult the definition of its energy and leads to a broad band. Strongly interacting solvents help the excited molecule to transform the surplus energy into rotational and translational motion and to distribute it among neighbours to achieve again equilibrium according to BOLTZMANN. This is the process of relaxation, which is the return from excitation. Quick relaxation leads to broad bands, slow relaxation to sharp bands. But there is also a connection between the shape of infra-red bands in the liquid state and those rotational branches which are seen in the spectrum in the gaseous state. The classic textbooks [5] from this primary expectation: "The spectrum of the liquid is not simply a duplicate of the spectrum of the gas with each fine structure line so broad that the whole band appears diffuse. There is a drastic change of intensity distribution as well." This way of thinking was not just erroneous. The theories that mark the begin of more profound comprehension of band shapes in liquids [6, 7] contain the rotational constants, even when we should not imagine complete rotations,

but rather reorientational motion. That means, that in most liquid systems the molecules change the directions of affixed axes stepwise by certain angles and are hindered by their neighbours to complete any rotations. But to this more or less reduced extent the rotational properties still contribute to the appearance of band shapes in the ir. spectra of liquids, and then the bands are broader in a less inter-active medium.

#### Band shape and auto-correlation functions

The theories of band shape start from the perception that the functions  $I(\nu)$  are power functions in the sense of WIENER or KHINČIN and therefore are FOURIER transforms of time functions  $C(t)$ , which are the auto-correlation functions of the physical quantities  $B$ , the changes of which are the sources of spectral transitions. The source of ir. absorption is a transition moment or, in more simple description, a change in molecular electric dipole moment by excitation of a vibration. The quantity mostly involved in reorientational molecular motion is also the dipole moment. Excitation is followed by relaxation (re-establishment of thermal equilibrium). The corresponding function  $C(t)$  fades away with time. Autocorrelation means that we have to consider the projection of the  $B$ -value at time  $t$  upon  $B$  at time  $t = 0$ , but not only for a single molecule, but rather we must consider the mean value for the ensemble of molecules that takes part in the experiment :

$$C = \langle B(0) \cdot B(t) \rangle$$

The brackets stand for this mean value. Its calculation generally requires integration over all orientations in space, and so on. In our application the physical quantities  $B$  are vectors and the multiplication has the meaning of a scalar product. In the foregoing it was called a projection.

Infrared bands receive their profile from the relaxation that follows the excitation, and from reorientational motion which has remained from the free rotation in the gaseous state. This correlation function is

$$C_{ir} = \langle \vec{Q}(0) \cdot \vec{Q}(t) \rangle \quad \langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle$$

$Q$  is the normal coordinate of vibration,  $\vec{\mu}$  the molecular dipole moment.

The FOURIER transform of the LORENTZ profile function is

$$f(t) = A_{max} \frac{\Delta\nu^{1/2}}{4} e^{-\frac{\Delta\nu^{1/2}}{2} t}$$

LORENTZian band shape corresponds to exponential decay of the auto-correlation function.

Precise measurements reveal deviations from the LORENTZ profile and, therefore, from pure  $\exp(-at)$ , compare fig. 1. The further analysis has sometimes been done by "cumulant expansion"

It follows from  $g \approx e^{-at}$  that

$$\ln g(t) = -I_1 t + \frac{I_2}{2!} t^2 - \frac{I_3}{3!} t^3 + \dots$$

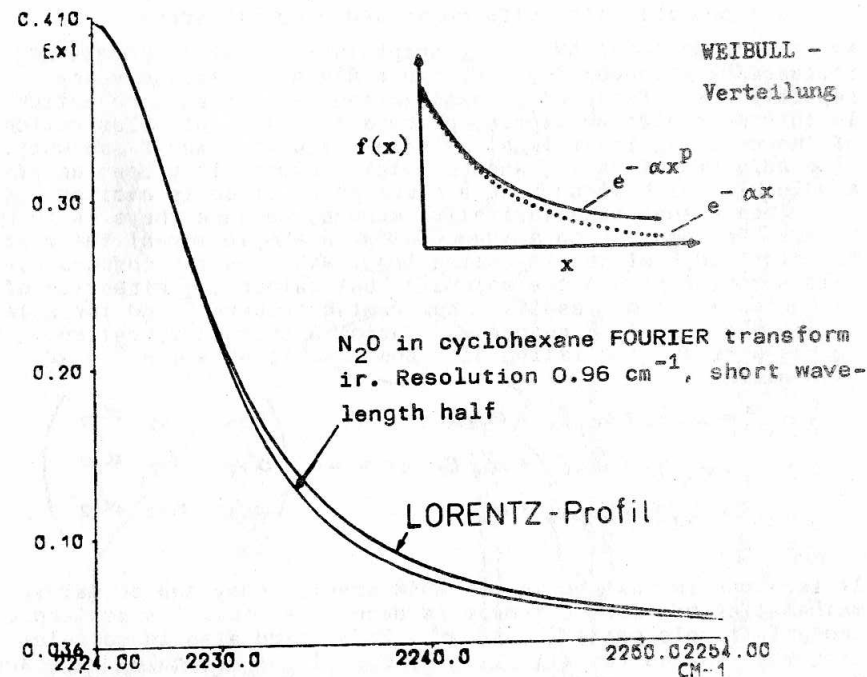


Fig. 1 Vibrational band with LORENTZ function of best fit

But this treatment tells nothing about physical laws behind the deviation. A result as in Fig. 1 may be accounted for by changing from  $\exp(-at)$  to  $\exp(-at)^p$ . This has a certain meaning: In life-insurance, for instance, since a long time the decay of a population is modelled by  $\exp(-at)^p$ , the WEIBULL distribution. It gives to groups which have reached old age an extra life-expectation. The LORENTZ profile and the pure exponential decay correspond to MARKOVian processes. In such processes the future of a system is determined by the event or the state at the time the prediction is made, but not by former events. Such systems don't remember their history. According to Fig. 1, molecules seem to possess some memory. It is the KUBO formalism [8] that takes care of this:

$$\frac{d}{dt} C(t) = - \int_0^t C(\tau) K(t-\tau) d\tau$$

$K$  is the memory function. It may contain all the history of the system considered. This effective mathematical concepts which were at first developed by VOLTERRA in connection to biologic problems are not rewarding in application to infrared bands because of the joint appearance of Relaxation and reorientational motion.

The possibilities offered by RAMAN spectroscopy

We have to go to RAMAN spectroscopists in order to understand infrared band shapes further, since RAMAN spectroscopy may separate the effects of relaxation and reorientational motion. In this molecular scattering process the state of polarization of the exciting laser light is almost always changed somewhat. (The only exception is, when a totally symmetric vibration of a molecule which belongs to a cubic point group is excited.)

This change of polarization occurs because there is in general no complete coincidence between the vector of the electrical field  $\vec{E}$  of the in-coming light wave and the induced dipole moment  $\vec{P}$  within the molecule, but rather the direction of this dipole moment results a compromise between  $\vec{E}$  and the molecular polarizability change  $\alpha'$  during a certain vibration.

$\alpha'$  is a tensor consisting of 9 numbers. If we write  $\vec{P} = \alpha' \vec{E}$ , this means

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha'_{xx} E_x + \alpha'_{xy} E_y + \alpha'_{xz} E_z \\ P_y &= \alpha'_{xy} E_x + \alpha'_{yy} E_y + \alpha'_{yz} E_z \quad \text{or } \alpha' = \begin{pmatrix} \alpha'_{xx} & \alpha'_{xy} & \alpha'_{xz} \\ \alpha'_{xy} & \alpha'_{yy} & \alpha'_{yz} \\ \alpha'_{xz} & \alpha'_{yz} & \alpha'_{zz} \end{pmatrix} \\ P_z &= \alpha'_{xz} E_x + \alpha'_{yz} E_y + \alpha'_{zz} E_z \end{aligned}$$

It is shown in text-books on RAMAN spectroscopy and on matrix mathematics how such a tensor is decomposed into its isotropic and anisotropic parts  $\bar{\alpha}'$  and  $\gamma'$ . This helps also in calculating mean values for all orientations of the molecules in space which are encountered in any experiment. The isotropic component  $\bar{\alpha}'$  of the polarizability change does not affect the polarization of the light and is not affected by reorientational motion. Depolarization and rotation-related behaviour of the molecules are connected with  $\gamma'$ . When we separate the scattered light by means of a polarizer (acting as analyzer) between sample and spectrometer into the part polarized parallel to the polarization of the exciting beam  $I_{\parallel}$  and orthogonal to this direction  $I_{\perp}$  we may record quite different spectra, and

$$\begin{aligned} I_{\parallel} &= (\bar{\alpha}') + (\gamma') \\ I_{\perp} &= (\gamma'). \end{aligned}$$

With the recent possibilities of computer controlled data acquisition and treatment,  $I(\bar{\alpha}')$  and  $I(\gamma')$  may be plotted (Fig. 2).

Fig. 2 contains also infrared spectra recorded from the same solutions. Their similarity to the spectra of anisotropic RAMAN spectra is evident. The comparison of the two concentrations may indicate that it is universal. Infrared and depolarized RAMAN spectra are formed from band contours which are produced by the united action of relaxation and reorientational motion. Isotropic RAMAN scattering shows the vibrational relaxation isolated from molecular motion.

The further possibilities of time resolution experiments

The separation of relaxation and reorientational motion is not the ultimate goal. It is not only transformation and redistribution of the excitation energy that ends the life-time of an

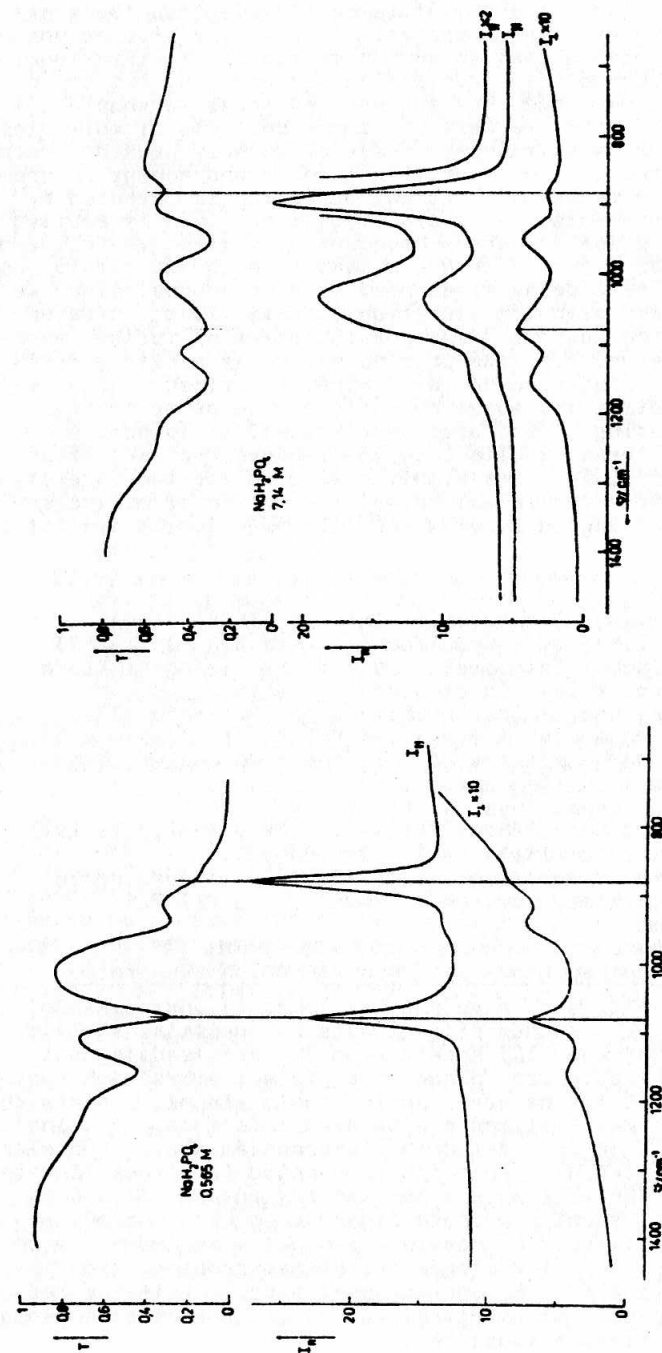


Fig. 2 Ir. spectra (top trace) in comparison to RAMAN spectra of parallel polarized (= isotropic + 4/3 anisotropic) scattering (second trace) and anisotropic scattering (bottom trace). Sodium dihydrogene phosphate dissolved in water to different concentrations: a) 0.565 M, b) 7.14 M; for this solution  $I_{\parallel}$  is given in two different traces.



excited state. Live-time is also finished when the phase determination of a vibration is lost. It is easily imagined for a gas volume how molecules after comparatively long undisturbed motion collide. It may happen that in such a collision no vibrational energy is transformed into translation or rotation, but the phase consistency will be ended. For a condensed phase we should not think about collisions. We have continuous contacts of molecules with 12 neighbours simultaneously (case of densely packed spheres), and therefore the loss of vibrational phase and energy occurs continuously. Pure relaxation without dephasing is measured by laser pulse experiments: A single vibrational mode is excited by a short pump pulse and the subsequent relaxation is followed by means of probing pulses that are sent through the sample shortly afterwards. These delay-times must be picoseconds. Since we are concerned here with the vibrational excitations, infrared lasers must be the sources. Many possibilities of further experiments are offered, e.g. the probing pulse may excite a RAMAN spectrum or even fluorescence. With other experiments also reorientational motion may again be explored. In order to reach a full understanding of infrared band shapes, it is necessary to combine also these results into the framework of the theory. Research in this field seems highly rewarding for the understanding of energy transfer in molecules, the motion of molecules and the forces acting in liquids. And all these topics are intricately related.

#### References

1. M. Horák, J. Plíva : Spectrochim. Acta 21 (1965) 911
2. J.G. David, H.E. Hallam : Spectrochim. Acta 29A (1967) 593
3. M. Horák, A. Vítek : Interpretation and Processing of Vibrational Spectra. Wiley. Chichester etc. 1978
4. D.B. Cuncliffe-Jones : Spectrochim. Acta 25A 1969) 777
5. G. Herzberg : Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and RAMAN spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand New York 1945 and later
6. H. Shimizu : J. Chem. Phys. 43 (1965) 2453
7. R.G. Gordon : J. Chem. Phys. 39 (1963) 2786, 40 (1964) 1973, 41 (1964) 1819, 42 (1965) 3658, 43 (1965) 1307
8. R. Kubo : J. Phys. Soc. Japan 12 (1957) 570, according to W.L. Greer, S.A. Rice, Adv. Chem. Phys. 17 (1970) 229

Blanka Vlčková, Katedra fyzikální chemie PŘF UK, Praha :  
Resonanční Ramanova spektroskopie koordinačních sloučenin

Ramanova spektroskopie ve své klasické, tj. neresonanční podobě je, nebo by v každém případě měla být nepostradatelným partnerem infračervené (IČ) spektroskopie. Nepostradatelnost Ramanovy spektroskopie pro úplnou interpretaci vibračních spekter molekul nemusí být na první pohled zcela zřejmá, protože obě metody poskytují kvalitativně stejný druh informace, tj. vlnočty vibrací molekul v jejich základním elektronovém stavu. V důsledku rozdílného fyzikálního principu obou metod (absorpce IČ záření v případě IČ spektroskopie a neelastický rozptyl fotonů UV nebo viditelného záření v případě Ramanovy spektroskopie), a tím i rozdílných výběrových pravidel pro aktivitu jednotlivých molekulových vibrací v tom kterém fyzikálním procesu, jsou informace poskytované IČ a Ramanovou spektroskopií většinou buď z části, nebo úplně komplementární (úplná komplementarita nastává u molekul se středem symetrie).

Počátky Ramanovy spektroskopie koordinačních sloučenin jsou nerozlučně spojeny se zaváděním iontových laserů (He-Ne, Ar<sup>+</sup>, Kr<sup>+</sup>) jako excitačních zdrojů pro Ramanovu spektroskopii namísto původních Hg výbojek. Laserová excitace totiž umožnila měření klasických, tj. neresonančních spekter barevných látek, mezi něž patří většina koordinačních sloučenin. Kromě vyšší intenzity a koherentnosti excitujícího záření přinesly lasery také široký výběr excitačních vlnových délek. Tak bylo možné vyhnout se při volbě excitujícího záření oblasti absorpce molekuly a zabránit tomu, aby současně s Ramanovým rozptylem docházelo k absorpci a tím ke ztrátám dopadajícího i rozptýleného záření.

Nástup laserů do Ramanovy spektroskopie však umožnil také její kvalitativně nové rozšíření o tzv. resonanční Ramanovu spektroskopii. Základ této metody položil Šorygin, když učinil to, čemu se spektroskopisté do té doby vyhýbali: volil vlnovou délku excitujícího záření tak, aby spadala právě do maxima absorpce molekuly (jednalo se o molekulu p-nitroanilinu). Šorygin tak ovšem neučinil náhodou, nýbrž proto, aby ověřil existenci resonančního Ramanova jevu, který ve svých teoretických pracích o intenzitách Ramanova rozptylu předpověděl.

Resonanční Ramanův jev (RRE) se od neresonančního Ramanova jevu (NRE) odlišuje ve třech základních charakteristikách:

- 1) intenzita rozptýleného záření - resonanční zesílení  $10^3 - 10^4$  krát
- 2) výběrová pravidla - odlišná od výběrových pravidel pro NRE (důsledkem toho jsou i změny v relativních intenzitách pozorovaných pásů jednotlivých normálních vibrací)
- 3) depolarizační poměry Ramanových pásů - výskyt pásů s anomálními depolarizačními poměry v RR spektrech (tzv. inverzní polarizace).

Přesto však RRE není novým fyzikálním jevem (jinak by byl asi nazván po svém objeviteli), protože jak v případě NRE, tak RRE se jedná o neelastický rozptyl fotonů molekulami studované látky (obr. 1). Pravděpodobnost, s níž k tomuto rozptylu dochází,

je však pro oba případy odlišná: pro RRE je až  $10^4$ × větší než pro NRE. V tom právě tkví původ resonančního zesílení. Doud známá Placzekova teorie NRE však nedovedla mechanismus resonančního zesílení vysvětlit. Proto se experimentálně potvrzená Šoryginova předpověď stala výzvou pro další teoretiky k vytvoření obecné teorie Ramanova jevu, která by zahrnovala jak NRE, tak RRE. Teoretikové, kteří se ujali tohoto úkolu, byli zároveň vynikajícími experimentátory v oboru Ramanovy spektroskopie, takže nové teorie rozhodně nebyly odtrženy od experimentu (z nejvýznamnějších jmenujme alespoň A.C. Albrechta, Cornell Univ., Ithaca, N.Y. a W.L. Peticolase, Univ. of Oregon, Eugene, Oregon, oba z USA a dále R.J.H. Clarka a T. Dinese, Univ. College London z Velké Británie).

Nejnázorněji lze mechanismus resonančního zesílení a selektivitu RR jevu (výběrová pravidla) vysvětlit na základě teorie Albrechtovy (viz obr. 1). K vyjádření pravděpodobnosti, s níž dochází k neelastickému Ramanovu rozptylu, používá tato teorie představy hypotetického, tzv. virtuálního stavu neboli mezistavu ("intermediate state"). Jedná se o energetický stav, v němž je energie molekuly v základním elektronovém i vibračním stavu (pro stokesovský Ramanův rozptyl) zvětšena o energii dopadajícího fotonu  $h\nu_0$ . Tento hypotetický stav není vlastním

vibronickým stavem molekuly a jeho zavedení nám slouží pouze jako pomůcka k přiblížení průběhu a popisu procesu Ramanova rozptylu, tj. dějů, které probíhají ve velmi krátkém časovém úseku  $\sim 10^{-14}$  s mezi vstupem excitačního fotonu o energii  $h\nu_0$  do interakce s molekulou a výstupem rozptýleného fotonu  $h\nu_r$ , přičemž rozdíl energie  $h(\nu_0 - \nu_r)$  "využije" molekula k přechodu z vibračního stavu  $v=0$  na  $v=1$  základního elektronového stavu molekuly (při Stokesovském procesu, který je zobrazen na obr. 1). Je zřejmé, že energii tohoto mezistavu modifikujeme výběrem energie  $h\nu_0$  excitujícího fotonu. Na základě vzájemného srovnání hodnot relativních energií tohoto mezistavu a vlastních excitovaných vibronických stavů molekuly (tj. excitovaných elektronových stavů s jejich vibrační strukturou) pak rozlišujeme v zásadě 3 případy Ramanova rozptylu (obr. 1):

V případě neresonančního Ramanova jevu (NRE) je energie mezistavu podstatně rozdílná od energie některého z excitovaných elektronových stavů molekuly.

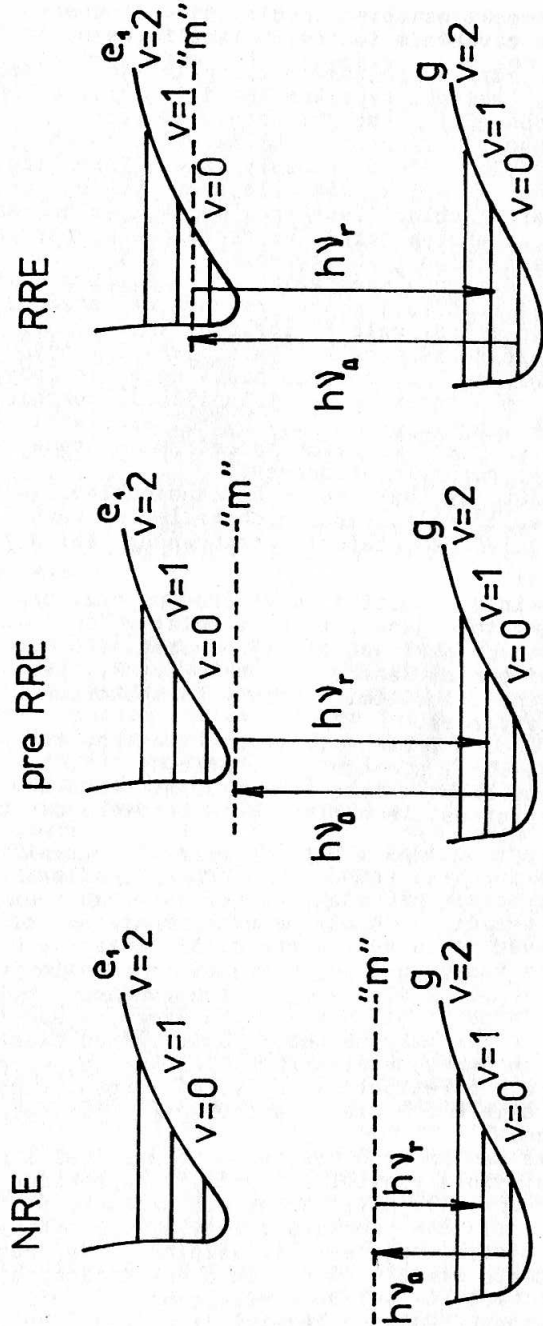
V případě preresonance (pre-RRE) je energie mezistavu velmi blízká energii některého z excitovaných elektronových stavů molekuly, avšak nespadá do oblasti jeho vibrační struktury.

Konečně v případě rezonančního Ramanova jevu (RRE) leží energie mezistavu v oblasti vibronické struktury nebo kontinua některého (bude dále upřesněno) excitovaného elektronového stavu molekuly.

Je tedy zřejmé, že se znalostí elektronového spektra určité molekuly, které podává informaci o energetických rozdílech mezi jejím základním stavem a stavy excitovanými, lze volit energii a tím samozřejmě i vlnovou délku excitujícího záření tak, aby docházelo buď k NRE, pre-RRE nebo RRE. Při vlastním experimentu je výběr excitace ovšem určen možnostmi excitačního zdroje (laseru), o čemž bude pojednáno dále.

Bylo již řečeno, že NRE na jedné straně a pre-RRE, resp. RRE na straně druhé se navzájem liší pravděpodobnostmi, s níž k Ramanovu rozptylu dochází. Při stejné intenzitě excitujícího záření jsou rozdíly v intenzitách Ramanova rozptylu dány jednak rozdílnou hodnotou výrazu  $(\tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu})^4$  (kde  $\tilde{\nu}_0$  = vlnčet excitujícího záření a  $\tilde{\nu}$  = Ramanův posun), jednak, a to především, rozdílnou hodnotou  $|\alpha_{\rho\sigma}|^2$  ( $\alpha_{\rho\sigma}$  = tensor polarizability molekuly,  $\rho, \sigma$  = obecně jedna ze souřadnic x, y, z). Pro polarizabilitu molekuly, jejíž kvadrát má význam pravděpodobnosti procesu Ramanova rozptylu, popsáno zde jako energetický přechod molekuly z počátečního stavu (kterým je stav  $g, v=0$ , tj. základní vibrační stav základního elektronového stavu pro Stokesovský proces znázorněný na obr. 1) do zmíněného hypotetického mezistavu (v rovnicích označen r, na obr. 1 "m") a zpět do konečného stavu  $g, v=1$  (pro Stokesovský proces), odvodil A.C. Albrecht obecný vztah:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \frac{1}{hc} \sum_r \frac{(M_\rho)_{rn}(M_\sigma)_{mr}}{\tilde{\nu}_{rm} - \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_r} + \frac{(M_\rho)_{mr}(M_\sigma)_{rn}}{\tilde{\nu}_{rn} + \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_r}$$



Obr. 1 Znázornění rozdílů mezi NRE, pre-RRE a RRE pro biatomickou molekulu pomocí představy tzv. mezistavu "m"

$m$  - počáteční stav molekuly  
 $n$  - konečný stav molekuly  
 $r$  - mezistav  
 $\rho, \sigma$  - jedna z kartézských souřadnic  $x, y, z$   
 $(M\rho)_{mr}$  - jedna ze složek momentu přechodu ze stavu  $m$  do stavu  $r$   
 $\tilde{\nu}_{rn}$  - vlnčet odpovídající přechodu ze stavu  $r$  do stavu  $n$   
 $\tilde{\nu}_0$  - vlnčet excitujícího záření  
 $\Gamma_r$  - tzv. damping faktor, konstanta související s dobou života stavu  $r$

Zmíněný mezistav  $r$  obecně není vlastním stavem Hamiltoniánu molekuly a vzhledem k tomu, jak zde byl zaveden, může jeho energie  $E_r$  nabývat libovolné hodnoty  $E_r = E_m + h\nu_0$  ve zvoleném oboru energií excitujícího záření  $h\nu_0$  ( $E_m$  představuje energii počátečního stavu, pro Stokesovský proces je to stav  $(g, v=0)$ ). Aby bylo možno polarizibilitu molekuly z uvedené rovnice skutečně určit, je třeba vlnovou funkci mezistavu  $r$  vyjádřit jako lineární kombinaci všech vlastních vlnových funkcí Hamiltoniánu molekuly, k čemuž s výhodou používáme vlnových funkcí vibronických stavů molekuly. Pak lze výraz pro polarizibilitu molekuly rozdělit na 3 nezávislé členy, označované obvykle A, A' a B, z nichž každý popisuje jiný mechanismus vzniku rezonančního zesílení. Mechanismus rezonančního zesílení Ramanova rozptylu se však uplatňuje až tehdy, je-li splněna energetická podmínka, jak bude ukázáno na rozboru podmínek pro vznik rezonančního zesílení typu A (který je v naprosté většině případů zdrojem rezonančního zesílení Ramanova rozptylu na molekulách koordinačních sloučenin).

Mechanismy rezonančního zesílení A' a B zde nebudou rozebírány. Stručně lze o nich říci, že se při nich uplatňuje vibronická interakce mezi dvěma excitovanými elektronovými stavy, které jsou energeticky blízké. Mají-li tyto stavy stejnou symetrii, jde o mechanismus označovaný A', který vede k rezonančnímu zesílení totálně symetrických vibrací molekuly; mají-li různou symetrii, jde o mechanismus B, při němž se zesilují vibrace, které nejsou totálně symetrické.

Při mechanismu A se neuplatňuje vibronická interakce mezi elektronovými stavy molekuly a lze proto (v rámci adiabatické Bornovy-Oppenheimerovy aproximace) provést separaci vibračních a elektronových vlnových funkcí. Příspěvek mechanismu A k výrazu pro polarizibilitu molekuly pak má tvar :

$$A = \frac{1}{h.c} \sum_{ev} \frac{\langle g|\mu_\rho|e\rangle \langle e|\mu_\sigma|g\rangle \langle gj|ev\rangle \langle ev|gi\rangle}{\tilde{\nu}_{ev,gi} - \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} + \\
 + \frac{\langle g|\mu_\rho|e\rangle \langle e|\mu_\sigma|g\rangle \langle gj|ev\rangle \langle ev|gi\rangle}{\tilde{\nu}_{ev,gj} + \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}}$$

$g$  - vlnová funkce základního elektronového stavu  
 $e$  - vlnová funkce excitovaného elektronového stavu  
 $gi$  - vlnová funkce  $i$ -tého vibračního stavu základního elektronového stavu  $g$ , počáteční stav pro proces Ramanova rozptylu

$gj$  - vlnová funkce  $j$ -tého vibračního stavu základního elektronového stavu  $g$ , konečný stav pro proces Ramanova rozptylu  
 $ev$  - vlnová funkce  $v$ -tého vibračního stavu excitovaného elektronového stavu  $e$   
 $\mu_\rho, \mu_\sigma$  - složky čistě elektronového transičního momentu pro přechod  $g \rightarrow e$   
 $\rho, \sigma$  - jedna z kartézských souřadnic  $x, y, z$   
 $\tilde{\nu}_0$  - vlnčet excitujícího záření  
 $\tilde{\nu}_{ev,gi}$  - vlnčet záření, jehož energie je rovna energii přechodu ze stavu  $gi$  do stavu  $ev$   
 $\Gamma_{ev}$  - tzv. damping faktor (konstanta charakterizující dobu života stavu)

Výraz A představuje sumu příspěvků od všech excitovaných vibronických stavů molekuly. Příspěvek každého vibronického stavu ( $ev$ ) se skládá ze součtu dvou členů, přičemž první se nazývá rezonanční a druhý neresonanční. V případě neresonančního Ramanova rozptylu (NRE) mají oba členy všech příspěvků od vibronických stavů i všechny příspěvky samotné zhruba stejnou váhu (energie excitujícího záření není blízká žádnému vibronickému ani elektronovému přechodu). Jinak tomu ovšem je v případě resonance (RRE). Resonanci rozumíme případ, kdy se energie excitujícího záření velice blíží energii určitého vibronického přechodu v molekule (přechodu ze základního stavu do daného vibračního stavu ( $v$ ) daného excitovaného stavu ( $e$ )). Pak se výraz  $h\nu_{ev,gi} - h\nu_0$  ve jmenovateli prvního členu v příspěvku tohoto vibronického stavu ( $ev$ ) blíží k nule. Tím se první, tzv. rezonanční člen v příspěvku od tohoto vibronického stavu stává o několik řádů větší než neresonanční člen téhož příspěvku i než příspěvky ostatních vibronických stavů. Blíží-li se energie excitujícího záření energii čistě elektronového přechodu, nastává případ tzv. preresonance (pre-RRE). Vztah  $(h\nu_{ev,gi} - h\nu_0) \rightarrow 0$  bývá nazýván energetickou podmínkou resonance. Za podmínky resonance tedy sumace přes všechny excitované vibronické stavy ztrácí význam a k členu A přispívá pouze jeden nebo několik vibronických stavů, tj. několik, vibračních stavů téhož elektronového stavu, (nazývaného v tomto případě rezonanční stav), přičemž jejich příspěvek se redukuje pouze na první, tzv. rezonanční člen. Příspěvek mechanismu rezonančního zesílení A k celkové polarizibilitě molekuly tj. rezonanční zesílení typu A je pak tím větší,

- čím menší je energetický rozdíl  $(h\nu_{ev,gi} - h\nu_0)$ , tj. čím blíže je energie excitujícího záření energii vibronického přechodu
- čím větší je transiční moment elektronového přechodu ze základního do daného excitovaného elektronového stavu ( $e$ ), do jehož vibronické struktury vibronický stav ( $ev$ ) spadá (bývá nazýván rezonančním elektronovým přechodem)
- čím větší je překryv vlnové funkce základního stavu ( $gi$ ), resp. ( $gj$ ) s vlnovou funkcí excitovaného stavu ( $ev$ ) (Franckův-Condorův faktor).

První dvě závislosti vedou k formulaci jednoduchého pravidla : mechanismus rezonančního zesílení se začíná uplatňovat tehdy, blíží-li se energie excitujícího záření energii orbitálně i spinově dovoleného elektronového přechodu v molekule (tj. takového, kterému v elektronovém spektru molekuly přísluší intenzivní pás).

Dosud jsme při výkladu stále uvažovali biatomickou molekulu, jejíž energetické stavy lze znázornit pomocí tzv. Morseho křivky potenciální energie (viz např. obr. 1). Obecně se však zabýváme rezonanční Ramanovou (RR) spektroskopií víceatomových (N-atomových) molekul, jejichž energetické stavy popisujeme pomocí potenciálových hyperploch. N-atomová molekula má  $(3N - 6)$  vibračních stupňů volnosti ( $3N - 5$  pro lineární molekulu), jímž přiřazujeme  $(3N - 6)$ , resp.  $(3N - 5)$  tzv. normálních vibrací, přičemž a-té normální vibraci přísluší odpovídající normální souřadnice  $Q_a$ . Celkový vibrační pohyb molekuly tak popíšeme

pomocí  $(3N - 6)$ , resp.  $(3N - 5)$  lineárně nezávislých oscilátorů. V případě N-atomové molekuly je tedy třeba posledně jmenovanou závislost (c) velikosti rezonančního zesílení, tj. závislost na překryvu vlnových funkcí (gj), (ev) a (ei), (gi) vyšetřovat pro každý z těchto lineárně nezávislých oscilátorů zvlášť (tj. pro každou normální vibraci  $a$  a jí odpovídající normální souřadnici  $Q_a$ ). Právě rozdílná velikost Franckových-Condonových faktorů pro

jednotlivé normální vibrace je totiž zdrojem selektivity RRE (tj. výskytu pásů pouze některých normálních vibrací v RR spektru).

Aby Franckův-Condonův faktor, tj. překryvový integrál vibračních vlnových funkcí a-tého nezávislého oscilátoru  $g_j^a$ ,  $ev^a$ ; resp.  $ev^a$ ,  $g_i^a$  byl nenulový, musí být vlnové funkce  $g_j^a$ ,  $ev^a$  a  $ev^a$ ,  $g_i^a$  navzájem neortogonální. Příklad, kdy k tomu dochází, podmiňujeme formálně požadavkem splnění alespoň jedné z následujících podmínek :

- 1) Při přechodu ze základního (g) do daného excitovaného stavu (e) molekuly dochází k posunu minima potenciálové hyperplochy tohoto excitovaného stavu (e) vzhledem k minimu hyperplochy základního stavu (g) podle normální koordináty  $Q_a$ . V tomto případě vyplývají ze symetrické podmínky pro překryv vibračních vlnových funkcí dvě možnosti :
  - a) zůstává-li při přechodu ze základního stavu (g) do excitovaného elektronového stavu (e) (zkráceně přechod  $g \rightarrow e$ ) zachována bodová grupa symetrie molekuly, splňují symetrickou podmínku pouze totálně symetrické normální vibrace molekuly. Jinými slovy, pouze změna geometrie molekuly podle totálně symetrických koordinát zachová nezměněnou grupu symetrie molekuly
  - b) není-li zachována grupa symetrie molekuly, pak rezonančně zesílené vibrace musí být totálně symetrické v tzv. společné grupě symetrie (common group), což je společná podgrupa grup symetrie molekuly v základním a v excitovaném elektronovém stavu (e).
- 2) Při přechodu molekuly ze základního do daného excitovaného elektronového stavu (e) se mění tvar potenciálové hyperplochy ve směru normální koordináty  $Q_a$ . Jinými slovy, tvar potenciálové křivky získané jako průřez hyperplochou excitovaného elektronového stavu (e) podle normální koordináty  $Q_a$  se liší od tvaru téže křivky pro základní stav (g). To znamená, že při přechodu  $g \rightarrow e$  se mění vlnočť normální vibrace (a). V tomto případě není symetrie rezonančně zesílených vibrací omezena. Z uvedeného je vidět, že výskyt pásů jednotlivých normálních vibrací v RR spektru při mechanismu A rezonančního zesílení je podmíněn splněním symetrické podmínky. To však není vždy

omezeno na totálně symetrické vibrace, jak bývá někdy nesprávně interpretováno. Je třeba zdůraznit, že ani obrácená implikace (tj. tvrzení, že výskyt pouze totálně symetrických vibrací v RR spektru ukazuje jednoznačně na mechanismus A rezonančního zesílení) není správná, protože zesílení totálně symetrických vibrací je možné i mechanismem A'. Mechanismus A' se ovšem vyskytuje podstatně méně často než mechanismus A a v případě molekul koordináčních sloučenin zcela výjimečně. Výskyt výlučně totálně symetrických vibrací v RR spektru však jednoznačně udává, že grupa molekulové symetrie se při přechodu  $g \rightarrow e$  nemění. Ještě je třeba poznamenat, že to, zda určitý pás v Ramanově spektru přísluší totálně symetrické vibraci, zjistíme na základě polarizačních měření Ramanových spekter a výpočtu depolarizačního faktoru pro daný pás.

Z předchozího výkladu je již zřejmé, že rozdíly v intenzitách jednotlivých symetricky dovolených vibrací v rámci jediného RR spektra budou dány rozdílnou velikostí hodnot jejich Franckových-Condonových faktorů, protože vlnová délka excitujícího záření a tím i výraz  $h\nu_{ev,gi} - h\nu_0$  zůstávají konstantní stejně jako transiční moment rezonančního elektronového přechodu  $g \rightarrow e$ . (Při experimentu musíme zachovat stejnou intenzitu excitujícího záření po celou dobu měření Ramanova spektra.) To znamená, že relativní intenzity pásů jednotlivých normálních vibrací (a) v RR spektru budou tím větší,

- 1) čím více se liší poloha minima potenciálové hyperplochy excitovaného elektronového stavu (e) od polohy minima základního elektronového stavu (g) ve směru normální souřadnice  $Q_a$ , čili "jak moc je minimum excitovaného stavu (e) posunuto oproti minimu základního stavu (g) po normální koordinátě  $Q_a$ ". Tento posun označujeme  $\Delta Q_a$ . Je zřejmé, že soubor všech hodnot  $\Delta Q_a$  určuje celkovou změnu geometrie molekuly při přechodu ze základního do rezonančního excitovaného stavu
- 2) čím více se liší tvar potenciálové křivky získané jako průřez hyperplochou excitovaného stavu (e) podle normální koordináty  $Q_a$  od téže křivky pro základní stav (g), tj. "jak moc se mění tvar potenciálové hyperplochy při přechodu  $g \rightarrow e$  ve směru normální souřadnice  $Q_a$ ", což zároveň udává, jak se liší vlnočť a-té normální vibrace v základním stavu  $\tilde{\nu}_a$  od vlnočtu téže vibrace v excitovaném stavu  $\tilde{\nu}'_a$ .

Při přechodu ze základního do excitovaného stavu molekuly dochází tedy ke dvěma změnám : ke změně velikosti normální souřadnice  $Q_a$ , tj.  $\Delta Q_a$  a ke změně vlnočtu a-té normální vibrace  $\Delta \tilde{\nu}_a$  ( $\tilde{\nu}_a \neq \tilde{\nu}'_a$ ). Změny vlnočtů normálních vibrací molekuly při přechodu  $g \rightarrow e$  můžeme přesně určit změřením RR spektra molekuly v jejím excitovaném elektronovém stavu (e) metodou časově rozlišené rezonanční Ramanovy spektroskopie (tzv. TR<sup>3</sup> spektroskopie), což je ovšem metoda experimentálně velmi náročná (experiment vyžaduje dva synchronizované laserové systémy pro "pump" a "probe" měření, rychlou detekční techniku a další). Ani pak však nemůžeme zjistit zcela exaktně změny geometrie molekuly při přechodu  $g \rightarrow e$ . To by dokázala jediné rentgenostrukturní analýza molekuly v jejím excitovaném elektronovém stavu (tato meto-

da zatím není zavedena, i když již existují první pokusy). Pro většinu úvah o vlastnostech a reaktivitě molekul v jejich excitovaných elektronových stavech je užitečná i kvalitativní představa, kterou lze ve vhodných případech získat z RR spekter molekul v jejich základním elektronovém stavu, jak bude diskutováno dále.

Obě uvedené změny, které nastávají při přechodu  $g \rightarrow e$ , tj.  $\Delta Q_a$  a  $\Delta \nu_a$ , spolu ve většině případů souvisí, protože posun minima oscilátoru ve smyslu prodloužení koordináty  $Q_a$  obvykle vede k současnému rozšíření průřezu potenciálovou hyperplochou podle normální koordináty  $Q_a$  a tím ke snížení vlnočtu normální a tak, že  $\nu'_a < \nu_a$ . Tzn., že ačkoliv relativní intenzity pásů jednotlivých normálních vibrací v rámci jednoho RR spektra odrážejí současně velikost obou uvedených změn, mají stále přímý vztah ke změnám geometrie molekuly, vyjádřeným však prozatím jen prostřednictvím hodnot  $\Delta Q_a$ . Abychom však získali konkrétní před-

stavu o změně geometrie při přechodu  $g \rightarrow e$ , musíme jednotlivé změny velikostí normálních souřadnic  $\Delta Q_a$  vyjádřit jako změny vnitřních souřadnic molekuly, tj. skutečných vazebných délek a úhlů. K tomu potřebujeme nalézt vztah mezi normálními a vnitřními souřadnicemi molekuly, což činí exaktně tzv. analýza normálních souřadnic (NCA). V podstatě jde o určení pro každou  $Q_a$ ,

které vnitřní souřadnice molekuly se nejvíce změni při její změně  $\Delta Q_a$ . Úkol se zjednodušuje, jsou-li normální vibrace tzv. "dostatečně charakteristické": např. má-li a-tá normální vibrace z 90% charakter  $\nu_s(M-L)$ , pak změnu jí příslušející normální souřadnice  $\Delta Q_a$  lze kvalitativně interpretovat přímo jako změnu vazebné délky  $M-L$ .

Charakterističnost vibrací je závažný faktor, který ovlivňuje spolehlivost informací o změnách geometrie molekul z RR spekter. Nás však zajímá nejen charakterističnost vibrací molekuly v jejím základním elektronovém stavu (g), ale i v excitovaném elektronovém stavu (e). Mění-li se totiž při přechodu  $g \rightarrow e$  vlnočty alespoň jedné z normálních vibrací, nelze již, exaktně vzato, ztotožnit soubor normálních koordinát  $Q_a$  molekuly v základním elektronovém stavu se souborem normálních koordinát  $Q'_a$  molekuly v jejím excitovaném elektronovém stavu. Vztah mezi normální koordinátou  $Q_a$  a vnitřními souřadnicemi molekuly je obecně jiný než pro normální koordinátu  $Q'_a$  (transformace převádějící soubor  $Q_a$  na soubor  $Q'_a$  se nazývá Dusčinského rotace). Budou-li vibrace v základním stavu dostatečně charakteristické a můžeme-li to též předpokládat pro vibrace v excitovaném stavu, lze Dusčinského rotaci při kvalitativním přístupu zanedbat.

Charakterističnost molekulových vibrací můžeme zjišťovat nejen na základě NCA, ale také experimentálně měřením vibračních spekter izotopicky substituovaných molekul. Opakem "dostatečně charakteristických" normálních vibrací jsou tzv. silně spřažené normální vibrace. Na změně normální koordináty takové vibrace

$\Delta Q_a$  se podílejí dvě nebo více vnitřních souřadnic molekuly prakticky rovnoměrně (např. je-li a-tá normální vibrace tvořena z 50%  $\nu(C \equiv C)$  a z 50%  $\nu(C \equiv O)$ ). Symetrická podmínka vibračního

spřažení určuje, že charakteristické vibrace (tedy např.  $\nu(C \equiv C)$  a  $\nu(C \equiv O)$ ) musejí mít navzájem shodnou symetrii, která pak určuje také symetrii normální vibrace (tj. v bodové grupě symetrie molekuly příslušející téže neredukovatelné reprezentaci). Další podmínkou spřažení dvou nebo více charakteristických vibrací je obdobná hodnota poměru  $k_i/\mu_i$ , v němž  $k_i$  je silová konstanta vazby, o jejichž charakteristickou vibraci se jedná, a  $\mu_i$  je redukovaná hmotnost vazebných partnerů, jak platí např. pro již uvedený případ spřažení  $\nu(C \equiv O)$  s  $\nu(C \equiv C)$ .

Výpočty NCA i experimentální studie ukazují, že některé vibrace, zejména totálně symetrické, jsou v molekulách koordinačních sloučenin výrazně charakteristické. K nim patří zejména např. symetrické valenční vibrace kov - ligand ( $\nu_s(M-L)$ ) a vibrace kov - kov ( $\nu(M-M)$ ). K charakterističnosti těchto vibrací připisává tzv. efekt těžkého atomu, který spočívá v tom, že hmotnost centrálního atomu v molekulách komplexů zpravidla několikanásobně převyšuje hmotnost atomů tvořících ligandy. Pro tyto speciální případy charakteristických vibrací se lze pokusit i o kvantitativní zjišťování změn alespoň některých vnitřních souřadnic. K nim je ovšem nutná znalost vlnočtů těchto vibrací v excitovaném elektronovém stavu. Ty můžeme zjistit, jak již bylo uvedeno, změřením RR spektra molekuly v jejím excitovaném elektronovém stavu a nebo, ovšem jen ve vhodných případech, z vibronické struktury absorpčních elektronových spekter. Příklad takové studie bude podrobněji rozebrán dále.

Závěrem lze říci, že v možnosti vypovídat o struktuře molekuly v excitovaném elektronovém stavu na základě jejích RR spekter jejího základního elektronového stavu tkví nesmírný význam RR spektroskopie, a to jak pro fotochemii a fotofyziku, tak také pro elektronovou spektroskopii koordinačních sloučenin.

RR spektroskopie koordinačních sloučenin těsně souvisí s jejich elektronovou absorpční spektroskopii jak z hlediska vstupu, tak výstupu informací. Elektronové absorpční spektrum látky, tj. vlnočty maxim pásů a jejich extinkční koeficienty, je nezbytným východiskem pro volbu excitačních vlnových délek při RR experimentu. A naopak, přibližná představa o změně geometrie molekuly, která daný elektronový přechod  $g \rightarrow e$  provází, získaná z RR spekter, poskytuje zásadní informaci o tzv. lokalizaci elektronového přechodu v molekule komplexu. Podle ní rozeznáváme principiálně dva "vzory" RR spekter. Pozorujeme-li v RR spektru při excitaci do blízkosti maxima daného elektronového přechodu pouze jeden velmi silně rezonančně zesílený pás, znamená to, že se při přechodu mění velikost pouze jedné normální koordináty  $Q_a$  (kterou lze v případě charakteristické vibrace ztotožnit s jedinou vnitřní souřadnicí). Takový přechod pak označujeme jako lokalizovaný. Příkladem může být tzv.  $\delta \rightarrow \delta^*$  přechod v molekulách dvojjaderných komplexů s vazbou kov - kov. Objevuje-li se naopak v RR spektru řada středně či slabě zesílených pásů, mění se při daném přechodu velikost několika normálních koordinát a tím i několika vnitřních koordinát a elektronový přechod pak označujeme jako více či méně delokalizovaný (podle toho, jak velkou část celé molekuly změny koordinát postihují). RR spektroskopie tak umožňuje lokalizovat chromoforové centrum molekuly pro daný elektronový přechod, což má velký význam zejména u složitých molekul komplexů, jakými jsou ve své podstatě

i biomolekuly obsahující přechodový kov, např. metaloporfyriny a metaloenzymy.

S lokalizací elektronového přechodu souvisí také tzv. povaha neboli charakter elektronového přechodu. Povahou elektronového přechodu v molekulách koordinačních sloučenin míníme v zásadě jeho příslušnost k některému z nejčastěji se vyskytujících typů :

- 1) přenos náboje (charge transfer, CT)
  - a)  $M \rightarrow L$  charge transfer, tj. přenos náboje z kovu M na ligand L
  - b)  $L \rightarrow M$  charge transfer, tj. přenos náboje z ligandu L na kov M
 CT přechody představují přechod elektronu mezi lokalizovanými molekulovými orbitály MO, z nichž jeden má charakter převážně atomového orbitalu (AO) přechodového kovu a druhý převážně MO ligandu, případně AO donorového atomu ligandu;
- 2) elektronové přechody mezi delokalizovanými MO koordinačních sloučenin (v delokalizovaných MO jsou přibližně rovnocenně zastoupeny původní AO přechodového kovu a původní MO ligandu nebo AO donorového atomu, příkladem je přechod z  $\pi$ - vazebného orbitalu M-L do  $\pi$ -protivazebného orbitalu M-L);
- 3) intraligandové elektronové přechody = přechody mezi MO lokalizovanými převážně na ligandu.

V koordinačních sloučeninách může samozřejmě docházet i k jiným typům elektronových přechodů, z nichž některé jsou charakteristické pro určitou skupinu sloučenin, jako např. již zmíněný  $d \rightarrow d^*$  přechod v dvojjaderných komplexech s vazbou kov - kov.

Při studiu změn geometrie molekuly při přechodu  $g \rightarrow e$  a zjišťování povahy a lokalizace elektronových přechodů v molekule není vhodné vycházet pouze z jediného RR spektra, tj. spektra změřeného při jediné vlnové délce excitujícího záření. V elektronových absorpčních spektrech molekul komplexů dochází totiž často k překryvu pásů jednotlivých elektronových přechodů. To, zda k tvaru a intenzitě zdánlivě jednoho pásu v elektronových absorpčních spektrech přispívají dva nebo několik elektronových přechodů, je možno zjistit z excitačních profilů získaných z RR spekter měřených při různých excitačních vlnových délkách. Excitační profil představuje závislost intenzity pásu normální vibrace v RR spektru na vlnové délce excitujícího záření. Vlnové délky excitujícího záření volíme tak, abychom jimi co nejpodrobněji proměřili celý průběh studovaného pásu v elektronovém absorpčním spektru. Objevuje-li se na excitačním profilu všech normálních vibrací jediné maximum, pak k elektronovému absorpčnímu pásu přispívá pouze jeden elektronový přechod. Objevují-li se dvě nebo více maxim na excitačních profilech jen některých rezonančně zesílených vibrací, pak jde o dva nebo více elektronových přechodů. Konečně, najdeme-li v excitačních profilech všech rezonančně zesílených vibrací dvě nebo více maxim, jejichž polohy na ose vlnových délek se v jednotlivých excitačních profilech od sebe liší, přičemž poměry výšek maxim v rámci jednoho excitačního profilu se opakují i v dalších excitačních profilech, a platí-li navíc pro všechny excitační profily, že v případě výskytu více než dvou maxim v jednom excitačním profilu jsou tato od sebe přibližně stejně vzdálená, pak jde o proměření vibronické struktury jediného absorpčního elektronového pásu.

Zatím zde byly uváděny aplikace RR spektroskopie založené

na selektivitě RR jevu. Avšak již sama existence rezonančního zesílení má velký význam v možnosti studia látek ve velmi nízkých analytických koncentracích, přičemž nejnižší použitelná koncentrace závisí na velikosti rezonančního zesílení a dosahuje hodnot až  $10^{-5}$ , event.  $10^{-6}$  M. Toho lze využít pro identifikaci malých koncentrací produktů termálních i fotochemických reakcí. Z důvodu malé koncentrace transientů měříme také časově rozlišená Ramanova spektra za podmínky resonance, definované však v tomto případě pro excitovaný stav molekuly. Další oblast využití představuje studium vlastností i reaktivity biologicky významných molekul v tzv. fyziologických koncentracích, tj. v koncentracích, v nichž se tyto molekuly vyskytují v živých organismech.

Je třeba se alespoň stručně zmínit i o tom, jaké jsou experimentální nároky techniky RR spektroskopie, k čemuž nejlépe poslouží srovnání s klasickou (neresonanční) Ramanovou spektroskopii. K měření RR spekter lze totiž v principu použít stejného Ramanova spektrofotometru, jakého se používá pro měření neresonančních Ramanových spekter. Experimentální nároky rezonanční metody se projevují potřebou co nejširších možností volby excitačních vlnových délek. Ideální je v tomto případě laditelný barvivový laser se sadou laserových barviv pokrývajících minimálně celou viditelnou oblast. K jeho čerpání je třeba výkonného kontinuálního (cw) laseru, nejčastěji argonového nebo kryptonového. Laserových plasmových čar kontinuálních laserů lze použít k excitaci přímo, jak bude ukázáno na příkladu RR studie v závěru článku.

Vybavení pro měření RR spekter různých typů vzorků polykrytalitů, monokrytalů, kapalin, roztoků atd. je opět v zásadě stejné jako pro měření NR spekter. V případě fotochemicky či termálně labilních vzorků je výhodné místo obvyklých "statických" technik použít techniku rotujícího vzorku nebo speciálně pro roztoky a kapaliny techniku kontinuálního proudění vzorku.

Konečně při přípravě vzorku musíme vzít v úvahu, že pro srovnání intenzit pásů téže normální vibrace v RR spektrech získaných při různé vlnové délce excitujícího záření je nutno při přípravě vzorků použít tzv. vnitřní intenzitní standard. Bývá to látka, která v proměřované oblasti vlnových délek excitujícího záření nevykazuje RRE, ale pouze NRE. Tato látka musí být samozřejmě ve vzorku v řádově velkém nadbytku oproti měřené látce

(ideálním případem je rozpouštědlo, např. pro  $10^{-4}$  M roztoku měřené látky), aby intenzita jejího NRE byla srovnatelná s intenzitou RRE měřené látky. Intenzity pásů určité vibrace v RR spektrech měřených s různou vlnovou délkou excitujícího záření, které potřebujeme pro vynesení excitačního profilu, pak vždy vztáhneme k intenzitě pásu vnitřního standardu v tom kterém RR spektru.

Na závěr pojednání je vhodné uvést několik příkladů RR studií z významných pracovišť na světě, které dokumentují současný stav RR spektroskopie a zároveň doplňují obecné vymezení okruhu problémů, které lze s použitím této metody řešit. Není bez zájmovosti, že v současné době se nejméně polovina všech RR studií věnuje bioanorganickým molekulám např. metaloporfyrinům, metaloenzymům atd. Zásahu na tom mají zejména práce prof. I.G. Spira z Princetonské university v New Jersey, který jako první při studiu těchto sloučenin použil stejných přístupů jako pro molekuly "klasických" koordinačních sloučenin.

Intenzivní studium RR spekter koordinačních sloučenin probíhá již 15 let v laboratoři prof. R. J. H. Clarka na University College of London. Za všechny studie, které vyšly z této laboratoře a které se vždy soustředovaly na typy komplexů, které právě v té době vzbuzovaly největší zájem koordinačních chemiků, uvedeme dva příklady :

1) Komplexy s vazbou kov - kov

Studie dvojjaderných komplexních aniontů  $|\text{Re}_2\text{X}_8|^{4-}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) a  $\text{Mo}_2\text{X}_8$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) byla orientována na proměření RR spekter při excitaci do oblasti absorpčního elektronového pásu tzv.

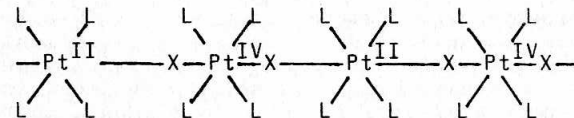
$\delta \rightarrow \delta^*$  přechodu. V případě komplexů  $|\text{Re}_2\text{X}_8|^{4-}$  bylo třeba na základě RR spekter tento pás nejprve jednoznačně identifikovat. Při  $\delta \rightarrow \delta^*$  přechodu přechází elektron z  $\delta$  vazebného orbitalu vzhledem k vazbě M-M do  $\delta^*$  protivazebného orbitalu. Elektronový přechod  $\delta \rightarrow \delta^*$  je zcela lokalizován na vazbě M-M a je provázen snížením vazebného řádu vazby M-M a je provázen prodloužením vazby M-M. Lze tedy předpokládat, že při excitaci do blízkosti maxima elektronového pásu  $\delta \rightarrow \delta^*$  přechodu se bude v RR spektru vyskytovat pás jedině, selektivně zesílené vibrace  $\nu(\text{M-M})$ . Proměření RR spekter při excitaci do blízkosti maxim jednotlivých pásů v elektronových spektrech komplexů

$|\text{Re}_2\text{X}_8|^{4-}$  pak umožnilo podle podmínky selektivního rezonančního zesílení  $\nu(\text{M-M})$  zmíněný pás  $\delta - \delta^*$  přechodu jednoznačně identifikovat. V RR spektru měřeném při excitaci "do pásu"  $\delta - \delta^*$  byl pozorován nejen pás  $\nu(\text{M-M})$  vibrace, ale také pásy jí příslušejících vyšších harmonických vibrací (až do 11 $\nu$ ). Ukázalo se tak, že rozvoj vyšších harmonických vibrací může být průvodním zjevem RRE i ve složitých molekulách komplexů. Podmínkou k tomu je výrazná změna geometrie molekuly při přechodu  $g \rightarrow e$  podle jedině normální koordináty  $Q_a$ , takže  $\Delta Q_a$  je velké. Pak jsou

Franckovy-Condonovy faktory dostatečně velké pro několik vibronických stavů molekuly, což právě vede k výskytu rezonančně zesílených pásů vyšších harmonických vibrací ve spektru. Z uvedených podmínek je zřejmé, že k rozvoji vyšších harmonických vibrací dochází v případě selektivního rezonančního zesílení jedné normální vibrace a to je podmíněno excitací do blízkosti maxima lokalizovaného elektronového přechodu (v uvedeném případě  $\delta - \delta^*$ ). Rozvoj vyšších harmonických vibrací  $\nu(\text{M-M})$  v RR spektrech komplexů  $|\text{Re}_2\text{X}_8|^{4-}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) je důkazem výrazné změny vazebné délky M-M, která byla předpovězena z povahy elektronového přechodu.

2) Komplexy smíšených valencí (mixed valence)

Jedná se o vícejaderné komplexy, v nichž je přechodný kov přítomen ve více než jednom oxidačním stupni. Ve struktuře tzv. řetězových komplexů platiny v základním elektronovém stavu se střídají centrální atomy Pt(II), preferující koordinační číslo 4, s atomy Pt(IV) s koordinačním číslem 6, čímž se v řetězci zároveň střídají neekvivalentní vazby Pt - X ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ; L=amin) :

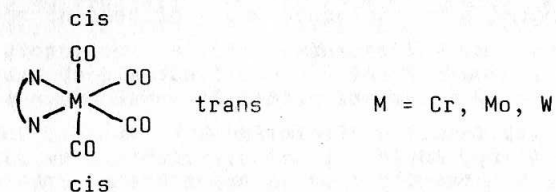


Předpokládá se, že prvním excitovaným stavem těchto komplexů je stav zvaný "intervalence state". Při přechodu ze základního stavu do "intervalence" stavu dochází k přenosu elektronu z Pt(II) na Pt(IV). Tím se centrální atomy Pt v řetězci stávají ekvivalentními (formálně (Pt III)) a všechny vazby Pt--X rovnocennými. V rezonančních Ramanových spektrech měřených při excitaci do pásu elektronového přechodu  $g \rightarrow$  "intervalence state" těchto komplexů dominují pásy vibrace  $\nu_s(\text{X-Pt}^{\text{IV}}\text{X})$  a jejich vyšších harmonických (až 18 $\nu$ ). Dlouhá vibrační progresse naznačuje výraznou změnu vazebné délky Pt-X při přechodu  $g \rightarrow$  "intervalence state", což je ve shodě s předpokladem plynoucím z povahy elektronového přechodu, v jehož důsledku se krátká vazba  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{X}$  mění na delší vazbu  $\text{Pt}^{\text{III}}\text{X}$ . Je tedy zřejmé, že RR spektroskopie může ověřit závěry o povaze a energetickém pořadí elektronových přechodů, které vyplývají z teorie ligandového pole LF, eventuálně z výsledků MO výpočtů.

Zajímavým a neobvyklým jevem, k němuž dochází u těchto komplexů, je závislost vlnočtu vibrace  $\nu_s(\text{X-Pt}^{\text{IV}}\text{X})$  na vlnové délce excitujícího záření. Změna vlnočtu s vlnovou délkou excitujícího záření je tím větší, čím delokalizovanější je základní stav komplexu, tj. čím bližší jsou si hodnoty  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{X}$  a  $\text{Pt}^{\text{III}}\text{X}$  pro  $\text{X}=\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ . Tato závislost nebyla dosud u jiných komplexů pozorována a není dosud plně objasněna, zdá se však, že souvisí s vlastnostmi uvedených komplexů coby polovodičů.

Stále většího významu nabývají v současné době studie, v nichž je závěrů z RR spekter použito k objasňování primárních kroků fotochemických reakcí. V oboru koordinačních sloučenin se touto tematikou zabývá v řadě studií prof. Dick Stufkens z University v Amsterdamu. Uvedme proto z jeho laboratoře jeden příklad za všechny.

Jedná se o studii RR spekter řady karbonylových komplexů Cr, Mo a W s  $\alpha$ -diiminu :



V RR spektrech těchto komplexů, měřených s excitační vlnovou délkou spadající do oblasti pásu MLCT z kovu na  $\alpha$ -diimin, byly pozorovány kromě očekávaných pásů rezonančně zesílených vibrací  $\nu(\text{C-N})$  a  $\nu(\text{C-C})$   $\alpha$ -diiminu rovněž pás příslušející  $\nu(\text{C-O})$  karbonylových skupin v poloze cis- vzhledem k  $\alpha$ -diiminu. Přenos náboje z kovu na  $\alpha$ -diimin je tedy provázen změnou vazebné délky C-O, která není pokládána za důsledek oxidace kovu nebo změny ve velikosti  $\pi$ -zpětné donace z kovu na ligand,

nýbrž je vysvětlována jako důsledek interakce MO  $\alpha$ -diiminu s MO cis-karboxylů v excitovaném stavu. Lze předpokládat, že tato interakce bude tím větší, čím menší je centrální atom. Skutečně, pozorované intenzity pásů  $\nu$ (cis-CO) v RR spektrech komplexů  $M(\text{CO})_4$   $\alpha$ -diimin klesají s rostoucí velikostí centrálního atomu ( $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$ ).

Uvedené komplexy podléhají za přítomnosti fosfinů  $\text{PR}_3$  fotosubstituční reakci, při níž je cis-CO substituován  $\text{PR}_3$ . K reakci dochází při ozařování zářením o vlnové délce spadající do oblasti MLCT z kovu na  $\alpha$ -diimin. Existence této fotosubstituční reakce potvrzuje předpoklad o interakci MO cis-CO a  $\alpha$ -diiminu v excitovaném stavu, odvozený z RR spekter. Navíc kvantové výměřky této fotosubstituce, měřené při stejné  $\lambda_{\text{exc}}$  jako RR spektra, rostou s klesající velikostí centrálního atomu ( $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$ ) stejně jako tomu bylo u intenzit  $\nu$ (cis-CO) v RR spektrech. Tento příklad jasně ukazuje význam RR spektroskopie pro interpretaci fotochemické reaktivity koordinačních sloučenin.

Nesmírně zajímavé jsou samozřejmě studie, v nichž jsou učiněny pokusy o výpočet konkrétních hodnot některých vnitřních souřadnic, tj. vazebných délek a úhlů, molekul komplexů v jejich excitovaném stavu na základě studia jejich RR spekter v základním elektronovém stavu. První pokusy v tomto směru byly učiněny v laboratoři prof. Jeffrey I. Zinka z University of California v Los Angeles a jsou spojeny s působením vynikajícího teoretika prof. Erika Hellera na tomto pracovišti. Výsledkem jeho působení je tzv. časově závislá, semiklasická teorie molekulových spekter, která zaujímá jednotný přístup k popisu procesů absorpce, emise a RR rozptylu. Sama teorie je velmi pozoruhodná, avšak je zcela mimo rámec tohoto pojednání podat o ní by i jen stručný výklad. Výsledkem její aplikace pro RR spektroskopii složitějších polyatomických molekul byly relativně velmi jednoduché vztahy pro výpočet změn geometrie molekuly při přechodu  $g \rightarrow e$  na základě experimentálních údajů z jediného pre-RR spektra. Experimentálním vstupem pro výpočet jsou intenzity pásů jednotlivých normálních vibrací v pre-RR spektru a pološířka příslušného pásu rezonančního elektronového přechodu v absorpčním elektronovém spektru. Zmíněné jednoduché vztahy však mají platnost pouze pro případ, kdy se při přechodu ze základního do excitovaného stavu nemění vlnočty normálních vibrací a dochází pouze ke změně velikosti normálních souřadnic  $Q_a$ ; přičemž se neuvažuje

Duschinského rotace. K významnému rozšíření Hellerovy teorie na obecný případ zahrnující změny vlnočtů normálních vibrací ( $\dot{V}_a \neq \dot{V}'_a$ ), změny velikostí normálních souřadnic  $Q_a$  i Duschinského rotaci dospěl prof. William H. Woodruff z Los Alamos National Laboratory, University of California, New Mexico. Při výpočtu pro takto obecný případ je třeba ovšem vycházet z intenzit pásů nejen fundamentálních normálních vibrací, ale také jejich prvních vyšších harmonických a při zahrnutí Duschinského rotace i kombinačních pásů. Intenzity pásů je pak třeba znát nejen v jediném spektru, ale v celém excitačním profilu "mapujícím" daný elektronový pás. Zcela exaktní výpočet lze tedy provést pouze v případě, že jsou od všech normálních vibrací pozorovány v RR spektrech pásy fundamentálních vibrací a jejich prvních vyšších harmonických a všechny možné kombinační pásy.

V případě multimodového zesílení však pásy vyšších harmonických ani kombinační pásy většinou nepozorujeme. Proto je zcela exaktní výpočet změny geometrie  $g \rightarrow e$  omezen na případy selektivního zesílení jedné (nebo alespoň převážně jedné) normální vibrace. Hellerův a korigující Woodruffův výpočet byly demonstrovány na příkladu dimerního komplexu  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$ , který má, analogicky s již uvedeným komplexním aniontem  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ , řád vazby Mo-Mo v základním stavu roven IV, čemuž odpovídá vlnočty  $\nu$ (Mo-Mo)  $395 \text{ cm}^{-1}$ . Při elektronovém přechodu  $\delta - \delta^*$  se řád vazby Mo-Mo snižuje na III, což je provázeno prodloužením vazby Mo-Mo. Z vibrační struktury pásu  $\delta - \delta^*$  přechodu v absorpčních elektronových spektrech byl určen vlnočty  $\nu$ (Mo-Mo) v excitovaném stavu  $355 \text{ cm}^{-1}$ . Na základě empirických vztahů mezi vlnočtem normální vibrace (obecně M-M) a vazebnou délkou (vazby M-M) a rovněž na základě Franckovy-Condonovy analýzy vibračních absorpčních spekter bylo zjištěno prodloužení vazby o  $0,1 \text{ \AA}$ . Již srovnání experimentálně zjištěných vlnočtů  $\nu$ (Mo-Mo) pro základní ( $395 \text{ cm}^{-1}$ ) a excitovaný ( $355 \text{ cm}^{-1}$ ) elektronový stav ukazuje, že v tomto případě nelze změnu vlnočty (Mo-Mo) při přechodu  $\delta - \delta^*$  zanedbat, protože použití jednoduchých Hellerových vztahů nemůže vést k dobrým výsledkům. Skutečně, takto zjištěné prodloužení vazby Mo-Mo o  $0,045 \text{ \AA}$  činí jen necelých 50% hodnoty, získané z empirických vztahů a z Franckovy-Condonovy analýzy. Korigovaný výpočet Woodruffův upravuje tuto hodnotu na  $0,07 \text{ \AA}$ , což je podstatně bližší hodnotě  $0,1 \text{ \AA}$  získané empiricky nebo analýzou Franckovy-Condonových faktorů.

Jednoznačné ověření správnosti nepřímého určování struktury molekul v excitovaných stavech na základě měření RR spekter a následujících výpočtů by mohla přinést až časově rozlišená rentgenostrukturní analýza. Svou jednoznačností přímého určení struktury molekul v excitovaných stavech snižuje tato metoda výhledově význam nepřímé metody RR spektroskopie. Ověří-li však rentgenová analýza excitovaných stavů alespoň v některých případech výsledky z RR spekter, bude RR spektroskopie díky obrovskému rozdílu v pořizovací ceně a složitosti experimentálního vybavení ještě po dlouhou dobu významným pomocníkem koordinačních chemiků a zejména fotochemiků.

Závěrem se lze ještě stručně zmínit, jak se tato tematika rozvíjí u nás. Příkladem zatím ojedinělých RR studií komplexů je studium RR spekter a excitačních profilů tris(o-semichinonových) komplexů Cr(III) (Vlčková, Štěpánek, Baumruk 1987). Tris(o-semichinonové) komplexy Cr(III) označované  $\text{Cr}(\text{SQ})_3$  se od všech známých a studovaných komplexů Cr(III) liší tím, že jsou diamagnetické. Jejich elektronová struktura bude proto zásadně odlišná od známých dubletových a kvartetových stavů běžných paramagnetických komplexů Cr(III). Protože není dosud známa, předstává její objasnění lákavý úkol pro RR studii.

Typickým rysem elektronových spekter všech tří dosud známých  $\text{Cr}(\text{SQ})_3$  komplexů, tj.  $\text{Cr}(\text{CSQ})_3$  ( $\text{CSQ}=3,4,5,6$ -tetrachloro-1,2-benzosemichinon),  $\text{Cr}(\text{DBSQ})_3$  ( $\text{DBSQ}=3,5$ -di-tert.butyl-1,2-benzosemichinon) a  $\text{Cr}(\text{PSQ})_3$  ( $\text{PSQ}=9,10$ -phenanthrensemichinon) je intenzivní pás ( $\epsilon = 19\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) s maximem při  $\sim 525 \text{ nm}$  a



s několika raménky. Podobnost elektronových spekter všech tří komplexů však neodpovídá výrazným rozdílům v jejich fotochemické reaktivitě. RR studie se proto zaměřila nejprve na objasnění povahy elektronového přechodu, který dává vznik dominantnímu pásu při  $\sim 525$  nm a jeho struktury, která může mít původ buď ve vibronické struktuře pásu jediného elektronového přechodu nebo v příspěvku několika elektronových přechodů.

RR spektra  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  M roztoků  $\text{Cr}(\text{SQ})_3$  komplexů ve vhodných rozpouštědlech byla změřena při deseti různých vlnových délkách existujícího záření poskytovaných  $\text{Ar}^+$  laserem nebo zvolených při měření s laditelným barvivovým laserem s náplní laserového barviva kumarinu 540. Volbě excitačních vlnových délek předcházelo měření elektronových spekter vzorků pro RR studie. Získaná RR spektra vykazují faktor rezonančního zesílení  $10^3$ - $10^4$ . Všechny pásy v RR spektrech jsou polarizované a přísluší proto totálně symetrickým vibračním komplexům. To ukazuje na mechanismus rezonančního zesílení typu A, který se v případě molekul koordinačních sloučenin vyskytuje nejčastěji. Nelze však apriorně vyloučit mechanismus A, jehož působení by ovšem vyžadovalo existenci dvou energeticky velmi blízkých elektronových stavů o stejné symetrii, a tu by bylo třeba v elektronové struktuře komplexů nejprve dokázat.

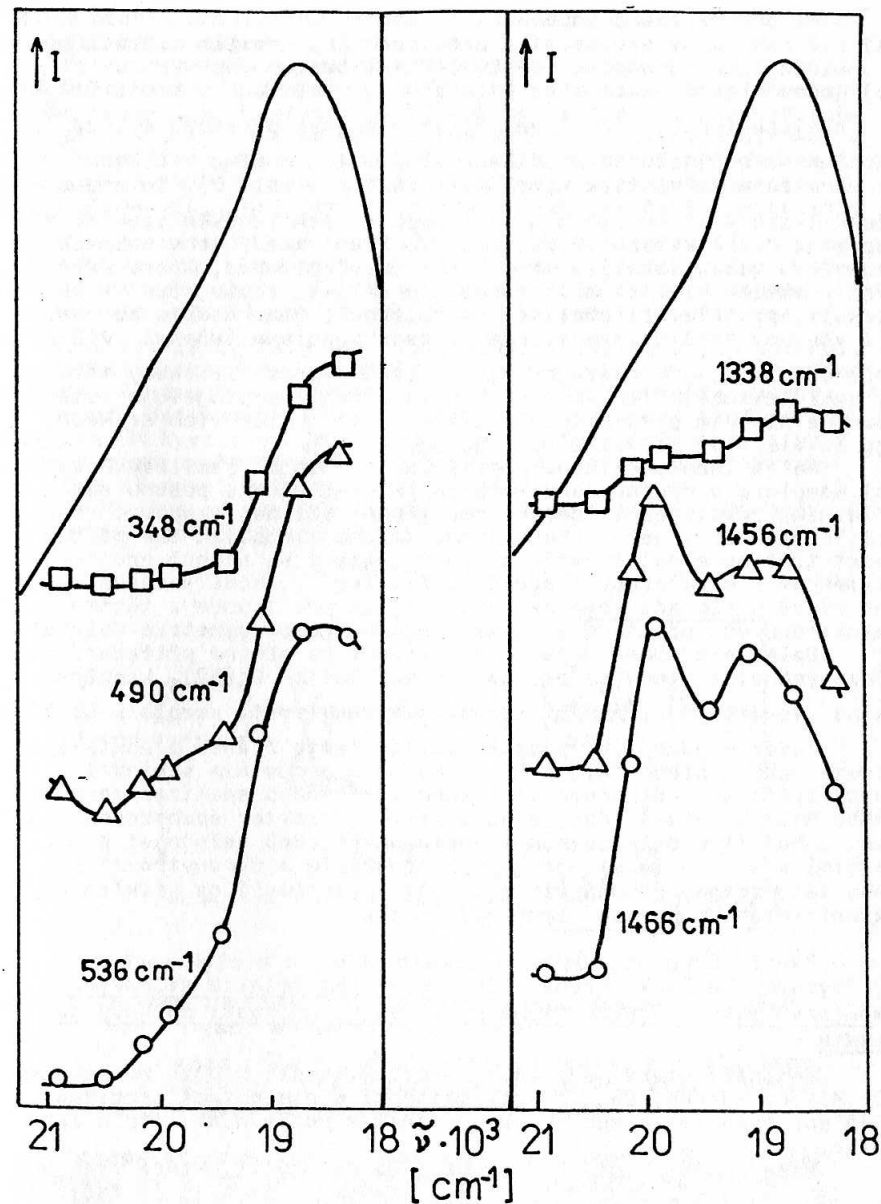
Jelikož vibračně spektroskopické údaje o  $\text{Cr}(\text{SQ})_3$  komplexech dosud zcela chyběly, bylo třeba k vibračnímu přiřazení (tab. 1) získat co nejvíce experimentálních podkladů: IR spektra komplexů a volných chinonů, vlastní RR spektra a depolarizační poměry, získané z polarizačních měření Ramanových spekter.

Tabulka 1

Vlnočty a přiřazení pásů nejdůležitějších společných vibrací v RR spektrech  $\text{Cr}(\text{SQ})_3$  komplexů.  $|\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}|$

Přiřazení	$\text{Cr}(\text{CSQ})_3$	$\text{Cr}(\text{DBSQ})_3$	$\text{Cr}(\text{PSQ})_3$
$\nu_s$ ( $\text{CrO}_6$ )	536	552	554
$\nu_{ip}$ ( $\text{CrO}_6$ )	490	496	494
$\nu$ ( $\text{C}\equiv\text{C}$ )	1466	1466	1468
$\nu_{ip}$ ( $\text{C}\equiv\text{O}$ )	1456	1448, 1436	1460, 1434
$\nu_s$ ( $\text{C}\equiv\text{C}$ )	1338	1368, 1389	1390
benzen kruhy	1220	1264, 1310	1270

S těmito informacemi bylo možno přistoupit k vynesení excitačních profilů pro jednotlivé vibrace, jejichž pásy jsou pozorovány v RR spektrech  $\text{Cr}(\text{SQ})_3$  komplexů v různých rozpouštědlech. Jako příklad zde budou uvedeny excitační profily, získané z RR spekter komplexu  $\text{Cr}(\text{CSQ})_3$  v  $\text{CS}_2$  (obr. 2) a v cyklohexanu.



Obr. 2 Elektronová spektra — a excitační profily  $\square$ ,  $\triangle$ ,  $\circ$  vibrací v RR spektrech  $\text{Cr}(\text{CSQ})_3$  v  $\text{CS}_2$

Na obr. 2 lze pozorovat :

- dvě maxima na excitačních profilech ligandových vibrací příslušejících jednotce  $-O-C-C-O-$  a benzenovému kruhu
- jedno hlavní maximum na excitačních profilech vibrací  $CrO_6$  skeletu (pás  $348\text{ cm}^{-1}$  je přiřazován jako převážně  $\delta(CrO_6)$ ).

Maxima na excitačních profilech odpovídají maximu a raménku v elektronovém spektru komplexu v  $CS_2$  (viz obr. 2). To znamená, že k tvaru a intenzitě hlavního pásu v elektronovém spektru přispívají dva elektronové přechody, z nichž každý je v molekule komplexu jinak lokalizován. Elektronový přechod, který dává vznik maximu elektronového pásu, je delokalizován přes celou molekulu, protože při excitaci do blízkosti jeho maxima se zesilují všechny totálně symetrické vibrace komplexu (včetně  $\nu(C-O)$  při  $824\text{ cm}^{-1}$ , jak ukazuje její excitační profil získaný měřením v cyklohexanu). Elektronový přechod, který se projevuje raménkem na hlavním pásu situovaným při kratších vlnových délkách, je lokalizován převážně na ligandu.

Na základě excitačních profilů rezonančně zesílených vibrací komplexu v cyklohexanu se podařilo v důsledku posunu maxima hlavního pásu v elektronovém spektru na  $521\text{ nm}$  "zmapovat" pomocí RR spekter i jeho dlouhovlnnou stranu a odhalit tak přítomnost třetího elektronového přechodu, který se rovněž projevuje raménkem v elektronovém spektru. Zesílení výlučně totálně symetrických vibrací komplexu ukazuje, že při žádném z těchto elektronových přechodů se nemění bodová grupa symetrie molekuly.

Další experimenty jsou orientovány na přesné přiřazení nalezených elektronových přechodů v molekulách  $Cr(SQ)_3$  komplexů a na vysvětlení výrazné fotochemické reaktivity komplexu  $Cr(PSQ)_3$ .

Závěrem bych ráda upozornila, že tento článek představuje pouze souhrn přednášky, přednesené na slavnostním semináři u příležitosti 60. narozenin našeho významného spektroskopisty RNDr. Milana Horáka, CSc, a nemá proto charakter souborného článku. Jeho cílem bylo seznámit spektroskopickou veřejnost s možnostmi a současným stavem RR spektroskopie a demonstrovat přínos této metody pro chemii a zvláště fotochemii na příkladech komplexních sloučenin přechodných kovů.

Pavel Engst, Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV, Praha : Optoakustická detekce stopových množství molekulárních plynů v ovzduší a možnosti dálkové detekce

Seminář, který je pořádán u příležitosti životního jubilea Dr. Milana Horáka, CSc, je příležitostí k prezentaci problémů, jejichž řešením se spolu s Dr. Horákem v posledních letech zabýváme.

Naše současná činnost se dělí na dvě části, které však spolu úzce souvisí. Jejich společným prvkem je použití infračerveného diskretně laditelného  $CO_2$  laseru pro detekci malých koncentrací molekulárních polutantů.

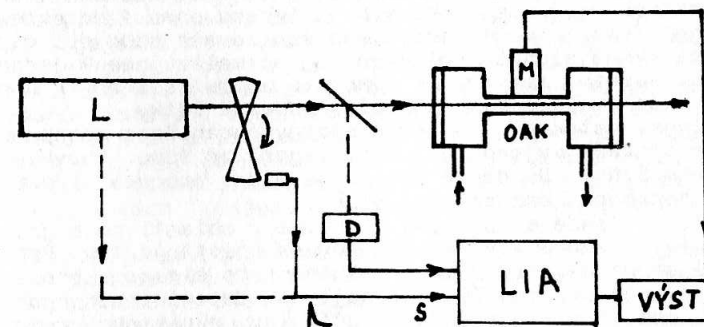
Věnujme se nejdříve prvé metodě, využívající optoakustický efekt, vznikající při interakci modulovaného záření s absorberem.

Vlastní princip optoakustické (dále jen OA) detekce je velmi starý [1]. Většímu rozšíření bránil nedostatek intenzivních

zdrojů monochromatického záření. Proto rozhodující rozvoj metody začal až po objevu laseru [2,3].

Princip metody je založen na rychlém přenosu energie pohlcené absorberem do translačních stupňů volnosti, to znamená do ohřevu vzorků. V uzavřené kyvetě pak změna teploty znamená změnu tlaku, kterou snímáme dostatečně citlivým tlakovým čidlem, např. kapacitním mikrofonem. Důležitou vlastností metody pak je lineární závislost změny tlaku s množstvím pohlcené energie záření,  $\Delta p \sim \Delta E_A$ , což platí v rozsahu několika řádů. Teoreticky se udává linearita přes osm řádů. Reálně je možno počítat s pěti až šesti řády. Množství pohlcené energie je pak přímo úměrné koncentraci absorberu. Pokud je absorber rozptýlen v nosném plynu (obvykle vzduch), na principu se nic nemění. Využívá se výhody velmi rychlé (v čase  $10^{-10}\text{ s}$ ) relaxace excitovaných molekul. Tím je metoda bezprostředně výhodná pro detekci stopových příměsí látek v atmosféře, protože není nutno před měřením vzorky upravovat, definovaně odebírat, koncentrovat apod. Stačí přímé napojení OA kyvety na atmosféru, kontinuální odběr vzorku nasáváním a bezprostřední měření. To znamená, že pomocí OA metody je možno sledovat okamžitý stav atmosféry.

Podívejme se nyní na vlastní experimentální uspořádání, což umožní podrobněji popsat vlastní princip.



Obr. 1 Schéma zařízení pro optoakustickou detekci nízkých koncentrací molekulárních plynů

L - laser, OAK - optoakustická kyveta, M - mikrofon, D - detektor, LIA - lock-in zesilovač, VÝST - výstupní zařízení, S - synchronizační puls

Schema experimentální aparatury je patrné z obr. 1. Záření laseru je nutno nejdříve modulovat. Nejběžnější provedení je pomocí mechanického přerušovače, ze kterého zároveň získáme vhodný elektronický synchronizační signál pro vyhodnocení pomocí synchronní detekce. Pokročilejší metodou je pak použití laseru s vlastní amplitudovou modulací ovládanou pomocí klíčování budící baterie. To se s výhodou používá u tzv. vlnodových laserů buzených vysokofrekvenčním výbojem. Laser tak poskytuje výrazně monochromatické záření se 100%-ní modulací o modulační

frekvenci od desítek Hz do několika kHz. To znamená, že vzhledem k rychlé V-T relaxaci (pracujeme s infračerveným zářením  $\text{CO}_2$  laseru s vlnovou délkou kolem  $10 \mu\text{m}$ ) bude absorpce v kyvetě vyvolávat tlakové změny o akustické frekvenci (odtud název metody). Proto je také výhodné tyto změny sledovat pomocí mikrofonu, který je pro snímání akustických změn konstruován. Mikrofon je přímo spojen s OA kyvetou, která může pracovat v uzavřeném režimu nebo s mírným průtokem plynů. Vlastní kyveta má obvykle válcový tvar a je zakončena tlumícími prostory s transparentními okny. Tlumící prostory snižují vliv zbytkové absorpce na oknech, jejichž periodický ohřev se projevuje synchronním rušivým signálem. Je vhodné doplnit aparaturu detektorem záření, jak je naznačeno na obrázku. Význam přímé detekce záření vyplývá z dalšího.

Jak už bylo řečeno, je akustický signál z mikrofonu veden do synchronního detektoru, neboli tzv. lock-in zesilovače, který je synchronně spínán pomocí synchronizačních pulsů u modulátoru. Výsledkem je výrazné zvýšení úrovně užitečného signálu ve formě stejnosměrného napětí vzhledem k rušivým nesynchronním šumům. To umožňuje sledování užitečných periodických signálů hluboko pod úrovní šumu. Výsledným signálem je stejnosměrné napětí, úměrné výkonu laserového záření a koncentraci sledované látky. Protože u laseru může kolísat výkon záření a jednotlivé rotačně vibrační čáry laseru (při přeladování) nemají stejný výkon, je výhodné zbavit se závislosti na výkonu. Právě k tomu slouží monitorování výstupního výkonu laseru pomocí detektoru. Jestliže například pomocí poměrového zesilovače nebo při digitálním zpracování signálu děličkou jej normalizujeme k jednotkovému výkonu laseru, zbavíme se výkonové závislosti a výstupní signál je úměrný pouze koncentraci sledované látky.

Citlivost detekce je z jedné strany ohraničena schopností lock-in zesilovače vyjmout užitečný signál ze šumu. Obvykle je dána poměrem  $S/N=1$ . Na druhé straně je možno pracovat téměř s čistým absorberem bez nosného plynu.

V našem případě se snažíme pracovat v oblasti co nejnižších koncentrací, to znamená v režimu, kdy se uplatňuje šum. Proto odstranění ať už akustického, tepelného nebo elektrického šumu má hlavní význam pro dosažení co nejlepší detekční schopnosti aparatury. Zde je možno výhodně využít tzv. akustickou rezonanční kyvety, kdy se v kyvetě vytvoří stojaté akustické vlnění. Při frekvenci modulace rovnající se akustické frekvenci kyvety registrujeme výrazné zvýšení OA signálu (jedná se zde např. o obdobu rezonančních elektrických kmitů v RLC obvodu, včetně příslušného činitele jakosti rezonančního obvodu nebo kyvety). Pak stačí relativně malý budící výkon laseru, který udržuje režim akustických kmitů a vyrovnává ztráty. Tímto způsobem je možno zvýšit citlivost metody o více než jeden řád.

V našem experimentálním uspořádání používáme vlnododový  $\text{CO}_2$  laser s vlastní modulací, laditelný přes asi 60 čar v oblasti 9 - 11  $\mu\text{m}$ . Modulační frekvence je 1870 Hz. Spektrální rozsah laseru limituje použitelnost metody. To znamená, že je možno detektovat pouze látky, které vykazují absorpci v daném spektrálním rozsahu. I přes toto omezení existuje celá řada víceatomových molekul, jejichž absorpční spektrum má více či méně intenzivní složku absorpce v dané oblasti. Při testování jsme používali především freony 11 a 12, etén, vinylchlorid aj. Dosaže-

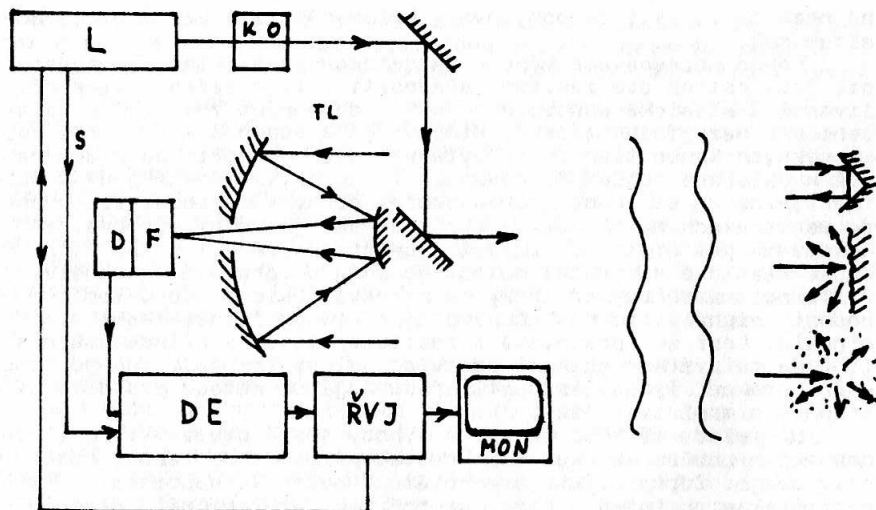
né meze citlivosti se pohybovaly kolem několika až několika desítek ppb.

Pokud porovnáme výhody OA detekce proti klasické absorpci, jsou patrné dvě základní přednosti. Pro dosažení velké citlivosti u klasické absorpce je nutno dosáhnout znatelného oslabení procházejícího záření. Minimum je alespoň 1 - 2 %. Při velmi nízkých koncentracích to vyžaduje dlouhou optickou dráhu na níž k oslabení dojde. To znamená, že je nevyhnutelné použít multireflexní kyvety s délkou absorpční dráhy v metrech, ale mnohdy ve stovkách metrů. Jejich realizace pak je velmi náročná. OA kyveta má při stejné citlivosti rozměry kolem 0,1 m. Další nevýhodou klasické absorpční metody je způsob zpracování signálu. Přítomnost absorbující látky se projeví poklesem od maximální hodnoty signálu. To však činí potíže při potřebném zesilování signálu. Lépe se zpracovává a zesiluje signál s přímou úměrností (kde nulové koncentraci odpovídá nulový signál), jak je tomu u OA detekce. Tyto vlastnosti předurčují OA metodu pro detekci stopových množství látek.

OA metoda má přes nesporné výhody jisté omezení: lokální charakter odběru vzorku. Může nastat případ, kdy takový odběr nevyhovuje. Zdroj plynného znečištění může být nepřístupný, koncentrace je rozložena nerovnoměrně, nebo můžeme mít zájem na monitorování více či méně rozsáhlých aglomerací. Tehdy nabývají na významu metody tzv. dálkové detekce. Proto můžeme v poslední době zaznamenat jejich výrazný rozvoj. Mezi nimi mají významné místo metody využívající laserové záření. Jedná se o tzv. aktivní metody, to znamená, že laserový svazek působí jako aktivní sonda, z jejichž změn usuzujeme na obsah té které látky v atmosféře. Metody je možno rozdělit na tři základní skupiny, odlišující se formou interakce záření se sledovanými příměsami. Jsou to Ramanův rozptyl, fluorescence a absorpce. Největšího významu nabyla absorpce, a to absorpce na dlouhé optické dráze v otevřené atmosféře [4]. Zbývající metody vykazují buď velmi malý dosah (Raman - lidar), nebo nejsou vhodné pro monitorování v přízemních vrstvách (zhášení fluorescence u fluorescenčního lidaru).

Princip absorpčního měření je velmi prostý. Jedná se vlastně o jednopaprskový spektrometr, u něž došlo k protažení kyvetového prostoru na stovky metrů až kilometry. Zde však musí jako optický svazek nastoupit kolimovaný laserový svazek nesoucí dostatečný výkon záření. To splňují tzv. výkonové lasery. Na druhé straně dráhy může být umístěn detektor nebo také odražeč či rozptylovač, který vrací alespoň část záření zpátky k vysílači, kde záření zároveň přijímáme. Velmi často se jako vysílací laser používá již zmíněný přeladitelný  $\text{CO}_2$  laser, tentokrát však v pulsní podobě (jako tzv. TEA - příčně buzený při atmosferickém tlaku), schopný emitovat relativně krátké (cca  $10^{-7}$  s) pulsy se špičkovým výkonem řádově v megawatech. Právě tak jako u OA metody, i zde je použitelnost omezena spektrálním rozsahem  $\text{CO}_2$  laseru. Obě metody jsou však universální a změnou laseru se můžeme posunout do jiných spektrálních oblastí.

Princip zařízení je patrný na obr. 2. Laserový svazek upravený kolimační optikou je vyslán do atmosféry. Zpět se vrací buď po odrazu od retroreflektoru s minimálními ztrátami (tehdy je možno použít i kontinuální laser s relativně malým výkonem a detekci provádět synchronní detekcí jako u OA metody při modu-



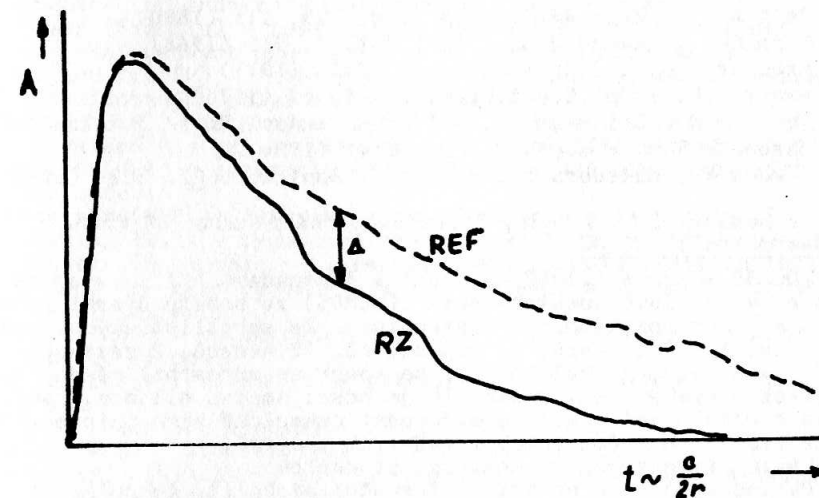
Obr. 2 Základní schéma zařízení pro dálkovou detekci plynných nečistot v atmosféře

L - laser, KO - kolimační optika, TL - optický teleskop, F - filtr, D - detektor, DE - detekční elektronika, ŘVJ - řídicí a vyhodnocovací jednotka, MON - monitor, S - synchronizační pulsy

laci svazku). Nebo se pro návrat záření využije topografický objekt (zeď domu, strom, úpatí kopce apod.), který rozptyluje záření difuzně. Intenzita zpětně rozptýleného záření je však podstatně nižší, takže je nutno použít pulsní výkonový laser. Pak se také mění typ přijímací elektroniky. Používá se tzv. box-car integrátorů nebo ekvivalentních modernějších transient recorderů (detektorů přechodových dějů), využívajících digitalizace signálu. Se zpožděním daným průletem laserového svazku k objektu a zpět získáme odražený impuls, jehož velikost, respektive pokles nám udává střední koncentraci sledované látky po dráze svazku. Přitom je nutné, aby způsobený útlum převyšoval např. nestabilitu výkonu laseru. Proto bude opět systém vykazovat vyšší citlivost detekce u látek s větším koeficientem absorpce.

Největším přínosem aktivní laserové metody je však možnost měření průběhu koncentrace určité látky po dráze svazku. Zda je v plné míře využit lidarový princip (LIDAR - akronym Light Detection and Ranging, neboli detekce světla a měření vzdálenosti) [5]. Vychází se z rozptylu záření na aerosolových částicích v atmosféře. Přes značně velkou vlnovou délku záření CO<sub>2</sub> laseru dochází ke zpětnému rozptylu, který můžeme přijímat pomocí při-

jímacího teleskopu, např. typu Cassegrain, a detektoru, před nějž můžeme zařadit úzkopásmový filtr. Jestliže rozvineme signál z detektoru podle času, dostaneme křivku poklesu přijímaného záření (pokles typu  $1/r^2$ , kde  $r$  je vzdálenost rozptylového místa). Jestliže nyní porovnáme signál poklesu referenčního záření (neabsorbované záření z referenční laserové čáry) a měrného záření (rezonanční vlnová délka), dostaneme záznam podobný jako na obr. 3. Po odečtení obou průběhů získáme integrál rozložení absorpce po dráze, z něhož po derivaci získáme průběh koncentrace detegované látky po dráze. Protože za běžných podmínek lze zachytit zpětně rozptýlený signál asi ze vzdálenosti 1 km, je možno na této dráze získat také příslušný koncentrační profil.



Obr. 3 Tvar lidarového signálu získaného odrazem na aerosolech v ovzduší

REF - pro referenční záření, RZ - pro rezonančně pohlcované záření,  $c$  - rychlost světla,  $r$  - vzdálenost rozptylového místa,  $A$  - amplituda (bez určení jednotek)

Většímu dosahu brání poměrně malá citlivost infračervených detektorů. Metodou vedoucí ke zvýšení citlivosti je tzv. heterodynní detekce [6,7]. Na detektoru je za definovaných podmínek směšováno záření z pomocného referenčního laseru, odladěného o několik desítek MHz od vysílacího laseru. Dochází zde k parametrickému zesílení a z detektoru získáme signál v radiofrekvenční oblasti (frekvence odladění). Jeho časový průběh pak zpracováváme obdobným způsobem (po usměrnění) jako u přímé detekce. Teoreticky je možno zvýšit citlivost detekce o tři řády a rozptýlené záření je pak možno přijímat ze vzdálenosti kolem 10 km. Metoda je však experimentálně nesmírně náročná.

Při všech metodách dálkové detekce používáme pro získání užitečného signálu mnohonásobného ustřednění z několika tisíc

vysílaných impulsů. To samozřejmě prodlužuje měření, zvláště při použití relativně pomalé metodě box-car integrace, kdy je při každém laserovém impulzu proměřován jeden bod (celé měření křivky poklesu signálu se obvykle skládá z 256 bodů). Cestou k urychlení měření je použití laseru s vysokou opakovací frekvencí a především použití digitalizace přijímaného signálu velmi rychlými A/D převodníky se současným záznamem do rychlé operační paměti u zmíněné metody transient recorderu.

Metody dálkové detekce jsou stále ve stadiu základního výzkumu a jsou velmi náročné na experimentální vybavení a zpracování signálu. Cena zařízení je velmi vysoká. Poskytuje však výsledky, které nelze získat z jednoho měřicího místa jiným způsobem.

#### Literatura :

- [1] Bell A.G. : Proc.Am.Assoc.Adv.Sci. 29, 115 (1880)
- [2] Kerr E.L., Atwood J.G. : Appl.Opt. 7, 915 (1968)
- [3] Kreuzer L.B. : J.Appl.Phys. 42, 2934 (1971)
- [4] Hanst P.L. : Opt.Quant.Electron. 8, 87 (1976)
- [5] Rothe K.W., Brinkman U., Walter H. : Appl.Phys. 3, 115 (1974)
- [6] Hardesty R.M. : Appl.Opt. 23, 2545 (1984)
- [7] Fukuda T., Matsuura Y., Morí T. : Appl.Opt. 23, 2026 (1984)

Bohuslav Strauch, Přírodovědecká fakulta UK Praha :  
Zpráva o XVIII EUCMOS

Od 30.8. do 4.9.1987 se konal v Amsterdamu XVIII. Evropský kongres molekulové spektroskopie (EUCMOS) za bohaté účasti evropských a mimoevropských spektroskopistů. Ze socialistických zemí se zúčastnilo 7 Bulharů, 12 Jugoslávčů, 10 Maďarů, 2 zástupci z NDR, 7 z SSSR, 25 Poláků. Zda se kongresu zúčastnil někdo z Československa, není známo. To je dosti smutná bilance, takže zbývá o obsahu velké molekulové spektroskopické akce informovat podle získaných informací a z vydaných souhrnů.

Bylo předneseno 8 plenárních přednášek :

- J.R.During (USA) - o určení konformační stability technikami molekulové spektroskopie včetně teoretických postupů výpočty ad initio ;
- R.Freeman (UK) - o molekulových strukturách z dvojrozměrné NMR spektroskopie;
- M.A.Chester (UK) - o technikách reflexně-absorpční IČ spektroskopie jednovrstevných adsorbátů na povrchu monokrystalu kovu; problematikou interakce adsorbát-substrát se rovněž zabývala přednáška S.Andersona (Švédsko) - o EEL (electron energy loss) spektroskopii na površích;
- H.Bock (NSR) - fotoelektronová spektroskopie reakcí v plynné fázi, molekulách s krátkou dobou existence a procesy heterogenní katalýzy;
- K.Schaffner (NSR) - IČ spektroskopie excitovaných stavů a přechodných částic ve fotochemii;
- R.E.Hester (UK) - časově rozlišená rezonanční Ramanova spektroskopie (TR3S) fotoizomerizace a fotoredoxních reakcí v roztoku;
- T.G.Spiro (USA) - struktura a dynamika proteinů z UV rezonanční Ramanovy spektroskopie.

Z 30 pozvaných přednášek uvádíme :

- A.D.Buckingham (UK) - o struktuře a vlastnostech Van der Waalových molekul
- H.H.Günthard (Švýcarsko) - interkonverze konformérů účinkem IČ záření na merigidní molekuly
- G.Zerbi (Itálie) - aplikace vlnočtů, intenzit a tvaru pásů při studiu tvaru a dynamiky velkých organických molekul
- L.Andrews (USA) - FTIR spektra komplexů s vodíkovou vazbou v maticích vzácných plynů
- B.Galabov (BLR) a spol. - výpočty intenzit ve vibračních spektrech
- H.Coufal (USA) - fototermální a fotoakustická spektroskopie
- A.Otto (NSR) - Ramanův rozptyl adsorbátů na kovech aneb povrchově zesílený Ramanův rozptyl (SERS)
- R.A.Santen (Holandsko) - chemisorpce a pravidlo symetrie
- A.Tramer (Francie) - relaxační dráhy molekulárních komplexů v nadzvukových proudnicích a nízkoteplotních maticích
- E.A.Rjabov (SSSR) - intramolekulární vibrační dynamika vysoce excitovaných polyatomových molekul
- N.Kirov (BLR) - mechanismy rotačního rozšíření v anisotropních systémech a jejich vliv na tvar a pološifí vibračních pásů
- J.I.Zink (USA) - geometrie excitovaných stavů organokovových sloučenin
- P.Andersen (NSR) - dynamika a fotodisociace malých molekul
- E.W.Schlag (NSR) - dynamické procesy excitovaného stavu benzenu
- W.L.Méerts (Holandsko) - laserová spektroskopie vysokého rozlišení a výzkum dynamiky velkých molekul a molekulových shluků (klastery)
- J.M.Dyke (UK) - fotoelektronová spektroskopie molekul s krátkou dobou života
- C.A. de Lange (Holandsko) - fotoelektronová spektra malých molekul (a dále přednášky z oblasti ESR spektroskopie)
- J.Mink (MLR) - problematika výpočtů silových polí
- H.H.Mantsch (Kanada) - metody Fourierovy transformace a zvýšení spektrálního rozlišení
- R.Kaptein (Holandsko) - dvojrozměrné NMR studie interakcí protein-DNA
- K.H.Welge (NSR) - multifotonová ionizační spektroskopie s ladičným laserem vak. UV oblasti
- J.C.Green (UK) - synchrotronová radiace a účinné průřezy fotoionizace organokovových komplexů.

Velmi pestrou tématickou paletu představovalo 75 ústních příspěvků. Vývěšková sdělení v počtu 278 byla rozdělena do skupin : molekulová struktura a konformační analýza (43), spektroskopie povrchů (23), anorganické sloučeniny (31), spektroskopie excitovaných stavů a přechodových specií (7), biologicky významné molekuly (19), spektroskopie v maticích (9), časově rozlišená spektra (10), nadzvukové svazky, multifotonová spektra, fotoakustická a tunelující spektroskopie, lasery a nelineární jevy (9), výpočty silového pole (28), vodíková vazba (23), intenzity a tvary pásů (18), UV fotoelektronová spektra (11), aplikovaná molekulová spektroskopie (28).

Ve skupině aplikované molekulové spektroskopie to byla sdělení např. Ramanova mikrospektrometrie přírodních a syntetických smaragdů, FTIR studie pomocí reakcí na povrchu dřeva, kontrola filtračních operací při výrobě piva, určování krystalinity ce-

lulosových filmů metodou rozptylu atd.

Stručné názvy příspěvků nicméně ukazují široké pole současné molekulové spektroskopie a její aktuální trendy. Lze jen litovat, že československá spektroskopická obec není při tom.

Bohuslav Strauch, Přírodovědecká fakulta UK, Praha :  
Ramanova spektroskopie v NDR

V době od 19. do 21. října 1987 se na Vysoké pedagogické škole v Erfurtu konala již 6. pracovní porada, tradičně věnovaná Ramanově spektroskopii. Tato setkání mají národní charakter, nicméně se tentokrát této akce v rámci vědecko-výzkumné spolupráce mezi vysokými školami ČSR a NDR účastnili Dr. B. Vlčková, CSC a Dr. B. Strauch, CSC z PřF UK, Praha.

Na poradě byly předneseny dva referáty o povrchově zesíleném Ramanově rozptylu (SERS) na stříbrné, resp. měděné elektrodě a o rezonančních Ramanových spektrech o-semichinonátchromitých komplexech (Dr. Vlčková), dále přednáška o vlivu postranních řetězců na strukturu kopolymérů ethyleny, referát o studiu Ramanova spektra alumoborato-křemičitanových skel s obsahem až 43 mol.% oxidu titaničitého, bylo pojednáno o určení charakteristické složky tenzoru polarizovatelnosti u monokrystalu azidu a fumarátu sodného, o využití metody Ramanovy spektroskopie in situ ke studiu dehydratační a rehydratační reakce v pevné fázi systému  $\text{CsFeCl}_4 - \text{CsCl} - \text{H}_2\text{O}$  a o měření Ramanových spekter směsných krystalů  $\text{GaAs}_{1-x}$ .

Několik přednášek bylo věnováno IČ reflexní spektroskopii, převážně s fyzikálními aspekty, další blok přednášek se zabýval spojením mikropočítačů s Ramanovým spektrometrem, mimo jiné i při výzkumu přirozené a syntetické DNA. Pět referátů pojednálo o Ramanových spektrech kapalných systémů a mezimolekulárních interakcí v souvislosti s problematikou struktury kapalin. K problematice experimentu v Ramanově rozptylu přispěla pojednání o intenzitách z neprůhledných vzorků, o problematice pozadí v Ramanově spektru, o mikro-Ramanových spektrech za vysokých tlaků v diamantové matici a teplotní závislosti Ramanových čar v křemíku.

Na závěr informovali Prof. Fassler a Prof. Steger o 18. EUCMOS v Amsterdamu a Dr. Salzer o Ramanově spektroskopii s Fourierovou transformací (FTIR kongres, Vídeň 1987).

Zasedání mělo výrazně pracovní charakter a bylo doprovázeno dvěma večerními diskusemi asi 30 účastníků v družné atmosféře, s vynikajícími opékánými duryňskými uzenářskými specialitami a docela dobrým pivem.

Vlastimil Fidler, Blanka Vlčková, Přírodovědecká fakulta UK, Praha : XIII. Mezinárodní konference o fotochemii (ICP) - poprvé s československou účastí

Ve dnech 9. - 14. srpna 1987 se konala v Budapešti již XIII. Mezinárodní konference o fotochemii, ICP. Konference představuje setkání předních fotochemiků z celého světa. Na XIII. ročníku byli silně zastoupeni zejména odborníci z Japonska, Číny a USA. Poprvé se účastnili konference ICP také čtyři fotochemici z Československa. Fotochemie se totiž u nás v posledních letech intenzivně rozvíjí jak v souvislosti s novým hlavním úkolem státního plánu základního výzkumu "Fotochemie", tak v rámci dalších úkolů a pracovišť. Účast našich odborníků na

konferenci typu ICP byla proto velmi potřebná především pro správnou orientaci našeho výzkumu v nejbližších letech.

ICP představuje velkou přehledovou konferenci s více než 600 účastníky, pokrývající celou oblast fotochemie i řadu příbuzných oborů a aplikačních oblastí. Právě XIII. ICP bylo dokladem toho, jak se v současné době pojetí fotochemie neustále rozšiřuje, jak z hlediska používaných technik, tak "předmětů zkoumání".

Vedle již "klasického" studia kinetiky a mechanismů fotochemických reakcí organických a anorganických sloučenin se rozvíjí fotochemie ve specificky definovaných, často organizovaných prostředích, např. v biologicky funkčních systémech, na povrchích polovodičů a kovů, v mezifázi, v zemské atmosféře atd. Velký zájem vzbuzuje rovněž fotochemie specifických materiálů, např. polymerů nebo organokovových či komplexních sloučenin. Z hlediska mechanismů fotochemických reakcí se klade stále větší důraz na studium primárních fotochemických procesů. Celkově převládá snaha o objasnění fotochemických a fotofyzikálních procesů na molekulární úrovni a v celém rozsahu časů, ve kterém probíhají (od femtosekund až k rovnovážnému stavu). Odtud plyne zřejmý důraz na spektroskopické metody s vysokým časovým rozlišením. Všechny tyto nové směry v rozvoji fotochemie se promítly do skladby programu konference, ať už v podobě pěti přehledových plenárních přednášek, nebo v tematickém zaměření 23 specializovaných sekcí, v nichž probíhala 30-ti a 15-ti minutová sdělení.

Konferenci uvedla plenární přednáška Prof. Yuana T. Leea z USA, nositele Nobelovy ceny za studium chemických reakcí ve zkřížených molekulárních svazcích. Přednáška nesla název: "Molecular Beam Studies of Photodissociation of Polyatomic Radicals". Další plenární přednáška Prof. Eizi Hiroty z Japonska se zabývala nejnovějšími poznatky o rozvoji IČ laserové a mikrovlonné spektroskopie a jejich aplikacích pro studium kinetiky i mechanismů fotochemických procesů.

Další trojice plenárních přednášek tvořila závěr konference. Přednáška Prof. R. Shrinivasana z USA se zabývala průmyslově, ekologicky i biologicky významnou tematikou rozkladu polymerů, tkání a organických látek v kondenzovaném stavu s použitím UV laserového záření. Anorganická analoga fotosyntetických systémů, konkrétně fotokatalytická disociace vody a redukce dusíku na povrchích oxidů přechodných kovů, tvořily velmi atraktivní téma přednášky Prof. G. A. Somorjai z USA. Vyvrcholením konference byla míněna přednáška Prof. N. G. Basova ze SSSR, nositele Nobelovy ceny, o fotochemických laserech. Účinek přednášky byl však poněkud oslaben osobní nepřítomností Prof. Basova.

Sekční přednášky probíhaly vždy ve třech paralelních sekcích. Z uvedených 23 sekcí se však mnohé svým tematickým zaměřením překrývaly a zařazování prací podle tematiky tak nemohlo být důsledné. Fotochemik s určitým zaměřením se často ocital před dilematem, zda dát přednášku v sekci profilované metodicky či v současně probíhající sekci orientované problémově.

Kromě ústních krátkých sdělení bylo prezentováno 280 posterů ve dvou posterových sekcích (jedna z nich, večerní, byla spojena s ochutnávkou maďarských vín). Organizátorům se celkem úspěšně podařilo zachovat tematickou příbuznost v uspořádání posterové sekce. U posterů probíhaly živé a bohaté diskuse, které značně překračovaly oficiálně vymezený čas.

Můžeme-li závěrem vyjádřit mínění zúčastněných československých fotochemiků, pak lze říci, že XIII. ICP více než splnila svůj význam přehledové konference. Z pěti stěžejních plenárních přednášek a úctyhodného počtu 460 původních sdělení jsme si mohli učinit velmi dobrou představu o současném stavu fotochemie ve světě, a ta je pro plánování naší další výzkumné práce nezbytná. Nezbytvá proto než doufat, ve shodě se závěrečnými slovy předsedy mezinárodního organizačního výboru ICP Prof. J. Heiclena, že na příští, XIV. ICP, která se bude konat v září 1989 v Číně, budou českoslovenští fotochemici zastoupeni v hojnějším počtu.

Bohuslav Strauch, Přírodovědecká fakulta UK, Praha :  
Analytiktreffen - Schwingungsspektroskopie - 1988, Neubrandenburg, NDR

Chemická společnost v NDR pořádá pravidelná setkání, zvaná Analytiktreffen, která se konají v poklidném severoněmeckém městě Neubrandenburg (Mecklenburg). Tato setkání mají zpravidla monotematický charakter; minulé bylo např. věnováno hmotnostní spektrometrii. Tentokrát (11.-15.4.1988) mělo Analytiktreffen podtitul: Vibrační spektroskopie - teorie a použití.

V pětidenním zasedání byly těžištěm programu přednášky (45 min) převážně zahraničních hostů, z nichž většina má v oboru vibrační spektroskopie vskutku zvučné jméno. Aktivita kolegů z NDR a některých zahraničních účastníků (MLR, PLR) se převážně soustředila do prezentace svých výsledků v 66 vývěskových sděleních, vyvěšených po tři dny. Firmy Bomem, Bruker, Dilor, Nicolet, Perkin-Elmer, Shimadzu, Carl Zeiss-Jena vystavovaly v chodu své přístroje a zástupci poskytovali zájemcům informace, prospekty, materiály. Byly vesměs demonstrovány FTIR spektrometry středního či laboratorního typu, Bruker dokonce ve spojení s IČ mikroskopem. Dilor předváděl spektrometr pro Ramanovu spektrometrii s vícekanálovou detekcí. Firma C. Zeiss přivezla inovovaný spektrometr pro UV/VIS oblast, Specord M42 (s obrazovkou).

V programu přednášek promluvil Prof. B. Schrader (Essen, NSR) o experimentálních novinkách v IČ- a Ramanově spektroskopii (mini-IČ, resp. Raman-spektrometrie, světlovodná vlákna v Ra-spektroskopii, FT-Raman-spektrometrie a problematika excitace v blízké IČ oblasti, netradiční kvety pro vibrační spektra). M. Handke (Krakow, PLR) se zabýval technikami a aplikacemi IČ reflexní spektroskopie, o difusně reflektovaném IČ záření a spektrech s širokou aplikací při výzkumu povrchů látek velmi pěkně pojednal E.-H. Korte (Dortmund, NSR). Dr. R. Salzer (Lipsko, NDR; garant celé akce) hovořil o spojení IČ spektroskopie s plynovou a kapalinovou chromatografií, které umožňuje rychlá Fourierova transformace (FFT). Prof. J. R. Durig (Columbia, USA) pojednal se silně americkým akcentem o použití Ab initio výpočtů ve vibrační spektroskopii (na příkladech jednoduchých halogenovaných organických konformerů). Naopak v nádherné angličtině efektním způsobem přednesl svůj příspěvek o lokálních modech molekul ve vysoce excitovaných stavech Prof. I. M. Mills z Readingu (GB). V bloku o mezimolekulárních interakcích poukázal Prof. L. Sobczyk (Wrocław, PLR) na problematiku isotopového efektu ve vztahu ke struktuře v IČ spektrech systémů s vodíkovými vazbami (O-H(D)···N, N-H(D)···N, apod.). Prof. P. A. W. Luck (Marburg, NSR) hovořil o spektroskopickém určení kooperativity vodíkových mostů. Možnostmi a omezením určení mezimolekulárních interakcí pomocí molekulových sond se zabýval Prof. H. Kriegsmann (Berlin,

NDR). D. Christensen (Kodaň, DK) pojednal o vibracích malých frekvencí (pod  $150\text{ cm}^{-1}$ ) v molekulárních kapalinách a vodných roztocích.

Existenci pozadí v Ramanových spektrech diskutoval na základě rozsáhlého experimentálního materiálu S. Bukalov (Moskva, Institut elementoorganických soedinenij, AV SSSR). Prof. H. W. Schrötter (Mnichov, NSR) promluvil o nelineární Ramanově spektroskopii rotačně vibračních pásmů plynů (CARS, stimulovaný a inverzní Ramanův rozptyl, IDSRS).

Prof. G. Zerbi (Milano, I) pojednal o lokalizované kolektivní dynamice vibrací a spektrech velkých organických molekul příhodným srovnáním s konsumací špaget, B. Galabov (Sofia, BLR) referoval o vazebných vlastnostech a molekulových konformacích z analýzy vibračních intenzit. Prof. J. Klaeboe (Oslo, Norsko) informoval o studiu spekter organických azidů, jejichž struktura je na rozdíl od anorganických obdob lomená. Prof. J. Mink (Budapest, MLR) měl velmi pěknou přednášku o vibračních spektrech organokovových sloučenin (methanidy rtuti, Zeiseho sůl, aromatické pí-komplexy, IČ emisní spektra z povrchů katalyzátorů). O spektroskopii konformací byla přednáška Prof. Ju. A. Pentina (katedra fyz. chemie MGU, Moskva, SSSR) a o IČ spektroskopii s polarizovaným zářením přednáška B. Jordanova (Sofia, BLR). Prof. R. Steger (TU Dresden, NDR) pohovořil o otázce charakteristických vibrací anorganických oxidů v souvislosti s jejich strukturou (otázka zaplnění prostoru elementární buňky, v strukturách slitin uváděna pětičetná osa). Prof. A. N. Lazarev (Ústav chemie silikátů AV SSSR, Leningrad) se zabýval fononovými spektry s mřížkovou dynamikou anorganických materiálů (demonstrováno zejména na krystalických křemičitanech). O vibrační spektroskopii v katalýze pojednaly přednášky A. Bobrova (Ústav spektroskopie AV SSSR, Troick, SSSR). In situ Ramanova spektroskopie katalyzátorů a Prof. H. Knözinger (Mnichov, NSR) vibrační spektra povrchů a jejich použití k charakterizaci heterogenních katalyzátorů. Na předchozí téma navazoval V. Hopfe (Karl-Marx-Stadt, NDR) IČ spektroskopii in situ na hraničních plochách a při tvorbě vrstev.

Prof. R. E. Hester (York, GB) prezentoval na vysoké úrovni výsledky své laboratoře v oblasti časově rozlišené Ramanovy spektroskopie fotochemických reakcí intermediátů. Soubor spektroskopických přednášek uzavíral sugestivní referát Dr. C. J. Nielsen (Ispra, laboratoř evrop. společenství) o FTIR studiích chemie troposféry za noci a za dne. Byly modelovány reakční procesy související se vznikem dešťů kyseliny dusičné a obecně kyselých dešťů a dále atakem ozonové vrstvy, který je preferován za dne na rozdíl od dějů za noci, rezultujících dominantně v kyselých deštích.

Závěrečný den setkání byl věnován expertním systémům, o nichž pojednali opravdoví experti (Prof. Z. Hippe, Rzeszów, PLR a P. A. D. De Maine, Auburn, USA).

V pestrých vývěskových sděleních se větší měrou objevovaly různé formy zpracování dat, tvorba a využití databank a databází.

Setkání mělo velmi dobrou odbornou úroveň a výrazně pracovní ráz, nicméně i společenská část programu byla sympatická (koncert, loutkové divadlo pro dospělé, společenský večer a plavba lodí po jezeře). Ze zahraničí se vedle zvaných hostů setkání účastnily skupiny pracovníků z MLR a PLR (na vlastní náklady). Z ČSSR jsem byl přítomen sám, a to jen díky spolupráci s TU Dresden, která můj pobyt a účast na setkání uhradila.

## INFORMACE

V návaznosti na výstavu uspořádanou v rámci 8.čs.spektróskopické konference v Českých Budějovicích předkládáme profilový seznam přístrojů, nabízených 15 zahraničními firmami. Uvedené výrobce spektrometrických zařízení zastupuje v ČSSR firma Uniexport, která si u nás získala dobrou pověst úrovní služeb poskytovaných jak při nabídkovém řízení v součinnosti s PZO, tak i při technickém zajišťování zákazníků.

V případě dotazů, obraťte se přímo na adresu

Ing.O.Slavík  
Uniexport  
Plzeňská 127  
150 00 Praha 5

nebo na pražské telefonní číslo 52 32 38

S cílem omezit možnost nedorozumění při specifikaci uvádíme seznam v původní anglické verzi.

### APPLIED PHOTOPHYSICS LTD

- Stopped-Flow Spectrometer
- Multiplex Spectrometer
- Conventional Flash Photolysis
- Repetitive Flash Spectrometers
- Fast Grating Spectrographs
- Laser Kinetic Spectrometry
- Picosecond Spectrometers
- Grating and Laser Monochromators
- Custom-Made Absorption Spectrometers
- Spectroscopic Accesories and Components
- Nanosecond Fluorescence Spectrometry
- Photon Counting Fluorescence Spectrometry
- Optical Multichannel Laser Raman Spectrometer
- Optical Integrating Spectrometers
- Fibre Optic Spectrometer
- High Speed Data Capture System
- Photochemical Reactors
- Photo-Irradiation Systems
- Hydrogen Electrode and Electrochemical Processor
- Solar Simulator and Solar Radiation Measuring Equipment

### CAMSCAN LTD

- Scanning Electron Microscopes

### EMSCOPE LTD

- Sample Preparation Equipment for Electron Microscopy
- Sputter Coaters
- Critical Point Dryers
- Plasma Ashers
- Freeze Driers

### LINK ANALYTICAL LTD

- Energy Dispersive X-Ray Microanalysis Spectrometers
- X-Ray Fluorescence Spectrometers

### LLOYD INSTRUMENTS LTD

- FT-IR Spectrometers

### MICROSPEC INC

- Wavelength Dispersive X-Ray Microanalysis Spectrometers

### OXFORD INSTRUMENTS LTD

- Liquid Nitrogen and Liquid Helium Cryostats
- High Field Magnets
- NMR Spectrometers
- Dilution Refrigerators
- Mössbauer Spectrometers
- Electron Microscopy Products
- Spares for Cryogenic Systems

### POLARON LTD

- Sample Preparation Equipment for Electron Microscopy
- EELS Spectrometers
- Scanning Optical Microscopes

### POLYMER LABORATORIES LTD

- Relaxation Spectrometers

### VACUUM GENERATOR LTD

- Manufacturers of basic components required to build UHV Systems such as flanges, fittings, valves and manipulators

### VG MICROTECH LTD

- Manufacturers of electron/X-ray sources detectors and datasystems for costumers building their own Surface Science Systems

### VG IONEX LTD

- Secondary Ion Mass Spectrometers
- Quadrupole, Time of Flight, Magnetic Sector

### VG QUADRUPOLES LTD

- Residual Gas Analysers
- Quadrupoles Mass Analysers

### VG SPECIAL SYSTEMS LTD

- Manufacturers of non-standard UHV Systems built to Customers specifications



VG SCIENTIFIC LTD

- Escalab
- Auger Spectrometers
- XPS X-Ray Photon Spectrometers

#### VÝZVA K ÚČASTI NA MEZILABORATORNÍCH ANALÝZÁCH NOVÝCH RM

Komise pro stopovou analýzu Polského výboru analytické chemie při Polské akademii věd se na nás obrátila s prosbou, zda by se někteří čs. analytici mohli zúčastnit mezilaboratorních analýz pro atestaci obsahů prvků v nových RM a sice v listech tabáku CTA-OTL-1 (orientální) a CTA-VTL-1 (viržinský tabák). Pro zájemce přikládáme původní znění informace včetně adresy pro kontakt.

#### COLLABORATIVE STUDY ON TRACE ELEMENTS IN ORIENTAL TOBACCO LEAVES (CTA-OTL-1) AND VIRGINIA TOBACCO LEAVES (CTA-VTL-1)

Two new candidate reference materials were prepared from two different varieties of tobacco leaves grown in Bulgaria, namely Oriental Tobacco and Virginia Tobacco respectively. Fresh material was collected and dried, first on porcelain platforms at room temperature and next in drying room on plastic trays at 40 °C for 72 hours. The leaves were then ground in agate mortars and sieved through 80 µm nylon sieve. The material that did not pass through the sieve was returned to the drying room and next ground again. All operations were executed in such a way as to avoid the possibility of contaminating of the material with metals.

Approximate amount of each material prepared in such a way is ca. 60 kg.

An international collaborative study will be organized in order to certify the materials for possibly great number of trace elements.

Both materials i.e. Oriental Tobacco Leaves (CTA-OTL-1) and Virginia Tobacco Leaves (CTA-VTL-1) will be ready for distribution at the end of 1988. All laboratories dealing with trace element determinations are kindly invited to participate. Every participant will obtain on request the samples together with information sheet and report forms. After evaluation of results every participant will receive the certificate with "recommended values" for trace elements together with complementary sample(s) of the material(s). Full report will be issued later or published in an open literature.

This enterprise has been organized jointly by the Commission for Trace Analysis of the Polish Committee for Analytical Chemistry, Warsaw, Poland, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warsaw, Poland, and Institute for Plant Protection, Kostinbrod, Bulgaria.

All interested in this collaborative study are requested to contact : Prof.dr hab. Rajmund Dybczyński, Dept. of Analytical Chemistry, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, ul.Dorodna 16, 03-195 Warszawa, Poland.

Československá spektroskopická společnost při ČSAV  
adresa sekretariátu : 160 00 Praha 6, Kozlovská 1

Redakce : Dr.Milan Fara, CSc

Techn.redakce : P.Vampolová. Redakční uzávěrka září 1988

Pouze pro vnitřní potřebu