Československá spektroskopická společnost

Bulletin

31

1979

B u l l e t i n

Číslo 31 prosinec 1979

28. schůze hlavního výboru Čs.spektroskopické společnosti při ČSAV se konala dne 4.prosince 1979 v Národním technickém muzeu v Praze 7.

Schůzi zahájil prof.Ing.Eduard Plško, DrSc a řídil celý její průběh.

Dr.Moldan přednesl zprávu o činnosti předsednictva. Konstatoval, že odborné skupiny většinou pracují spolehlivě, ale problémem stále zůstává činnost komisí. Doporučuje se zapojit do práce ve Společnosti mladší členy.

Ve zprávě o ediční činnosti upozornil Dr.Moldan, že vedoucí odborných skupin posílají pozdě resumé přednášek a tím zdržují vydávání Bulletinu.

Navrhuje se, aby o kurzech, seminářích a konferencích byly v Bulletinu uveřejňovány rozsáhlejší zprávy (2 stránky).

Ing.Trška přednesl návrh předsednictva jmenovat Dr.Špačkovou, Dr.Závětovou a Ing.Vobeckého zástupci předsedů sekcí; Ing.Flóriána jmenovat zástupcem vedoucího odborné skupiny spektroskopie nevodivých materiálů a kooptovat Dr.Holíka do hlavního výboru.

Hlavní výbor návrh schválil.

Hlavní výbor pověřuje předsednictvo, aby projednalo s Dr.Horákem otázku vedoucího komisí. V případě, že Dr.Horák nebude tuto funkci zastávat, převezme ji Ing. Šlár.

Ve zprávě o činnosti komisí sdělil Dr.Polej, že názvoslovná komise do konce roku předá do Chemických listů k otištění názvosloví emisní spektroskopie.

V otázce zajištění servisu spektrálních přístrojů podnikne přístrojová komise příslušné kroky, případně napíše dopis na Merkurii či Laboru ohledně neprosto nedostatečně zajištěného servisu fy. Zeiss. Konkrétní příklady korespondence dodají členové Společnosti Ing.Bekovi.

Ing.Bičovský ve zprávě o činnosti komise pro standardy a referenční materiály upozornil, že komise může zprostředkovat výměnu referenčních materiálů s NDR a Polskem.

Ve zprávě o hospodaření uvedl Ing.Kosina, že z kolektivních členů Společnosti zaplatilo členský příspěvek 96% členů. Doporučuje se nakoupit další přístroje a zařízení.

Prof.Plško přednesl zprávu o přípravě 6. čs. spektroskopické konference, která se bude konat v září 1980 v Nitře. Na konferenci bude vydán sborník vyzvaných referátů. 2.cirkulář bude vytištěn do 15.ledna 1980 a ihned rozeslán.

Hlavní výbor rozhodl udělit plaketu Jana Marca Marci pro rok 1979 Dr.Ing. Antonínu Vaškovi, DrSc.

Valné shromáždění Čs.spektroskopické společnosti se konalo dne 4.prosince 1979 v Národním technickém muzeu v Praze 7.

Ing.Petr Trška přednesl zprávu o činnosti za uplynulé období.

Ing.Zdeněk Kosina podal zprávu o hospodaření Společnosti za rok 1979.

Na návrh předsednictva hlavního shromáždění byla Dr.Antonínu Vaškovi,DrSc předána plaketa Jana Marca Marci.

V odborné části zasedání byla přednesena přednáška:

Vladimír C h á b , Stanislav K o c , Fyzikální ústav ČSAV, Praha: Elektronová spektroskopie

Elektronová spektroskopie je souhrný název zahrnující značné množství individuálních technik založených na analyse kinetické energie elektronů emitovaných po interakci dopadajících elektronů či fotonů s atomy molekulami či pevnými látkami. Jednotlivá odvětví elektronové spektroskopie byla rozvinuta více méně nezávisle pracovníky v různých oborech. Současný prudký rozmach základních i aplikačních studií používajících elektronové spektroskopie je podmíněn spoluprací mezi pracovníky v dosud nezávislých disciplinách, což umožňuje výměnu stimulujících myšlenek a postupů. Závažným faktorem je však použitelnost elektronových spektroskopií v oblasti technologie a výroby součástí v nejrůznějších oborech.

V prvé části přednášky byly podány některé ze základních myšlenek a několik jednoduchých aplikací pro dvě základní techniky: fotoelektronovou spektroskopii s buzením ultrafialovým zářením (UPS) a elektronovou spektroskopii pro chemické účely (ESCA). Metody umožňují získávat základní fyzikální informace o excitačních procesech a povaze elektronových stavů zkoumaných materiálů a mimo to nacházejí nejrůznější aplikace, jako například při studiu koroze, katalytických procesů, konstrukce polovodičových součástek.

V další části přednášky byly popsány činnost a požadavky na jednotlivé funkční díly elektronového spektrometru. Vzhledem k tomu, že analyzované elektrony mají svůj původ ve velmi tenké vrstvě těsně u povrchu a jejich kinetická energie je povrchem silně ovlivňována, je jednou ze základních podmínek úspěchu práce při vysokém vakuu. Zdroje pro oblast dalekého UV a měkkého rtg. záření tvoří další důležitý technický aspekt. Pro vlastní analysu emitovaných elektronů jsou používány některé nové způsoby separace elektronů podle kinetické energie, stejně tak i jejich detekce využívá nových principů. Složitost prováděných experimentů či analys vyžaduje řízení všech procesů i zpracování výsledků pomocí počítače.

Na závěr byla poskytnuta informace o komerčních aparaturách a o situaci v Československu.

SEKCE OPTICKÉ ATOMOVÉ SPEKTROSKOPIE

Odborná skupina atomové absorpční a plamenové spektroskopie

Ve dnech 1.-5. října 1979 se konala v Chlumu u Třeboně (v rekreačním středisku n.p. Spolana Neratovice) III.čs.konference o AAS pořádaná ČSSS při ČSAV ve spolupráci s VŠCHT v Praze. Konference se zúčastnilo celkem 102 pracovníků včetně 11-ti předních zahraničních odborníků. Celkem bylo předneseno 29 odborných referátů a 6 plenárních přednášek. Abstrakta všech přednášek byla vydána ve zvláštním sborníku. Konference byla věnována novým poznatkům v oblasti základního i aplikovaného výzkumu atomové absorpční spektroskopie. Vzhledem k tomu, že se podařilo zajistit velmi kvalitní účast ze zahraničí, lze za jeden z hlavních vědeckých přínosů akce považovat skutečnost, že čs.spektroskopická veřejnost měla možnost vyslechnout některé z přednášek, které byly prezentovány předními světovými odborníky na XXI.CSI a 8.ICAS v Cambridge a diskutovat s těmito odborníky. Patří mezi ně přednášky:

C.L.Chakrabarti, S.Lee, H.A.Hamed, and P.C.Bertels: "Capacitive discharge heating in graphite furnace atomic absorption spectrometry".

K.Dittrich: "Molekülbildung in Graphitrohrküvetten-Ursache für Depression und Möglichkeiten für die Halogenidbestimmung".

F.J.Fernandez, S.M.Myers, and W.Slavin: "Experiments utilizing the Zeeman effect in Atomic absorption spectroscopy."

Leo de Galan : "An evaluation of Zeeman techniques in atomic absorption spectrometry".

B.V.L'vov, I.Novotný, L.A.Pelieva : "Thermodynamic approach to study of Gaseous Compounds in the Graphite furnace".

Několik přednášek bylo věnováno Zeemanovské AAS (de Galan, Fernandez) a dále využití výpočetní techniky při výpočtu rovnováh u atomizátoru (Frech, Novotný) a vývoji v oblasti použití ICP (de Galan, Toman).

V oblasti klasické AAS byla největší pozornost věnována metodám s elektrotermickou atomizací. Kromě již citovaných zásadních přednášek (Chakrabarti, L'vov, Dittrich) byl diskutován přínos kovových atomizátorů po stránce teoretické (Sychra a spol.) a přístrojové (Puschel a spol.), uvedeny některé zajímavé postupy s přímou atomizací pevného vzorku (Slovák, Stupar) a řada dalších publikací.

Příspěvky v oblasti plamenových metod se týkaly jednak stanovení vysokých obsahů (Musil) a na druhé straně stanovení stopových nečistot v kovových materiálech (Jaroš, Janoušek).

Značná pozornost byla věnována technice generování hydridů a studených par (Dědina, Doležal, Grobenski) a speciálním separačním technikám (Slovák, Mareček, Fara).

Neméně cenným vědeckým přínosem akce byla již pravidelná neformální výměna informací a zkušeností mezi jednotlivými pracovišti v Československu. Lze konstatovat, že oblast využití metod AAS se v ČSSR neustále rozšiřuje a metoda je úspěšně využívána k řešení analytických problémů průmyslové praxe zabezpečující plynulý chod výroby v celé řadě podniků čs.průmyslu.

Ke zdárnému průběhu konference jistě přispělo i příjemné prostředí, které umožnilo vedle hodnotné odborné náplně i bohatý společenský program.

Odborná skupina spektroskopie nevodivých materiálů

12.pracovná schoda sa konala dne 1.11.1979 v rekreačnom zariadení "Sasinka" v Tatranskej Lomnici v rámci Sympózia o analyticko-geochemických metódach výskumu geologických materiálov, v programe ktorého bolo prednesených 10 prednášok z oboru záujmovej sféry našej skupiny. Prednášky boli venované problémom stanovenia obsahov hlavných, vedlajších a stopových prvkov v geologických materiáloch, hodnoteniu výkonnosti a vhodnosti jednotlivých analytických postupov a spracovaniu dosiahnutých výsledkov pre účely geochemického výskumu. Ide o nasledovné prednášky :

K. L a q u a , (NSR) : Tlejivé výboje ako zdroje budenia pre optickú emisnú spektroskopickú analýzu geologických a im príbuzných materiálov.

K. F l ó r i á n , Gy. H e l t a i , N. P l i e - š o v s k á , K. Z i m m e r , (MLR, ČSSR) : Zvýšenie výkonnosti spektrografických metód zlepšením merania sčernania.

E. P l š k o , J. K u b o v á , (ČSSR) : Spektrochemické chovanie sa Sc a Y v kremičitanových horninách.

A. G o g a l a , D. T i m o t i j e v i ć , Z. Ž i v k o v i c , M. V i č e n t i ć , (Juhoslávia) : Spektrografické stanovenie vzácnych kovov v meďonosných materiáloch.

E. K r a k o v s k á , M. S o l á r i k o v á , (ČSSR) : Vplyv prídavných prvkov na intenzitu spektrálnych čiar pri analýze roztokov pomocou rotačnej elektrody.

J. T o m a n , (ČSSR) : Použitie MHz ICAP zdroja napojeného na priemyslový nevákuový polychromátor pre analýzu geologických vzoriek.

J. K u b o v á , E. P l š k o , J. P o l a k o - v i č o v á , (ČSSR) : Súčasné spektrochemické stanovenie 16 prvkov vzácnych zemín.

M. H ř í b a l , P. P e t á k , (ČSSR) : Porovnanie analytických metód na stanovenie In a Se v sirnikových mineráloch.

J. M e d v e ď , E. P l š k o , (ČSSR) : Spektrochemické stanovenie stopových prvkov v materiáloch zvetraných kremičitanových hornín.

J. R í š o v á , A. M a t y a s o v á , A. Ď u r - č i a n č i k o v á , (ČSSR) : Stanovenie stopových prvkov pomocou elektrolytickej prekoncentrácie.

Súhrny uvedených prednášok boli uverejnené v súbore anstrákt Sympózia.

SEKCE MOLEKULOVÉ SPEKTROSKOPIE

17.pracovní schůze molekulové sekce se konala dne 25. října 1979 v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze na téma "Metody magnetické rezonance v molekulové spektroskopii".
Schůzi připravil Ing.Jaromír Moravec, CSc.

Byly předneseny přednášky:

Karel V a c e k , Ústav jaderného výzkumu,Řež: Elektronová paramagnetická rezonance jako metoda sledování reaktivních krátceţijících volných radikálů

V posledním desetiletí se projevuje snaha užívat metody EPR nejenom k detekci a určování struktury volných radikálů, ale též ke studiu kinetiky jejich reakcí. Hlavním problémem je získání stacionární koncentrace reaktivních radikálů ležící nad mezí citlivosti EPR spektrometrů (5.10^{10} spinů ve vzorku při šířce čáry 0,1 mT).

Metoda izolace reaktivních radikálů v inertní matrici dodnes často užívaná je technicky sice nenáročná, ale též nevýhodná pro velkou šíři spektrálních čar. Před deseti lety se objevila metoda "spin trapping" využívající chemické stability radikálů nitroxilového typu RRNO˙, které je možno získat adicí radikálu na různé nitrososloučeniny. Nitroxilové radikály je možno kumulovat a z hyperjemné struktury jejich EPR spekter určit strukturu adovaných radikálů a poměrné rychlostní konstanty. Lze užít i jiných látek, které po adici reaktivního radikálu poskytují radikálový adukt s obdobnými vlastnostmi. Použitím etylenu při studiu radiolysy pevného metanolu se podařilo prokázat, že atomy H˙, které zde nelze pomocí EPR detekovat dissociují výhradně z OH skupiny alkoholu. Obě metody "matrix isolation technique" a "spin trapping" je možno užívat bez modifikace komerčních spektrometrů.

Pro radikály s dobou života v oblasti 10^{-3}s se užívá průtokových metod, kdy se dostatečná stacionární koncentrace radikálů získá smíšením dvou reagentů redox systému (nejčastěji Ti^{3+} + H_2O_2) a vzniklé OH radikály reagují s přidanou látkou. Tímto způsobem je možno měřit i rychlostní konstanty bimolekulárních radikálových reakcí do hodnot 10^8 $M^{-1}.s^{-1}$.

Radikály lze generovat v dutině spektrometru též svazkem světla nebo urychlených elektronů. Tyto techniky vyžadují značnou přestavbu spektrometru, pulsní režimy ozařování a složité detekční systémy. Časové rozlišení lze pak posunout do 50-100 nsec, což je téměř teoretický limit pro spektrometry pracující v 3 cm pásmu.

Při těchto časových rozlišeních se pravidelně objevuje efekt chemicky indukované elektronové polarizace (CIDEP), kdy spektrum vykazuje nerovnovážnou populaci Boltzmannovských hladin a tedy smíšený emisně-absorpční charakter. K vysvětlení tohoto jevu se používá teorie "radikálového páru" dle analogie s jevem chemicky indukované jaderné polarizace (CIDNP) a pro některé fotochemické reakce teorie "tripletového mechanismu". Pomocí těchto efektů lze rozlišit, zda vznikl volný radikál z molekuly v excitovaném singletovém nebo tripletovém stavu či jiným mechanismem. Tato technika zatím užívaná v několika málo světových laboratořích nalézá aplikaci i při studiu biologických systémů (fotosyntéza, membránové jevy atd.) neboť dovoluje nahlédnout do jinak nepřístupných elementárních aktů mechanismu radikálových reakcí.

Miroslav H o l í k , VÚČCH, Lachema Brno :
Studium energetických barier pomocí NMR spektroskopie

Energetické pochody v molekule spojené s překonáváním potenciálových barier lze v podstatě rozdělit na dvě skupiny: Buď má konečný stav nižší energii než výchozí (např. při dekompozici, přesmyku nebo isomerizaci), nebo jsou oba stavy energeticky stejné (např. pro některé případy enanciomerizace a při topomerizaci). Oba tyto typy přechodů lze sledovat pomocí NMR spektroskopie, ale použitá metodika se liší.

Je-li mezi konečným a výchozím základním stavem energetický rozdíl, znamená to, že přechod přes energetickou barieru probíhá v jednom směru rychleji než ve směru opačném. Pak lze v NMR spektru pozorovat jak se signály výchozí látky s časem zmenšují a signály produktu zvětšují. Vhodnou matematickou úpravou - podle řádu probíhající reakce - lze závislost intenzity signálu na čase linearizovat a ze směrnice vypočítat rychlostní konstantu. Provedou-li se tato měření při několika různých teplotách, je pak možno ze závislosti logaritmu rychlostní konstanty na reciproké hodnotě absolutní teploty vypočítat aktivační energii reakce, což je v podstatě odpovídající energetická bariera.

Při topomerizaci, např. při rotaci kolem vazby, kdy si dvě jinak identické skupiny pouze vymění místo, nebo při rotační enanciomerizaci, kdy se rotací převádí jeden optický antipod v druhý, dochází k energetickému přechodu přes barieru mezi základními stavy se stejnou energií. Látky ve výchozím i konečném stavu mají stejné fyzikální a chemické vlastnosti - až na směr otáčení polarizovaného světla v druhém případě a proto i jejich NMR spektra jsou identická. Rychlost přechodu přes energetickou barieru (t.j. rychlost rotace) a tudíž i výšku odpovídající energetické bariery lze určit ze změny tvaru NMR signálů s teplotou. Jestliže si dvě identické skupiny vyměňují rotací místo v molekule, pak záleží tvar jejich NMR signálů na tom, jak rychle tato výměna nastává. Pro velmi pomalý pochod pozorujeme dva oddělené signály, např. v dimethylformamidu dává CH_3 skupina cis vůči karbonylu odlišný signál od CH_3 skupiny trans vůči C=O skupině. Při zrychlování rotace se odpovídající signály rozšiřují a přibližují až splynou v jeden, a to při teplotě, kdy rotace je již natolik rychlá, že jednotlivé konformace nelze odděleně pozorovat. Z rozdílů chemických posunů obou signálů a jejich původní šířky lze vypočítat rychlostní konstantu odpovídajícího topomerizačního nebo enanciomerizačního pochodu, a z ní a z teploty, při níž dochází k splynutí obou signálů v jeden se dá získat velikost rotační bariery jako $\Delta G^{\neq}_{c}$. Jestliže se z tvaru signálů před splynutím a po splynutí získají pomocí spekter samočinným počítačem další hodnoty $\Delta G^{\neq}$ pro různé teploty, lze těchto hodnot použít ke zjištění enthalpické a entropické složky.

Pokud se signály vyměňujících se skupin neliší svými chemickými posuny, je třeba vyvolat jejich neekvivalenci přidáním vhodné opticky aktivní látky, např. opticky aktivního posuvového činidla. Takto lze určit energetickou barieru rotace i u neplanárních aromatických sloučenin jako je pivaloylmesitylen, kde neplanarita je způsobena stérickým bráněním sousedními substituenty. Určení energetické bariery, t.j. rozdílu mezi základním neplanárním a vzbuzeným planárním stavem, umožňuje analyzovat vliv velikosti substituentu a jiných efektů uplatňujících se při stérickém bránění.

Příklady uvedených postupů je možno najít v následujících článcích:

J.Běluša, M.Holík, R.Kukla, L.Nováček:Chem.zvesti 32,232(1978)
M.Holík, A.Mannschreck: Org.Magn.Reson. 12, 28 (1979),
M.Holík, A.Mannschreck: Org.Magn.Reson. 12, 223 (1979).

Petr S e d m e r a , Mikrobiologický ústav, Praha:
Možnosti použití NMR při studiu biologických materiálů

Při aplikaci jaderné magnetické resonance v biochemii a biologii je třeba řešit tři problémy: 1) rozlišení signálů, 2) přiřazení signálů, 3) sledování signálů. Komplikovanost studovaných objektů vyžaduje mobilisaci veškerého

dostupného instrumentálního a metodického arsenálu. Pro současný stav oboru je charakteristický multinukleární přístup (studium resonancí všech zúčastněných jader), rozsáhlé používání detekčních i perturbačních sond a rychlý nástup vícepulsních technik. NMR spektroskopie je schopna poskytovat informaci o struktuře a dynamismu molekul v roztoku. Lze sledovat např. denaturaci bílkovin, kontrolovat čištění enzymů či polysacharidů, změny konformací a ionisačních stavů molekul v závislosti na teplotě, pH, koncentraci přidaných látek apod., zjišťovat detaily o tvorbě komplexů s ionty či jinými molekulami aj. Významné místo má i studium intaktních systémů (živých celých orgánů či dokonce organismů), zejména pomocí ^{31}P NMR.

Odborná skupina magnetické resonanční spektroskopie

Ve dnech 27. až 31.8.1979 uspořádala brněnská pobočka Čs.společnosti chemické ve spolupráci s odbornou skupinou magnetické resonanční spektroskopie Čs.spektroskopické společnosti a pobočkou ČSVTS n.p. Lachema Brno kurz magnetické resonanční spektroskopie nazvaný Letní škola NMR spektroskopie - Úvod do interpretace NMR spekter.

Účastníci kurzu, u nichž nebyly předpokládány žádné znalosti NMR, byli formou přednášek a praktických cvičení u spektrometrů v n.p. Lachema a Ústavu přístrojové techniky ČSAV uvedeni do problematiky H-1 a C-13 NMR spekter, a jejich použití ve strukturní a kvantitativní analýze organických látek. Výuku zajišťovali Dr.Miroslav Holík, CSc (VÚCCH-Lachema Brno), Dr.Milena Turečková (servis NMR, Tesla Brno) a Dr.Vladimír Sklenář (ÚPT ČSAV Brno).

Přednášky se konaly v přednáškovém sále n.p. Lachema, který pro tento účel zajistila pobočka ČSVTS. Pro cvičení byly připraveny studijní materiály sestávající z různých tabulek a příkladů k procvičování probírané tematiky.

V příštím roce bude pravděpodobně uspořádán kurz pro pokročilé; posluchači letošního kurzu o něj projevili zájem.

15. pracovní schůze odborné skupiny se konala dne 15.listopadu 1979 v Biofyzikálním ústavu ČSAV v Brně. Schůzi připravil a řídil Doc.Ing.Dr.Jaro Komenda, CSc.

Byly předneseny přednášky :

Jaroslav K y p r , Biofyzikální ústav ČSAV, Brno: 1-H a 31-P NMR syntetických dvoušroubovicových oligo a polynukleotidů

Rigidita a velikost molekuly DNK nedovolily dosud, aby tento zajímavý molekulární objekt mohl být sledován v nativním stavu pomocí NMR spektroskopie. Byla však již provedena celá řada prací na modelech DNK, tj. syntetických dvoušroubovicových oligonukleotidech a polynukleotidech, které zjednodušují studium díky zmenšení velikosti a známé periodické sekvenci nukleotidů. Bylo ukázáno, že metoda NMR dovoluje určení následujících konformačních parametrů dvojité šroubovice:

1) Glykosidický úhel
2) Konformaci cukerného kruhu
3) Dihedrálních úhlů P-O, O-P v páteři dvoušroubovice
4) Způsob překrytí sousedních párů bazí
5) Určení termodynamických a kinetických dat přechodu dvoušroubovice-klubko.

Tyto parametry zdaleka nevyčerpávají možnosti NMR spektroskopie, ale i tak jsou nejúčinnějším současným nástrojem studia jemných variací v konformaci DNK, které se zdají být rozhodujícím faktorem biologické aktivity DNK.

Vladimír V e t t e r l , Biofyzikální ústav ČSAV, Brno: Použití NMR spektroskopie v molekulární genetice

K objasnění mechanismu přenosu genetické informace je nutno studovat fyzikálně-chemickou podstatu replikace, transkripce a translace. Při studiu replikace a transkripce jde o stanovení sil, zajišťujících stabilitu dvojité šroubovice desoxyribonukleové kyseliny (DNA) a objasnění mechanismů, kterými je zaručeno komplementární párování basí. Stabilitu molekuly DNA zajišťují jednak Londonovy dispersní síly působící ve směru podélné osy molekuly mezi nad sebou uspořádanými basemi, jednak vodíkové vazby a dipol-dipólové interakce působící ve směru kolmém k podélné ose mezi komplementárními páry basí. NMR spektroskopie prokázala, že ve vodných rozpouštědlech při pokojové teplotě dochází mezi monomerními komponentami nukleových kyselin převážně k interakcím typu Londonových sil, zatímco v nevodných rozpouštědlech dochází převážně k tvorbě vodíkových vazeb mezi komplementárními páry. Při objasňování fyzikálně-chemických dějů probíhajících při translaci bylo NMR spektroskopie využito ke studiu konformace přenosové ribonukleové kyseliny (t-RNA) a její interakce s příslušnou aminokyselinou, kterou t-RNA přenáší. Bylo zjištěno, že konformace t-RNA v roztoku je pravděpodobně identická s konformací "jetelového lístku" nalezenou v pevné fázi. Tato konformace se příliš nezmění ani po nabití t-RNA aminokyselinou.

Vladimír S k l e n á ř , Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno: Studium nukleových kyselin a jejich komponent pomocí ^{13}C NMR spektroskopie

^{13}C NMR spektroskopie se stala v posledních deseti letech jedním z nejdůležitějších nástrojů organické strukturní analýzy. Do široké palety aplikací se zařadila i tak zajímavá oblast, kterou je bezpochyby studium nukleových kyselin a jejich komponent.

V referátu jsou stručně zhodnoceny práce z dané oblasti. Jejich charakterizace je provedena na základě dvou kritérií: a) podle typu studovaných sloučenin; b) podle využitých parametrů uhlíkových spekter. Na vybraných příkladech jsou ukázány možnosti využití ^{13}C NMR pro studium strukturních a konformačních parametrů jednotlivých komponent nukleových kyselin i polynukleotidů, jako jsou např.:

- studium tautomerních rovnováh v purinových a pyrimidinových bazích
- detekce proton-akceptorních míst vodíkových vazeb bazí
- určení konformace na glykosidické vazbě pomocí chemických posunů uhlíku C-2´a interakčních konstant ^3J (^{13}C, ^1H)
- určení aktivační energie interkonverze puckeringových forem cukru z teplotních závislostí ^{13}C relaxačních časů
- určení konformace P-O-C5´-C4´ a P-O-C3´-C2´(C4´) vazeb v nukleotidech pomocí ^3J (^{13}C, ^{31}P) interakčních konstant
- informace extrahovatelné z ^{13}C NMR dat syntetických a přirozených oligo a polynukleotidů.

Z hlediska možnosti studia polynukleotidových řetězců v nativním stavu jsou omezení ^{13}C NMR dány především nízkou citlivostí ^{13}C v přirozeném zastoupení, rigiditou šroubovicových struktur, vysokou cenou modelových syntetických oligo a polynukleotidů a sekundárními efekty při použití vysokých koncentrací (řádově 10^2 mg/ml), nutných k získání ^{13}C NMR spekter.

Zenon S t a r č u k , ÚPT ČSAV, Brno: Metoda NMR zobrazení - NMR imaging

Jednou z oblastí aplikací nukleární magnetické rezonance, která se v posledních několika letech prudce rozvíjí, je metoda tzv. NMR zobrazení. Cílem této metody je získat obraz o prostorovém rozložení rezonujících jaderných spinů v měřeném objemu vzorku. Prostorové závislosti rezonanční frekvence NMR se většinou dosahuje tak, že kromě velmi homogenního a dostatečně silného statického magnetického pole se v oblasti měřeného vzorku vytváří další magnetické pole, jehož intenzita je prostorově závislá. Prostorové rozložení tohoto magnetického pole lze definovat pomocí gradientů ve směru jednotlivých souřadnicových os. Gradienty magnetického pole mohou být buď statické nebo časově proměnné. Základním předpokladem využití NMR pro studium makroskopické struktury

vzorků je, aby rozšíření spektrálních čar NMR způsobené aplikací definovaně nehomogenního magnetického pole bylo podstatně větší než rozdíly rezonančních frekvencí jader v měřeném vzorku dané vnitřními interakcemi - tedy interakcemi na molekulární úrovni.

Metody mapování prostorového rozložení jaderných spinů jsou v současné době rozvíjeny převážně s ohledem na studium biologických objektů, a zejména pak živých biologických objektů. Výsledky, jichž bylo v této oblasti dosaženo, naznačují, že metoda NMR zobrazení má značnou naději na uplatnění ve zdravotnictví při diagnostice různých onemocnění a zejména pak nádorových onemocnění, kde by se mohla stát významnou doplňkovou metodou rentgenové a ultrazvukové tomografie. Metoda NMR zobrazení je z hlediska aplikací ve zdravotnictví velmi přitažlivá zejména pro svoji bezpečnost.

Rozvojem metod a přístrojové techniky NMR zobrazení se v současné době zabývá řada pracovišť na celém světě včetně vývojových pracovišť některých významných firem. Hlavní pozornost je soustředěna na vypracování metody, která by vyhovovala zejména z hlediska doby potřebné pro získání obrazu, citlivosti, rozlišovací schopnosti a která by byla přijatelná rovněž z hlediska požadavků na složitost a tím i cenu zařízení.

Odborná skupina elektronové spektroskopie a fotochemie

9.pracovní schůze se konala dne 3. prosince 1979 na VŠCHT v Pardubicích na téma "Fotochemie organických sloučenin".
Schůzi připravil a řídil Ing.Miloš Nepraš, CSc.

Byla přednesena přednáška:

Milan H o r á k , Pavel E n g s t , Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J.Heyrovského ČSAV, Praha: Fotochemie v IČ oblasti

V přednášce byly shrnuty základní principy mechanizmů chemických reakcí indukovaných infračervenými lasery. Energie potřebná k překonání bariery reakcí je do molekulárních soustav dopravována prostřednictvím absorpce; s ohledem na to, že jsou k iniciacím reakcí používány infračervené lasery, dochází k reakcím prostřednictvím molekul ve vzbuzených vibračních stavech.

Reakce indukované infračervenými lasery lze rozdělit do tří kategorií. Do prvé patří reakce, při nichž jsou chemické sloučeniny přímo ozařovány kontinuálními lasery. Záření laserů je v molekulách reagujících sloučenin absorbo-

váno (rezonanční podmínka) převážně na základním přechodu 1 ← 0 a k dosažení dissociačního limitu je zapotřebí kolizního předávání energie mezi excitovanými molekulami.

Reakce vzbuzené kontinuálními lasery lze provádět také za přítomnosti přenašečů, tj. molekul mimořádně silně absorbujících infračervené záření (SF_6, BCl_3, NH_3, apod.). Molekuly přenašeče se silně vibračně vybudí a předají svou energii molekulám reagujících sloučenin. V některých případech lze tímto způsobem vyvolat reakce podobné pyrolytickým (přenašeče působí na molekuly převážně svou kinetickou energií), v jiných lze pozorovat specifické procesy odlišné od pyrolitických. Procesy druhého druhu jsou zřejmě založeny v relaxacích typu V - V mezi molekulami přenašeče a reagující sloučeniny.

Třetím, zásadně odlišným typem reakcí jsou ty, které jsou vyvolány pulzními lasery. Mimořádně velká energie záření vystupujícího z těchto laserů vede k multifotonové absorpci, při níž se současně v molekulách zachycuje až několik desítek fotonů. Molekuly se dostávají při tomto způsobu iniciace do bezprostřední blízkosti dissociačního limitu, přitom je zachována významná selektivita prvého kroku (rezonanční podmínka). Reakce prováděné za nízkých tlaků jsou významně selektivní i pro izotopicky značené molekuly a může jich být využito i k separaci izotopů až po uran.

Odborná skupina spektroskopie pevného stavu

15.pracovní schůze se konala dne 11.prosince 1979 ve Fyzikálním ústavu ČSAV v Praze na téma "Ramanova spektroskopie ve fyzice pevných látek".
Schůzi připravila a řídila Dr.Milena Závětová, CSc.

Po přednášce a diskuzi byla zorganizována pro zájemce exkurse k experimentálnímu zařízení, které je zřejmě v současné době u nás špičkovým zařízením pro Ramanovu spektroskopii pevných látek.

Ivan G r e g o r a , FZÚ ČSAV, Praha: <u>Ramanova spektroskopie ve fyzice pevných látek</u>

Ramanův jev - který v obecném smyslu chápeme jako neelastický rozptyl fotonů na vnitřních excitacích - se stal významným nástrojem spektroskopického studia pevných látek, kapalin i plynů.

Po krátkém historickém úvodu a nástinu semiklasické teorie Ramanova jevu byly přehledně shrnuty hlavní aspekty moderní Ramanovy spektroskopie pevných látek. Na základě rozboru jednotlivých faktorů ovlivňujících účinný průřez bylo ukázáno, jaký druh fyzikální informace může Ramanův rozptyl obsahovat.

Jde především o stanovení vlastních energií jednočásticových i kolektivních excitací (jako jsou fonony, lokální kmity, magnony, polarony, polaritony, plasmony, volné elektrony, atd). Díky jiným výběrovým pravidlům je Ramanova spektroskopie v jistém smyslu komplementární spektroskopii infračervené a spolu s ní, zejména v případě vibračních spekter, je vhodným nástrojem studia strukturních a vazebních aspektů v pevných látkách, studia fázových přechodů a pod. Závislost účinného průřezu na energii fotonů budícího záření však odráží i singularity elektronové struktury látky (resonanční Ramanův jev), což umožňuje získat informace o elektronovém spektru a mechanismech elektron-fononové interakce.

Ramanovu spektroskopii charakterizují značné nároky na kvalitu experimentálního vybavení (lasery, monochromátory, detekční systémy) a silně individuální přístup k technice měření na různých typech vzorků, což vyžaduje vysokou kvalifikaci obsluhy spektrometru.

Díky pokroku v experimentální technice se do popředí zájmu stále více dostává studium rozptylových jevů vyšších řádů, nelineární a stimulovaný Ramanův jev, který se uplatňuje při vysokých intensitách pulsních laserů a umožňuje stanovit doby života vibračních stavů a řadu dalších mikrofyzikálních parametrů v nelineární optice.

Na závěr byla podána informace o aparatuře pro Ramanovu spektroskopii v oddělení polovodičů FZÚ ČSAV, která zde byla nedávno uvedena do provozu.

SEKCE SPECIÁLNÍCH SPEKTROSKOPICKÝCH METOD

Odborná skupina rentgenové spektrometrie

uspořádala ve spolupráci s Domem techniky ČVTS v Ostravě Kurz rentgenové spektrometrie pro pokročilé. Kurz byl pořádán ve dnech 8.-12. října 1979 na Ondřejníku. Kurz byl zaměřen na tři tématické okruhy: fyziky rtg. záření, matematické korekce matričního efektu a přípravu vzorku. Včasné vydání skript umožnilo zredukovat rozsah přednášené látky a věnovat se hlouběji vybrané problematice.

Z diskuze vyplynuly návrhy na některá témata pro další kurzy:

1) energeticko-disperzní rtg. spektrální analýza ve srovnání s krystalovou disperzí
2) standardy
3) přístrojová technika vyráběná v zemích soc.společenství.

RNDr. Vladimír Čermák, DrSc

5.7.1920 - 4.1.1980

Dr.Vladimír Čermák, vedoucí vědecký pracovník Ústavu fyzikální chemie a elektrochemie J.Heyrovského ČSAV, zemřel 4.ledna tr. V posledních letech několikrát vážně onemocněl, poznal blízkost konce a s odvahou i rozmyslem okolí na svůj odchod připravil.

Svou dráhu začal v polarografii a reakční kinetice jako žák profesorů R.Brdičky a J.Heyrovského, kteří rozvinuli i vypěstovali jeho nadání a cit pro experimentální práci. Převážnou část svého života věnoval studiu ionizace v plynné fázi. Nezabýval se tématy okamžitého významu, ale cílevědomě a plánovitě využíval možností, která mu poskytovala pracoviště základního výzkumu. Stejně jako prof.Heyrovský zdůrazňoval často, jaký význam má zavést novou metodu umožňující kvantitativně sledovat nedostatečně známý jev. Hlavní jeho zásluhou je to, že zavedl - jako host Joint Institute for Laboratory Astrophysics v r. 1964 - spektroskopii elektronů uvolňovaných při Penningově ionizaci. Jeho metoda je jedinečná v tom, že umožňuje pomocí tvaru a energetických posuvů píků elektronů, uvolňovaných Penningovou ionizací, sledovat interakce mezi vzbuzenými částicemi a polyatomovými molekulami.

Jeho práce se dočkala širokého uznání. V r.1954 se mu dostalo vyznamenání laureáta státní ceny, v r. 1968 mu byl udělen doktorát chemických věd, v r. 1977 plaketa Jana Marca Marci Čs.spektroskopické společnosti. Mnohokrát byl pozván do zahraničí k plenárním přednáškám nebo dlouhodobým pobytům. Posledním uznáním, které mu způsobilo velkou radost, bylo pozvání předsedat na Mezinárodní konferenci o fyzice elektronových a atomových srážek, Paříž 1977, sekci, která byla věnována právě spektroskopii elektronů při Penningově ionizaci.

Dr.Čermák měl jen málo přímých žáků, ale svým příkladem ovlivňoval pracovníky v širokém okolí.

Budeme na něho vzpomínat.

Vydává Československá spektroskopická společnost při ČSAV
se sídlem ve Výzkumném ústavu ČKD v Praze 9, Na Harfě 7
Za ČSSS zodpovídá Dr.B.Moldan, CSc
Redakce M.Večerková. Redakční uzávěrka leden 1980
Pouze pro vnitřní potřebu.