

Československá spektroskopická společnost

Bulletin

Čs. spektroskopická společnost

160 00 PRAHA 6, Kobzlovská

62
1991

Bulletin
Čs. spektroskopické společnosti

Číslo 62	květen 1991
Obsah	str.
Zprávy ze Společnosti	5
SEKCE MOLEKULOVÉ SPEKTROSKOPIE	
OS vibrační spektroskopie	
Kurs měření vibračních spekter	8
OS spektroskopie pevného stavu	
schůze na téma Polovodičové supermřížky	10
SEKCE SPECIÁLNÍCH SPEKTROSKOPICKÝCH METOD	
OS lokální elektronové mikroanalýzy	
seminář Fyzikální interakce v elektronové	
mikroskopii a mikroanalýze	11
OS hmotnostní spektrometrie	
seminář firmy FINNIGAN/SPECTRONEX	12
OS rtg spektrometrie	
- seminář Software Uniquant (Philips)	12
- seminář Výměna zkušeností z laboratoří v ČSFR	12
a přístroje ARL	
KOMISE	
Komise pro spektroskopické metody monitorování	
životního prostředí	
7. seminář	13
REFERÁTY	
HODNOCENÍ A ANALÝZA MAZIV (V. Nováček, V. Marek)	16
ZKŮŠENOSTI S NOVÝM SPEKTROFOTOMETREM SHIMADZU	
(A. Paseka, J. Karhan)	22
XI. MEZINÁRODNÍ KONFERENCE INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPIE	
S VYSOKÝM ROZLIŠENÍM (B. Strauch)	23
ANALYTIK TREFFEN 1990 - ATOMSPEKTROSKOPIE (E. Plško)	27
1991 EUROPEAN WINTER CONFERENCE ON PLASMA	
SPECTROCHEMISTRY (E. Plško)	28
STRUČNÁ RESUMÉ PRACÍ, OCENĚNÝCH V SOUTĚŽI MLADÝCH	
SPEKTROSKOPIKŮ	
(S. Kamba, M. Polčák, M. Nikl, O. Šipr)	30
OPTICAL SPECTROSCOPY OF TRANSITION-METAL IMPURITIES	
IN COMPOUND SEMICONDUCTORS (H.-J. Schulz)	33
PŘIPRAVOVANÉ KONFERENCE	39

Redakce Bulletinu se omlouvá čtenářům za opožděné vydání 62.číslo, které mělo jít do tisku koncem roku 1990. Zpoždění bylo způsobeno ekonomickými změnami v edičním plánu, takže uzávěrka 62.číslo byla posunuta na květen 1991. Redakční uzávěrka 63.číslo bude v říjnu 1991.

BRIEFLY FROM THE CONTENT

THE SOCIETY LIFE

(page 5)

Surway of the Society Committee's activity during the 2nd half-year 1990 :

- financial budget and plan of activities 1991 have been proposed
- cooperation has been started on the draft and the form of new text-books requested by authorities of Cs.Academy of Science
- participation on the CSI conference in Bergen - has been negotiated in view of possible reduction of the conference fee for the Society members
- two inter-section seminars for 1991 proposed :
 1. Spectroscopic methods in environmental studies
 2. Production and utilization of reference materials
- prize winners of the Young Spectroscopists Contest :
 - Dr.S.Kamba
 - Dr.M.Polčík
 - Ing.M.Nikl
 - Dr.O.Šipr
- membership in the Cs.Spectroscopic Society has been offered to foreign spectroscopists starting 1990

SOCIETY ACTIVITIES

MOLECULAR SPECTROSCOPY

- Training Course on the Measuring of Vibrational Spectra (4.-8.2.1991, 18 participants; lectures and laboratory practice using instrumentation and software of CARL ZEISS, JENA, NICOLET) (page 8)
- Meeting of the Solid State Spectroscopy Group on "Semiconductor super-lattices" (11.12.1990, 13 participants) (page 10)

SPECIAL SPECTROSCOPIC METHODS

- Seminar of the Electron-Probe Microanalysis Group on "Physical Interactions in Electron Microscopy and Microanalysis" (15.-19.10.1990, 80 participants) (page 11)
- Mass Spectroscopy Group together with the firm FINNIGAN/SPECTRONEX organized the 2nd FINNIGAN Seminar with the lectures : "The Use of Thermospray LC/MS and MS/MS for Quantitative Determination of Pesticides in Environmental Samples, Electrospray Ionization Coupled to LC/MS for the Analysis of Compounds of Biological Interest (both presented by Dr.P.Christiansen, Finnigan MAT) and Practical Experience with the Use of the LC/MS Interface on LC/MS INCOS 50 (500) Instruments (25.2.1991, 40 participants) (page 12)

- X-ray Spectroscopy Group
- Seminar "Software Uniquant", organized together with the PHILIPS Company. The lectures "Principle and Application of Software UNIQUANT," and "Theoretical assumption of the UNIQUANT Software" were followed by analysis of the participants samples
(14.1.1991, 30 participants) (page 12)
- Seminar "Laboratory experience and ARL Instruments" covered the software used in the ARL instruments and some of its analytical applications. Next seminar in 1991 will be devoted to the problems of calibration, statistics and environment application
(15.-17.4.1991, 42 participants) (page 12)

7th Seminar Spectroscopic Methods Used for Environmental Checking organized together with the firm ANECLAB (ČSFR) dealt with both inorganic and organic pollutants in atmosphere, water and soil and with the problems of the data quality assurance. The programme was supplemented with lectures of instrument and laboratory equipment producers PERKIN-ELMER, NICOLET, ALTEC and ANALYTIKA
(15.-19.4.1991) (page 13)

COMMUNICATIONS

EVALUATION AND ANALYSIS OF LUBRICANTS
(Vladimír Nováček and Vladislav Marek) (page 16)

EXPERIENCE WITH THE NEW SHIMADZU SPECTROPHOTOMETER
(Antonín Paseka and Jiří Karnan) (page 22)

XIth INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH RESOLUTION INFRARED SPECTROSCOPY
(Bohumil Strauch) (page 23)

ANALYTIK TREFFEN 1990 - ATOMSPEKTROSKOPIE
(Eduard Plško) (page 27)

1991 EUROPEAN WINTER CONFERENCE ON PLASMA SPECTROCHEMISTRY
(Eduard Plško) (page 28)

YOUNG SPECTROSCOPISTS CONTEST
abstracts of the awarded communications (page 30)

OPTICAL SPECTROSCOPY OF TRANSITION-METAL IMPURITIES IN COMPOUND SEMICONDUCTORS
(Prof. Dr. H.-J. Schulz) (page 33)

CONFERENCE ANNOUNCEMENTS (page 39)

ZPRÁVY ZE SPOLEČNOSTI

V průběhu 2. pololetí 1990 se uskutečnilo celkem 5 schůzí předsednictva Hlavního výboru Společnosti, na jejichž programu byly mimo běžnou agendu projednávány následující závaznější body :

- plán odborné činnosti na rok 1991
- rozpočet na rok 1991 : bylo zdůrazněno, že v rámci jednotlivých sekcí musí být rozpočty vyrovnané, neboť schodky nebude možno hradit z rozpočtu Společnosti
- Ministerstvo vnitra ČR vzalo na vědomí oznámení o činnosti Společnosti a o úpravě stanov
- byl projednán dopis místopředsedy ČSAV ve věci spolupráce při tvorbě nových učebnic
- byly hledány cesty k získání ekonomických výhod pro účast členů Společnosti na CSI v r. 1991
- byla projednávána organizace 9. Čs. spektroskopické konference, plánované na r. 1992
- bylo navrženo uspořádat průřezový seminář "Spektrální a jiné analytické metody analýzy olejů"
- byly projednávány organizační záležitosti k seminářům komisi pro referenční materiály a životního prostředí v r. 1991
- bylo jednáno se zástupci firmy Carl Zeiss, Jena o budoucím zajištění servisu
- pozitivní zkušenosti z organizace Podzimní školy hmotnostní spektrometrie
- byla zavedena služba pro zprostředkování převodu přístrojů mezi laboratořemi
- proběhlo řízení k ohodnocení prací zaslaných do soutěže mladých spektroskopiků
- byla projednána účetní rekapitulace budoucího rozpočtu Společnosti a byl předložen návrh Hlavnímu výboru Společnosti na zvýšení členských příspěvků od r. 1991 (kolektivní 420,- Kčs, individuální 50,- Kčs)
- byly upřesněny podmínky další spolupráce s maďarskou společností GTE
- v rámci ekonomických opatření byla provedena inventura tiskových materiálů Společnosti a u řady retrospektivních titulů byly vykalkulovány výprodejní ceny
- byl připraven program 50. schůze Hlavního výboru Společnosti (určené na 5.12.1990).

50. schůze Hlavního výboru Společnosti se uskutečnila dne 5. prosince 1991 v ÚKDŽ v Praze 2. Na jejím programu byly hlavními body :

- zpráva o činnosti předsednictva
- vyhodnocení soutěže mladých spektroskopiků
- plán činnosti na rok 1991
- zprávy členů předsednictva o odborné činnosti, hospodaření a o zahraniční spolupráci
- ediční činnost Společnosti

V průběhu schůze informoval Dr. Mráz o návrhu zásad zákona o Československé učené společnosti, České akademii věd a Slovenské akademii věd.

V soutěži mladých spektroskopiků byly oceněny práce :

1. cena : Dr. Stanislav Kamba (experimentální studie vysokoteplotních supravodičů typu $YBa_2Cu_3O_7$ pomocí daleké infračervené a submilimetrové spektroskopie)
2. cena : Dr. Martin Polčík (studium elektronové struktury (YBaCu)-kysličníků pomocí rtg emisní spektroskopie)
3. cena : Ing. Martin Nikl (luminiscenční spektroskopie chloridů olova)
3. cena : Dr. Ondřej Šipr (aktuální metody studia vlastností a struktury pevných látek).

(Resumé předložených prací jsou uvedena dále v části Referáty).

Rekapitulace z přednesených zpráv předsedů jednotlivých

sekcí :

sekce optické atomové spektroskopie uspořádala v roce 1990 3. seminář o ICP, seminář Nové směry v AAS s elektrotermickou atomizací a Kurs AAS (celkový počet účastníků 293); sekce molekulové spektroskopie uspořádala v roce 1990 Kurs měření vibračních spekter (18 posluchačů); sekce speciálních spektroskopických metod uspořádala v roce 1990 Konferenci IAA 90, RTG seminář, 3. školu hmotnostní spektrometrie a školu Fyzikální interakce v elektronové spektroskopii (celkový počet účastníků 193). Pracovních schůzí uspořádaly v r. 1990 odborné skupiny 12 za účasti 284 členů.

Ve zprávě o hospodaření zdůvodnila Ing. Kolihová návrh předsednictva na zvýšení členských příspěvků (zvýšení cen papíru, tisku, poštovního, nájmu aj.).

Dr. Ryska uvedl ve zprávě o zahraniční činnosti, že bylo umožněno členství ve Společnosti i zahraničním pracovníkům a že se v r. 1990 zúčastnilo akcí Společnosti celkem 28 zahraničních odborníků. Dále konstatoval, že přes veškeré úsilí předsednictva se nepodařilo od organizátorů CSI v Bergenu získat slevu na konferenčních poplatcích pro členy Společnosti.

S hlubokým zármutkem oznamujeme,

že dne 5. února 1991

zemřel po krátké nemoci ve věku nedožitých 81 let

Jan M o j ž í š

zakládající člen Společnosti a vynikající odborník
v oboru atomové spektroskopie.

SEKCE MOLEKULOVÉ SPEKTROSKOPIE

OS VIBRAČNÍ SPEKTROSKOPIE

uspořádala ve dnech 4. - 8.2.1991 již tradiční Kurs měření vibračních spekter. Kurs byl uspořádán ve spolupráci s pracovníky kateder chemie Přírodovědecké fakulty University Karlovy v Praze na Albertově za účasti 18 frekventantů.

V přednáškách prezentoval Dr.S.Hilgard základní pojmy popisu vibračních spekter, popis dispersního infračerveného spektrometru a jeho funkce, stupnice vlnčtovou a propustnosti, jejich recalibraci a zdroje chyb, IČ spektrometr a spojení se stanicí dat a počítačové zpracování spekter.

O svých zkušenostech při přípravě vzorků a o různých standardních technikách měření IČ spekter referoval Dr.V.Šára.

S identifikací látek pomocí vyhledávacích programů (SEARCH) seznámili účastníky kursu Ing.F.Hanousek a Ing.Večerníková.

O principech IČ spektroskopie s Foutierovou transformací (FTIR) hovořil Doc.B.Strauch, o dispersním spektrometru Specord M 80 a jeho obsluze pak Doc.K.Volka.

Na tuto přednášku navazoval seminář firmy Carl Zeiss, Jena, na němž byl širší veřejnosti předveden Specord M 82, řízený počítačem.

Ve středu 6.2. odpoledne se konal za velké návštěvy zdařilý seminář firmy Nicolet, na kterém Dr.I.Dominák informoval o firemním výrobním programu FTIR spektrometrů, principech IČ spektroskopie s Fourierovou transformací, různých technikách měření IČ spekter, o manipulacích se spektry a o spojení se separačními metodami (GC-FTIR, SCF-FTIR), TGA-FTIR a FT Ramanovou spektroskopií. Byl demonstrován v chodu model 205 Nicolet Analytical Instruments.

Dr.J.Pecka v přednášce "Spektrometr a počítač" hovořil o užití výpočetní techniky ve spektrometrii, o kontrole a automatizaci měření, zpracování naměřených dat, vytváření databází a vyhledávání dat, struktura mikropočítače, nejběžnějších typech mikroprocesorů a o koprocesorech, dalších částech mikropočítačů (paměti, vstupní a výstupní zařízení, vnější paměti), programové vybavení, systémových programech, CP/M, DOS a dalších systémech, programovacích jazycích a problémových programech. Zabýval se též datastancí PE 3600, počítači PC(AT a XT),

jejich technickým uspořádáním a vybavením, systémem PC-DOS a v závěru i 32-bitovými počítači a trendy dalšího vývoje.

Protože se kurzu účastnil větší počet pracovníků z oblasti vodohospodářství, byla do programu zařazena přednáška Dr.I. Němcové o současné UV/VIS absorpční spektrofotometrii.

Spektrální analýzou vody se zabýval Ing.Z.Vavrouch. Podrobnější výtah této přednášky je připojen v závěru této zprávy.

O IČ spektrech čs. ropných výrobků produkovaných Benzinou a některých dalších látek, významných pro ekologii, informoval Ing.Valdauf. S literaturou vibrační spektroskopie, prezentací vibračních spekter a s nepravými spektrálními pásy uzavřel přednáškový cyklus Doc.B.Strauch, garant kurzu.

V demonstračních cvičeních se účastníci kurzu po skupinách seznámili s měřením spekter plynů, kapalin a kvantitativní analýzou s použitím IČ spektrometru PE 684 + DS 3600. Dr.Hilgard demonstroval různé typy kyvet, byly měřeny transmisní charakteristiky infrasilových a suprasilových křemenných kyvet, bylo pojednáno o rozpouštědlech pro IČ spektroskopii a o jejich vlastnostech a čištění a byla srovnávána propustnost spektrálního a komerčního chloroformu se stabilizační přísadou ethanolu. V kvantitativní analýze bylo provedeno stanovení obsahu ethanolu v komerčním chloroformu metodou standardního přídatku.

Dr.Šilha demonstroval metodiku měření IČ spekter pevných látek a reflexní metody, Doc.Volka instruoval o obsluze přístroje IR Specord M 80 a Ing.Hanousek s Ing.Večerníkovou předvedli způsob identifikace látek v systému PV-IBMXT-Search. Možnosti a výhody FTIR spektrometrie byly po celý týden předváděny na přístroji Nicolet model 205 včetně jednotek pro horizontální ATR, spekulární a difusní reflexi (DRIFT). Pro zájemce o spektrální analýzu vody byly rovněž demonstrovány přístroje UV/VIS PU 8800 a UV/VIS Specord 40 s instruktivními úlohami.

Kurs byl zakončen hodnotící anketou účastníků. Vedení kurzu nyní připravuje kurs interpretací vibračních spekter.

Zdeněk Vavrouch, Výzkumný ústav vodohospodářský Praha, pobočka Brno : Analýza vod infračervenou a ultrafialovou spektrofotometrií (syllabus referátu)

Klasifikace ropných látek dle jejich fyzikálních a chemických vlastností.

Infračervená spektra hlavních složek ropných látek - alkanů, alkanů cyklických a aromátů - demonstrece na modelech n-hexadekanu, cyklohexanu a aromátů typu benzen, toluen, xylen.

Extrakce vod nepolárními rozpouštědly, separace polárních látek chromatografií se silikagelem.

Možnosti charakterizace ropných látek, extrahovaných z vod pomocí stanovení poměru počtu methylových a methylenových skupin (R_{CH_3/CH_2}). Stanovení % obsahu uhlíku vázaného v aromátech ($\%C_A$),

v alkanech ($\%C_p$) a v cykloalkanech ($\%C_N$).

Stanovení extrahovatelných nepolárních látek (starší označení : ropné látky) z vod po jejich okyselení minerálními kyseliny a extrakcí trichlorotrifluorethanem (Freon, Ledon 113) nebo tetrachlormethanem s oddělením polárních látek sorpcí na silikagelu. Měření absorbancí pásů příslušejících asymetrickým C-H

vibracím CH_2 a CH_3 skupin, příp. aromatickým vibracím v oblasti nad 3000 cm^{-1} .

UV spektra extraktů ropných látek z vod po odstranění polárních látek.

Charakterizace znečištění těžšími ropnými látkami v extraktu vod měřením poměru absorbancí v oblasti u 220 a 260 nm (A_1/A_2).

Kvantitativní stanovení ropných látek ve vodách v UV oblasti jako alternativní, méně spolehlivá metoda (ve srovnání s IR). Menší správnost výsledků dána větší variabilitou složení aromátů - velké rozdíly v absorpčních koeficientech a zpravidla menší podíl aromátů v ropných produktech ve srovnání s alkány a alkanocyklany.

Měření v UV oblasti se provádí usanční metodou extrakce vody z kyselého vzorku rovněž F 113 nebo CCl_4 a měřením absorbance při 270 nm.

Kalibrace v UV oblasti - směs toluenu, ethylbenzenu a 2,3-dimethylnaftalenu v daných váhových poměrech nebo s použitím konkrétních ropných látek, které znečistily vodu.

Moderní metody UV spektrofotometrie - 1.-4. derivace spekter, měření $\log A$ aj.

OS SPEKTROSKOPIE PEVNÉHO STAVU

uspořádala ve spolupráci s Fyzikálním ústavem ČSAV dne 6.12.1990 schůzi na téma Optická bistabilita s přednáškou RNDr. Miroslava Šulce z VŠST Liberec "Tripletová absorpce organických látek v matici (1. Měření absorpce stavů s dlouhou dobou života, 2. Speciální optické modulátory SLM)" a dne 11.12.1990 schůzi na téma Polovodičové supermřížky, jíž se zúčastnilo 13 členů odborné skupiny. Na této schůzi byly předneseny přednášky Ing. Ivana Gregory, CSc a RNDr. Vladimíra Vorlíčka, CSc "Vibrační spektra supermřížek : 1. Fonony v supermřížkách - obecný přehled, 2. Ramanova spektroskopie - experimentální výsledky." Na přednášky navazovala diskuse. Obě schůze připravil a řídil vedoucí odborné skupiny RNDr. Jan Polecha, CSc. (Do uzávěrky tohoto čísla Bulletinu nebyly doručeny příslibené výtahy z přednášek).

Další akcí OS spektroskopie pevného stavu byla schůze na téma Optická spektroskopie přechodových kovů v polovodičích, která se konala dne 6.5.1991 na ČVUT-FJFI v Praze a kterou připravil a řídil Ing. Zdeněk Bryknar, CSc. Na programu byla obsáhla přednáška Prof. Dr. H.-J. Schulze (Institut der Max Planck Gesellschaft, Berlin) "Optical Spectroscopy of Transition-metal Impurities in Compound Semiconductors". Schůze se zúčastnilo 12 členů odborné skupiny a pořadatel požádal autora přednášky o stručný výtah, který přinášíme v tomto čísle v části Referáty.

SEKCE SPECIÁLNÍCH SPEKTROSKOPICKÝCH METOD

OS LOKÁLNÍ ELEKTRONOVÉ MIKROANALÝZY

uspořádala ve dnech 15.-19.10.1990 ve Staré Lesné seminář "Fyzikální interakce v elektronové mikroskopii a mikroanalýze", jehož se zúčastnilo na 80 odborníků (viz předběžné oznámení v Bull. č. 61).

Vědecký program byl zahájen přednáškou Dr. B. Velického "Fyzikální zákonitosti interakce nízkoenergetických elektronů s hmotou". Byly probrány základní mechanizmy rozptylu elektronů s energií 1000 - 100 000 eV. Přednesená práce byla první tohoto druhu co do šíře záběru a ucelenosti problematiky.

Následovaly přednášky Dr. Polčíka z Fyzikálního ústavu ČSAV "Emise" a "Absorpce" rtg záření, které měly rovněž značný ohlas u publika, díky své logické stavbě a ucelenosti. Z teoretických přednášek zaujali též Dr. Pavlíček a Dr. Starý svými modely Monte Carlo pro výpočet emisní funkce, energetických ztrát atd. K této tematice patřila též přednáška Dr. Jurka a Ing. Hulínského o ohřevu vzorku el. svazkem. O vlivu chemické vazby na rtg. spektrum přednášel Dr. Košina z SVŠT Bratislava. Nové detektory elektronů, jejich konstrukci a vývoj podal Dr. Aučtátka ve své zajímavé přednášce. Dr. Labár z Maďarské akademie věd přednášel o vlivu nezářivých přechodů na změnu v hloubkovém rozdělení emisní funkce rtg. charakteristického záření. Kromě odborných přednášek byla večer organizována panelová diskuse na téma "Současný stav a budoucnost HREM. Zobrazení atomu - realita či fikce", kterou vedl Ing. J. Švejcár z VUT Brno.

Další diskuse proběhla na téma "Analýza lehkých prvků". Část večerů byla též věnována firemním přednáškám. Semináře se zúčastnily firmy KEVEX, LINK a Tesla, které též vystavovaly přístroje, na nichž bylo možno demonstrovat různé funkce. Přednášky byly doplněny postery na různé temata z výzkumu i praxe.

Seminář lze charakterizovat jako velmi zdařilý, jak po stránce vědecké tak i společenské.

OS HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE

ve spolupráci s PřF UK a firmou FINNIGAN (zastoupenou firmou SPECTRONEX) uspořádala dne 25.2.1991 2.seminář firmy FINNIGAN, jehož se zúčastnilo přes 40 odborníků. V úvodu semináře byly projednány organizační záležitosti odborné skupiny a Dr.Ryska podal informace o 12. IMSC '91 v Amsterdamu.

Následovaly 2 přednášky Dr.P.Christiansena (Finnigan MAT) "The Use of Thermospray LC/MS and MS/MS for Quantitative Determination of Pesticides in Environmental Samples" a "Electrospray Ionization Coupled to LC/MS for the Analysis of Compounds of Biological Interest" a přednáška Ing.J.Nováka (Spectronex Praha) "Praktické zkušenosti s použitím interface LC/MS na přístrojích LC/MS Incos 50 (500)". Po obědě poskytnutém firmou Spectronex bylo praktické předvedení přístroje LC/MS Incos 50 v laboratoři přírodovědecké fakulty UK.

Seminář připravil a řídil vedoucí OS Dr.Miroslav Ryska,CSc.

OS RENTGENOVÉ SPEKTROMETRIE

uspořádala ve spolupráci s firmou PHILIPS 14.ledna 1991 v Litvínově seminář "Software Uniquant", jehož se zúčastnilo přes 30 zájemců. Hlavním přednášejícím byl Dr.de Jongh (Philips), který přednesl přednášky Princip a použití softwaru UNIQUANT a Teoretické předpoklady softwaru, které pak doplnil výkladem při praktickém předvádění na přístroji PW1404, a to za použití vzorků, přinesených účastníky.

UNIQUANT je software, který je schopen během 15 minut provést semikvantitativní stanovení 60 prvků těžších než F. Při praktických analýzách vzorků účastníků byla chyba při obsahu analytu vyšší než 0.1% nepřevyšující 20% z hodnoty výsledku.

Veškeré náklady na seminář uhradila firma PHILIPS, seminář připravil a řídil Dr.Václav Macháček, CSc, předseda OS rtg spektrometrie.

Další akcí OS rtg spektrometrie byl seminář Výměna zkušeností z laboratoří v CSFR a přístroje ARL, který se uskutečnil ve dnech 15.-17.4.1991 v Bahenci u Jablůnkova za účasti 42 odborníků.

V úvodu semináře proběhla krátká sdělení všech účastníků o programu svých laboratoří. V přednáškové části se problematikou různých druhů software přístrojů ARL zabývali v samostatných příspěvcích Ing.Václav Helan, Ing.Karel Kořínek a Ing.Šárka Vinklerová. Ing.Eduard Svätý přednášel o stanovení ferrosilicinu a Ing.Jan Halfar o zkušenostech z analýzy materiálů v cementech. O novinkách firmy ARL v oblasti RFA hovořil pracovník firmy p.Bonvin a na možnosti inovace starých přístrojů ARL upozornil p.Tymein. Diskuse účastníků semináře zahrnovala širokou problematiku od standardů až po ekonomiku laboratoří a vyústila v návrh uspořádat příští zasedání OS přibližně za rok, pravděpodobně v Herlanech u Košic, přičemž do programu byly mj. navrženy tématické okruhy kalibrace, statistické výpočty a uplatnění v ekologii.

KOMISE

KOMISE PRO SPEKTROSKOPICKÉ METODY MONITOROVÁNÍ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

uspořádala dlouho očekávaný (neboť aktuální v průřezu všech sekcí) svůj 7.seminář, a to v Prachaticích v době od 15. do 19.4.1991. Spolupořadatelem byla čs.firma ANECLAB, rozvíjející svoji aktivitu právě v dané oblasti.

Přibližně dvoudenní blok přednášek a krátkých sdělení zaměřený k problematice monitorování anorganických analytů byl zastoupen dvaceti vystoupeními. Následoval jeden a půl denní blok přednášek monitorování organických látek reprezentovaných třinácti přednáškami.

Úvodní přednáška J.Musila byla zaměřena na spolehlivost analytických dat, nutnost a možnosti jejich zabezpečování. Tohoto závažnému a vždy aktuálnímu tématu bylo v průběhu semináře zaměřeno ještě několik dalších vystoupení, např. kolegů J.Nováka, M.Bezačinského, I.Obrusníka a J.Kučery, hovořících k obecné rovině nebo i ke specifické problematice. Spolehlivosti analytických dat, potřebě a možnostem jejich zabezpečení byla věnována 1.panelová diskuse, kterou P.Püschel cílil k vyjádření názoru účastníků semináře na práci laboratoří v nových, často zcela změněných podmínkách, hlavně ekonomických, a to ve vazbě na kvalitu dat. Tyto změny se budou v tržních podmínkách podílet na selekci laboratoří. Seminář probíhal v duchu snahy přednášejících vybrat ekologicky i analyticky zajímavé náměty využití spektroskopických metod. Nechyběly přednášky zaměřené na ekoanalytiku ovzdušší, vod, půd, problematiku hygieny, cizorodých látek apod. Bohužel, nebyly prezentovány naléhavě doléhající otázky analytické kontroly skládkového hospodářství. Částečně byla diskutována metodika vzorkování tuhých domovních odpadů vzhledem k vypovídací schopnosti získávaných analytických dat.

Určitou novinkou 7.semináře Komise pro spektroskopické metody monitorování ŽP bylo vystoupení jednotlivých zástupců nových čs. firem s jejich nabídkami a presentace firem zahraničních. Pouze intenzivnější účast spolupořádající firmy ANECLAB účastníci semináře postrádali.

Poučením pro příští setkání analytiků polymetodického zaměření je názor účastníků, rozdělit jednotlivé přednášky do skupin nikoli podle příslušnosti k metodice, ale podle uceleného řešení určitého analytického problému metodami monitoringu anorganických i organických látek. Tím bude dosaženo větší propojenosti celého semináře a hlavně se omezí fluktuace organiků na přednáškách o anorganické analýze a opačně. Aktuálním námětem je zajištění účasti odborníka z oblasti legislativy ŽP, akreditace pracovišť a laboratoří, tvorby norem či respektování evropských norem.

Z programu semináře uvádíme dále hlavní přednášky v pořadí, jak byly prezentovány :

J. Novák, Český hydrometeorologický ústav, Praha :
Kontrola kvality dat v automatických měřicích systémech kvality ovzduší

D. Göttlich, ACHP Mstětice, Zeleneč :
Snížení výnosů zemědělských plodin z negativního působení průmyslových imisí v indikaci podle SO₂

J. Kubizňáková, P. Láznická, Ústav krajinné ekologie ČSAV, České Budějovice :
Analýza vzorků ovzduší a srážek metodou ICP

I. Obrusník, Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež :
Použití RM při analýze vzorků z životního prostředí

B. Stárková, Klimacentrum a.s., Praha :
Použití energiově disperzního analyzátoru pro rozbor vzorků tuhých imisí

J. Horák, SHD odb. revírní ekologie, Most :
Organizace a řízení tvorby a ochrany životního prostředí v podmínkách SHD

J. Kučera, Ústav jaderného výzkumu, Řež :
Použití neutronové aktivační analýzy pro kontrolu životního prostředí

F. Hezina, Aneclab, České Budějovice :
Stanovení křemíku v přírodních vodách metodou ICP OES

J. Píza, Okresní hygienická stanice, Klatovy :
Stanovení velmi nízkých koncentrací rtuti ve vodách pomocí zařízení TMA 254

V. Spěváčková, ČVUT FJFI, Praha :
Problematika analýzy půd

I. Obrusník, Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež :
Použití metody PIXE při analýze vzorků ze životního prostředí

M. Bezačinský, VÚMO s.p., Praha :
Odběr vzorků emisí - možnost ztráty informace

D. Kolihová, VŠCHT katedra anal. chemie, Praha :
Stanovení stopových kovů v kompostech

J. Staňa, ÚKZÚZ, Brno :
Problematika analytiky stanovení těžkých kovů v půdách

J. Tauferová, Vodovody a kanalizace, Hradec Králové :
Kovové mikroprvky ve fosilních kostech a životní prostředí

J. Toman, UNIGEO s.p., Brno :
ICP-OES odpadních olejů a olejových kalů

B. Vlčeková, Katedra fyzikální chemie PFF UK, Praha :
Spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu a její využití pro monitorování životního prostředí

A. Horna, VCHZ VÚ průmyslové chemie, Pardubice :
Detekce výbušnin ve vodách a půdě, rozkladné produkty

P. Zachař, VŠCHT, Praha :
Stanovení organických látek v ovzduší

T. Gál, Pedagogická fakulta, Nitra :
Niektoré výsledky analýzy ovzdušia metódou hmotnostnej spektrometrie

J. Kusý, VÚHU, Most :
Analýza metabolitů rostlin

M. Ryska, VÚ pro farmacii a biochemii, Praha :
Současné metody hmotnostní spektrometrie, jejich možnosti a perspektivy v analytice životního prostředí

J. Vilímek, Aneclab, České Budějovice :
Problematika stanovení PCB v biologickém materiálu

I. Vídén, VŠCHT, Praha :
Stanovení vybraných organických polutantů v minerálních vodách západočeských zřídél

V. Kubelka, VŠCHT, Praha :
Monitorování substituovaných fenolů ve vodním prostředí

J. Čermák, VÚ organických syntéz, Pardubice :
Využití GC/MS v analýzách životního prostředí chemického závodu

V. Valenta, J. Stupka, A. Čapková, Vodní zdroje GLS, Praha :
Výskyt polycyklických aromatických uhlovodíků v pitné vodě ČR

Program byl dále obohacen komerčními příspěvky firem :
PERKIN-ELMER, GmbH (H.Hein)
NICOLET (I.Dominak)
ANALYTIKA, s. s r.o. (B.Doležal, V.Sychra)
ALTEC, s. s r.o. (R.Hlaváč)

REFERÁTY

Vladimír Nováček, Vladislav Marek, ČKD - Technická laboratoř, Praha 9 : Hodnocení a analýza maziv

Jako maziva mohou sloužit látky všech skupenství. K hodnocení jejich vlastností a analýze jejich složení se používá řada metod. Účelem našeho příspěvku je podat stručný přehled nejdůležitějších metod s důrazem na metody spektroskopické. Protože významem a četností použití vynikají mazací oleje a plastická maziva, soustředíme pozornost především na ně.

Mazací oleje se rozdělují podle původu na dvě skupiny : ropné oleje a syntetické oleje. Obě skupiny jsou složité směsi základového oleje a zušlechťujících přísad, jejichž kombinace má zaručit požadované vlastnosti oleje. Mazivo, jehož základový olej je ropný, je ještě o něco složitější směs vzhledem k obsahu různých typů uhlovodíků v základovém oleji.

Pro analýzu a charakterizaci základových olejů je velmi často používána hmotnostní spektrometrie, která je vhodná pro analýzu nasycených i nenasycených uhlovodíků prakticky v libovolném destilačním rozmezí. Analýzu složitých uhlovodíkových směsí, jakými oleje jsou, lze provádět dvojím způsobem : a) metodou fragmentových iontů, b) metodou molekulových iontů. Je vhodné před samotnou analýzou rozdělit vzorek na nasycený a aromatický podíl (např. chromatograficky) a tyto podíly analyzovat samostatně. Pro oba podíly je možné použít několik postupů analýzy. U nasyceného podílu je vhodná metoda podle ASTM D 2786 [1]. Aromatický podíl se výhodně analyzuje metodou molekulových iontů. Analýza mazacích olejů hmotnostní spektrometrií je popsána např. v práci Hancocka a Hodgese [2], Mitery a spolu pracovníků [3] a Campany a Frease [4]. Pro analýzu syntetických mazacích olejů použil Zeman hmotnostní spektrometrii ve spojení s plynovou chromatografií [5]. Často se hmotnostní spektrometrie používá ke studiu látek, které slouží jako přísady do mazacích olejů [6-10] :

Méně často se pro analýzu základových olejů používá infračervená spektroskopie, a to proto, že jde vlastně o nepřímé získání výsledků, neboť musí být provedena kalibrace intenzity pásů v infračerveném spektru ropnými frakcemi, jejichž složení

je určeno jinou metodou. Nejčastěji se pro kalibraci používá metoda n-d-M. Při použití infračervené spektroskopie se jedná o orientační skupinovou analýzu a výsledkem jsou hmotnostní zlomky aromatického uhlíku C_A , alkenického uhlíku C_P a cykloalkanického uhlíku C_N v průměrné molekule měřeného vzorku. Postup takového stanovení je popsán v práci Shrivastavy a dal. [11]. V práci Branta a Kiviata je popsána metoda stanovení celkového obsahu aromatů v mazacím oleji infračervenou (IČ) spektroskopií [12]. Autoři použili mikroprocesorem řízený IČ spektrometr. Pro kalibraci použili vzorky, které předem analyzovali vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií (HPLC). Při srovnání IČ spektroskopie a HPLC dosáhli korelačního koeficientu 0,92 - 0,99.

Mnohem častěji se IČ spektroskopie používá při analýze a stanovení přísad v mazacích olejích. Je to pochopitelné, neboť přísady jsou většinou látky s odlišným složením, než je uhlovodíkový základ oleje. V IČ spektru tedy vykazují charakteristické pásy odlišné od pásů uhlovodíků. Např. Dimov a dal. použili IČ spektroskopii ke stanovení antioxičních přísad v transformátorových olejích [13]. Autoři zjistili, že stanovení velmi rozšířeného nízkoteplotního antioxidantu 2,6-ditercybutyl-p-kresolu je dostatečně přesné i v použitých transformátorových olejích. Pro analýzu Ca-sulfonátů použili IČ spektroskopii Bačovský a dal. [14]. Polymethylmethakrylát se používá jako přísada zlepšující viskozitně-teplotní vlastnosti oleje a jako snižovač bodu tuhnutí oleje. Pro jeho stanovení použili IČ spektroskopii Ivanov a dal. [15].

IČ spektroskopie našla také široké uplatnění při hodnocení kvality použitých mazacích olejů. Při oxidaci mazacího oleje během provozu vznikají látky s karbonylovou skupinou $C=O$, které mají charakteristický pás v oblasti vlnočtu 1740 - 1700 cm^{-1} . Během provozu dochází také k rozkladu a úbytku přísad, což je možné IČ spektroskopií dobře sledovat. A konečně může také dojít k průniku nežádoucích látek do oleje. V případě vody a nemrznoucích směsí na bázi glykolů se s výhodou používá IČ spektroskopie ke stanovení těchto látek v mazacích olejích. Použití IČ spektroskopie pro analýzu motorových olejů popisují např. Coates a Setti [16], Wooton a dal. [17]. Kadam a Zinge uvádějí jako charakteristické pásy pro změny složení motorového oleje pás okolo 1740 cm^{-1} , dále 1155 a 830 cm^{-1} [18]. Pro sledování úbytku přísad v průmyslových olejích použili IČ spektroskopii Kozlova a dal. [19]. Stupeň oxidace leteckého hydraulického oleje pomocí IČ spektroskopie sledovali Sagaj a dal. [20]. Získali vztah mezi číslem kyselosti oleje, jeho viskozitou a absorbancí skupiny $C=O$ při 1710 cm^{-1} . Japonský patent firmy Nippon Oil chrání postup stanovení obsahu vody v hydraulické kapalině pomocí IČ spektroskopie [21]. Další možnosti přineslo využití IČ spektrometrů s Fourierovou transformací. Například firma Nicolet nabízí přístroj 8210 Oil Analyzer, který využívá IČ spektroskopii s Fourierovou transformací společně s ATR technikou. Pomocí přístroje lze přímo měřit znečištění oleje, stupeň oxidace a nitrace, obsah paliva v oleji a obsah glykolu a vody v oleji.

Poměrně často se IČ spektroskopie používá při analýze plastických maziv, především k jejich charakterizaci. Plastická ma-

ziva jsou koloidní soustavy, ve kterých spojitou fází tvoří mazací olej a zpevňovačlo je anizotropní tuhá látka, která prostupuje ve formě souvislé kostry kapalnou fází tak, že vzniklá disperze získává vlastnosti typické pro plastický stav. Vlastnosti plastického maziva jsou zlepšovány přísadami. IČ spektroskopie je vhodná k identifikaci základního oleje, zpevňovačla i přísad. Jako příklad lze uvést práci Al-Sammerraie a Saída [22]. Izcue a Krafft pojednávají o využití IČ spektroskopie při vývoji a výrobě plastických maziv [23]. Polské autorky stanovovaly anti-oxidanty v plastických mazivech IČ spektroskopii [24].

Další metodou, která je využívána hlavně při výzkumu, vývoji a výrobě maziv, je nukleární magnetická rezonanční spektroskopie (spektroskopie NMR). Při analýze mazacích olejů se využívá především C-13 rezonance, méně často protonová rezonance. Pro charakteristiku struktur molekul uhlovodíků v základním oleji využili C-13 NMR spektroskopie Suzuki a dal. [25]. Motorové oleje analyzovali pomocí C-13 NMR spektroskopie Sklenář a Hájek [26]. Sovětští autoři využili ke studiu základních olejů také NMR spektroskopii [27]. Hurst a Sheeley použili ke stanovení nenasyčených vazeb v základním oleji NMR spektroskopii a porovnali výsledky s jodovým číslem [28]. Pro odhad a identifikaci složení směsí základních olejů použili Deane a dal. NMR spektroskopii [29]. Poměrně často se v literatuře také objevují zprávy o použití P-31 NMR spektroskopie při analýze přísad typu dialkyl(diaryl)-dithiofosfátů, které jsou jednak vysokoteplotní antioxidanty, jednak zlepšují protioděrové vlastnosti maziv. O tomto problému pojednává ve své zprávě Chen [30]. Při analýze těchto a dalších přísad použil Marshall P-31 NMR spektroskopii s Fourierovou transformací [31].

Luminiscenční spektroskopie, při které lze získat fluorescenční a fosforescenční spektrum, se při analýze maziv rozděluje na tři skupiny podle objektu stanovení. První, a podle odkazů z literatury nejpočetnější skupina, zahrnuje stanovení kovů přítomných v oleji následkem opotřebení stroje. Chrom, měď, železo, nikl a zinek takto stanovili Babinski a dal. [32]. Stanovení chromu, cínu, olova, mědi a železa v použitých mazacích olejích pomocí vlnově dispersní fluorescence popsali Searle a Thompson [33]. Ve druhé skupině jsou analýzy přísad do olejů, které ve svých pracích popisují např. Westová [34] nebo Stehr [35]. Třetí skupinu tvoří stanovení síry a chloru v olejích. Stanovení síry v olejích a palivech popisují Bauer a dal. [36]. Stanovení celkového obsahu chloru v základních olejích různými metodami, mezi nimi i luminiscenční spektroskopii, popsali Pei a dal. [37].

Málo se při analýze maziv používá ultrafialová spektroskopie. Při její aplikaci na složité směsi uhlovodíků je nutné přijmout určité zjednodušující předpoklady. Je nutné použít průměrný absorpční koeficient, je nutné předpokládat, že nejsou přítomny jiné skupiny, které by absorbovaly v měřené oblasti, nebo je nutné tyto látky vhodně odstranit. Pro kvantitativní analýzu více-složkových směsí je nutné znát celý průběh ultrafialového spektra každé z přítomných látek. Největší význam při analýze uhlovodíkových směsí má ultrafialová spektroskopie pro stanovení aromátů. V oblasti maziv je to stanovení aromátů v bílých medicínálních olejích, kde je maximální obsah předepsán z hlediska zdravotní nezávadnosti. Ve vzorku nesmí být přítomny látky s obsahem síry

nebo kyslíku, které v měřené oblasti spektra absorbují. Tato podmínka je splněna, neboť silnou rafinací jsou sírné a kyslíkaté látky z medicínálních olejů odstraněny. V literatuře jsme našli postup stanovení dithiofosfátu zinku v mazacích olejích ultrafialovou spektroskopii, který je chráněn japonským patentem [38].

Se zavedením laserů jako zdrojů záření vzrostl význam Ramanovy spektroskopie. Protože stanovení absolutních intenzit linií v Ramanově spektru je ještě obtížnější než ve spektru infračerveném, vztahuje se intenzita Ramanových linií při kvantitativní analýze uhlovodíkových směsí k intenzitě referenční linie. Podíl intenzity sledované linie a intenzity linie referenční určuje tzv. rozptylový koeficient. Pro směsi látek stejného typu je rozptylový koeficient přímo úměrný objemové koncentraci přítomné látky. O kvantitativní analýze uhlovodíkových směsí Ramanovou spektroskopii neexistuje v literatuře příliš zmínek. Publikované práce se týkají především analýzy lehčích ropných produktů jako jsou benzíny. Pacynko a dal. publikovali práci [39], podle které použili Ramanovu spektroskopii ke studiu mikrostruktury uhlovodíků v mazacím oleji. Ramanova spektra syntetických maziv v oblasti elastohydrodynamického mazání popisují ve své práci Gardiner a dal. [40].

Velmi široké uplatnění při stanovení kovů přítomných v mazivech nacházejí atomová absorpční spektrometrie (AAS) a atomová emisní spektrometrie (AES). Jedná se o stanovení kovů, které jsou součástí přísad, a o stanovení kovů, které jsou v mazivech přítomny jako důsledek opotřebení kovových povrchů mazaných mazivem. V prvním případě analýzy přísad v mazivech, především v mazacích olejích, je stanovení bez větších problémů. Mazací olej s přísadami je homogenní směs, kterou lze po naředění rozpouštědlem přímo analyzovat. Stanovení může být ovlivněno především organickou maticí vzorku. O analýze maziv zaměřené na stanovení kovů z přísad je možné nalézt v literatuře řadu odkazů. Například Kunicová a Cergoljová použily AAS ke stanovení vápníku, hořčíku a zinku v motorových olejích [41]. Dits použil při stanovení vápníku v mazacích olejích pomocí AAS sůl hydroxidu draselného a 2-ethylhexanové kyseliny pro potlačení ionizace [42]. Vliv interferencí na stanovení barya v přísadách do mazacích olejů pomocí AAS studovali Rohoň a dal. [43].

V druhém případě - stanovení částíček kovů vzniklých opotřebením - je situace komplikovanější. Mazací olej tvoří s částíčkami kovů heterogenní směs. Standardy používané ke kalibraci jsou kapalné organokovové sloučeniny. Kromě toho citlivost přístrojů se vzrůstající velikostí částíček kovů prudce klesá. Tyto skutečnosti značně ovlivňují přesnost výsledků při tzv. přímé metodě stanovení, kdy se vzorek oleje pouze naředí rozpouštědlem a přímo analyzuje. Problematikou vlivu velikosti částic kovu na přesnost stanovení pomocí AAS se zabývali Jantzen a dal. [44]. Pro stanovení kovů nezávislé na velikosti částic kovů byly vyvinuty různé nepřímé metody. Jejich nevýhodou proti přímé metodě je několikanásobně delší čas nutný k analýze. Kaufman a dal. [45] vyvinuli postup pro stanovení kovů, při kterém je vzorek oleje nejprve smíchán se směsí kyselin fluorovodíkové, chlorovodíkové a dusičné a poté analyzován. Pak je vzorek oleje analyzován přímou metodou. Rozdíl v obsazích kovu stanovených oběma postupy určuje podíl velkých částic. Porovnání přímé a ne-

přímé metody při stanovení železa v použitých olejích pomocí AAS provedl Marold [46]. Výrazné zlepšení pro stanovení kovů v mazivech nezávislé na velikosti částic kovů znamenalo použití metody AES s indukčně vázaným plazmatem (ICP). Velké teploty v plazmatu umožní potřebnou atomizaci kovů i v případě větších částic. Fujimatsu a dal. [47] použili AES-ICP ke stanovení prvků v olejích. Vzorky byly rozpuštěny v methylizobutylketonu. Autoři uvádějí vynikající přesnost a citlivost metody při stanovení hliníku, chromu, mědi, železa, niklu a dalších prvků. Optimalizací stanovení kovů v olejích pomocí AES-ICP se zabýval Brocas [48]. Automatizaci postupu stanovení kovů v použitých olejích popisují ve své práci Granchi a dal. [49].

Stručně o hodnocení obecných vlastností maziv :

- a) Funkční vlastnosti - stanovuje hustota, viskozita, závislost viskozity na teplotě, reologické vlastnosti plastických maziv, konzistence plastických maziv, elektrická pevnost elektroizolačních olejů.
- b) Teplotní oblast použití maziv - pro její vymezení se stanovují bod zákalu, bod tuhnutí, bod vzplanutí, odparnost, u plastických maziv bod skápnutí.
- c) Životnostní vlastnosti - hodnotí se odolnost proti oxidaci, tepelná stálost, případně odolnost proti vlivu dalších energií, odolnost proti chemickým látkám (podle způsobu použití maziva - např. u olejů pro chladicí kompresory se hodnotí odolnost oleje proti použitému chladivu).
- d) Povrchové vlastnosti - hodnotí se pěnovitost, schopnost tvořit aerosól, schopnost tvořit emulze, vliv na těsnicí materiály a barvy, čisticí a rozptylovací schopnost (především u motorových olejů), ochranná schopnost.
- f) Fyziologické vlastnosti - především se hodnotí biologická agresivita a kancerogenost.

Závěrem našeho stručného přehledu bychom chtěli upozornit na knihu Mosteckého a dal. [50], ve které jsou spektroskopické metody vhodné pro analýzu směsí uhlovodíků probrány velmi podrobně a ze které je možné získat mnoho cenných informací i pro spektroskopickou analýzu maziv.

Literatura :

1. ASTM Method 2786-71
2. Hancock R.A., Hodges M.G. : Int.J.Mass Spectrom. Ion Phys 46, 317 (1983)
3. Mitera J., Šebor G., Šmídl P., Hájek M. : Sb. VŠCHT v Praze, Tech. paliv, D52, 243 (1985)
4. Campana J.E., Freas R.B. : ASLE Trans. 29, 2, 235 (1986)
5. Zeman A. : Fresenius Z. Anal. Chem. 310, 3-4, 243 (1982)
6. Tanasov I.I., Vychrestjuk N.I. : Neftepererab. neftechim. (Kyjev) 33, 54 (1987)
7. Przybylski Z., Borkowská A. : Sb. VŠCHT v Praze, Tech. paliv, D42, 39 (1980)
8. Kozák P., Rábl V. : Sb. VŠCHT v Praze, Tech. paliv, D42, 129 (1980)
9. Bartl P., Schaaff A. : Fresenius Z. Anal. Chem. 312, 4, 319 (1982)

10. Tsuchiya M., Kuwabara M., Musha K. : Anal. Chem. 58, 4, 695 (1986)
11. Srivastava S.P., Sarowha S.L., Singh I.D. : Proc. Symp. Infrared Technol. Instrum. 322 (1981)
12. Brant W.C., Kiviat F.E. : Anal. Instrum. 21, 35 (1985)
13. Dimov N., Christov T., Karanešev K., Kovačeva K. : Schmierungstechnik 10, 6, 181 (1979)
14. Bačovský M., Strauchová A., Antalík J., Miglierini K., Vávra J. : Ropa a uhlíe 28, 1, 51 (1986)
15. Ivanov V.I., Jelagin A.L., Levin A.A., Baškatova S.T. : Chim. technol. topl. masel 9, 35 (1983)
16. Coates J.P., Setti L.C. : SAE Spec. Publ., SP-558, 37 (1983)
17. Wooton D.L., Lawrence B.J., Damrath J.G. : SAE Spec. Publ., SP-589, 71 (1984)
18. Kadam A.N., Zingde M.D. : Res. Ind. 30, 4, 382 (1985)
19. Kozlova N.M., Mirzojanc S.A., Česnokova N.Z. : Chim. technol. topl. masel 9, 33 (1988)
20. Sagaj S.D., Cernova K.S., Zaskalko P.P., Korba L.V., Chrabrova I.L. : Neftepererab. neftechim. (Moskva) 1, 22, (1981)
21. Jap. patent č. 157144 (1982)
22. Al-Sammerai D., Said E. : Analyst (Londýn) 109, 3, 403 (1984)
23. Izcue G.A., Krafft S.A. : NLGI Spokesman 52, 5, 165 (1988)
24. Rychlik I., Kachlik-Olasinska B. : Ropa a uhlíe 27, 8, 491 (1985)
25. Suzuki T., Itoh M., Watanabe Y., Mitsudo T., Takegami Y. : Sekiyu Gakkaishi 24, 3, 151 (1981)
26. Sklenář V., Hájek M. : Sb. VŠCHT v Praze, Tech. paliv, D44, 339 (1981)
27. Kušnarev D.F., Afonina T.V., Demiděnko K.A., Bežanidze A.M., Dolbanova T.A., Kalabin G.A. : Chim. technol. topl. masel 1, 29 (1989)
28. Hurst W.J., Sheeley R.M. : Lubr. Eng. 40, 12, 714 (1984)
29. Deane J.M., Macfie H.J.H., King A.G. : J.Chemom. 3, 2, 359 (1989)
30. Chen S.B. : Report Meradcom-2372 (1982)
31. Marshall G.L. : Appl. Spectrosc. 38, 4, 522 (1984)
32. Babinski B., Gocłowski M., Jaskola M., Kucharski M., Zemlo L. : Nucl. Instrum. Methods 181, 1-3, 523 (1981)
33. Searle E., Thompson Ch.M. : Analyst (Londýn) 108, 1283, 254 (1983)
34. West H.M. : Adv. X-ray Anal. 25, 177 (1982)
35. Stehr K.C. : Adv. X-ray Anal. 25, 173 (1982)
36. Bauer H.M., Corbyn P.T., Green D. : Analyst (Londýn) 108, 1284, 335 (1983)
37. Pei P., Fleming R., Hsu S.M. : NBS Spec. Publ. 674, 271 (1984)
38. Jap. patent č. 223060 (1983)
39. Pacynko W.F., Yarwood J., Gardiner D.J. : Chem. Phys. 78, 3, 319 (1983)
40. Gardiner D.J., Baird E., Gorvin A.C., Marshall W.E., Dare-Edwards M.P. : Wear 91, 1, 111 (1983)
41. Kunic M., Cergolj I. : Nafta (Záhřeb) 33, 7-8, 457 (1982)
42. Dits J.S. : Anal. Chem. Acta 130, 2, 395 (1981)
43. Rohoň O., Oktávec D., Remeň J., Revús M. : Ropa a uhlíe 23, 8, 474 (1981)

44. Jantzen E., Buck V., Kaegler S.H. : Wear 87, 3, 331 (1983)
45. Kauffman R.E., Rhine W.E., Saba C.S. : US patent č. 429939 (1983)
46. Marold M. : Tribol. Schmierungstech. 32, 1, 2 (1985)
47. Fujimatsu K., Iino T., Učida H., Iwasaki K., Kogane T., Matano Y. : Bunseki Kagaku 30, 2, T11 (1981)
48. Brocas J.J. : Analisis 10, 8, 387 (1987)
49. Granchi M.P., Biggerstaff J.A., Hilliard L.J., Grey P. : Spectrochim. Acta, Part B, 42B, 1-2, 169 (1987)
50. Mostecký J., Hála S., Kuraš M., Popl M. : Analýza uhlovodíkových surovin, SNTL/ALFA (1984)

Antonín P a s e k a , Vysoká škola zemědělská, Praha,
 Jiří Karhan, VŠCHT, Praha : Zkušenosti s novým spektrofotometrem SHIMADZU

V roce 1990 zapůjčila firma SHIMADZU CORP., výrobce spektrofotometrických přístrojů KYOTO v Japonsku, prostřednictvím svého zastupitelství ve Vídni na katedru fyziologie a zoologie Vysoké školy zemědělské v Praze spektrofotometr UV VIS 2100 v základní konfiguraci. Na katedře se dosud používá UV VIS spektrofotometr PERKIN-ELMER typ 552 se zapisovačem Typ 561.

Spektrofotometr UV VIS 2100 patří do řady spektrofotometrů řízených PC s velmi dobrým programovým vybavením. Spektrofotometr umožňuje provádět v rozsahu 190 - 900 nm tyto základní typy měření :

- registraci spekter s možností volby měření transmittance, absorbance, reflektance a energie a různé registrační rychlosti od 50 do 700 nm/min,
- spektrofotometrická měření v časovém modu v rozsahu od 2 minut do 20 hodin s možností opakování,
- spektrofotometrickou kvantitativní analýzu.

Všechny parametry, jejich změny a výsledky měření jsou zobrazovány na barevném monitoru a lze je vytisknout na 6ti barevném souřadnicovém zapisovači. K zadávání parametrů, řídicích příkazů a ovládání výstupů slouží přehledná klávesnice.

Programové vybavení umožňuje velmi slušný komfort při zpracování spektroskopických dat, jako např. :

- expanse a komprese rozsahu v obou souřadnicích
- vyhledávání maxim a minim spektra (max. 20)
- zobrazování výřazů spektra v libovolném intervalu vlnových délek
- aritmetické operace mezi spektry (součet, diference a další), spektra a konstanty, včetně logaritmické konverze spektra
- vzájemný převod transmittance a absorbance
- výpočet 1. až 4. derivace spektra a vyhlazování zašuměných spekter.

K nejběžnějším vyšetřovacím metodám na katedře fyziologie a zoologie patří vyšetření biologických tekutin, především krevního séra a plazmy, ve kterých se stanovuje obsah enzymů, metabolitů a katabolitů pomocí BIOLATESTu vyráběného Lachemou s.p. Brno.

Při práci se soupravou BIOLATEST je nutné vždy stanovit kalibrační faktor nebo změřit kalibrační křivku. Programové vybavení spektrofotometru UV 2100 umožňuje operátorovi volit různé možnosti při kvantitativní analýze :

1. Výpočet koncentrace po zadání parametrů již dříve změřené kalibrační křivky
2. Kvantitativní analýzu metodou kalibrační křivky definované
 - jedním standardem za předpokladu, že prochází počátkem
 - více standardy (max. 20)
 - z měření absorpčních spekter standardních roztoků.

Programové vybavení dovoluje dále provádět :

- regresní analýzu kalibrační křivky polynomem 1. až 3. řádu
- změny měřítek obou souřadnic
- vzájemnou výměnu dat
- vylučování odlehlých výsledků.

Pro řešení našich úkolů pracujeme nejčastěji metodou kalibrační křivky z více standardů, jejichž počet se mění od 2 do 20. Změřenou kalibrační křivku lze uložit na disketu. Správnost kalibrační křivky lze kdykoliv ověřit na standardu o známé koncentraci, zařazeném do vyšetřované serie. Případně změny parametrů kalibrační křivky lze opět uložit na disketu.

Spektrofotometr UV VIS 2100 v sobě integruje řadu možností, od určení optimální vlnové délky pro analýzu, sledování časového průběhu chemické reakce, provádění kvantitativní analýzy až po optimální zpracování a prezentaci dat.

Spektrofotometr lze doplnit zařízením vybaveným termostatem (CPS.SIPER), které společně se speciálním programovým vybavením je určeno pro měření kinetiky chemických nebo enzymatických reakcí. Pro náročné uživatele dodává firma jako řídicí a výpočetní jednotku šestnáctibitový počítač.

Závěrem lze konstatovat, že spektrofotometr UV VIS 2100 patří mezi špičkové přístroje tohoto druhu na světě a vzhledem k možnostem, které nabízí, se bohatě uplatní jak pro rutinní analýzu, tak především ve vědecké práci. Dostupnost přístroje je, bohužel, při současných cenových relacích pro většinu vědeckých pracovišť velmi omezená.

Bohuslav S t r a u c h , Přírodovědecká fakulta UK, Praha :
XI. Mezinárodní konference infračervené spektroskopie s vysokým rozlišením

Infračervená spektroskopie vysokého rozlišení, pěstovaná u nás nevelikou, nicméně zdatnou skupinou pracovníků převážně z Ústavu fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského, vstoupila počátkem září 1990 již do své druhé desítky mezinárodních konferencí, pořádaných vždy po dvou letech. Setkání s bohatou mezinárodní účastí, těšící se vytrvalé pozornosti významných světových odborníků, přineslo opět nové pozoruhodné poznatky a informace z doposud bouřlivě se rozvíjejícího se oboru, studia malých a menších polyatomických částic jak po teoretické, tak experimentální stránce. Je to na naše poměry a podmínky vždy

reprezentativní přehlídka a bilancování, přesahující natolik svou úrovní a významem okruh zúčastněných, že jsem povinován opět předat širší zprávu čs. spektroskopické obci.

Zájem z ciziny byl tak veliký, že poklidné venkovské zámecké sídlo v Liblicích museli organizátoři vyměnit za větší a honosnější zámek "inženýrů lidských duší" na Dobříši, který svou kombinací francouzského klasicismu se zdejší barokem, malebným městečkem a okolím i pohodlným spojením s Prahou potvrdil, že volba byla dobrá a, myslím, úspěšná.

V hlavním zámeckém sále, bohatě zdobeném, s hodnotnými portréty J.P. Mansfelda a jeho choti, bylo presentováno 44 vesměs půlhodinových přednášek. Sál pojal více posluchačů než bibliotéka sala terrena, byl ale méně útulný a svou velikostí působil některé technické problémy s projekcí a zvukem. V přílehlých křídelních chodbách bylo v průběhu konference umístěno 110 výškových sdělení, při nichž se živě diskutovalo.

Úvodem promluvil o spektrech vysokého rozlišení větších molekul prof. Josef Plíva (Dept. of Physics, Pennsylvania St. Univ. University Park, Pa., USA), muž, který po válce formoval naši molekulovou spektroskopii, byl prvním předsedou čs. spektroskopické společnosti a položil základy vysokému rozlišení. S jakými asi pocity uváděl prošedivělý, avšak dobře vyhlížející pán, doma po 22 letech, spektra molekul s $N = 7 - 12$, jako např. allenu (propadienu) se symetrií D_{2d} , cyklopropanu, benzenu ($^{12}C_6H_6$, $^{13}C_6H_6$, $^{12}C_6D_6$, $^{13}C_6H_6$), měřená metodami FTIR, diferenční laserovou mikroskopií, vysoce rozlišeným Ramanem a technikou molekulárního svazku? Analýzou spekter byly získány přesné vibrační a rotační kontakty a strukturní parametry molekul (zde v Å), např. v cyklopropanu $r_{OC-C} = 1,514$, $r_e = 1,504$; $r_{OC-H} = 1,080$, $r_e = 1,083$; v benzenu $r_{OC-C} = 1,3970$, $r_m = 1,3893$; $r_{OC-H} = 1,0805$, $r_m = 1,0859$.

McKellar (Herzbergův astrofyz. ústav, NRC, Ottawa) navázal na své předchozí studie IČ spektra van der Waalových molekul, jako jsou slabě absorbující částice, tvořené nepolárními monomerními podjednotkami, viz FIR (H_2)₂, H_2 -Ne, H_2 -Ar, H_2 -Xe, H_2 -N₂, N_2 -Ar, (D_2)₂, D_2 -Ne, D_2 -Ar, (HD)₂, H_2 -CO, CO-Ar, HCl-Ar, HCl-Xe. Tennyson (Univ. College London) doplnil spektra tříatomových částic obecným početním programem. Bylo tak interpretováno emisní spektrum H_3^+ v Jupiteru, dále spektra Na_3 , LiCN, Ar-N₂, HeH₂⁺. V Dobříši se krátce zastavil pravidelný účastník našich konferencí, prof. N.K. Rao (Ohio St. Univ., Columbus) a hovořil o některých aspektech kvadrupolových spekter N₂ a H₂, měřených v dlouhocepných kyvetách za vyšších tlaků s rozlišením okolo $10^{-5} cm^{-1}$.

Pevný vodík při 4,2 K poskytuje okolo $4400 cm^{-1}$ bohatá vysoce rozlišená IČ spektra s $r_{H_2-H_2}$ v krystalu $3,7 Å$ (M.C. Chau, T. Oka, Univ. Chicago); lze rozlišit ortho- a parovodík, H₂, D₂

a HD poskytují slabé přechody z multipolárních momentů; v rovnovážné mřížce $r_e H-H = 0,74 Å$ (R.H. Tipping, Univ. Alabama). O nízkofrekvenčních vibracích dimerů (HF)₂, intramolekulárních vibracích a vzájemných orientacích těchto dipólů a o (HCl)₂ referovali P.R. Bunker (Herzbergův ústav v Ottawě), P. Jensen (Univ. Giesen), M. Suhm (ETH Zürich). W.L. Meerts a spol. (Univ. Nijmegen) nově měřili rotační tunelující spektra (H_2O)₂, (D_2O)₂ a komplexu Ar-NH₃. J.T. Hongen a spol. (Mat. Inst. Standards a. Technology, Gaithersburg a Brookhaven Nat. Lab., Upton) interpretovali IČ spektrum komplexu NO-HF s 19 molekul. parametry. L.H. Coudert (Univ. P. et M. Curie, Paris) určil hladiny tunelující rotační energie molekulárního iontu H₅⁺.

"Zakázané" rotace OPF₃, cyklopropanu, $^{11}BF_3$, CH₃SiF₃ pulsní mikrovlnnou FT spektroskopii zkoumal A. Bauder (ETH, Zürich); Reiner a spol. (Univ. Ulm) studovali tzv. sideband spektroskopii s CO₂ laserem (saturační technikou) rotační přechody u $v_1 NF_3$, $v_3 PF_5$, $^{28}SiF_4$, ^{30}Si - a $^{28}SiH_4$. Podmínky měření rotačně vibračních hladin SF₆ a NH₃ s nadzvukovou pulsní tryskou a diodovým laserovým spektrometrem včetně dvoufotonových přechodů v NH₃ presentovali I. Pak (ruský Korejec) a spol. z Ústavu spektroskopie AV SSSR, Troick. Italští pracovníci L.R. Zink a spol. (Evrop. lab. nelineár. spektroskopie, Florencie) a G. Dilonardo (Univ. Bologna) referovali o spektrech $^{188}OsO_4$ a rotacích isotopomerů DCl, HBr, měřených laditelným FIR spektrometrem. Mikrovlnné FT spektroskopii se věnovaly dvě přednášky, např. D.H. Sutter (Univ. Kiel). D. Papoušek se spolupracovníky v mezinárodní kooperaci zkoumali FTIR- a submilimetrová spektra některých modů $^{12}CH_3F$ a $^{13}CH_3F$. Dle G. Granera (Lab. d'IR, Univ. Paris - Sud, Orsay) jsou horké pásy zdrojem informací nejen ve spalovacích procesech (letadla, rakety, dýmy, plameny) a laserových interakcích, ale i ve spektrech atmosféry a planet, viz spektra CF₂Cl₂ (freon CFC-12), propynu, kyanoacetylenu HC₃N; v atmosféře Titanu, největšího měsíce Saturnu, sonda Voyager uvádí C₃H₄, C₄H₂, C₂H₂, HC₃N. K.M.T. Yamada, G. Winnewisser (Univ. Köln) uvádějí vysoce přesná spektra všech isotopových kombinací významného oxidu NO s neurčitostí menší než 3 MHz ($1 MHz = 3 \cdot 10^{-5} cm^{-1}$).

C.F. Blom (Univ. Giese) zkoumal laditelnou diodovou laserovou spektroskopii IČ spektra vysokého rozlišení v elektrickém výboji a v nízkotlakém plasmatu plamene a zaznamenal spektra plynných oxidů MO, kde M = Mg, Ca, Sr, Ba a molekulárních iontů ArH⁺, HeH⁺, SH⁺. K. Yamada (Univ. Köln) ze spekter disulfanu (HSSH) udává pro molekulu podrobné molekulární parametry a uvádí torsně-rotační funkci se čtyřmi minimy. A. Perrin (Univ. P. et M. Curie, Paris) přišel s posledními pokroky ve spektrech

asymetrických molekul H_2O_2 , NO_2 a HNO_3 s různými typy perturbací a A. Guarnieri (Univ. Kiel) zkoumal D_2O_2 v oblasti milimetrových vln a upřesnil molekulární parametry H_2O_2 z dat mikrovlnných, milimetrových a IČ vzdálené a střední oblasti v torsně-rotačních spektrech s programem LAM (Large Amplitude Motion). O rychlostní modulaci molekulárních iontů FTIR spektroskopii pojednal P. Martin (Univ. Paris-Sud, Orsay). Deformační módy acetylenu studovali s vysokou přesností pomocí FTIR spektrometru BOMEM ($0,002 \text{ cm}^{-1}$; přesnost $3 \cdot 10^{-5}$) a BRUKER IFS 120 HR ($0,003 \text{ cm}^{-1}$; přesnost $1 \cdot 10^{-4}$) L. Fusina a spol. (Univ. Bologna a Herzbergův ústav, NRC v Ottawě). T. Oka a spol. (Univ. Chicago) uvedli IČ spektra acetylenového iontu, HCCD^+ a HCCH^+ , který byl též detegován v mlhovině Orionu jako mezihvězdná molekula. O. Bludský a V. Špirko (Heyrovského ústav, Praha) prezentovali teoretickou studii o komplexu $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HF}$

s ab initio výpočty. S. Civiš (Heyrovského ústav, Praha) na své stáži v Giessenu detegoval vysoce rozlišené spektrum MgO . Další typ resonance, blízký Fermiho resonanci, v kyselině fulminové, H^{13}CNO , našli manželé Winnerwischerovi (Univ. Giessen). Závěreč-přednáška L. S. Rothmana (Air Force Geophys. Lab., Hanscom AFB, Ma) byla věnována zdokonaleným spektroskopickým parametrům pro dálkové sledování; neustále se zlepšuje a rozšiřuje databáze HITRAN s vysokým rozlišením, např. H_2O , O_3 , CO , CO_2 , CH_4 , HNO_3 , ClONO_2 , N_2O_5 , halogenovodíky, H_2O_2 , C_2H_2 , C_2H_6 , CF_2Cl_2 . Závažnost této aktivity pro ekologii je zřejmá.

Je obtížné vybrat ze 110 vývěskových sdělení to nejzávažnější. Řada posterů na přednášky navazovala, doplňovala je i konkurovala jim. Z posterů jsou to např.: rotační spektrum cis- a trans-formy molekuly kyseliny mravenčí a isotopomerů; čárové rozšíření ν_3 pásu SO_2 v diodové laserové spektroskopii; vysoce rozlišená FT emise prvků Th a Fe; nadzvuková molekulární tryska pro spektrometr BRUKER IFS 120HR; studie spekter methanu za různých podmínek tlakových účinků na rozšíření a posun spektrálních pásů; soubor posterů, týkajících se molekul vodních par, $^{14}\text{ND}_3$, $^{15}\text{ND}_3$; polyly s velkou amplitudou v methylaminu; IČ a Ramanova spektra $^{116}\text{SnH}_4$ v oblasti 190 cm^{-1} ; ab initio studie torsně-rotačního spektra H_2O_2 ; mikrovlnné spektrum glykolu- O-d_2 ; spektra karbidů křemíku (Si^{13}CC ; $^{28}\text{Si}^{12}\text{C}$, $^{29}\text{Si}^{12}\text{C}$, $^{30}\text{Si}^{12}\text{C}$, $^{28}\text{Si}^{13}\text{C}$) a silanů, propynu; vibračně excitované stavy v C_3 v molekulách jako CH_3CO_3 , Ramanova a IČ ro-vibrační spektra SiH_2D_2 , emisní spektra CO , nový vakuový interferometr a přesná měření (rel. přesnost 10^{-8}), spektra H_2O_2 , disulfanu (saturační dip-spektroskopie), FC_3N (diodový laser); o dvojitým modulačním "sideband" spektrometru, ro-vibrační pásy ozónu, rotační FIR ^{13}CO , tlakové rozšíření a posuny ve spektru CH_3CN , studie ONCl ,

rotační analýza excitovaných stavů CO_3CN a CH_3CN , měření atmosférického ozónu s CO_2 laserovým heterodynovým spektrometrem, diodová laserová spektra přechodných biatomických hydridů kovů MH resp. MD, kde M = Ag, Ga, M, Tl, Zn, Cd, Yb, Pb, Cr, Mn; funkce anharmonického potenciálu a rotačně inverzní energetické hladiny SiH_3 (V. Špirko, Heyrovského ústav, Praha); intenzitní měření vysokého rozlišení z FTIR spekter dikyanu, NCCN , pozorovaného též v atmosféře Saturnova měsíce Titanu; rotační spektra excitovaných isokyanových molekul CNCN .

Atmosféra v průběhu konference byla vysoce pracovní. K dobré pohodě a společenské úrovni přispěl tradiční koncert Talichova kvarteta, který ve velkém sále dobříšského zámku opět vyzněl špičkově. Barbecue pro nepřítel počasí a chlad se transformovalo na solidní banket v přívětivých prostorách zámku. Obsluhující personál se snažil - zejména při podávání jídel - se střídavými úspěchy.

Doplňující informace

Vedle odborného a kulturního programu probíhala také jednání o budoucnosti konference. Bylo dohodnuto, že příští 12. konferenci bude řídit mezinárodní organizační výbor ve složení

J. T. Hougen (NIST, USA) - předseda
M. Winnewisser (Giessen, Německo)
G. di Leonardo (Bologna, Itálie)
M. Betrencourt (Paříž, Francie)
V. Ľutěrev (Tomsk, SSSR)

a pořadatelem bude Čs. spektroskopická společnost

RNDr. Štěpán Urban, CSc
předseda sekce molekulové spektroskopie

ANALYTIK TREFFEN 1990 - ATOMSPEKTROSKOPIE

(Neubrandenburg, 5. - 9. 11. 1990)

Prof. Ing. Eduard Plško, DrSc (Bratislava)

V rámci analytických stretnutí pravidelne poriadanych v bývalej NDR sa každé štyri roky organizovala konferencie s bohatou zahraničnou účasťou venovaná atómovej spektroskopii. Keďže sa od roku 1974 aktívne zúčastňujem všetkých týchto konferencií, môžem dnes už s "historickým nadhľadom" v plnom rozsahu zhodnotiť ich stúpajúcu vedeckú, ako aj organizačne - spoločenskú úroveň. V tomto smere je potrebné vyzdvihnúť najmä osobné zaangażovanie Prof. Dr. K. Dittricha, Dr. Sc., ktorý bol v posledných štyroch týchto podujatiach predsedom organizačného výboru a ktorý sa bez nadsázky stal ich dušou. Tieto konferencie, ktoré sa od roku 1982 už tradične konajú v Neubrandenburgu, sú svojím zameraním venované pokrokom a analytickému využitiu atómovej spektroskopie. V súvislosti s touto konferenciou treba uviesť, že prebehla už za nových podmienok práve zjednoteného Nemecka, čo postavilo jej organizátorov iste pred nejedno osobitný problém. Napriek tejto novej situácii sa vďaka mimoriadne rozvinutým stykom s praxou a priemyslom podarilo Prof. Dittrichovi zabezpečiť potrebné sponzo-

rovanie firiem vyrábajúcich, resp. predávajúcich spektrálne zariadenia. Vďaka tomu bolo možné pri celkovom počte okolo 440 účastníkov (z čoho bolo spomedzi vyše 50 cudzincov z 18 krajín nachádzajúcich sa na 4 kontinentoch 14 účastníkov z ČSFR) zaisťiť prednesenie 55 hlavných referátov pozvanými, v svetovom meradle uznávanými významnými odborníkmi. Túto nemalú podporu však bolo potrebné "odplatiť" tým, že vyše 30, najmä nemeckých firiem, ktoré na bohatej výstave predvádzali svoje najnovšie výrobky malo v dopoludňajších hodinách možnosť formou 12 odborne - firemných prednášok prezentovať prednosti svojich výrobkov. V tomto smere spomedzi nových prístrojov a zariadení upútal svoju pozornosť najmä komerčne dostupný zdroj jednosmernej plazmy pracujúci na staronovom princípe prstencami stabilizovaného oblúka prevádzkovaného v hélíu, elektrotermický atomizátor tuhých práškových vzoriek pre AAS a vysokotlakový hydraulický zhmlovač umožňujúci podobným spôsobom, ako pri vstrekovaní paliva do dieselových motorov, prípravu aerosólu použiteľného pre emisné i absorpčné merania z roztokov o vysokom obsahu solí, ako i z vzoriek o vysokej viskozite (oleje, med, polyméry).

Vo vlastnom odbornom programe zahrnujúcom analyticky orientované práce nie len z emisnej (i fluorescenčnej) a absorpčnej optickej spektroskopie, ale aj z röntgenofluorescenčnej a anorganickej prvkovej hmotnostnej spektrometrie sa vo viacerých paralelných sekciách okrem už uvedených vyzvaných hlavných referátov prezentovalo i 30 kratších pôvodných aktuálnych orálnych príspevkov a okolo 70 posterov.

Konferencia tak poskytla veľmi dobrý a ucelený pohľad na súčasný stav a trendy rozvoja v celej oblasti analyticky orientovanej atómovej spektroskopie a zapísala sa ako ďalšie úspešné podujatie v zdarne započatej sade konferencií, ktorej ďalšie pokračovanie bude iste musieť prekonať určité zmeny. Treba však dúfať, že sa organizátorom z Univerzity v Lipsku podarí tieto problémy prekonať a vytvoriť i v budúcnosti také príjemné pracovné prostredie, ako tomu bolo v Neubrandenburgu, za čo im patrí naša srdečná vďaka.

1991 EUROPEAN WINTER CONFERENCE ON PLASMA SPECTROCHEMISTRY

(Dortmund, 14. - 18.1.1991)

Prof. Ing. Eduard Plško, DrSc (Bratislava)

Každým druhým rokom sa v niektorom inom meste iného európskeho štátu schádzajú už hneď začiatkom roka odborníci z oblasti aplikácie plazmových zdrojov budenia spektier, aby na spoločnom rokovaní ohodnotili prínos uplynulého obdobia ku rozvoju plazmovej spektrochémie a načrtli hlavné smery jej ďalšieho rozvoja. Tak tomu bolo i začiatkom tohto roku v Spolkovej Republike Nemecku a to priamo v centre spektroskopického výskumu - v Dortmunde, kde už roky sídli významný Ústav spektrochémie a aplikovanej spektroskopie.

Na tejto medzinárodnej konferencii organizovanej Nemeckou pracovnou skupinou aplikovanej spektroskopie (DASp), Pracovnou skupinou pre mikro- a stopovú analýzu prvkov (AMSEL) a odbornou skupinou analytickej chémie Spoločnosti nemeckých chemikov (GDCh)

za spolupráce vyše uvedeného ústavu sa zúčastnilo vyše 200 účastníkov z 18 krajín. Celkový počet zahraničných účastníkov bol okolo 60, z čoho bolo 15 z mimoeurópskych zemí (i keď sa konferencia volá európskou) a 6 štátov (včítane ČSFR) bolo zastúpených len po jednom účastníkovi.

Vedecký program konferencie pozostával z 8 vyzvaných prednášok, 30 orálnych referátov sústredených na základnú problematiku vyjadrenú zameraním konferencie a 80 posterov rozdelených podľa svojho zamerania do nasledovných troch skupín :

- Optická emisná a hmotnostná spektrometria s použitím ICP
- Laserová spektrometria a spektrometria s tlejivým výbojom
- Riešenie problémov s použitím plazmovej spektrometrie.

Ďalej boli do programu zaradené panelové diskusie na nasledovné témy : Vnášanie vzorky v plazmovej spektrometrii, Metódy laserovej spektroskopie a Použitie rôznych plynných atmosfér v spektrochemických zdrojoch. Osobne sa mi nepáčilo, že tieto tzv. diskusie predstavovali viac menej na seba naväzujúce vo predpripravené plenárne prehľadné minireferáty rôzneho zamerania a aktuality, prednesené členmi panelu, takže na dotazy z publika a vlastnú diskusiu prakticky neostal čas. Na každú "diskusiu" bola vyhradená totiž len 1 hodina pred poludňajšou prestávkou. Hlavná diskusia sa potom žiaľ preniesla do kuloárov a väčšina účastníkov z nej nemohla veľa profitovať.

Veľký úžitok pre posúdenie dnešného vývoja plazmovej spektrometrie poskytla veľmi dobre zastúpená výstava vyše 20 výrobcov spektrálnych a pri plazmovej spektrometrii využívaných pomocných mechanických, optických, elektronických a počítačových zariadení, včetně príslušnej odbornej literatúry a spracovania informácií.

V rámci celkového odborného programu, zabezpečeného s príslovečnou nemeckou dôkladnosťou, mali účastníci možnosť získať množstvo cenných informácií. Čo sa týka šírky programového záberu, v mnohých prípadoch sa bolo potrebné vysporiadať s problémom : čo všetko patrí ešte do plazmovej spektrochémie ?

Hlavný pozitívny prínos tejto konferencie však napriek tomu, že sa koná v nepárnych rokoch, kedy sú organizované i Medzinárodné spektroskopické kolokviá, ktorým by tým mohla snáď odobrať určitú časť tematiky, vidím, ako člen Medzinárodného vedeckého komitétu tejto konferencie, okrem jej vlastného vedeckého programu i v možnosti stretnutia odborníkov zameraných na určitú problematiku. V dnešnej unáhlenej, pretechnizovanej dobe je totiž veľmi dôležitý práve osobný kontakt, pretože i tento podľa mojich skúseností vždy nakoniec skončí pri cennej odbornej diskusii a to bez ohľadu na to, či to je v prednáškovvej miestnosti, alebo pri rulete v Kasíne Hohensyburg, kde strávili účastníci tejto konferencie vydarený spoločenský večer a niektorí vraj i vyhráli.

V prípade záujmu o ďalšie podrobnosti týkajúce sa uvedených konferencií (program, súhrny prednášok a pod.) sa môžete obrátiť na adresu : Prof. Ing. E. Plško, DrSc, Donská 97, 841 06 Bratislava.

RESUMÉ PRACÍ, OCENĚNÝCH V SOUTĚŽI MLADÝCH SPEKTROSKOPIKŮ

Stanislav Kamba, Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Studium dynamiky krystalové mřížky silně anharmonických dielektrik a vysokoteplotních supravodičů

Ke studiu dynamiky krystalové mřížky bylo použito tří různých experimentálních technik : Daleké infračervené spektroskopie (Fourierovský spektrometr Bruker 113v - Praha), submilimetrové spektroskopie (spektrometr Epsilon - Moskva) a neelastického neutronového rozptylu (třiosý spektrometr IN 14 - Grenoble).

Práce [1,2] se zabývají studiem krystalu $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO}$.

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, který při postupném ochlazování do teploty kapalného hélia se vyznačuje bohatou posloupností souměřitelných a nesouměřitelných fází. Z provedené grupové analýzy mřížkových vibrací, odvozených výběrových pravidel pro infračervenou (IČ) a Ramanovu aktivitu módů v jednotlivých strukturách, a z analýzy spekter vyplývá, že pro popis celé posloupnosti fázových přechodů (FP) jsou potřeba dva parametry přechodu o různých symetriích a stejném vlnovém vektoru. Z našich IČ spekter a z již publikovaných Ramanových dat byl navržen tvar fononových disperzních křivek ve směru Λ v Brillouinově zóně, který byl pomocí neelastického neutronového rozptylu potvrzen [2].

Práce [3] se zabývá studiem strukturního FP typu uspořádání - neuspořádání v krystalu KSCN. Kromě předpovězené změny výběrových pravidel pro jednofononovou IČ absorpci byla při nízkých frekvencích ($< 100 \text{ cm}^{-1}$) pozorována vícefononová absorpce spojená se silnou anharmoničností krystalové mříže.

Studiu keramických supravodičů $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ v IČ oblasti je věnována práce [4]. Kromě symetrií a frekvencí pozorovaných fononových módů byla určena i šířka energetické mezery $2\Delta \approx 3,2 \text{ kT}_c$. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ je silně anizotropní materiál a naše hodnota 2Δ byla přiřazena krystalografickému směru c. Pro rovinu ab byla již dříve zjištěna hodnota $2\Delta_{ab} = 6 - 8 \text{ kT}_c$.

V práci [5] je publikováno první přímé IČ měření energetické mezery ve směru osy c (získáno na epitaxní vrstvě orientované (110)), které potvrdilo již dřívější výsledek v [4] - $2\Delta_c \approx 3,2 \text{ kT}_c$.

Literatura :

1. S.Kamba, J.Petzelt, V.Dvořák, Yu.G.Goncharov, A.A.Volkov, G.V.Kozlov, J.Albers (1990). Far infrared spectroscopy of the phase transition sequence in BCCD, *Ferroelectrics*, 105, 351.
2. R.Currat, J.F.Legrand, S.Kamba, J.Petzelt, V.Dvořák, J.Albers (1990). Inelastic neutron scattering study of the soft phonon branch in deuterated BCCD, *Solid State Commun.* 75, 545.
3. S.Kamba, J.Petzelt, S.P.Lebedev, A.A.Volkov, A.Fuith, H.Warhanek (1990). Far infrared spectroscopy of the phase transition in KSCN, *Ferroelectrics*, 109, 3.

4. J.Petzelt, S.Kamba, S.Pačesová, E.Pollert, J.Šrámek, O.Smrčková, D.Sýkorová (1988). Infrared reflectivity of high- T_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and related ceramics, *phys.stat.sol. (b)*, 146, 743.
5. S.Kamba, J.Petzelt, V.Železný, E.V.Pecheň, S.I.Krasnosvobodtsev, B.P.Gorshunov (1989). *Solid State Commun.* 70, 547.

Martin Polčák, Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Studium elektronové struktury (YBaCu) -oxidů pomocí rtg emisní spektroskopie

Práce se zabývá studiem elektronové struktury oxidů mědi včetně systému $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, který pro určitá x vykazuje vysokoteplotní supravodivost.

Metodou rentgenových emisních a absorpčních pásů K mědi (tj. přechodů $\text{Cu } 1s \rightarrow$ (valenční pás) resp. (vodivostní pás) $\rightarrow \text{Cu } 1s$ v děrovém značení) byla sledována účast elektronů $\text{Cu } 3d$ ve vazbě s kyslíkem a vazební změny v závislosti na nejbližším okolí atomů mědi. Byla provedena přesná kalibrační měření čáry $\text{Cu } K \beta_{1,3}$, která umožnila nalezení vzájemné polohy emisních a absorpčních pásů K, měřených na různých spektrometrech.

Srovnáním našich měření s fotoemisními spektry, izochromátovými spektry brzděného záření a výpočty hustot stavů byl interpretován tvar rtg pásů v měřených látkách. Ukázalo se, že vazba mědi s kyslíkem je silně kovalentní. Přitom účast elektronů $\text{Cu } 3d$ ve vazbě roste ve směru Cu_2O , CuO , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, tedy ve směru rostoucího formálního mocenství mědi. Často diskutovaný satelit u -9eV ve škále vazebných energií, pozorovaný ve fotoemisních spektrech, byl přiřazen stavům valenčního pásu. Naše měření vylučují možnost, že se jedná o vliv poškození povrchu.

Martin Nikl, Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Emisní vlastnosti PbCl_2 za nízkých teplot, přenos energie na příměsové ionty

Předložený soubor prací se zabývá kinetickými vlastnostmi luminiscence v chloridu olovnatém, klasifikací a teoretickým popisem přenosu energie absorbované v základní krystalové mříži PbCl_2 na ionty Sn^{2+} v případě $\text{PbCl}_2:\text{Sn}^{2+}$.

Ultrafialový emisní pás v PbCl_2 je přiřazen emisi kationtového excitonu malého poloměru, při teplotách nad 12 K dochází k přenosu energie do dalšího potenciálního minima a k nárůstu emise v modré oblasti spektra. Na základě tvaru křivek dosvitu UV emise a jejich závislosti na vlnové délce excitace v oblasti 250 - 280 nm bylo poukázáno na možnost anihilace párů excitonů v přívěškové vrstvě PbCl_2 a vzniku elektron-děrových párů.

Pro popis přenosu energie ionty Sn^{2+} byl sestaven a vyřešen jednoduchý teoretický model, který byl použit pro interpretaci experimentálních dat. Energie absorbovaná v základní mříži PbCl_2 je při heliových teplotách na ionty Sn^{2+} přenášena převážně zářivě, tj. vysvícením kationtového excitonu a následným

zachycením emisního kvanta iontem Sn^{2+} . Pouze asi 5 - 10% se přenáší pomocí nezářivých mechanismů, které jsou patrné při teplotách nad cca 25 K, kdy zářivý přenos ustává.

Ondřej Šipr, Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Aktuální metody studia vlastností a struktury pevných látek

Rentgenová izochromátová spektroskopie je jednou z metod používaných pro zkoumání neobsazených elektronových stavů v pevných látkách. Její princip spočívá v měření intenzity brzdného záření (pevně zvolené frekvence), které vzniká při brzdění rychlých elektronů vstřelených do pevné látky v blízkosti atomových jader. Tato intenzita je úměrná váženému součtu parciálních hustot stavů. Autor se soustředil na vypracování metody výpočtu těchto hustot (a tím i celého izochromátového spektra) s využitím formalismu mnohonásobného rozptylu v reálném prostoru. Tento formalismus byl již dříve s úspěchem použit pro výpočet rentgenových absorpčních spekter (XANES a EXAFS) a zdůrazňuje především lokální aspekt celého děje.

Publikované práce ukazují užitečnost tohoto formalismu i pro rentgenovou izochromátovou spektroskopii. Ukazuje se, že tento postup může mít oproti tradičnějšímu způsobu založenému na výpočtu pásové struktury některé výhody, a to zejména v případech, kdy se jedná o strukturně složitě (i amorfní) látky nebo když je předmětem zájmu vzdálená oblast spektra. Nový přístup rovněž více zdůrazňuje vnitřní příbuznost rentgenové absorpční a rentgenové izochromátové spektroskopie a usnadňuje srovnávání informací získaných oběma metodami.

Optical spectroscopy of transition-metal impurities
in compound semiconductors

H.-J. Schulz

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6, 1000 Berlin 33, FRG

1. Outline and Goals

It is the aim of the present communication to survey some of the work done in the group of the author during the last years. Therefore, the physical reasoning can only be limited to the general scope and development of ideas whereas experimental and explicative details can be found in the references, where also relevant publications of other groups are quoted. It is hoped that a compromise has been found between an introductory approach for the non-specialist and some topical results which may be attractive for experts, too.

A great many of the optical properties of semiconductor materials are determined by the presence of imperfections and impurities which have entered the host lattice either inadvertently or in a process of deliberate doping. Consequently, the study of the chemical identity and physical properties of such defects attained a key role in the attempt to master their behaviour, likewise from the point of view of basic research and technical applications. The 3d transition elements of the iron group from ^{21}Sc through ^{29}Cu proved to be impurities of particular interest, both for their virtual omnipresence and for their ability to serve as guinea-pigs for a variety of non-trivial interactions.

2. Principles and Methods

2.1 Energy-Level Structure (Eigenvalues)

In the tetrahedral environment of the ligands of a substitutional impurity on a cation site, the 3d orbitals can be grouped into three degenerate states of t_2 type with lobes pointing closer towards the negative anion charges and

two of e type directed more away from the ligands and thus assuming lower energy for a site with symmetry of the point group T_d . In the strong-crystal-field approximation, the impurity's $3d$ electrons are initially considered as being decoupled so that the occupation numbers of t_2 and e orbitals are taken as quantum numbers characterising a given state, with configuration interaction taken into account in a second step to result in the final $2S+1 \Gamma$ labels, the irreducible representations of the particular symmetry group. On the other hand, in the widely used weak-field approximation, resembling the many-electron treatment of multiplets in atomic physics, the crystal field is entered only after allowing for the Coulombic repulsion of the $3d$ electrons. A rigid treatment must result in the same energy levels for both ways, of course, but in simple models occasionally not all of the necessary steps are included. Relationships between both approaches are conveniently visualised by correlation diagrams for the respective d^N configurations. Generally speaking, the rotational invariant energy states of a free ion will undergo shifts and splittings on being subjected to the lower-symmetry electric field of its neighbours in a host crystal [1].

Transitions between crystal-field states are normally detected in optical transmission or emission experiments, in the simplest cases both spectra displaying coinciding no-phonon lines. An example is provided by the ${}^4T_1(F) \rightleftharpoons {}^4A_2(F)$ transition of $Co^{2+}(3d^7)$ in ZnSe [2]. Naturally, the described coarse crystal-field picture must be refined by inclusion of several additional effects, i.e. above all, the spin-orbit interaction. The $Fe^{2+}(d^6)$ ion exhibits a fingerprint in the form of four lines composing the ${}^5T_2(D) - {}^5E(D)$ transition in a T_d environment, e.g. cubic ZnS (zinc blende) and ZnSe [3], or in a III-V compound like InP. They represent four of the five 2nd-order spin-orbit sub-levels of the 5E ground state.

In a trigonal surrounding (point group C_{3v}) such as the lattice of CdS or hexagonal ZnS (wurtzite), the spin-orbit levels are eventually further split by this lowering of symmetry [4]. Vice versa, in the strong axial field of ZnO, the spin-orbital splitting, this time of the levels of a $Co^{2+}(d^7)$ ion, is but a minor perturbation of the C_{3v} energy-level pattern [5].

2.2 Transition Probabilities (Eigenfunctions)

Since d states all have even orbital momentum ($l = 2$), d eigenfunctions are even and thus $d \rightleftharpoons d$ transitions of electric-dipole type are forbidden under Laporte's rule. By an admixture of odd-parity contributions (mainly

p -like states) to the eigenfunctions, i.e. from either configurational interaction within the impurity states proper or from hybridisation with ligand orbitals, such transitions become allowed, as proved by their observability [6]. Consequently, beyond the unravelling of the energy-level structure by the classic spectroscopic methods, measurements of the decay time τ of luminescence provide limited information on the transition probability $p_{fi} = \tau^{-1}$ which is proportional to the square of the dipole transition matrix element according to Fermi's Golden Rule of time-dependent perturbation theory. In low-temperature experiments with laser-pulse excitation, many of the infrared internal luminescence transitions show the exponential decay expected from monomolecular kinetics. Moreover, most of them can be modelled by means of the mentioned concept of configuration mixing, mediated by lattice vibrations [7].

2.3 Experimental Techniques

Most of the reported results have been obtained by means of conventional infrared spectroscopy in the transmission or emission modes. Excitation spectra are a valuable means to discriminate transitions related to different luminescence processes. Among the special provisions to be made in these investigations are cooling of the specimens to cryo-temperature by liquid helium, evacuation of the beam paths, employment of solid-state radiation detectors, use of lock-in amplifiers and signal averaging. In addition to the widely applied photoluminescence studies, also cathodoluminescence experiments are carried out in an electron-optical bench setup. The above-band-gap excitation by medium-energy electrons (e.g. 50 keV) provides a means of inducing processes which otherwise can only be realised with low efficiency, as recently demonstrated by excitation of the ${}^2E(D) \rightarrow {}^2T_2(D)$ emission of $Cu^{2+}(d^9)$ in ZnO that had long been pursued in vain [8].

3. Results and Problems

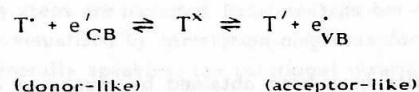
3.1 Intracentre Transitions

d^9 is a paradigmatic one-hole system, i.e. one of the four configurations with orbital momentum $L = 2$, viz. d^1 , d^4 , d^6 , and d^9 . More complicated is the behaviour of the $L = 3$ systems d^2 , d^3 , d^7 , and d^8 . With these, even the ground state of the free ion undergoes a threefold splitting in T_d . As an example, vanadium is mentioned, whose oxidation states $V^{2+}(d^3)$ and $V^{3+}(d^2)$ have lately been studied extensively in ZnS [9,10] and ZnSe [11]. Separate recording of V^{2+} and V^{3+} excitation spectra made possible a fit by means of a calculation in which differential hybridisation of e - and t_2 -type orbitals is considered [9]. With V^{3+} emission and excitation spectra display for the II-VIs a

pronounced similarity to those of the III-V semiconductors. For GaAs:V³⁺, excitation spectra have recently been measured and interpreted [12]. V²⁺ ions in ZnS and ZnSe provide, on the other hand, an example for excitation of a radiative transition, viz. ${}^4T_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$, via spin-forbidden processes, in this case excitation into doublet levels [9-11].

3.2 Interconfigurational Transitions

In the higher energy regions of the described excitation spectra and in transmission spectra as well, broad bands turn up which are characteristic for charge-transfer processes. Sometimes, more than one of these edge-like bands can be discriminated due to the property of most transition ions to exhibit an amphoteric behaviour [13]:



In some cases, the characteristic energies of these changes of the charge states can be derived from the lower-energy onset of the respective bands [9-11, 14]. In the last decade or so, evidence has been obtained that the deep levels of effectively neutral transition-metal impurities, like those of the shallow defects, have the ability to bind excitons. According to whether the constituent hole or the electron is preferentially localised within the d shell, donor-like or acceptor-like bound excitons are distinguished, respectively [13]. While a true ("calorimetric") absorption-type experiment demonstrates this effect with InP:Fe [15], it may be interesting to point out that with ZnS:Ni charge transfer would also show up as radiative recombination, this time involving bound-exciton emission [16].

3.3 Beyond the Model of Static Point Charges

A very obvious extension of the crude point-defect model is consideration of dumbbell-like complexes, easily realised by association of two point defects. This fusion may cause fairly dramatic effects on the energy levels of an impurity. While, for instance, the excited ${}^2E(D)$ state of the double-acceptor Ni⁺(d⁹) in GaAs is degenerate with the conduction band, as evidenced by absence of an emission line coinciding with the ${}^2E(D) \rightarrow {}^2T_2(D)$ absorption transition, the formation of Ni_{Ga}Sn_{Ga} pairs by co-doping with tin pushes the respective level down into the gap, with the effect that an additional line appears (with a "blue" shift of 8 cm⁻¹ or 1 meV), in the transmission as well as in the emission spectrum [17].

A variety of more complicated effects arises from the formation of "micro-polytypes" in stacking-faulted crystals where the impurity ion considered reflects the influence of second-nearest and further neighbours. These axially distorted centres are discerned from those with "ordinary" T_d environment by shifts and splittings of their spectral lines, resulting from the perturbative influence of the higher-order coordination shells. Fe²⁺(d⁶) transitions in ZnS, which is particularly susceptible to these effects, have been interpreted along these lines of reasoning [4].

An eye-catching complication in most of the recorded spectra is the appearance of a broad range of phonon-assisted transitions annexed to the no-phonon line(s). Depending on the coupling strength often a number of subordinate peaks would occur, sometimes comprehensible in terms of vibrational modes of the ideal host lattice, viz. by means of comparison with the phonon density-of-states distribution [13]. Usually, the optically active centre would perform vibrations characteristic of the perturbed environment, so-called "local modes". This still holds for the Jahn-Teller case, i.e. a regime of dynamic coupling of electronic to nuclear eigenfunctions (breakdown of the Born-Oppenheimer approximation) and concurrent evolution of vibronic (vibrational-electronic) eigenstates. While this general picture is actually applicable to almost all of the (ground and excited state) 3d levels, the Cr²⁺(d⁴) ion seems to represent the almost static case where the electronic-nuclear system would be liable to a symmetry-lowering distortion (to the tetragonal point group D_{2d}). The concomitant quenching of spin-orbit interaction is verified by ESR (electron spin resonance) and optical fine-structure experiments [14].

More elaborate treatments of crystal-field levels take not only different extensions of e- and t₂-type radial functions into account but also the differences in the one-electron energies of spin-up and spin-down electrons. This spin-polarisation effect is based on different exchange interactions for the respective sets of electrons, is expected to be significant for the configurations d⁴, d⁵, and d⁶ featuring high spin (S ≥ 2), and has been introduced in a calculation of the Cr²⁺(d⁴) excited states [18]. While its participation is merely implicit there, a more obvious manifestation has recently been disclosed by an analysis of Cr²⁺ emission spectra in ZnS and ZnSe [19].

4. Applications and Perspectives

A thorough understanding of their spectroscopic peculiarities can further the overall analysis of chemical and physical properties of these impurities. The implications for material characterisation and tailoring are obvious. There is one special application which has recently become important for semiconductor technology. The positions of donor and acceptor levels of a particular 3d impurity with respect to the energy bands of different host materials prove to be invariant, if the bands are properly aligned with respect to a common point of reference, viz. the vacuum level or some bond-derived equivalent. While this crude empirical rule had been substantiated by several authors referring to tabulated data collections (see [13]), it could recently be quantitatively verified with Cr charge-transfer transitions in four different II-VI materials [20]. Therefore, apart from their occasional relevance to optoelectronic applications of semiconductors, the 3d impurities could have a future bearing on the fundamental question of energy-band alignment in heterojunctions.

References

- [1] H.-J. Schulz in: II-VI Compounds 1982 (S.J.C. Irvine et al., eds.), J. Crystal Growth 59 (1982) 65-80
- [2] G. Goetz, H.-J. Schulz, Verhandl. DPG 22 (1987) I, HL 27.4
- [3] G. Roussos, H.-J. Schulz, M. Thiede, J. Lumin. 31/32 (1984) 409-411
- [4] H.-J. Schulz, G. Roussos, M. Thiede, Verhandl. DPG 23 (1988) IV, HL 25.8
- [5] H.-J. Schulz, M. Thiede, Phys. Rev. B 35 (1987) 18-34
- [6] R. Renz, H.-J. Schulz, J. Phys. C: Solid State Phys. 16 (1983) 4917-4932
- [7] G. Goetz, H.-J. Schulz, L. Lumin. 40/41 (1988) 415-416
- [8] B.M. Kimpel, H.-J. Schulz, Phys. Rev. B (1991) in print
- [9] S.W. Biernacki, G. Roussos, H.-J. Schulz, J. Phys. C: Solid State Phys. 21 (1988) 5615-5630
- [10] H.-J. Schulz, G. Roussos, S.W. Biernacki, Z. Naturforsch. 45a (1990) 669-676
- [11] G. Goetz, U. Pohl, H.-J. Schulz, Verhandl. DPG 26 (1991) 1095
- [12] H.-J. Schulz, M. Thiede, J. Phys. C: Solid State Phys. 21 (1988) L1033-L1037
- [13] H.-J. Schulz, Materials Chem. Phys. 16 (1987) 373-384
- [14] G. Goetz, A. Krost, H.-J. Schulz, J. Crystal Growth 101 (1990) 414-419
- [15] A. Juhl, A. Hoffmann, D. Bimberg, H.-J. Schulz, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1292-1294
- [16] B. Müller, G. Roussos, H.-J. Schulz, J. Crystal Growth 72 (1985) 360-363 and 73 (1985) 646
- [17] J.H. Crasemann, H.-J. Schulz, Proc. 14th Int. Conf. Defects in Semicond. (H.J. v. Bardeleben, ed.) Materials Sci. Forum 10/12 (1986) 693-698
- [18] S.W. Biernacki, H.-J. Schulz, Z. Physik B 65 (1987) 429-435
- [19] H.-J. Schulz, J. Lumin. 48/49 (1991) 675-679
- [20] G. Goetz, A. Krost, H.-J. Schulz, Verhandl. DPG 26 (1991) 1071

PŘIPRAVOVANÉ KONFERENCE

8th International Conference on FT Spectroscopy
 1.-6.9.1991, Luebeck-Travenunde
 Informace :
 GDCh-Geschäftsstelle
 Abt. Tagungen
 Postfach 90 04 40
 W-6000 Frankfurt/Main, BRD

Analytische Chemie
 12.-13.9.1991, München
 Informace :
 GDCh-Geschäftsstelle
 Abt. Tagungen
 Varrenstrappstr. 40-42
 W-6000 Frankfurt/Main, BRD

Methods and Applications of Fluorescence Spectroscopy
 15.-17.10.1991, Graz
 Informace :
 Prof. Otto S. Wolfbeis
 Institute of Organic Chemistry
 KF-University
 Heinrich-Str. 28
 A-8010 Graz, Austria

PRIPRAVOVANÉ KONFERENCE

International Conference on Spectroscopy
1-5.V.1991, Leobuck-Flavanburg
Leobuck-Flavanburg, Austria
Prof. Dr. S. W. J. Smith
Institute of Organic Chemistry
R. University
Heriot-Watt
A-8610 Graz, Austria

Prof. Dr. S. W. J. Smith
Institute of Organic Chemistry
R. University
Heriot-Watt
A-8610 Graz, Austria

Československá spektroskopická společnost při ČSAV
adresa sekretariátu : 160 00 Praha 6, Kozlovská 1
Redakce : Dr. Milan Fara, CSc
Techn.redakce : P.Vampolová. Redakční uzávěrka červenec 1991
Pouze pro vnitřní potřebu