

MŮJ ZAHRADNÍK

Článek je věnován památce prof. Ing. Rudolfa Zahradníka, DrSc.

JIŘÍ JANATA

School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA
jjanata94@gmail.com

Došlo 27.1.21, přijato 15.2.21.

Klíčová slova: chemické senzory, slabé molekulární interakce, solvatace, dopování, chemicky senzitivní field-effect tranzistory

Obsah

1. Nejprve trochu historie
2. Slabé interakce – silný efekt
3. Solvatace
4. Dopování
5. Závěr

1. Nejprve trochu historie

Můj vztah ke kvantové chemii byl předurčen zdánlivě bezvýznamnou událostí, která se odehrála v podzimním semestru prvního ročníku mého studia chemie na Univerzitě Karlově. Profesor Kalousek (†1996) nám přednášel úvodní přednášku fyzikální chemie, která se jmenovala *Úvod do obecné chemie*. Když došlo na kvantovou chemii, napsal na tabuli komplikovanou rovnici a prohlásil: „*Toto je Schrödingerova rovnice, která popisuje vlnovou funkci částice v silovém poli*“. A potom tichým hlasem dodal: „... a já tomu stejně nevěřím“. Koncept neurčitosti se jaksi nehodil do dialektického materialismu, kde vládla objektivní realita. Proto nebylo záhodné učit „pravděpodobnost“ a „neurčitost“, a tím kazit optimismus socialistické mládeže. Proto také nemohl být Ing. Zahradník řádným profesorem. Čemu měl tedy prvňáček věřit, když slovatný profesor prohlásí, že tomu sám nevěří? Takže jsem si vybral něco, čemu se věřit dalo – analytickou chemii, i když mne srdce táhlo na fyzikálku. Ale konec konců, dobře dělaná analytická chemie je vlastně „*fyzikální chemie s dobře definovaným cílem*...“. Jako výběrové přednášky jsem si vybral elektrochemii (Vlasta Boháčková) a organické mechanismy (Petr Zuman), nikoliv kvantovou chemii, kterou učil právě Ing. Rudolf Zahradník, jakožto externí přednášející. Rada mých spolužáků ale u něho pracovala, takže jeho jméno i pověst jsem znal.

Osobně jsem se s profesorem Zahradníkem setkal až v roce 1990, kdy se v Praze konala mezinárodní konference ISE (International Society of Electrochemistry) u příle-

žitosti oslav stého výročí narození profesora Jaroslava Heyrovského. Rozpad sovětského impéria byl v plném proudu a do Československa se příležitostně vraceli i vědečtí exulanti, kteří republiku opustili během posledních čtyřiceti let, zvláště po roce 1968. Byl jsem jedním z nich a na vlastní kůži jsem okusil jak srdečná, tak někdy i rozpačitá přivítání od bývalých kolegů. V té době jsem už měl určité jméno v oboru elektrochemických senzorů a Rudolf Zahradník o mně zřejmě slyšel. Nepamatuji se na detaily toho prvního setkání, ale vím, že jsem odcházel s pocitem, že jsem u něj vítán. Brzy potom mne pozval na Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského (AV ČR), kde jsem měl odbornou přednášku o chemicky selektivních polem řízených „field-effect“ tranzistorech (CHEMFET). Velice ho zajímala zvláště otázka chemických interakcí v elektrickém poli. Tenkrát jsem ještě netušil, jak blízké zájmy vlastně máme, ale o tom později.

V té době jsem také měnil místo a stěhoval se z University of Utah do Pacific Northwest National Laboratory – to jest na okraj největšího jaderného smetiště ve Spojených státech. Doufal jsem, že budu schopen přispět k řešení problému největší současné katastrofy životního prostředí – jaderného odkazu studené války. Trvalo mi šest let, než jsem pochopil, že tato romantická představa není reálná, ale naučil jsem se dost v oblasti radiochemie a jaderné fyziky, a dokonce jsem i něco opublikoval. Bylo to pro mne jako další, nové doktorské studium. Otázkou vzta- hu mezi jadernou energií a životním prostředím jsem byl přímo posedlý. Takže jsem později vypracoval odborný kurs *Energie a životní prostředí*, který jsem po několik let přednášel na Georgia Institute of Technology v Atlantě. Při další návštěvě Prahy a Heyrovského ústavu jsem v Rudolfovi – v té době jsme si už tykali – našel nadšeného posluchače. Jednoznačně jsme se shodli na tom, že je morální povinností všech vědců snažit se napravit nešťastné radioaktivní dědictví studené války¹. Následovalo mé další pozvání k přednášce na Heyrovského ústavu, tentokrát na téma *Radiochemie a životní prostředí*. Rudolf mne seznámil s Dr. Stanislavem Heřmánkem (†1999) z Ústavu anorganické chemie v Řeži, který byl světovým odborníkem na separaci radioaktivních štěpných produktů, zvláště ¹³⁷Cs a ⁹⁰Sr. Slovo dalo slovo a během dvou let jsme se Standou Heřmánkem zorganizovali Gordon Research Conference na téma *Energie a životní prostředí* v Průhoncích u Prahy v roce 1995. Byla to první Gordonovská konference, která se konala v České republice, bohužel zatím také poslední. Zúčastnily se jí špičky radiochemie, nukleárního odpadu, radiobiochemie atd., a to z bývalého Sovětského svazu, USA, Velké Británie, Francie, Japonska, prostě z celého světa. Ačkoliv Rudolf Zahradník se této konferenci aktivně sám nezúčastnil, jeho pomoc jako předsedy Akademie věd České republiky při organizaci konference a jejím uskutečnění byla zásadní.

2. Slabé interakce – silný efekt

Chemické senzory jsou neoddělitelnou částí analytické chemie, ve výuce i ve výzkumu. Poskytují informaci o koncentraci látky v daném prostředí a transformují ji na elektrický signál procesem, který se nazývá transdukcí. Ten proces může být elektrochemický, optický, termální, nebo založený na změně setrvačné hmotnosti. Největší skupinu představují senzory elektrochemické. Jádrem všech senzorů je tzv. selektivní vrstva, ve které dochází k první interakci mezi sledovanou látkou a senzorem². Další stupně jsou potom součástí transdukcí. Selektivita té první interakce je přitom zásadní vlastností každého senzoru. „Matkou všech senzorů“ – jak by řekl Saddam Hussein – je bezesporu skleněná elektroda, která umožňuje rychlé a vysoce selektivní stanovení pH prakticky v libovolném prostředí. Její historie je poněkud mlhavá, ale původ se datuje do roku 1906 a její vylepšování trvá dodnes. K největšímu rozvoji elektrochemických senzorů došlo v šedesátých letech minulého století, kdy bylo zjištěno, že se správnou selektivní vrstvou je možné připravit senzory pro téměř každý ion. Tak vznikly potenciometrické iontově selektivní elektrody.

Kvalita jakéhokoliv senzoru je hodnocena podle kritérií zvaných anglicky „figures of merit“. Ty umožňují porovnat vhodnost daného senzoru pro zadanou aplikaci. Nejdůležitější z nich je selektivita. Ta určuje, jak velká část výstupního elektrického signálu odpovídá koncentraci

detekované látky, v poměru ke všem ostatním přítomným látkám. Takže kvalitní skleněná elektroda měří pH (a jenom pH) v krvi nebo v odpadní vodě a není ovlivněna ostatními komponentami prostředí. Taková vzácná vlastnost se dá vyjádřit koeficientem selektivity K_x , který je obvykle uveden jako převrácená hodnota vztahu vazebné rovnováhy. Čím nižší je hodnota K_x , tím kvalitnější (selektivnější) je senzor. Velikost tohoto koeficientu je dána typem interakce primární látky s vazebným centrem v selektivní vrstvě. Vazebná centra mohou nést elektrický náboj nebo jsou elektricky neutrální – v tom případě se jmenují ionofory. Ve skleněné elektrodě jsou vazebnými centry defekty v hydratované skleněné vrstvě – perfektní krystal křemene by nepochybně žádnou interakci s protony ani jinými ionty nevykazoval! Příprava a složení optimálního skla pro skleněné elektrody je často přísně střežené výrobní tajemství. Selektivita založená na interakci mezi jednovalentními kationty a skleněnou vrstvou je ale značně omezená, více méně na alkalické kovy.

Z praktického hlediska je jednou z nejdůležitějších senzorů elektroda, která měří pH v prostředí s velkým obsahem Na^+ , protože umožňuje měřit pH v krvi. Nikolského-Eisenmanova rovnice (I) je semiempirická a udává vztah mezi potenciálem skleněné elektrody π_m a aktivitou vodíkových iontů v přítomnosti iontů sodíkových. Selektivní konstanta $K_{\text{pot,Na}^+,\text{H}^+}$ má hodnotu 10^{-3} a pokud jde o jednomocné ionty, je ve jmenovateli zlomku před logaritmickým členem $n = 1$:

Tabulka I
Přibližné hodnoty vazebné energie²

Druh interakce	Vzdálenost r a její relace s E [nm] ^a	Energie interakce [kJ mol ⁻¹]
Kovalentní vazba	0,08–0,2	50–200
Vodíková vazba (vodíkový můstek)	0,1–0,3	20–150
Donor-akceptor	0,1–0,3	50–150
Ion-ion	$E \approx \frac{z_1 z_2}{Dr}$	90
Ion-dipól	$E \approx \frac{z_1 \mu_2 \cos \Theta}{Dr^2}$	15
Dipól-dipól (stacionární)	$E \approx \frac{\mu_1 \mu_2}{Dr^3}$	±2
Dipól-indukovaný dipól	$E \approx \frac{z_1 \alpha_2}{Dr^4}$	2
Disperzní síly	$E \approx \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$	2–4
–CH ₃ ···–CH ₃	< 0,1	(1,2)
Fenyl-fenyl	< 0,1	(5)

^a Význam symbolů v rovnicích: D – dielektrická konstanta; α – polarizovatelnost; μ – elektrický moment dipólu; r – vazebná vzdálenost; z – nábojové číslo; Θ – vazebný úhel; I – ionizační energie

$$\pi_m = \text{konst} + \frac{RT}{nF} \ln(a_{\text{S,H}^+} + K_{\text{pot,Na}^+,\text{H}^+} a_{\text{S,Na}^+}) \quad (1)$$

Mnohem širší pole selektivity se ale otvírá pro interakce zahrnující různé organické a organokovové ionofory, usazené v jinak inertní matici. Prvním a nejznámějším ionoforem tohoto typu je valinomycin, který přednostně váže draslíkový ion K^+ a je srdcem draslíkové selektivní elektrody. Chemické složení a příprava selektivní vrstvy představuje hlavní úkol a kouzlo vědy chemických senzorů³.

Ted' je ale na čase se zeptat: „Co má toto všechno co dělat s Rudolfem Zahradníkem?“ Vždyť on možná kromě teploměru žádný jiný senzor nepoužíval. Odpověď lze nalézt v tab. I představující přibližné vazebné energie interakce mezi primární látkou a vazebným centrem v selektivní vrstvě. Pro porovnání jsou v tabulce uvedeny i silné kovalentní a hydrofobní entropické vazby.

Z tab. I je patrné, že s klesající energií interakce mezi vazebným centrem a primární látkou se zkracuje vzdálenost (r). Znamená to, že silné interakce jako ion-ion působí na vzdálenost $1/r$, zatímco síla interakce dipól-indukovaný dipól slábne s $1/r^4$. Aby tedy k selektivní interakci došlo, musí se molekula přiblížit na velmi malou vzdálenost. To platí především pro tvorbu vodíkového můstku, interakci donor-akceptor nebo pro hydrofobní interakce typu alkyl-alkyl či fenyl-fenyl ve vodném prostředí. Všechny tyto interakce, obecně známé pod názvem van der Waalovy interakce, jsou tedy slabé, ale velice „intimní“. Zatímco coulombické interakce (ion-ion a ion-dipól) jsou důležité pro udržení elektroneutrálnosti systému, hydrofobní, neboli „entropické“ vazby jsou naprosto dominující v oblasti biologické selektivity. Ted' je dobré si připomenout vztah mezi „klíčem a zámekem“. Když držíte svazek klíčů několik metrů od zámku, těžko můžete rozhodnout, kterým klíčem zámek odemknete. K tomu je třeba klíč do zámku vložit (tj. přiblížit se na krátkou vzdálenost) a klíčem otčit. Jestliže klíč do zámku patří, je síla potřebná k odemknutí zanedbatelně malá. Rozhodující je tedy geometrická „selektivita klíče na zámek“. Tento vztah je možné ověřit pouze na krátkou vzdálenost. Rozhodující pro optimální selektivitu jsou tedy slabé molekulární interakce.

Rudolf Zahradník je vždy právem slaven jakožto kvantový chemik. Pro mne ale byla zvláště důležitá jeho druhá láska, a tou byly právě ty zmíněné slabé interakce. V roce 1980 vyšla v nakladatelství Academia knížka *Slabé mezimolekulové interakce v chemii a biologii*, kterou napsali Pavel Hobza a Rudolf Zahradník⁴. Shodou okolností se mi ta knížka dostala do ruky o pár let později a od té doby hrála v mé práci na chemických senzorech podstatnou roli, a to nejen v otázce selektivity. Slabé interakce měly silný efekt také na většinu našich odborných diskusí. K nim patřila především otázka struktury a organizace molekul vody v kapalné vodě a otázky solvatace obecně.

3. Solvatace

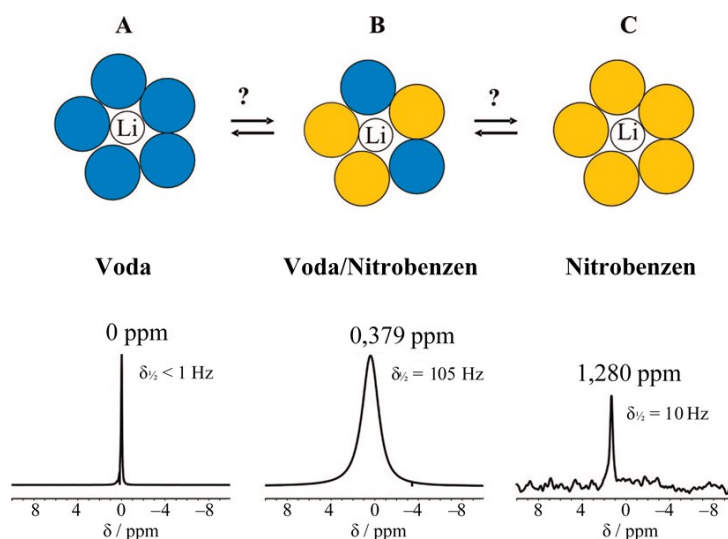
Termín „proton“ jsem použil ve výše zmíněné diskusi skleněné elektrody trochu lehkomyšlně. Je to nejčastější komponenta chemických reakcí a v rovnicích je proton vždy psán jako H^+ . Přitom jako takový v chemii vůbec neexistuje. Je to nukleární částice a v jakémkoliv kondenzovaném prostředí je vždy obklopen orientovanými molekulami toho prostředí. V kapalinách se tento jev nazývá solvatace. Kolik molekul rozpouštědla, jakých a v jaké orientaci, to záleží na energetických vztazích z tab. I a na geometrii molekul rozpouštědla. Ve všech otázkách solvatace se Rudolfovy a moje zájmy totálně překrývaly. Role vody pro hydrofobní vazby a kinetika tvorby struktur založených na vodíkovém můstku byly tématem jednoho našeho setkání kolem roku 1993. Při té příležitosti přišla řeč též na roli vody při absorpci sluneční energie, v porovnání s oxidem uhličitým. Dnes už i ten nezarytější neomarxista nepochybuje o platnosti Schrödingerovy rovnice, ale absorpce sluneční energie molekulami vody je záměrně ignorována, za účelem propagace uhlíkového nesmyslu a antropogenního globálního oteplování. Naštěstí na úrovni molekul ani toto ideologické dogma není udržitelné.

Struktura vody a její vlastnosti v kapalné fázi jsou rovněž řízeny slabými interakcemi. Pro studium tohoto problému Rudolf doporučil a podpořil moji spolupráci se svým nástupcem ve vedení Heyrovského ústavu, prof. Vladimírem Marečkem. S Vládou jsem se dobře znal, protože jsme spolupracovali už v osmdesátých letech na interpretaci elektrochemického šumu⁵. Vláda je jedním z předních odborníků na elektrochemii rozhraní kapalina/kapalina. Když přijel na několik měsíců do Atlanty, studovali jsme systém Li^+ -nitrobenzen-voda pomocí voltametrie, NMR a neutronové spektroskopie. Z té spolupráce vyšly dvě publikace, ve kterých jsme prokázali velmi pomalou kinetiku solvatace Li^+ a tvorby makrostruktury vody^{6,7}. Rudolfa zvláště zajímaly naše výsledky s NMR a neutronovou spektroskopií. Na obr. 1 jsou znázorněny příslušné stupně rovnováhy a jim odpovídající NMR spektra. Otazníky nad rovnovahami vyjadřují skutečnost, že jde o velmi pomalé děje, řádově hodiny až dny. Tomu odpovídá též šířka NMR signálu $\delta_{1/2}$. Zatímco ve vodě je Li^+ solvatován velmi rychle, je smíšená solvatace v prostředí voda/nitrobenzen velmi pomalá⁷.

4. Dopování

Dopování je proces, při kterém se zásadně mění makroskopické vlastnosti pevné látky přidáním mikroskopických množství jiné látky – dopantu. Tak přidáním stopových množství fosforu do mřížky křemíku vznikne makroskopicky n-polovodič, ale přidáním stopových množství boru vznikne p-polovodič.

Od poloviny osmdesátých let se část mé skupiny věnovala studiu chemické modulace výstupní práce organických polovodičů typu polypyrrrol, polythiofen a polyanilin. To jsou typické p-polymery, jejichž elektrická vodivost je založena na pohybu elektronových děr v polymerní mříž-

Obr. 1. NMR spektra systému Li^+ –nitrobenzen–voda (upraveno podle cit.⁷⁾)

ce. V případě polyanilinu je primárním dopantem proton. Vodivé polymery je možné použít jako hradlo (gate) v chemicky selektivních polem řízených „field-effect“ tranzistorech (CHEMFET). V chemických senzorech interaguje primární složka se selektivní vrstvou buď na povrchu (adsorpce), nebo uvnitř pevné fáze (absorpce)². První interakce je řízena příslušnou adsorpční izotermou, zatímco ta druhá je řízena rozdělovací rovnováhou. Slabé molekulární interakce jsou klíčové v obou procesech. V senzorech lze použít organické polovodiče (čisté nebo ve formě gelu) jako kompaktní selektivní vrstvu, která je ale dostatečně otevřená pro vstup molekul plynu, a přitom vytváří homogenní elektrické pole v dielektrické vrstvě tranzistoru².

Základní formou této interakce je tvorba komplexu přenosu náboje podle rovnováhy:



kde G je plyn (elektricky neutrální molekula) a δ je zlomek náboje elektronu, který je sdílen mezi molekulou plynu a polovodičem selektivní vrstvy. Energetické hladiny elektronu v polovodičích jsou kvantované a jsou popsány Fermiho-Diracovou rovnicí. Nejpravděpodobnější energetická hladina elektronu je E_F , zvaná Fermiho hladina. Jinými slovy: elektrochemický potenciál elektronu v elektronové vodivé fázi (kapalné nebo pevné) je Fermiho hladina.

$$N_{D^+} = N \left[1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{g_D} \exp \frac{E_D - E_F}{kT}} \right] \quad (3)$$

Sdílený náboj δe ze vzniklého komplexu přenosu náboje se stává součástí celkového elektronového inventáře polovodiče. Když tedy zkombinujeme rovnici (3)

s rovnováhou (2) a vše převedeme do logaritmického tvaru, dostaneme rovnici, která představuje závislost Fermiho hladiny v polovodiči na parciálním tlaku plynu p_G (cit.²):

$$E_F = E_{D^*} + \frac{kT}{2\delta_e} \ln p_G \quad (4)$$

v němž člen E_{D^*} představuje standardní hodnotu Fermiho hladiny E_F při jednotkovém parciálním tlaku plynného dopantu G. Podobnost této rovnice s Nernstovou rovnicí není náhodná, ale rozdíl je zásadní. Přenos celého jednotkového náboje přes rozhraní vede k vytvoření potenciálu tohoto rozhraní a k Nernstově rovnici. Naopak sekundární dopování podle rovnováhy (2) vede k tvorbě komplexu a změně Fermiho hladiny podle rovnice (4). Zásadní rozdíl spočívá v tom, že Nernstova rovnice je založena na přenosu celého náboje elektronu, kdežto rovnice (4) popisuje sdílení náboje δ_e mezi polovodičem a plynem G. Zlomkový náboj δ_e se potom objeví v předlogaritmickém násobiteli $kT/2\delta_e$, ze kterého může být vyhodnocen⁹.

Způsob měření těchto jevů je také zásadně odlišný. Potenciál rozhraní lze měřit potenciometricky proti vhodné referenční elektrodě. Výsledkem je Nikolského-Eisenmanova rovnice (1). Naproti tomu modulace Fermiho hladiny polovodiče elektricky neutrální molekulou plynu způsobí změnu výstupní práce polovodiče, a ta vyžaduje zásadně jiný způsob měření. Používá se k tomu buď tzv. vibrující kapacitor (Kelvinova sonda), nebo chemicky senzitivní „field-effect“ tranzistor (CHEMFET)². Při měření pomocí tranzistoru je hodnota Fermiho hladiny nahrazena napětím V_G vloženým na hradlo tranzistoru. Vložené napětí V_G potom představuje výstupní signál. Protože plyn G je obvykle jenom jednou složkou ve směsi jiných inertních plynů, je napětí označeno jako parciální, p_G . Jestliže je koncentrace plynu G v této směsi nulová, zbývající směs se nazývá nulový plyn a tomu odpovídající výstupní

signál tranzistoru je označen $V_{0,G}$:

$$V_{0,G} = V_G^* + \frac{kT}{2\delta_G} \ln \sum_i K_i p_i \quad (5)$$

kde p_i jsou parciální tlaky všech ostatních plynů ve směsi, konstanty K_i mají význam selektivitních koeficientů a jmenovatel v předlogaritmickém členu obsahuje částečný náboj elektronu sdílený mezi plynem G a organickým polovodičem. V členu V_G^* jsou zahrnuty všechny konstantní parametry tranzistoru včetně členu E_{D^*} , který obsahuje rovnovážnou konstantu odpovídající rovnici (2). Spojením rovnic (4) a (5) dostaneme vztah pro výstupní signál tranzistoru (nebo Kelvinovy sondy) v závislosti na parciálním tlaku plynu G ve směsi nulového plynu:

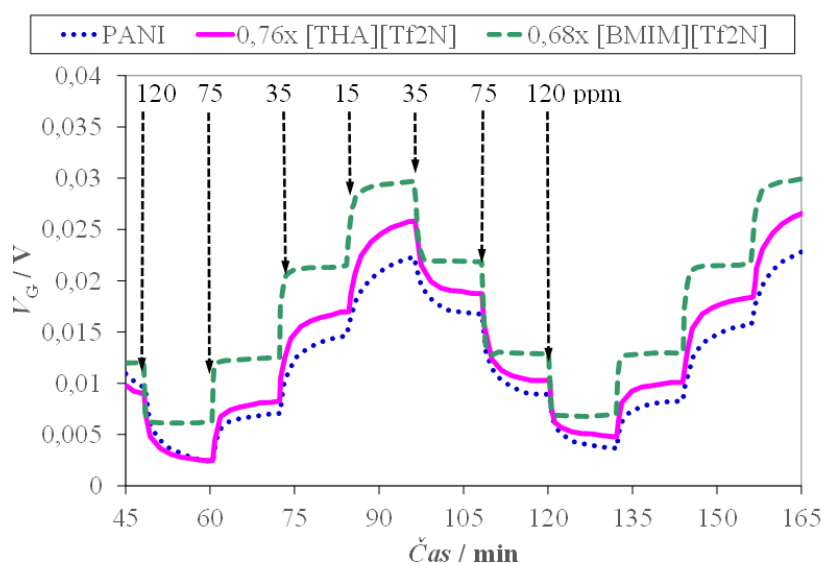
$$V_G = V_G^* + \frac{kT}{2\delta_G} \ln(p_G + \sum_i K_i p_i) \quad (6)$$

Vztahy (4) až (6) platí pro polovodič typu p, v němž selektivní vrstva je akceptor elektronů. Podobný vztah platí pro přenos náboje v opačném směru, tedy když selektivní vrstva je donor. Podobnost vztahu (1) a (5) je nesporná, ale je pouze povrchní. Zatímco rovnice (1) popisuje vztah mezi aktivitou iontu v roztoku a potenciálem rozhraní mezi selektivní vrstvou a roztokem, rovnice (5) vyjadřuje vztah mezi Fermiho hladinou a parciálním tlakem neutrální molekuly plynu jakožto dopantu. Jedním ze základních parametrů pevné látky je její výstupní práce WF (work function). Je to energie, kterou je nutno vynaložit k „vyjmutí elektronu z Fermiho hladiny látky a jeho uložení v tzv. vakuové referenční hladině, mimo dosah elektrostatických sil pevné látky“ – tak zní přesná fyzikální definice výstupní práce. Chemici tuto veličinu popisují jednodu-

šeji: představuje afinitu vodiče k elektronům. Takže platina je vzácnější kov než křemík, protože má větší hodnotu výstupní práce a váže elektrony silněji. Proto se platina na vzduchu neoxiduje, zatímco křemík velmi lehce. Ve vzácných materiálech leží Fermiho hladina hlouběji než v materiálech méně vzácných. Rovnice (6) tedy představuje modulaci WF dopujícím plynem a senzory založené na tomto principu se nazývají „work function sensors“⁴² (senzory pracující na principu výstupní práce). Platnost a použitelnost tohoto vztahu byla ověřena na měření koncentrací řady těkavých organických látek a především na tvorbě komplexu přenosu náboje mezi polyanilinem a amoniakem⁹. Odezva výstupního signálu tranzistoru s polyanilinovým hradlem na změny koncentrace amoniaku je znázorněna na obr. 2. Selektivní vrstva hradla je tvořena gelem polyanilinu (PANI) a iontové kapaliny (1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethansulfonyl)imidu (RTIL)) v různých molárních poměrech PANI : RTIL. Z obr. 2 je patrné, že s rostoucí koncentrací iontové kapaliny se zrychluje odezva senzoru díky rychlejší difuzi NH_3 v selektivní vrstvě. Zároveň také roste citlivost tohoto senzoru.

Zásadní rozdíl mezi Nikolského-Eisenmanovou rovnicí (1) a dopovací rovnicí (6) se také objeví v předlogaritmickém násobiteli: v Nikolského-Eisenmanově rovnici odpovídá náboj $n = +1$ monovalentnímu kationtu, $n = +2$ divalentnímu atd. V rovnici modulace výstupní práce (5) se vyskytuje zlomek náboje δ_G , který je možno vyhodnotit z koncentrační závislosti.

Je tu ale jeden zásadní háček: velikost zlomkového náboje δ_G závisí na vzájemné afinitě polovodiče a molekuly plynu, neboli na vztahu polovodič-plyn (2). Jejich relativní elektronové afinity rozhodují o tom, která složka je donor a která je akceptor. Rovnice (4) platí v obou přípa-



Obr. 2. Odezva výstupního signálu tranzistoru na změnu koncentrace amoniaku. Hradlo CHEMFET je tvořeno gelem polyanilinu a iontové kapaliny v molárních poměrech 0,68 (zelená čárkovaná křivka), 0,76 (fialová plná křivka) a 1,0 (modrá tečkovaná křivka) 1,0; číselné hodnoty v obrázku jsou aktuální koncentrace NH_3 ve vzduchu (upraveno podle cit.⁹)

dech, ale rovnovážná konstanta pro rovnici (2) nemůže být pravou konstantou – závisí na konkrétní hodnotě Fermiho hladiny, kterou měříme a která se mění s parciálním tlakem plynu podle vztahu (6). Tato závislost je sice zdánlivě jednoduchá, ale je pouze přibližná. Totéž je ale možné prohlásit o Nikolského-Eisenmanově rovnici, která není v zásadě rovnovážným vztahem. Rozhodující roli v tomto dilematu opět hrají slabé molekulární interakce (viz tab. I) a jejich modulace sekundárním dopováním.

Měření s elektrodami založenými na Nernstově rovnici vyžaduje stabilní referentní elektrodu a polovina výstupního signálu patří této referentní elektrodě. Oproti tomu měření výstupní práce pomocí tranzistoru na základě dopovací rovnice (6) referentní elektrodu nevyžaduje, protože hodnota E_F selektivní vrstvy je vztahena k E_F křemíku, ze kterého je tranzistor vyroben. Tato hodnota je pro všechny praktické účely konstantní. Je tedy zahrnuta do konstantního členu V_G^* v rovnici (6). To je obrovská praktická výhoda.

V solvataci i v dopování určuje makroskopické vlastnosti kondenzované fáze menšinová složka. Příliš demokratické to není, ale fyzikální chemie našťásti nezávisí na žádné ideologii. Ve směsi voda/organické rozpouštědlo je voda často v naprosté menšině, a přitom rozhoduje o zásadních vlastnostech směsi, jako je její acidita¹⁰. Primární dopant v polovodičích je rozhodující komponenta, a přitom je přítomen jen ve stopových množstvích.

5. Závěr

Jako červená nit se velkou částí mé vědecké práce vinou slabé mezimolekulární interakce. V tom spočívá také můj vztah s Rudolfem Zahradníkem. Nikdy jsme spolu nic nepublikovali, nebyl jsem jeho studentem, ale jeho vliv na moji práci byl zásadní. Především jsme se ale stali opravdu dobrými přáteli. V posledních letech jsme se vídali minimálně jednou za rok, a to při vánočních setkáních Učené společnosti. Rudolf byl jejím spoluzakladatelem na počátku devadesátých let a já jsem se stal jejím zahraničním členem o deset let později. Zasedání Učené společnosti jsem se zúčastňoval příležitostně. Měl jsem a mám v ní řadu dobrých přátel a při vánočních setkáních je tam vždy kvalitní hudba a výborné pohoštění. V prosinci 2019 jsme se s Rudolfem viděli naposled ve Vile Lana. Během večera jsem si k němu přisedl a vyměnili jsme si základní informace o stavu naší současné existence. O vědě jsme už moc nemluvili, většinou jsme mlčeli, ale bylo to hezké mlčení. Měl trochu problém udržet talířek, tak jsem mu na něj dal obložený chlebiček a přidržel jsem ho. Byl rád, aspoň

mi to tak naznačil pohledem. Když jsem se omluvil, že už musím na metro, usmál se, stiskli jsme si ruce a bylo to. Osud je někdy milosrdný, že nám ani nenaznačí, že to setkání mezi přáteli je třeba už to poslední. A v takovém setkání je potom mnohem méně bolesti a o to víc krásných vzpomínek. A tak je to dobře.

Mé upřímné poděkování patří Dr. Evě Julákové, která přeložila moji češtinu šedesátých let do soudobé řeči a doplnila chybějící diakritiku.

LITERATURA

1. Janata J., Gephart R. E.: *Interface* 4, 46 (1995).
2. Janata J.: *Principles of Chemical Sensors*. Springer, New York 2009.
3. Koryta J., Stulik K.: *Ion-Selective Electrodes*. Cambridge University Press, Cambridge 2009.
4. Hobza P., Zahradnik R.: *Slabé mezimolekulové interakce v chemii a biologii*. Academia, Praha 1980. In English: *Weak Intermolecular Interactions in Chemistry and Biology*. Elsevier, Amsterdam 1980.
5. Marecek V., Gratzl M., Pungor A., Janata J.: *J. Electroanal. Chem.* 239, 266 (1988).
6. Moakes G., Gelbaum L. T., Leisen J., Janata J., Marecek V.: *J. Electroanal. Chem.* 593, 111 (2006).
7. Moakes G., Gelbaum L. T., Leisen J., Janata J., Marecek V., Daemen L. L.: *J. Phys. Chem B* 111, 7412 (2007).
8. Janata J., Josowicz M.: *Acc. Chem. Res.* 31, 241 (1998).
9. Saheb A., Josowicz M., Janata J.: *Anal. Chem.* 80, 4214 (2008).
10. Janata J., Zuman P.: *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 74, 1635 (2009).

J. Janata (*School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA*): **My Relation to Professor Zahradnik**

The article devoted to the memory of late Professor Rudolf Zahradnik describes my relationship with this outstanding scientist and educator. Our scientific interests overlapped namely in the area of weak intermolecular interactions and their influence on behavior of chemical sensors.

Keywords: chemical sensors, weak interactions, solvation, doping, chemically sensitive field-effect transistors