

Moderní spektroskopické metody ve forenzní analýze

Modern Spectroscopic Methods for Forensic Analyses

Bc. Lucie Vančurová

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky
akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lucie Vančurová**
Osobní číslo: **A11339**
Studijní program: **N3902 Inženýrská informatika**
Studijní obor: **Bezpečnostní technologie, systémy a management**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Moderní spektroskopické metody ve forenzní analýze**

Zásady pro vypracování:

1. Uvedte stručný popis současně používaných metod ve forenzní analýze.
2. Zaměřte se na moderní spektroskopické metody (Ramanova spektroskopie, terahertzová spektroskopie, fluorescenční spektroskopie) a nastudujte jejich teoretické základy.
3. Seznamte se s aplikacemi těchto metod v oboru forenzních věd.
4. Diskutujte specifičnost těchto metod a jejich vhodnost na analýzu konkrétních typů materiálů.
5. Navrhněte a proveďte experimentální identifikaci vybraných vzorků na přístrojovém vybavení v laboratořích FAI na UTB.
6. Vyhodnoťte získaná spektrální data a diskutujte vhodnost postupu a použitých metod měření.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. CHALMERS, John M, Howell G EDWARDS a Michael D HARGREAVES. Infrared and Raman spectroscopy in forensic science. 1st pub. Chichester, West Sussex, UK: Wiley, 2012, xxviii, 618 s., [34] s. obr. příl. ISBN 978-0-470-74906-7.
2. BRÜNDERMANN, Erik, Heinz-Wilhelm HÜBERS a M KIMMITT. Terahertz techniques. Berlin: Springer, c2012, xxi, 383 s. ISBN 978-3-642-02591-4.
3. COLTHUP, Norman B, Lawrence H DALY a Stephen E WIBERLEY. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. 3rd ed. San Diego: Academic Press, 1990?, xii, 547 s. ISBN 0-12-182554-x.
4. HOLLAS, J. Modern spectroscopy. 4th ed. Chichester: Wiley, c2004, xxiii, 452 s. ISBN 0-470-84416-7.
5. PROSSER, Václav. Experimentální metody biofyziky. 1. vyd. Praha: Academia, 1989, 712 s.
6. An Introduction to fluorescence spectroscopy, Perkin Elmer, [elektronický zdroj], 2000. Dotupné z: <http://www.uts.utoronto.ca/traceslab/IntroFluor.pdf>
7. Journal of applied spectroscopy [online]. New York: Consultants Bureau, 1965-. ISSN 1573-8647. 6x ročně.

Vedoucí diplomové práce:

Mgr. Hana Vašková

Ústav elektroniky a měření

Datum zadání diplomové práce:

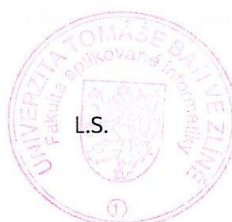
8. února 2013

Termín odevzdání diplomové práce:

3. června 2013

Ve Zlíně dne 8. února 2013


prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
děkan




doc. RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Diplomová práce se zaměřuje na moderní spektroskopické metody používané ve forenzní analýze. V teoretické části jsou stručně popsány používané spektroskopické metody a hlavní pozornost je věnována dvěma inovativním metodám, a to Ramanově a terahertzové spektroskopii. Zároveň je práce věnována využití těchto metod v oboru forenzních věd a uvádí jejich konkrétní aplikace. Praktická část práce zahrnuje experimentální identifikaci vybraných vzorků léčiv a výbušnin, vyhodnocení Ramanových a terahertzových spekter a diskusi získaných dat.

Klíčová slova:

spektroskopické metody, Ramanova spektroskopie, forenzní vědy, terahertz, identifikace, analýza

ABSTRACT

This thesis focuses on modern spectroscopic methods used in forensic analysis. In the theoretical part are briefly described used spectroscopic methods and the main attention is given to the two innovative methods - Raman and terahertz spectroscopy. Work is devoted to the utilization of these methods in the field of forensic science and provides their particular application. Practical work includes experimental identification of selected samples of drugs and explosives, evaluation of Raman and terahertz spectra and there is also discussion of obtained data.

Keywords:

spectroscopic methods, Raman spectroscopy, forensic science, terahertz, identification, analysis

Poděkování, motto

Tímto bych chtěla poděkovat mé vedoucí diplomové práce Mgr. Haně Vaškové za odborné vedení, věcné připomínky a rady při zpracování této práce. Dále děkuji Ing. Tomáši Gavendovi za odbornou pomoc při měření v laboratoři a můj dík patří i rodině, která mi byla během studia velkou oprou.

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k prezenčnímu nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen v příruční knihovně Fakulty aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně

.....
podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 SPEKTROSKOPIE	11
1.1 ELEKTROMAGNETICKÉ POLE.....	11
1.1.1 Elektrické pole.....	11
1.1.2 Magnetické pole	12
1.2 ELEKTROMAGNETICKÉ ZÁŘENÍ	12
1.3 ROZDĚLENÍ SPEKTROSKOPICKÝCH METOD	14
2 PŘEHLED SOUČASNĚ POUŽÍVANÝCH METOD VE FORENZNÍ ANALÝZE	16
2.1 FORENZNÍ CHEMIE	16
2.2 METODY POUŽÍVANÉ VE FORENZNÍ ANALÝZE	17
2.2.1 UV/VIS spektroskopie	17
2.2.2 IR spektroskopie.....	18
2.2.3 RTG záření	20
2.2.4 NMR spektroskopie	22
2.2.5 Luminiscence	23
2.2.5.1 Fluorescence	23
2.2.5.2 Fosforescence.....	24
3 MODERNÍ SPEKTROSKOPICKÉ METODY	26
3.1 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE	26
3.1.1 Podstata Ramanovy spektroskopie	26
3.1.2 Rozptyly světla	27
3.1.2.1 Rayleighův rozptyl.....	28
3.1.2.2 Stokesův rozptyl.....	29
3.1.2.3 Anti-Stokesův rozptyl	29
3.1.3 Ramanův rozptyl a fluorescence	30
3.1.3.1 Metody k potlačení fluorescence	30
3.1.4 Výhody a nevýhody Ramanovy spektroskopie	31
3.1.4.1 Výhody.....	31
3.1.4.2 Nevýhody	31
3.1.5 Ramanovo spektrum.....	32
3.1.6 Ramanova spektroskopie ve forezních vědách	33
Oblasti využití ve forezních vědách.....	33
3.1.6.1 Identifikace autolaků.....	33
3.1.6.2 Analýza barev, nátěrů a pigmentů.....	34
3.1.6.3 Identifikace léčiv a narkotik.....	34
3.1.6.4 Zkoumání a ověřování pravosti dokumentů a bankovek	34
3.1.6.5 Detekce výbušnin a zbytků střelného prachu.....	35
3.2 TERAHERTZOVÁ SPEKTROSKOPIE	36
3.2.1 Terahertzové vlny.....	36
3.2.2 Zdroje THz vlnění	37

3.2.2.1	Širokopásmové zdroje.....	37
3.2.2.2	Úzkopásmové zdroje.....	37
3.2.3	THz detekce.....	38
3.2.3.1	Elektrooptická detekce.....	38
3.2.3.2	Fotovodivostní detekce.....	38
3.2.4	THz spektroskopie v časové oblasti	39
3.2.5	Výhody a nevýhody terahertzové spektroskopie	39
3.2.5.1	Výhody:.....	39
3.2.5.2	Nevýhody:	39
3.2.6	Aplikace THz technologií	40
3.2.6.1	Využití v oboru bezpečnosti	40
3.2.6.2	Aplikace v medicíně	42
II	PRAKTICKÁ ČÁST	44
4	STANOVENÍ CÍLŮ VÝZKUMU	45
5	RAMANOVA SPEKTROSKOPIE – MĚŘENÍ	46
5.1	RAMANŮV SPEKTROMETR.....	46
5.2	VÝBĚR VZORKŮ A POSTUP MĚŘENÍ	47
5.2.1	Léčiva.....	48
5.2.1.1	PARALEN	48
5.2.2	Výbušné látky.....	54
5.2.2.1	1. výbušná látka – okrově žluté krystalické kousky.....	55
TNT.....		55
5.2.2.2	2. výbušná látka – drobné kousky bílých krystalů	56
5.2.2.3	3. výbušná látka – červeno-oranžové kousky plastelíny	58
Semtex		58
6	TERAHERTZOVÁ SPEKTROSKOPIE – MĚŘENÍ	62
6.1	TPS SPECTRA 3000	62
6.2	VÝBĚR VZORKŮ.....	63
6.2.1	Spektroskopické měření – postup	63
6.2.1.1	Měření léčiv	64
6.2.1.2	Měření střelného prachu	66
6.2.2	THz zobrazování – měření	68
6.2.2.1	Bezpečnostní kontrola pošty	69
6.2.2.2	Skenování ukrytého předmětu	71
	ZÁVĚR	74
	ZÁVĚR V ANGLIČTINĚ.....	76
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	78
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	83
	SEZNAM OBRÁZKŮ	84
	SEZNAM TABULEK.....	86

ÚVOD

Úvodem je třeba zmínit základní skutečnosti týkající se spektroskopických metod. Historie spektroskopie sahá až do doby kolem roku 1670, kdy Isaac Newton pomocí optického hranolu objevil monochromatické světlo. První spektrometr byl potom vynalezen v roce 1860 a od té doby vývoj v oblasti spektroskopie značně pokročil. V odborných časopisech se objevuje stále více a více článků týkajících se studií v oblasti spektroskopie, což ukazuje na to, že se jedná o perspektivní metodu. Obecně se spektroskopie zabývá vlastnostmi a vznikem spekter. Principem je interakce elektromagnetického záření s měřeným vzorkem. Většina metod je nedestruktivní a v relativně krátkém čase umožňuje provedení analýzy vzorků látek téměř všech skupenství.

Teoretická část práce je rozdělena do tří kapitol. První kapitola pojednává o základních principech spektroskopie. Ve druhé kapitole je uveden přehled současně používaných metod ve forenzní analýze, u každé metody je stručně popsána její podstata a využití v oblasti forenzních věd. Třetí kapitola teoretické části je stěžejní, protože je zaměřena na moderní spektroskopické metody – Ramanovu a terahertzovou spektroskopii. U každé z těchto metod je popsána podstata, výhody, nevýhody a oblasti využití ve forenzních vědách. Díky podstatě Ramanovy spektroskopie dokážeme detekovat vibrační odezvy molekul měřených vzorků, což je obrovskou výhodou. Oblast terahertzových technologií je poměrně mladou disciplínou, stále se vyvíjí, i přes to už teď nachází v oblasti bezpečnosti široké uplatnění. Rozdíly obou metod jsou uvedeny v textu této práce.

Praktická část práce se zabývá experimentální analýzou vzorků, které jsou směřovány pro forenzní aplikace. Pro měření na Ramanově spektroskopu byla vybrána léčiva a některé druhy výbušnin. U terahertzové spektroskopie byly analyzovány stejné vzorky. Vzhledem k možnostem zobrazování pomocí THz záření bylo provedeno měření ukrytých předmětů. Měření probíhalo na přístrojovém vybavení v laboratořích terahertzové a Ramanovy spektroskopie na FAI UTB.

Při zpracování teoretické části práce bylo vycházeno především z veřejně přístupných materiálů, odborných článků a publikací. Informace o Ramanově a terahertzové spektroskopii jsou čerpány především z cizojazyčné literatury.

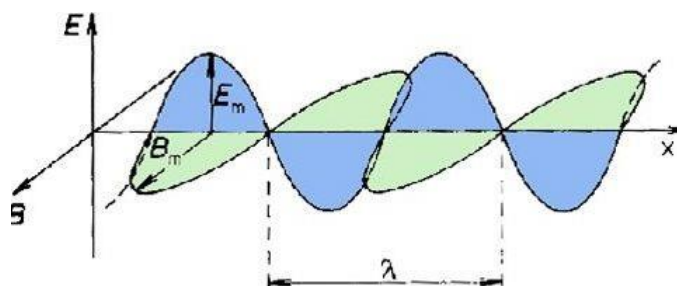
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 SPEKTROSKOPIE

Spektroskopie je experimentální metoda, která se zabývá studiem interakce vzorků látek s elektromagnetickým zářením a poskytuje nám důležité informace o energetických hladinách studovaných látek. Zakladatelem této metody je Isaac Newton, který v roce 1666 objevil monochromatické světlo pomocí optického hranolu. Díky této metodě dokážeme získat podrobné informace o struktuře studovaných látek – tzv. spektrum. Nespornou výhodou spektroskopie je to, že vyžaduje pouze malé množství vzorků a při měření nedochází u většiny metod k jeho poškození. Předtím než se podíváme na jednotlivé metody spektroskopie, je nutné objasnění některých základních principů vlnové mechaniky. [1]

1.1 Elektromagnetické pole

Prvním důležitým pojmem je elektromagnetické pole. Ze samotného názvu je zřejmé, že se jedná o vzájemné propojení dvou polí - elektrického a magnetického, které jsou lineárně polarizované, kmitají v navzájem kolmých rovinách a zároveň jsou kolmé na i na směr šíření elektromagnetické vlny – viz. Obr. 1.



Obr. 1. Elektromagnetické pole [2]

1.1.1 Elektrické pole

Elektrické pole je prostor, kde působí elektrické síly a k jehož vzniku je nutná přítomnost elektrického náboje. Graficky je elektrické pole možno znázornit pomocí elektrických siločar, což jsou křivky, které znázorňují průběh tohoto pole.

Charakteristické veličiny pro popis elektrického pole:

1. Intenzita elektrického pole – „vektorová veličina definovaná jako podíl elektrické síly F_e , která působí na kladný elektrický náboj Q a velikosti tohoto náboje Q :“

[3]

$$E = \frac{F_e}{Q}. \quad (1)$$

Jednotka intenzity elektrického pole: $[E] = V \cdot m^{-1}$.

2. Elektrický potenciál – „skalární veličina definovaná jako podíl potenciální energie E_p kladného bodového náboje v daném místě elektrického pole a tohoto náboje Q :“ [3]

$$\varphi_e = \frac{E_p}{Q}. \quad (2)$$

Jednotka elektrického potenciálu: $[\varphi_e] = V$.

1.1.2 Magnetické pole

Magnetické pole je neoddelitelnou součástí elektromagnetického pole a jedná se o prostor, v němž působí magnetické síly. Pro znázornění magnetického pole používáme magnetické indukční čáry.

Charakteristické veličiny pro popis magnetického pole:

Magnetická indukce - „vektorová veličina, která vyjadřuje silové účinky magnetického pole na pohybující se částice s nábojem nebo magnetickým dipólovým momentem.“ [4]

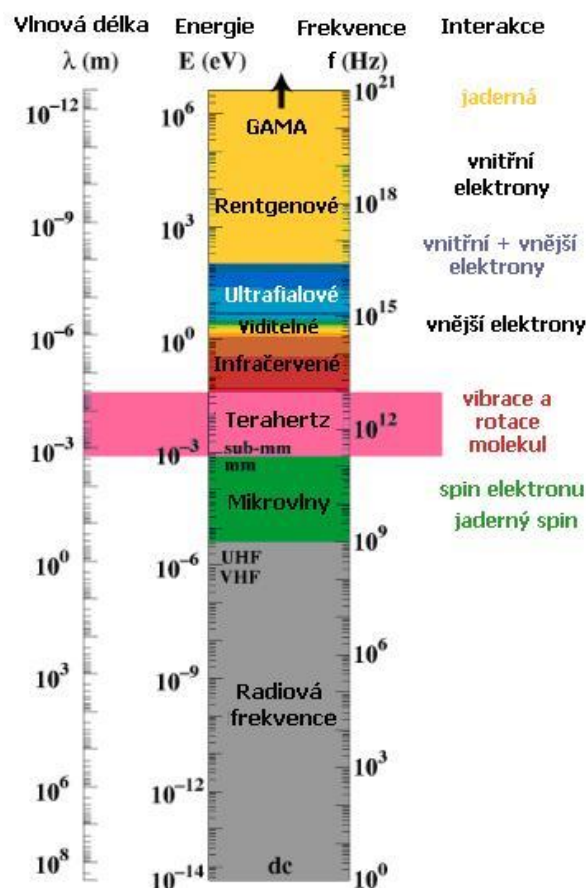
$$B = \frac{F}{Q}. \quad (3)$$

Jednotka magnetické indukce: $[B] = T$.

1.2 Elektromagnetické záření

Elektromagnetické záření je postupné příčné vlnění elektromagnetického pole. Jedná se o přenos energie vlněním elektromagnetického pole. Elektromagnetické vlny se ve vakuu šíří tzv. rychlostí světla, která je jednou ze základních fyzikálních konstant přírody.

Elektromagnetické záření pokrývá rozsáhlý interval od nízkofrekvenčního rádiového záření až po vysokoenergetické gama záření γ , jak je znázorněno na Obr. 2. Elektromagnetické záření je pro člověka i celou společnost podstatným fyzikálním jevem. Pro člověka je nejdůležitější oblast viditelná, tj. v rozmezí vlnových délek $390-760\text{nm}$, která představuje jen velmi malou oblast v celém spektru elektromagnetického záření. Televize, rozhlas, mikrovlnná trouba, mobilní telefon, rentgen u lékaře – to vše je založeno na principu šíření elektromagnetických vln a je důkazem toho, že elektromagnetické záření nás obklopuje na každém kroku.



Obr. 2. Spektrum elektromagnetického záření

Na Obr. 2., který ukazuje rozčlenění jednotlivých druhů elektromagnetických záření se může zdát, že hranice mezi jednotlivými druhy elektromagnetického záření jsou pevně vymezeny. Ve skutečnosti však neexistují přesně definované hranice a některé oblasti záření se překrývají. Se zkracující se vlnovou délkou se také zvyšuje energie a dopad záření

na atomy a molekuly je drtivější. Radiové vlny na molekuly téměř nepůsobí, kdežto gamma záření má schopnost zničit i atomová jádra.

Elektromagnetické záření lze charakterizovat vlnovou délkou λ , frekvencí f nebo energií E .

Vztahy pro elektromagnetické záření:

1. Frekvence a vlnová délka jsou dány vztahem:

$$\lambda \cdot f = c, \quad (4)$$

kde λ ... vlnová délka [m]

f ... frekvence [Hz]

c ... rychlost světla ve vakuu $c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

pozn.: rychlost světla v jiném prostředí je vždy menší než rychlost světla ve vakuu a je rovna $v = \frac{c}{n}$, kde n je index lomu příslušné látky (materiálu).

2. Energie přenášená jedním fotonem je dána vztahem:

$$E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad (5)$$

kde E ... energie [J]

h ... Planckova konstanta $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J/s}$.

Z rovnice vyplývá, že čím větší je vlnová délka elektromagnetického záření, tím nižší je energie fotonů, tzn. energie záření je nepřímě úměrná vlnové délce.

1.3 Rozdělení spektroskopických metod

Spektrům rozumíme závislost toku záření na vlnové délce λ , popřípadě na frekvenci f . Při vzájemném působení záření s částicemi hmoty dochází k vzájemnému předání energie. Energie fotonu (elektromagnetického záření) může být látkou uvolněna (emitována) nebo pohlcena (absorbována) a závisí na struktuře látky. Spektroskopické metody využívají

přechody mezi energetickými hladinami látky indukované elektromagnetickým zářením s rozdílnou vlnovou délkou λ . [5]

Spektroskopické metody dělíme podle:

1. Vlnových délek elektromagnetického záření

- a) Radio-spektroskopie.
- b) Submilimetrová spektroskopie.
- c) Optická spektroskopie – infračervená spektroskopie, UV/Vis spektroskopie.
- d) Rentgenová spektroskopie.
- e) Spektroskopie gama záření.

2. Studovaných látek

- a) Atomová spektroskopie – atomová spektra - jedná se o soubory izolovaných čar, kde každá čára odpovídá přechodu elektronů mezi dvěma energetickými hladinami v atomu.
- b) Molekulová spektroskopie – molekulová spektra tvořená barevnými pásy, které odpovídají přítomným molekulám.
- c) Spektroskopie krystalů.

3. Charakteru spektra

- a) Emisní spektroskopie – emise fotonu, při kterém dochází k přechodu z vyššího energetického stavu do nižšího.
- b) Absorpční spektroskopie – absorpce fotonu, při kterém přechází elektron do některé z vyšších energetických hladin. Při průchodu elektromagnetického záření je energie pohlcena a následně může být přeměněna na tepelnou energii nebo může být opět vyzářena.
- c) Fluorescenční spektroskopie. [5]

2 PŘEHLED SOUČASNĚ POUŽÍVANÝCH METOD VE FORENZNÍ ANALÝZE

Předtím než se seznámíme s jednotlivými metodami, je důležité zmínit základní informace o samotné forenzní analýze.

2.1 Forenzní chemie

Forenzní chemie je obor analytické chemie sloužící pro účely soudního vyšetřování. K rekonstrukci událostí, které se udály, využívají vědci různé analytické techniky, které jim usnadňují práci. Ve forenzních vědách existují také techniky, jejichž účelem je zjistit složení materiálů porovnáním nalezeného vzorku se vzorkem známým. Tyto techniky jsou často používány pro nalezení spojitostí mezi nalezenými důkazy na místě činu a lidmi obviněnými z trestných činů.

Forenzní analýza slouží především pro:

- ověřování chemického složení látek a materiálů, např. ověření koncentrace látek uváděné výrobcem,
- zjišťování chemických a fyzikálních vlastností látek - zda jsou látky hořlavé, výbušné,...
- určení chemického složení neznámých látek.

Základním pojmem ve forenzní analýze je vzorek, u kterého si musíme položit dvě základní otázky a to:

1. Z čeho se nalezený vzorek skládá – jedná se o kvalitativní analýzu, která se zabývá zjišťováním látek obsažených ve vzorku a dává nám pozitivní nebo negativní výsledek (např. vzorek obsahuje stopy střelného prachu).
2. Jaké množství látek se nachází ve vzorku – zde se jedná o kvantitativní analýzu, která se zabývá stanovením obsahu složky ve vzorku, který je udáván v číselné podobě (např. vzorek obsahu 3% střelného prachu). [6]

2.2 Metody používané ve forenzní analýze

Zvolení správné metody napomáhá ke správnému určení druhu a složení vzorku. První forenzní laboratoř byla založena Edmundem Locardem v roce 1910. Laboratoř měla údajně dva nástroje – mikroskop a spektrofotometr, které tvoří základ forenzních metod a tyto dva přístroje využíváme ve forenzní analýze dodnes. Věci se mění, a proto je zřejmé, že dnes existují vylepšené spektroskopické metody zjednodušující analýzu a umožňující důkladnější zkoumání vzorků.

Mezi nejpoužívanější spektroskopické metody ve forenzní analýze patří UV/VIS spektroskopie, IR spektroskopie, RTG záření, NMR spektroskopie (nuclear magnetic resonance) a fluorescence.

2.2.1 UV/VIS spektroskopie

UV/VIS spektroskopie je jednou z nejstarších fyzikálně-chemických metod. Tato metoda našla široké uplatnění a to zejména proto, že je experimentálně nenáročná, přesná a umožňuje měřit všechna skupenství látek – pevné látky, plynné látky a roztoky.

Podstata UV/VIS spektroskopie

Podstatou UV/VIS spektroskopie je absorpce elektromagnetického záření v intervalu vlnových délek 200–800nm molekulami vzorku. Ultrafialové záření má vlnovou délku 200–400nm. Viditelné světlo má vlnovou délku 390–760nm. Ultrafialové (UV) a viditelné (VIS) světlo může způsobit elektronické přechody. Když molekula absorbuje UV-VIS záření, absorbovaná energie excituje elektron do prázdných, vyšších energetických orbitalů. V tomto energetickém stavu však setrvá jen krátce (řádově 10^{-9} s) a přechází zpět různými zářivými a nezářivými přechody zpět do základního stavu. Tím je v absorbujícím systému udržována rovnováha s přebytkem molekul v základním energetickém stavu. [7]

Ultrafialová a viditelná spektra jsou jednoduchá a pro identifikaci látky poskytují pouze omezené množství informace. Nelze pomocí nich jednoznačně porovnat změřený průběh spektra se známými spektry, proto se k identifikaci neznámé organické látky využívají pouze jako doplňující informace z měření infračervených nebo NMR spekter.

Ve forenzní analýze má tato metoda uplatnění při zkoumání barev, inkoustů a nejrůznějších druhů vláken.

Metody UV/VIS spektroskopie

Kolorimetrie

Jedná se o nejstarší optickou metodu. Princip této metody spočívá ve vizuálním porovnání intenzity zbarvení vzorku o neznámé koncentraci se standardním roztokem známé koncentrace. Pracujeme při rozptýleném denním světle a k porovnání intenzit používáme oko, proto se jedná o subjektivní metodu.

Metoda je založena na tzv. *Lambert-Beerově zákoně*, z kterého vyplývá, že při stejné intenzitě zbarvení měřeného vzorku a standardu jsou stejné jejich absorbance A (množství světla, které bylo pohlceno měřeným vzorkem). Musí tedy platit, že součin koncentrace c_{st} a síly vrstvy standardu l_{st} je roven součinu koncentrace c_x a síly vrstvy měřeného vzorku l_x . [8]

$$\begin{aligned}A_x &= A_{st} \\c_x l_x &= c_{st} l_{st} \\c_x &= c_{st} \frac{l_{st}}{l_x}\end{aligned}\quad (6)$$

Fotometrie

Fotometrie je absorpční metoda, která spočívá v objektivním měření prošlého zářivého toku. K měření se používají jednodušší fotometry (používají barevné filtry pro vymezení intervalu vlnových délek) nebo spektrofotometry obsahující monochromátor. [8]

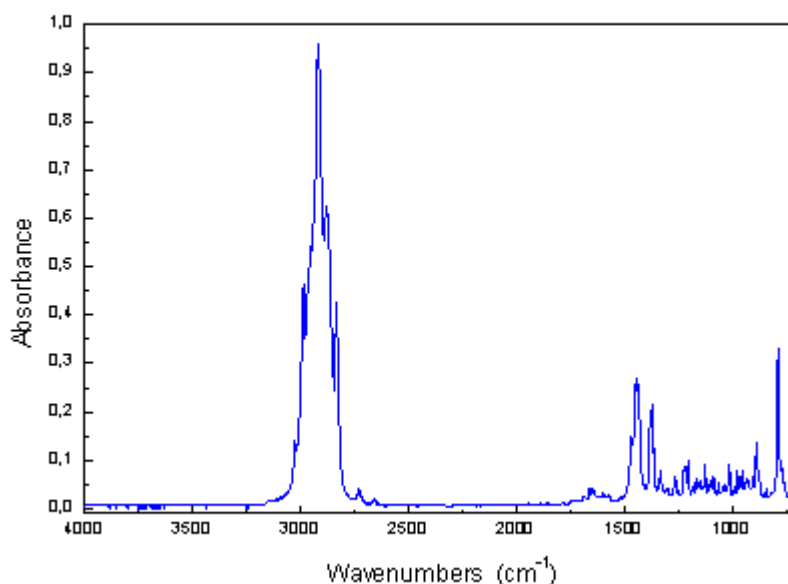
2.2.2 IR spektroskopie

Infračervená spektroskopie je bezpochyby jednou z nejdůležitějších analytických technik, kterou mají vědci v dnešní době k dispozici. Jednou z velkých výhod infračervené spektroskopie je, že prakticky každý vzorek v prakticky jakémkoliv stavu může být studován. Kapaliny, roztoky, práškové vzorky, laky, plyny a povrchy se mohou měřit v závislosti na výběru vhodné techniky. Základním kritériem při výběru vhodné techniky je zabezpečit, aby v době přípravy a měření vzorku nedocházelo k jeho reakci nebo jiným změnám vlivem prostředí. Z Obr. 2. můžeme vyčíst, že infračervená část elektromagnetického záření zasahuje od červené oblasti viditelného záření po mikrovlnnou oblast. [9]

Infračervené spektrum lze rozdělit do tří hlavních oblastí:

- blízké infračervené spektrum ($700 - 2500\text{nm}$),
- střední infračervené spektrum ($2500 - 5 \cdot 10^4\text{nm}$),
- vzdálené infračervené spektrum ($5 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^6\text{nm}$).

Nejvíce využívanou oblastí je rozmezí $2500 - 5 \cdot 10^4\text{nm}$, tedy střední infračervené spektrum. Blízké a vzdálené infračervené oblasti jsou méně využívané, poskytují ale také důležité informace o některých materiálech.



Obr. 3. Infračervené spektrum terpentýnu [10]

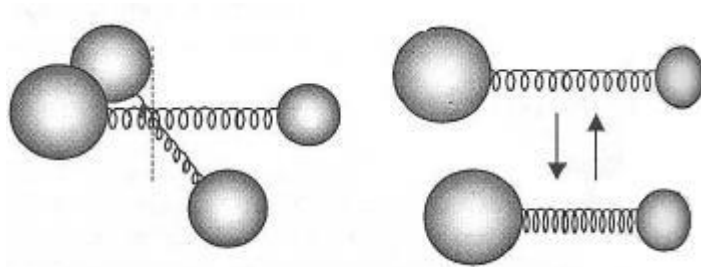
Podstata infračervené spektroskopie

Infračervené spektrum je obvykle získáno průchodem infračerveného záření přes studovanou látku. Podle toho, zda je dopadající záření absorbováno nebo emitováno, rozlišujeme absorpční a emisní infračervenou spektroskopii. U absorpční spektroskopie může hmota foton o určité energii pohltit, naopak u emisní spektroskopie může foton vyzářit. [9]

Při průchodu infračerveného záření vzorkem dochází ke změnám vibračního (zvětšení amplitudy vibrace molekuly) nebo rotačního (zrychlení rotace molekuly) stavu molekuly

v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly (tj. vektorová veličina orientovaná od kladného k zápornému pólu, popisující nesymetrické rozdělení elektrického náboje). Při vibraci se vazba mezi atomy chová jako pružina, na které vázané atomy vibrují. Energie vibrací závisí na hmotnosti vázaných atomů a na pevnosti vazby. Při rotaci molekula rotuje kolem svého těžiště. Energie rotace závisí na hmotnosti vázaných atomů a na délce vazby.

[11]



Obr. 4. Rotace a vibrace dvouatomové molekuly [8]

Ve forenzní analýze nachází tato metoda uplatnění při analýze drog, analýze skvrn nebo při stanovování složení různých druhů vláken.

2.2.3 RTG záření

Rentgenové paprsky (X–paprsky) objevil W.C.Röntgen v roce 1895, který při svých pokusech s katodovými paprsky zjistil, že při elektrickém výboji ve výbojové trubici uzavřené v černém silném kartonu, stínítko pokryté vrstvou kyanidu platinobarnatého světélkuje, a to i na vzdálenost 2m. Při svých experimentech objevil neviditelné záření, které nazval paprsky X. Získal tak první rentgenový snímek všech dob, na kterém zachytil kostru ruky své ženy.

Rentgenové paprsky jsou druhem elektromagnetického záření s velmi krátkou vlnovou délkou a velmi vysokou energií. Rozsah vlnové délky je mezi 0,01 a 10 nm, tj. rozpětí mezi „zářením gama“ a „ultrafialovými paprsky“. RTG záření vzniká při přeměně energie rychle se pohybujících elektronů, které dopadají na povrch kovu a tím se mění na energii elektromagnetického záření. Největším přirozeným zdrojem elektromagnetického záření jsou hvězdy. Umělým (klasickým) zdrojem RTG záření je pak rentgenka – skleněná

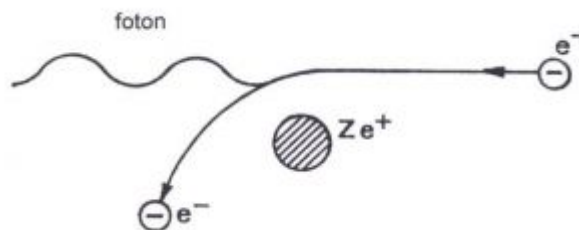
vakuová trubice, která obsahuje wolframovou anodu a žhavenou katodu mezi nimiž vzniká velmi vysoké napětí. [12]

Vznik RTG záření

Rozlišujeme dva typy záření – brzdné a charakteristické.

Brzdné záření

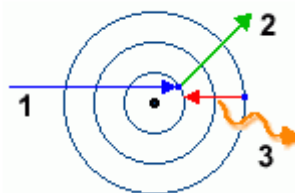
Brzdné rentgenové záření vzniká náhlou změnou rychlosti pohybujícího se elektronu, který náhle zabrzdí a jeho kinetická energie se přemění na energii fotonů rentgenového záření. Zpomalením elektronu se zakřivuje jeho dráha – viz. Obr. 5. Brzdné záření má tedy spojité spektrum.



Obr. 5. Brzdné záření [13]

Charakteristické záření

Charakteristické rentgenové záření vzniká při dopadu elektronů s vysokou energií na anodu. Dopadající elektrony mohou vyrazit některý elektron z nejnižších orbitálních vrstev – viz. Obr. 6. Tím vzniká neobsazené místo, které je ihned obsazeno jiným elektronem z vnějších vrstev. Při těchto přeskokách je uvolňováno velké množství energie ve formě fotonu rentgenového záření s energií rovnou energetickému rozdílu mezi jednotlivými elektronovými hladinami. Proto má toto záření čárové spektrum závislé na materiálu anody. [13]



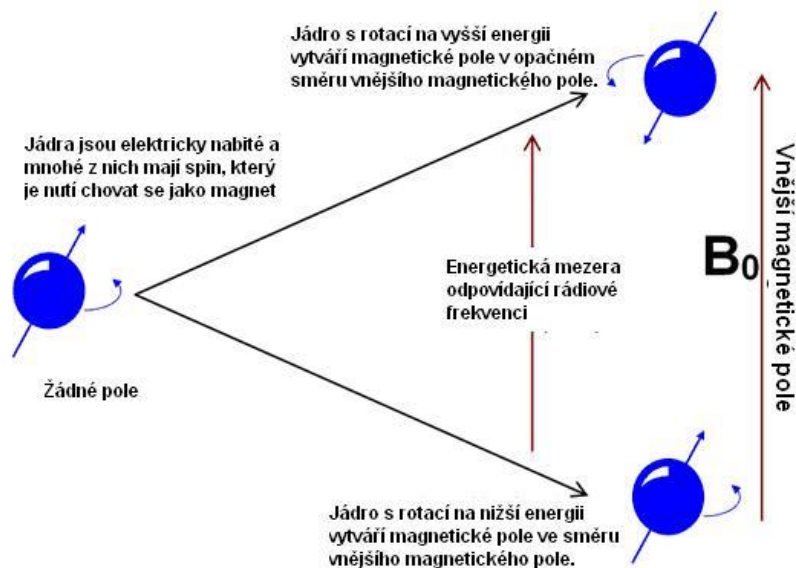
Obr. 6. Charakteristické záření [13]

2.2.4 NMR spektroskopie

Podstatou NMR spektroskopie neboli magnetické nukleární rezonance je interakce elektromagnetického záření s atomovými jádry vzorku umístěného v silném magnetickém poli. Elektromagnetickému záření odpovídá oblast radiových vln v rozmezí $10^1 - 10^2$ MHz.

Princip NMR

Princip NMR spektroskopie je ten, že atomová jádra mají jaderný spin – vnitřní moment hybnosti a všechna atomová jádra jsou elektricky nabitá. Pokud se použije vnější magnetické pole, přenos energie je možný mezi základní energií na vyšší energetickou úroveň. Přenos energie probíhá na vlnové délce, která odpovídá radiovým frekvencím a pokud se spin vrátí na základní úroveň, je energie vyzařována na stejné frekvenci. Signál, který odpovídá tomuto přenosu je měřen mnoha způsoby a je zpracován tak, aby se získalo NM spektrum pro daný typ jádra. [14]



Obr. 7. Princip NMR

Aplikace NMR

Existuje velká řada aplikací NMR spektroskopie pro živou a neživou přírodu, pro různé skupenství, ale i mnoho speciálních měření. NMR slouží k identifikaci a strukturální analýze organických látek, studiu chemických dějů. Pro neznámé sloučeniny se využívají knihovny spekter k nalezení základní struktury. Další uplatnění je v kvantitativní analýze

ke stanovení obsahu a čistoty látky ve vzorku. Největší uplatnění nachází tato metoda především v medicíně, při studiu tkání a orgánů v lidském těle (tomografie). Za MRI (magnetická rezonance) byla roku 1991 udělena Nobelova cena R. Ernstovi. [7]

2.2.5 Luminiscence

Obecně je luminiscence charakterizována jako emise záření z určité látky. Vzniká jako přebytek záření tělesa nad úroveň jeho tepelného záření v dané spektrální oblasti při dané teplotě. Hlavní charakteristikou je určitá doba doznívání záření tzn., že světelné záření trvá i po skočení budícího účinku.

Podstata vzniku luminiscence spočívá v tom, že elektrony za určitých podmínek přecházejí z vyšších energetických hladin na nižší hladiny a tím dochází k vyzařování fotonů. Látky, u nichž se projevuje luminiscence, se nazývají luminofory. Všechny látky však nemají přirozenou fluorescenční vlastnost, proto jsou k nim přidávány fluorescenční barviva, tzv. fluorofory. Mezi nejznámější fluorofory patří fluorescein nebo ethidium bromide.

Luminiscenci dělíme podle toho, jakým způsobem dodáváme luminoforu energii. Nás bude zajímat jen fotoluminiscence, kde se energie dodává prostřednictvím fotonů viditelného nebo ultrafialového záření. Pohlcená energie se znovu vyzařuje ve formě světla. Fotoluminiscence je souhrnný název pro fluorescenci a fosforescenci. [15]

2.2.5.1 Fluorescence

Poprvé byl fluorescenční jev pozorován u minerálu s názvem fluorit neboli kazivec, podle kterého nese tato metoda svůj název. Fluorescence je spektrochemická metoda analýzy, která patří mezi fotoluminiscenční záření. Fotoluminiscenční záření může být vyvoláno buď účinkem dopadajících částic, nebo účinkem jiného dopadajícího záření.

Fluorescence je sekundární záření, které je charakterizováno vyzářením energie ve velmi krátké době, řádově v rozmezí 10^{-9} - 10^{-6} s. Vyzařování trvá prakticky jen pokud je látka ozařována, poté postupně mizí. Emitované záření je vyzářeno atomem, který energii pohltí. Absorbí energie přejde jeden z párových elektronů do excitovaného stavu na energetickou hladinu S_1 . Poté dochází k fluorescenci a elektrony se vracejí na základní energetickou hladinu S_0 . Fluorescence je singletový stav, při kterém elektrony přechází z nejnižší vibrační hladiny S_1 do některé z vibračních hladin základního stavu S_0 . [16]

2.2.5.2 Fosforescence

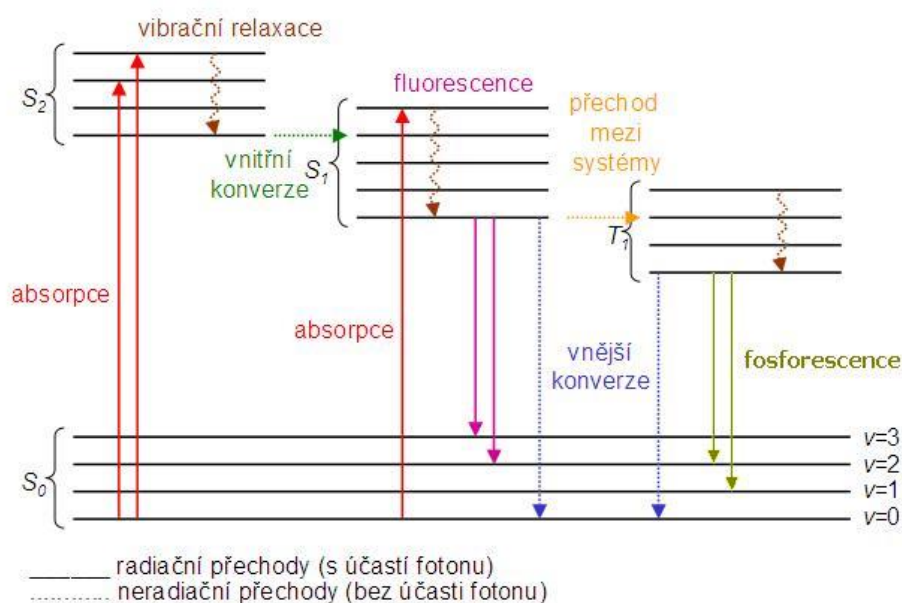
Fosforescence je stejně jako fluorescence sekundární záření po absorpci elektromagnetického záření, liší se však dobou tzv. dosvit. Dosvit je doba trvání sekundárního záření, jakmile přestane působit primární záření. U fosforescence světelné záření přetrvává i po přerušení ozařování a jeho doba se pohybuje v rozmezí 10^2 s až několik dní.

Při fosforescenci přechází elektrony ze základního energetického stavu S_1 na některou z vyšších vibračních hladin excitovaného tripletového stavu T_1 . Jedná se o nezářivý mezi systémový přechod a dochází při něm k převrácení spinu elektronů, aby došlo k zachování Pauliho principu (podle toho zákona nemohou být v jednom atomu dva elektrony, které by se od sebe ničím nelišily). [15]

Energetické přechody při fotoluminiscenci zachycuje Jablonského diagram – Obr. 8. Rozlišujeme dva typy přechodů:

S_1 – singletový excitovaný stav, ve kterém mají elektrony opačný spin a přechod je spinově dovolený (větší pravděpodobnost),

T_1 – tripletový stav, kdy mají elektrony stejný spin a přechod je zakázaný (jeho pravděpodobnost je menší).



Obr. 8. Jablonského digram [15]

Luminiscenční metody nachází uplatnění zejména v chemii - v kvantitativní analýze, kdy podle tvaru fluorescenčního spektra lze určit přítomnost dokazované látky a v kvalitativní analýze, podle které lze určit množství látky podle intenzity záření. Velmi časté použití je také v biověděch, např. při analýze vod a ovzduší a zejména ke stanovování nebezpečných aromatických uhlovodíků v životním prostředí. [15]

3 MODERNÍ SPEKTROSKOPICKÉ METODY

3.1 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je metoda vibrační molekulové spektroskopie, která umožňuje zkoumat strukturu a složení látek na molekulární úrovni. Metoda je vhodná pro analýzu kapalin (roztoky, čisté látky), pevných látek (polymery, krystalické a amorfni materiály), plynů a slouží také například pro analýzu povrchů (sorbety, senzory) či analýzu biologických systémů (buňky, tkáně, mikroorganismy). [17]

V roce 1928 Raman spolu s K. S. Krišnanem popsali jev neelastického optického rozptylu, který je základem Ramanovy spektroskopické metody. Za zakladatele této metody je považován indický fyzik Čandrašékvara Venkata Raman, který byl v roce 1930 vyznamenán Nobelovou cenou za výsledky jeho práce při studiu rozptylu světla, včetně objevu tzv. Ramanova jevu. Tento jev vzniká při průchodu monochromatického světla měřenou látkou a ve spektru takto rozptýleného světla můžeme pozorovat čáry původního světla a také čáry delších nebo kratších vlnových déle – tzv. Ramanovo spektrum. Ramanův efekt je významný tím, že dokáže zkoumat komplikovaná a těžko analyzovatelná spektra víceatomových molekul. Tento objev pomohl získat nové poznatky o struktuře chemických látek a se stal obrovským přínosem pro jejich výzkum.

Dnes je to už více než 80 let co byl Ramanův jev objeven. Fyzikální princip metody se ukázal jako velmi účinný. Nachází velké uplatnění v mnoha oborech přírodních věd a to zejména proto, že jde o bezkontaktní a nedestruktivní techniku, která nevyžaduje přípravu měřených vzorků. Velkou výhodou této techniky je to, že umožňuje selektivní analýzy vzorků přímo ve skleněných nádobách, ve kterých jsou látky skladovány. [18]

Ramanova spektroskopie je velmi důležitá při identifikaci chemického složení látek a v některých rysech (např. charakteristická spektra látek) je blízká THz spektroskopii.

3.1.1 Podstata Ramanovy spektroskopie

Ramanova spektroskopie je založena na tzv. Ramanově jevu (rozptylu), kde monochromatický paprsek dopadá na vzorek:

- většina dopadajícího záření projde,

- přibližně 10^{-4} dopadajících fotonů je elasticky rozptýleno a dochází zde pouze ke změně směru fotonu beze změny frekvence (tzv. Rayleighův elastický rozptyl),
- část fotonů může být absorbována elektronovými přeskoky a pak emitována – fluorescence
- pouze nepatrné množství fotonů (přibližně 10^{-8}) je neelasticky rozptýleno a interaguje se vzorkem (Stokesovy a Anti-Stokesovy linie). [19]

3.1.2 Rozptyly světla

Podstatou Ramanova jevu je zářivý přechod mezi dvěma stacionárními vibračními stavy molekul, způsobený jejich interakcí s fotony. Rozptýlené záření má jinou vlnovou délku (energie fotonů) než dopadající záření.

Molekula absorbuje foton budícího záření, přechází na virtuální energetickou hladinu a současně vyzařuje sekundární foton, jehož energie splňuje podmínku zachování energie:

$$h \cdot f_R = h \cdot f_0 \mp (E_2 - E_1), \quad (7)$$

kde - h je Planckova konstanta

- E_1, E_2 jsou energie vibračních stavů molekul.
- f_R je frekvence rozptýleného záření
- f_0 je frekvence dopadajícího záření.

Ramanovo spektrum se pak tedy skládá z dvojic čar, které jsou symetricky rozloženy vůči čáře elasticky rozptýleného záření o frekvenci f_0 . Oblast nižších frekvencí nazýváme Stokesovou větví a oblast vyšších frekvencí Anti-Stokesovou větví, kdy se většinou měří pouze více intenzivní Stokesovy linie. [20]

Pro molekulu interagující se zářením platí, že v molekule je indukován dipólový moment:

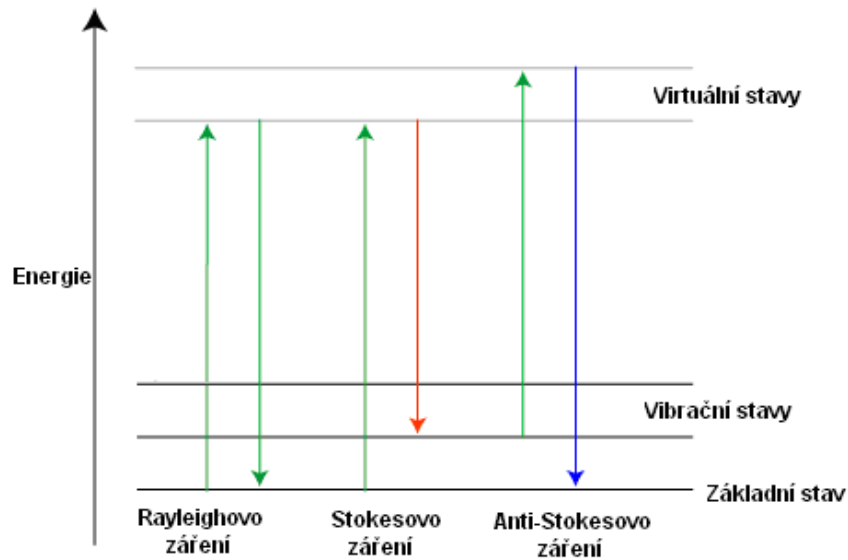
$$P = \alpha \cdot E, \quad (8)$$

kde α - polarizovatelnost molekuly (tzn. schopnost posunu náboje v molekule působením elektrického pole a tím vytváření indukovaného dipólu)

E – vektor intenzity elektrického pole dopadajícího záření.

Pro vznik Ramanova rozptylu je nutné, aby při vibračním pohybu docházelo ke změně polarizovatelnosti, tj. aby změna polarizovatelnosti během vibračního pohybu nebyla nulová:

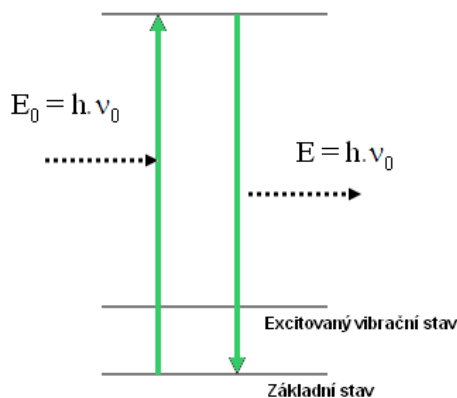
$$\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0 \quad (9)$$



Obr. 9. Energetické stavy jednotlivých záření

Z Obr. 9. je zřejmé, že Stokesovo a Anti-Stokesovo rozptýlené světlo budou posunuty ve stejné vzdálenosti na protilehlých stranách Rayleighova rozptýleného světla. Ramanův posun je dán rozdílem vlnočtů rozptýleného a dopadajícího fotonu.

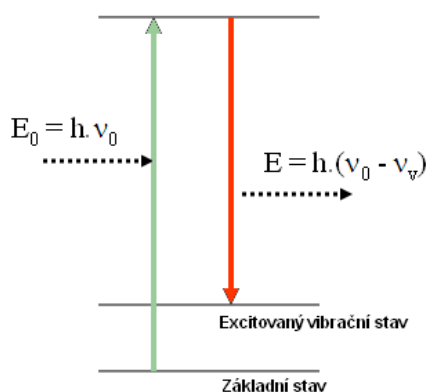
3.1.2.1 Rayleighův rozptyl



Obr. 10. Rayleighův rozptyl

Molekula je excitována fotonem ze základního vibračního stavu na virtuální energetickou hladinu a poté se molekula vrací do základního stavu, přičemž emituje stejné množství energie – viz. Obr. 10.

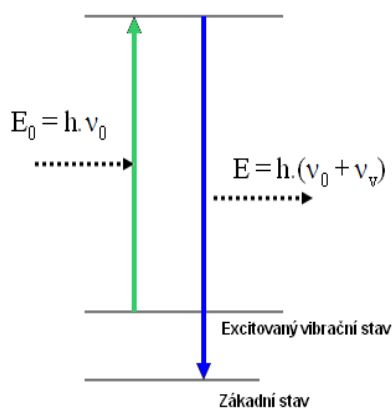
3.1.2.2 Stokesův rozptyl



Obr. 11. Stokesův rozptyl

Pokud je molekula excitována ze základního vibračního stavu na virtuální energetickou hladinu a poté se vrací zpět do prvního excitovaného vibračního stavu, pak má rozptýlený foton nižší energie než dopadající – viz. Obr. 11.

3.1.2.3 Anti-Stokesův rozptyl



Obr. 12. Anti-Stokesův rozptyl

Molekula v excitovaném vibrační stavu absorbuje foton a poté je excitována na virtuální energetickou hladinu. Je uvolněna přebytečná energie a molekula vrací do základního stavu. Rozptýlený foton má více energie, a proto je kratší vlnové délky – viz. Obr. 12. [21]

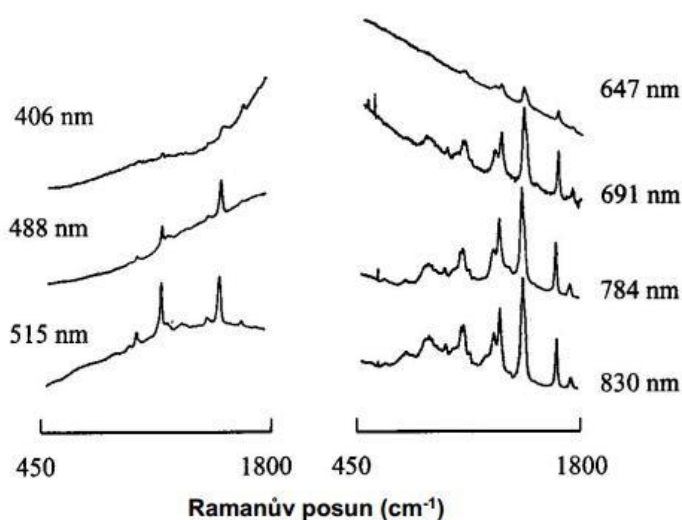
3.1.3 Ramanův rozptyl a fluorescence

Ramanův rozptyl je soupeřícím jevem fluorescenční emise. Oba jevy mají podobný původ. Obecně platí, že laserový foton interaguje s molekulou a předá jí část své energie. Množství energie umožní molekulovou vibraci (Stokesův posuv). Rozptýlený foton má proto menší energii a související světlo vykazuje posun frekvence. Různé frekvenční posuny spojené s různými molekulárními vibracemi vyvolávají spektra, která jsou charakteristická pro konkrétní sloučeniny. [22]

Pokud je Ramanův rozptyl vyzářen blízko elektronového přechodu, může se někdy shodovat s fluorescencí. Vzhledem k tomu, že fluorescence je obvykle mnohem intenzivnější, může dojít k překrytí Ramanova rozptylu a skrytí specifických rysů Ramanova spektra. Fluorescence je v tomto případě nežádoucím jevem a je vhodné užít metody k jejímu potlačení.

3.1.3.1 Metody k potlačení fluorescence

- Výběr laseru o vhodné excitační vlnové délce – nejjednodušším způsobem jak se lze fluorescenci vyhnout, je použitím vlnové délky z oblasti blízkého infračerveného spektra (NIR), která způsobí, že laserový foton má menší energii a vznik fluorescence je tak méně pravděpodobný.



Obr. 13. Ramanova spektra tkáňového vzorku měřená s různými excitačními vlnovými délkami [17]

- Očištění vzorku – tato metoda je vhodná pro vzorky, kde fluorescence pochází od nečistot.
- Vhodné nastavení parametrů pro měření, které umožní získat zřetelnější spektrum – např. doba vystavení látky laserovému paprsku nebo nastavení výkonu laseru.
- Photo-bleaching – princip spočívá v ozáření vzorku intenzivním světlem po dobu několika minut, nejlépe Ramanovým laserem, které odbourává fluorescenční molekuly. Tato metoda je použitelná pro pevné vzorky, kde fluorescence pochází od nečistot. [23]

3.1.4 Výhody a nevýhody Ramanovy spektroskopie

Ramanova spektroskopie má ve srovnání s ostatními analytickými metodami spoustu výhod, ale má samozřejmě i svoje nevýhody.

3.1.4.1 Výhody

- Bezkontaktní a nedestruktivní metoda.
- Velmi rychlá analýza bez náročnější přípravy vzorku – Ramanova spektra lze získat už během několika sekund.
- Možnost získání spektra i z velmi malého vzorku.
- Použití na kapaliny, pevné látky i plyny.
- Může pracovat s vodnými roztoky (infračervená spektroskopie má problémy s vodnými roztoky, protože voda vykazuje vysokou absorpci).
- Analýza organických i anorganických látek.
- Analýza vzorků i přes obalové materiály – např. skleněné lahvičky, plastové sáčky, obálky a několik dalších obalových materiálů.
- Pro analýzu velkých vzorků, které se nevejdou pod mikroskop lze použít kabely z optických vláken pro vzdálený odběr vzorků. [21]

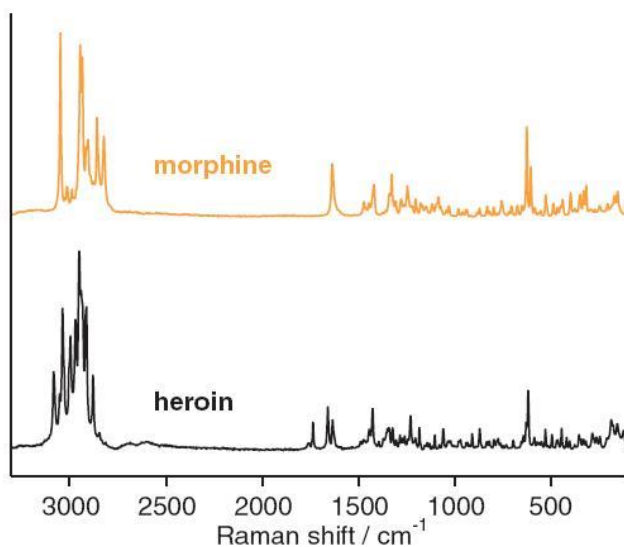
3.1.4.2 Nevýhody

- Nelze použít na většinu kovů nebo na slitiny.

- Ramanův efekt je velmi slabý, což vede k nízké citlivosti, takže je obtížné měřit nízké koncentrace látky a proto je k měření potřeba vysoce citlivých přístrojů.
- Znečištěním fluorescencí může docházet k překrytí některých částí spektra.
- Citlivý vzorek může podlehnout tepelné degradaci vlivem intenzivního laserového záření. [21]

3.1.5 Ramanovo spektrum

Ramanovo spektrum zobrazuje linie s nižším a vyšším vlnočtem¹ rozptýleného záření než je vlnočtet dopadajícího záření. Ramanovo spektrum je znázorňováno do přehledného grafu, kde na osu x je vynášen Ramanův posun (tedy rozdíl hodnot vlnočtů primárního a rozptýleného záření) a na osu y je vynášena intenzita záření jednotlivých rozdílů vlnočtů. Rozložení spektrálních linií je charakteristické pro každou látku. Intenzita odráží množství daných vazeb v měřeném vzorku.



Obr. 14. Ramanovo spektrum morfia a heroínu [24]

¹ Vlnočtet – převrácená hodnota vlnové délky, tedy $\sigma = \frac{1}{\lambda}$. Je roven počtu vln připadajících na jednotku délky ve směru šíření vlnění. Jednotkou vlnočtu je m^{-1} .

Obr. 14. ukazuje Ramanovo spektrum morfia a heroinu. Osa x udává vlnčet Ramanova posunu a osa y značí intenzitu Ramanova signálu.

3.1.6 Ramanova spektroskopie ve forenzních vědách

Vzhledem k technologickému pokroku se oblasti využití Ramanovy spektroskopie v poslední době výrazně rozšířily. V oblasti forenzních věd je Ramanova spektroskopie užívána především pro jednoznačnou identifikaci neznámých látek. Vzhledem k tomu, že Ramanova spektroskopie patří mezi nedestruktivní metody, má tu výhodu, že dokáže identifikovat stopová množství látek, aniž by byly jakýmkoliv způsobem ohroženy získané důkazy. Po měření zůstává vzorek v původním stavu a může být využíván pro další testování a analýzy.

Oblasti využití ve forenzních vědách

Ramanova spektroskopie zaujímá ve forenzních vědách důležité postavení, protože je využívána jako kriminalisticko-technický prostředek při znaleckém zkoumání věcných důkazů a stop, a může tak sloužit dokonce i k identifikaci pachatele trestného činu.

Aplikační možnosti této metody jsou opravdu rozsáhlé, může sloužit tedy například k:

- identifikaci autolaků,
- analýze barev, nátěrů a pigmentů,
- identifikaci léčiv a narkotik,
- zkoumání a ověřování pravosti dokumentů a bankovek,
- detekci výbušnin,
- detekci zbytků střelného prachu. [25]

3.1.6.1 Identifikace autolaků

Pomocí Ramanovy spektroskopie můžeme identifikovat neznámý vzorek automobilového laku. V tomto případě se při analýze metoda využívá v kombinaci s infračervenou spektroskopií, kdy se tyto dvě metody navzájem doplňují a poskytují tak informace o složení vzorku. Dokáží identifikovat barevný pigment a ostatní komponenty a příměsi.

Získaná spektra se porovnávají s knihovnou spekter autolaků a lze tak dospět k jednoznačné identifikaci. [26]

3.1.6.2 Analýza barev, nátěrů a pigmentů

Analýza barev, nátěrů a pigmentů se využívá především při analýze historických uměleckých děl a napomáhá tak k určení toho, zda jsou skutečné nebo se jedná o imitace, popř. k jejich úspěšnému restaurování.

3.1.6.3 Identifikace léčiv a narkotik

V posledních letech dochází ke značnému nárůstu padělání léků. Kontrola padělaných léků je poměrně složitá. Ramanova spektroskopie se v tomto ohledu ukázala jako velmi účinná, zejména díky přenosným Ramanovým spektrometrům (Obr. 15.) a možností jejich využití při zásazích s výskytem nebezpečných látek nebo léčiv. Díky těmto přístrojům lze identifikovat neznámou látku přímo na místě, čímž odpadá nutnost odběru vzorku pro analýzu. Přístroj je schopný identifikovat neznámou látku i přes obalové materiály (průhledné, mléčné, barevné a tmavé sklo, plastové sáčky) a to již během několika sekund až minut. [24]



Obr. 15. Mobilní Ramanův spektrometr [36]

3.1.6.4 Zkoumání a ověřování pravosti dokumentů a bankovek

V tomto případě je velice zajímavý příběh z historie při ověřování pravosti mapy Vinlandu, která měla dokázat, že Vikingové byli v Americe před Kolumbem. Mapa byla objevena roku 1957 a okamžitě byla zpochybněna její autenticita, proto se začala zkoumat její pravost právě s využitím Ramanovy spektroskopie.

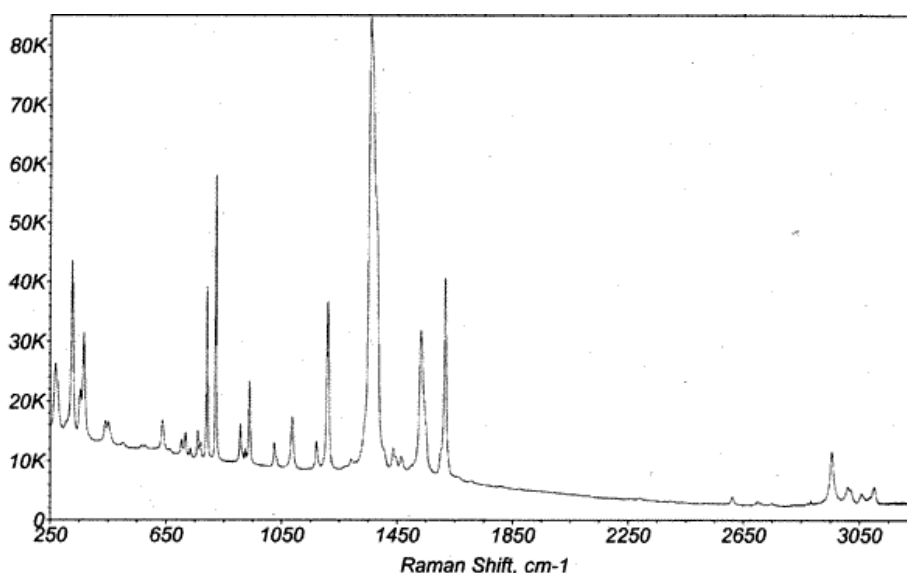
V dnešní době se čím dál častěji objevují padělky bankovek a je důležité znát metody pro jejich jednoznačnou identifikaci. A právě Ramanova spektroskopie je metodou pro

ověřování pravosti bankovek, přesněji řečeno pro identifikaci inkoustů na bankovkách, kdy porovnání odpovídajících si bodů na originálu a padělku může odhalit její pravost, resp. odhalit falsifikát. [19]

3.1.6.5 Detekce výbušnin a zbytků střelného prachu

Hlavní oblastí zájmu ve forenzních vědách je právě detekce výbušnin a povýstřelových zplodin. Pro tyto účely byly vyzkoušeny různé metody (IR spektroskopie, NMR spektroskopie a další), ale žádná z nich se neosvědčila tak jako Ramanova spektroskopie, která umožňuje analýzu materiálu v uzavřených nádobách a představuje také možnost využití přenosných analyzátorů, takže měření je možné i v terénu. Je prokázáno, že na rozdíl od ostatních laboratorních metod dokáže Ramanova spektroskopie v případech vyšetřování se střelnými zbraněmi odpovědět na spoustu otázek a objasnit tak související okolnosti.

Ramanova spektroskopie dokáže poskytnout jedinečná spektra u molekul výbušných látek, takže jednotlivá spektra molekul poskytují jednoznačnou identifikaci látek používaných k výrobě jednotlivých druhů výbušnin. Vědci dokázali, že lze prokázat identifikaci u výbušných látek TNT, PETN, HMTA, dusičnanu amonného a pentaerythritolu. Identifikaci těchto výbušnin lze provést již během několika málo vteřin. [27]



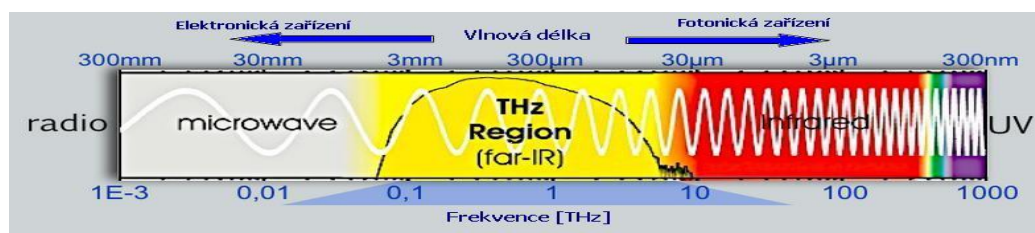
Obr. 16. Ramanovo spektrum TNT [27]

3.2 Terahertzová spektroskopie

Existence terahertzových vln je známa teprve až od začátku 20. století. Dlouhou dobu zůstávalo toto záření mimo stranu zájmu kvůli technickým potížím při jeho generování a detekci. Za posledních 20 let došlo v terahertzových systémech k revoluci. Výzkum v této oblasti přinesl nové technologické pokroky, především nové a výkonnější zdroje, díky kterým se rozšířil potenciál a profil systémů THz. Terahertzová technologie se stala velmi atraktivní oblastí výzkumu se zájmem z různých odvětví. [28] Mezi nadějně směry výzkumu dnes patří analýza chemických a biologických látek, polovodičové technologie, studium uměleckých předmětů, aplikace v medicíně, výrobním průmyslu a další oblasti, kterým bude věnována samostatná kapitola. [30]

3.2.1 Terahertzové vlny

Terahertzové (THz) vlny, nebo také submilimetrové či vzdálené infračervené vlny, označují oblast elektromagnetického vlnění o frekvenci v pásmu mezi 100GHz a 10 THz, což odpovídá vlnové délce menší než 3mm a větší než 30 μ m. V elektromagnetickém spektru vyplňují tyto vlny oblast mezi mikrovlnným a infračerveným zářením. THz oblast byla dlouhou dobu nevyužívanou oblastí celého spektra, z tohoto důvodu bývá označována jako terahertzová mezera. THz záření proniká s nepatrným zeslabením většinou dielektrik, tj. běžnými materiály jako jsou papír, dřevo, textilie či umělá hmota.



Obr. 17. THz spektrum [28]

V porovnání s relativně dobře vyvinutými technologiemi a obecně rozšířenými aplikacemi v oblasti mikrovln, středně-infračervených a optických pásem je základní výzkum, vývoj pokročilých technologií a aplikací pro reálný svět v THz pásmu stále v ranné fázi vývoje. Během posledního desetiletí zažívají však různé THz technologie rychlý vývoj a umožnily

aplikovat THz snímání a zobrazování v chemických, biologických a dalších oblastech v různých oborech. V posledních letech se THz technologie ukázaly také jako slibná metoda pro aplikaci v oblasti obrany a bezpečnosti. [28]

3.2.2 Zdroje THz vlnění

Nejvýznamnějším omezením moderních THz systémů byl a stále je nedostatečný výkon, vysoká cena, nepřenositelnost systémů a nedostatek zdrojů pracujících při pokojové teplotě. V poslední době se však díky výzkumné činnosti objevují nové potenciální zdroje, díky kterým se THz technologie začínají značně rozšiřovat.

THz zdroje mohou být:

- nekoherentní tepelné zdroje - širokopásmové pulzní zdroje
- úzkopásmové spojité zdroje (CW – Continuous wave) [28]

3.2.2.1 Širokopásmové zdroje

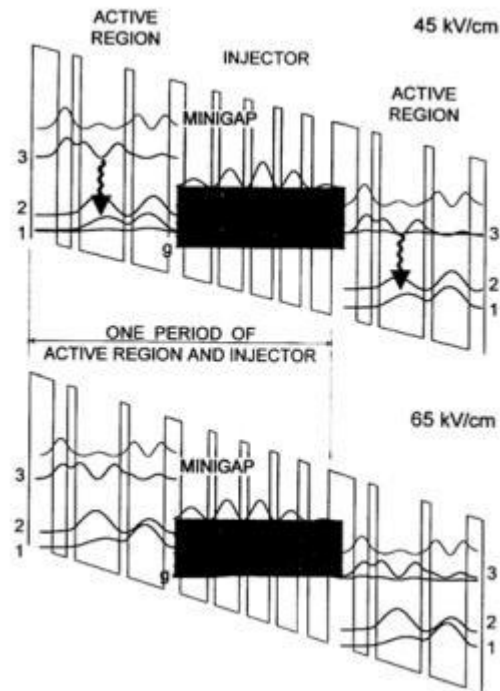
Většina širokopásmových pulzních THz zdrojů je založena na excitaci různých polovodičových materiálů pomocí ultrakrátkých femtosekundových (10^{-15} s) laserových pulsů za pomoci titan-safírového laseru. Nejčastější metody pro generování širokopásmových pulzních THz záření jsou fotovodivostní emitory a optické usměrňování.

[28]

3.2.2.2 Úzkopásmové zdroje

U úzkopásmových zdrojů je nejvýznamnější kvantový kaskádový laser (QCL), který pracuje na principu kvantových přechodů – viz. Obr. 18. Ke kvantovým přechodům dochází v prostředí, které se skládá z nesmírně tenkých vrstev polovodičů. Princip je založen na přechodu elektronů uvnitř dílčích pásem v opakujících se vrstvách speciálně zrekonstruované heterostruktury, skládající se z pravidelné řady tenkých vrstev různých materiálů. Elektron vyzáří foton vždy při průchodu jednou periodou heterostruktury. Elektron tedy nevyzařuje jeden foton jako v případě klasických laserů, ale vícekrát v tzv. kaskádách.

Nevýhodou je, že kaskádové lasery pracují pouze při velmi nízké teplotě. [28]



Obr. 18. Struktura kvantového kaskádového laseru [28]

3.2.3 THz detekce

Pro detekci THz pulzů jsou používány dvě metody - fotovodivostní detekce a elektrooptická detekce.

3.2.3.1 Elektrooptická detekce

Je založena na změně dvojlomu krystalu v externím elektrickém poli – tzv. Pocklesův jev, kdy určité krystalové materiály v přítomnosti elektrického pole vykazují dvojlom (paprsek v krystalu se štěpí na dva paprsky, z nichž se každý láme pod jiným úhlem). Dvojlom vyvolaný elektrickým polem THz pulzu vede ke změně optické polarizace detekovaného pulzu. Změna polarizace je úměrná intenzitě elektrického pole.

3.2.3.2 Fotovodivostní detekce

V tomto případě THz elektrické pole generuje proud, který je obvykle zesílen použitím zesilovače. Měřeným parametrem je tedy zesílený proud, odpovídající intenzitě THz pole.

3.2.4 THz spektroskopie v časové oblasti

Terahertzová spektroskopie v časové oblasti, nebo zkráceně THz-TDS (Terahertz Time-Domain Spectroscopy), je experimentální metoda pro měření optických vlastností vzorku ve frekvenčním rozsahu mezi 0,1 a 5 THz. Na rozdíl od klasických optických metod THz-TDS umožňuje měřit přímo časový průběh elektrického pole a určit tak spektrální „otisk prstu“ charakteristický pro specifické materiály. [28]

3.2.5 Výhody a nevýhody terahertzové spektroskopie

Jako každá technologie, má i terahertzová spektroskopie svá pro a proti. Protože se jedná o oblast, která je stále ve výzkumu (jak základního, tak aplikovaného), nemá zatím oproti ostatním technologiím tak široké uplatnění.

3.2.5.1 Výhody:

- THz záření je neionizující záření a nedestruktivní - díky nízké energii nepoškozuje zkoumané materiály. Nepoškozuje ani lidské tkáně a neohrožuje tak zdraví lidí.
- Bez problémů projde tenkými vrstvami nevodivých materiálů, jako jsou textilie, obaly, papír, dřevo a další. Umožňuje tak snímání předmětů v krabicích, v obálcích, pod oblečením apod.
- THz vlnění je silně pohlcováno Zemskou atmosférou – využití propustných pásem.
- Dobrá rozlišovací schopnost - široký rozsah uplatnění, především v oblasti bezpečnosti (např. letištní skenery zavazadel i osob, bezpečnostní kamery, apod.).
- THz záření způsobuje vibrační a rotační pohyby molekul, ale na rozdíl od Ramanovy spektroskopie energie záření nevytváří nežádoucí luminiscenční jev.

3.2.5.2 Nevýhody:

- Menší nevýhodou je stále probíhající výzkum THz technologií. Výzkumy probíhají zatím jen v laboratořích a oproti ostatním metodám tedy zatím neumožňují měření přenosnými systémy.

- THz záření neproniká tkáněmi moc hluboko a neumožňuje tak důkladné vnitřní vyšetření, ale je velmi účinné pro zkoumání povrchových tkání – viz. aplikace v medicíně.
- Nепropustnost kovy a vodou.

3.2.6 Aplikace THz technologií

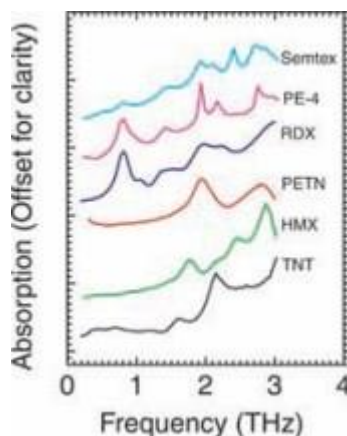
3.2.6.1 Využití v oboru bezpečnosti

V oblasti bezpečnosti nachází terahertzové technologie uplatnění na letištích, železničních stanicích a dalších místech se zvýšenou koncentrací osob. Díky určení spektra nebezpečných, výbušných či omamných látek je možné provádět kontroly osob a předmětů (tašky, kufry), aniž by byly tyto předměty či osoby vystaveny zdraví škodlivému záření.

Terahertzové technologie mohou doplňovat stávající metody (Raman, infračervené, hmotnostní spektroskopie) např. při detekování výbušných zařízení nebo nášlapných min, které jsou někdy velmi obtížně zjistitelné. [33]

Detekce výbušnin

Výbušné materiály silně absorbují THz světlo na určitých frekvencích, avšak u jiných – tzv. „terahertzových otisků prstu“ mohou být použity k identifikaci výbušniny a odlišit ji tak od oděvu nebo jiných inertních materiálů. Terahertzové technologie jsou schopny detekovat různé druhy plastických trhavin i přes oblečení, včetně PETN (Pentaerythritol tetranitrát). [34]



Obr. 19. THz spektra výbušnin [34]

Skenování osob, předmětů

Terahertzové technologie jsou bezpečné pro skenování lidí a dokáží odhalit kovové i nekovové předměty přes oblečení a další materiály. Našly uplatnění při zabezpečení budov, letišť a celkové obrany. [34]

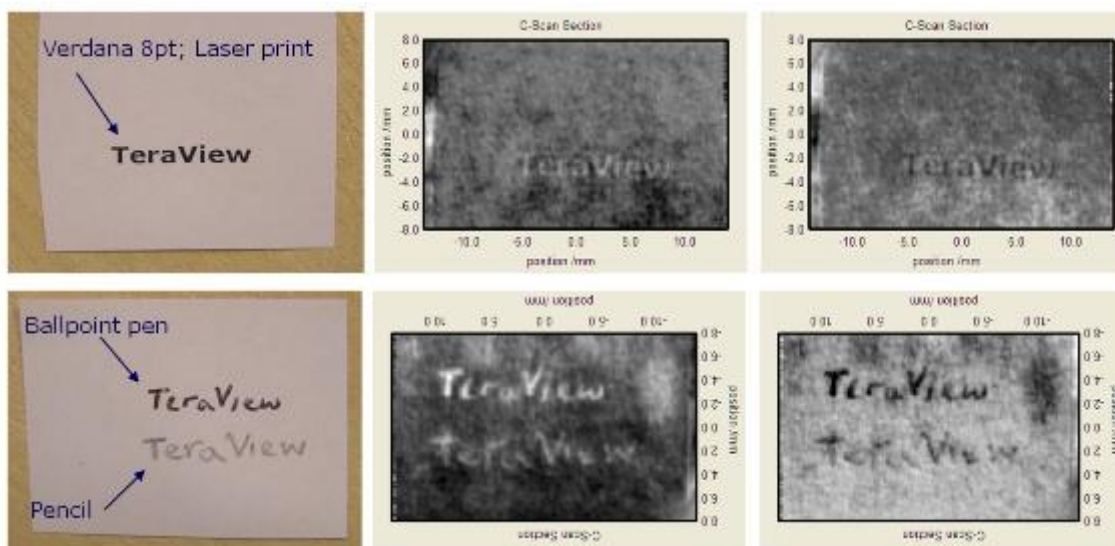


Obr. 20. THz zobrazování obrazu v oblasti bezpečnosti [33]

THz pro bezpečnostní kontrolu pošty

THz technologie může být použita ke čtení obsahu cenných nebo neznámých dokumentů bez nutnosti otevření obálky.

Na níže uvedeném obrázku je znázorněna praktická ukázka, kdy se na jeden papír vytiskl text laserovou tiskárnou a na druhý se napsal text tužkou a propiskou. Papíry s texty byly umístěny do obálky a kontrolovány pomocí přístroje TPI (TeraView's Terahertz Pulsed Imaging). Získané terahertzové snímky jsou znázorněny níže. [34]

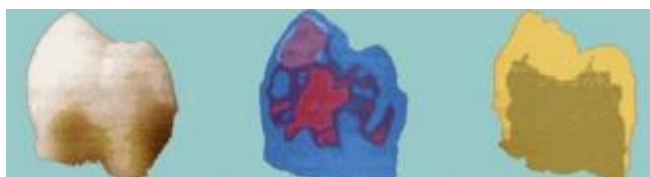


Obr. 21. Obálka obsahující listy papíru s textem tužkou, kuličkovým perem a laserový tisk [34]

3.2.6.2 Aplikace v medicíně

THz pro ústní zdravotnické aplikace

Velkou perspektivou terahertzových aplikací je využití v oblasti lékařství a to při detekci nebo včasné diagnostice onemocnění. Úspěšné použití ukázala tato metoda v identifikaci zubního kazu. Metoda dokáže objevit zubní kaz již v počátečním stádiu, tedy ještě před tím než se stačí úplně rozvinout, na rozdíl od rentgenu, který odhalí zub kaz až v pokročilejším stádiu. Díky této metodě může být zubní kaz včas detekován a je možné zvrácení procesu bez nutnosti vrtání (např. za použití remineralizace).



Obr. 22. Vlevo: lidský zub, uprostřed: THz obrázek dutiny lidského zubu (zobrazena červeně), vpravo: THz údaje ukazující sklovinu a dentic, které mají různé indexy lomu [32]

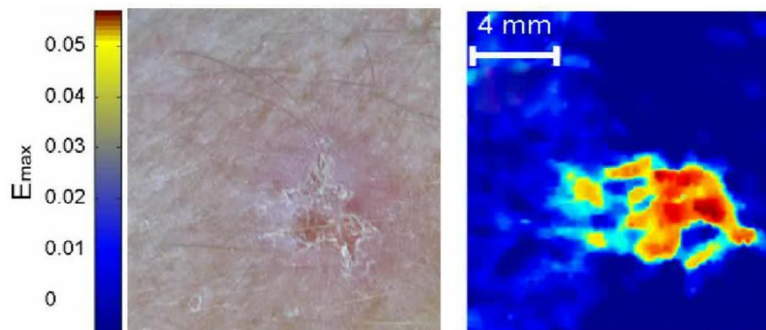
THz při hojení popálenin a ran

Další úspěšné použití je při zobrazování povrchu lidské kůže, kdy se terahertzová technologie ukázala jako užitečná při vyhodnocení a hloubce popálen. Díky tomu, že

terahertzové vlny dokáží proniknout různými materiály, umožňuje se podívat přes bandáž na proces hojení ran a jizev, což jiné konkurenční zobrazovací metody neumožňují. [31]

THz detekce rakoviny

Nádorové onemocnění neboli rakovina je zákeřné onemocnění, které postihuje spoustu lidí na celém světě a je jednou z nejčastějších příčin úmrtí. Při pozdním zjištění jsou totiž možnosti léčby a vyhlídky do budoucnosti omezené. Mezi současně používané kontrolní metody patří pravidelné klinické prohlídky, magnetická resonance, rentgenové záření nebo počítačová tomografie (tzv. CT). Uvedené metody však nejsou úplně tím nejlepším řešením. Např. rentgenové záření je vysoce ionizující a pacientům hrozí riziko ozáření radiací. V poslední době se v medicíně začaly využívat nové detekční metody, díky kterým lze při včasné diagnostice značně snížit související úmrtnost, a které nijak neohrožují zdraví pacienta. Velkou pozornost si získaly právě THz vlny, které umožňují detekci obávaných podkožních karcinomů a to již v ranném stádiu vzniku. Princip je ten, že pomocí absorpčního spektra živých buněk je možné odlišit zdravé buňky od buněk postižených rakovinou. [30]



Obr. 23. THz obraz rakoviny kůže [30]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 STANOVENÍ CÍLŮ VÝZKUMU

Praktická část práce je zaměřena na studium vybraných vzorků a předmětů pomocí dvou moderních analytických metod - Ramanovy a terahertzové spektroskopie. Měření bylo prováděno na přístrojovém vybavení v laboratořích na FAI UTB.

Cíle praktické části:

a) Ramanova spektroskopie

- seznámení se s Ramanovým spektroskopem a rozsahem jeho použití
- identifikace léčiv a výbušných látek
- vyhodnocení získaných dat a jejich porovnání s dostupnými knihovnamí Ramanových spekter

b) Terahertzová spektroskopie

- seznámení se s přístrojem pro terahertzovou spektroskopii
- identifikace léčiv, výbušných látek a zobrazování předmětů vybraných z aplikací z oblasti bezpečnosti
- vyhodnocení naměřených údajů

5 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE – MĚŘENÍ

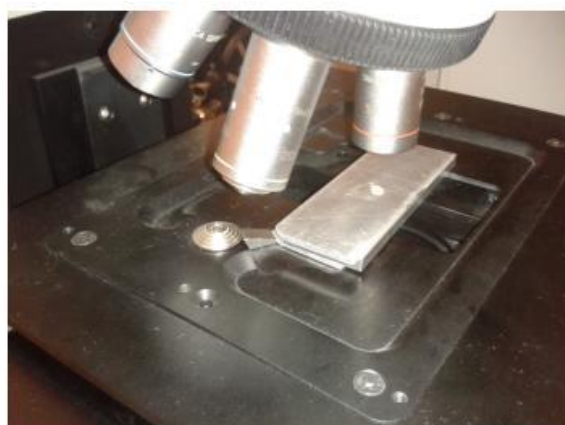
První částí měření bylo měření na Ramanově spektrometru, který je k dispozici v laboratoři na FAI UTB.

5.1 Ramanův spektrometr

V laboratoři na FAI se provádí měření s Ramanovým spektrometrem inVia Basis od firmy Renishaw. Zpracování a vyhodnocování získaných spekter se provádí pomocí softwaru WiRE 3.2.

Základní části Ramanova spektrometru jsou:

- zdroj excitujícího záření – argonový zelený iontový laser s vlnovou délkou $514nm$ a maximálním výstupním výkonem $20mW$ a NIR diodovým laserem s vlnovou délkou $875nm$ a maximálním výstupním výkonem $300mW$
- konfokální mikroskop Leica + objektivy umožňující $5x$, $20x$ a $50x$ násobné zvětšení
- selektor vlnové délky – filtr, který odfiltruje celé světelné spektrum kromě úzkého svazku potřebného k Ramanovu rozptylu,
- difrakční mřížka, která rozděluje rozptýlené Ramanovo světlo do jednotlivých vlnových délek,
- detektor záření (vysoce citlivý fotoelektrický násobič),
- počítač s vhodným softwarem pro zpracování dat. [38]

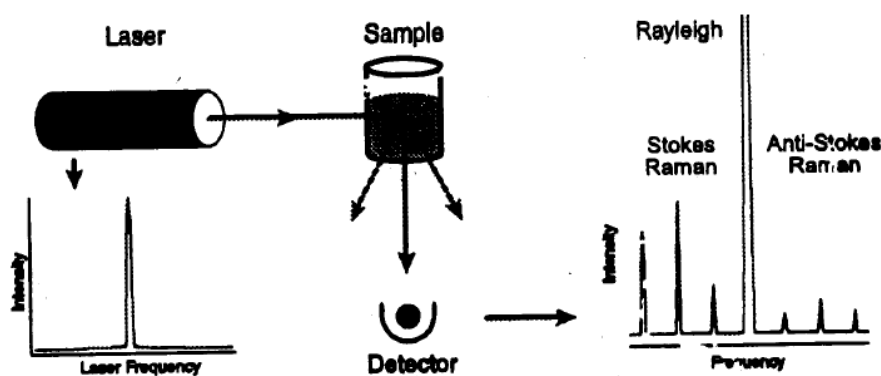


Obr. 24. Ramanův spektrometr a umístění vzorku pod mikroskopem

Jako zdroje záření se pro potřeby Ramanovy spektroskopie využívají nejčastěji různé typy laserů, které pokrývají viditelnou oblast (VIS), blízkou infračervenou oblast (NIR) i ultrafialovou oblast (UV). Lasery musí splňovat požadované parametry a to:

- monochromaticnost záření (šířka spektrální čáry laserů musí být velmi úzká, obvykle 1cm^{-1}),
- dostatečně vysoký zářivý výkon (desítky mW – jednotky W). [37]

Při ozáření vzorku intenzivním monochromatickým světlem lze ve spektru rozptýleného záření pozorovat kromě budící čáry i symetricky rozložené slabší linie. [10]



Obr. 25. Vznik Ramanova spektra [13]

5.2 Výběr vzorků a postup měření

Pro zkoumání byly z důvodu dobré dostupnosti vzorků vybrána léčiva a výbušné látky.

Postup měření

- Pod Ramanův mikroskop umístíme měřený vzorek a zaostříme na jeho povrch.
- Po zaostření v programu WiRE nastavíme vhodné parametry měření:
 - *Typ snímání* – volíme static nebo extend
 - *Počet akumulací (skenů)* – lze libovolně nastavit
 - *Expoziční čas* – čím delší expoziční čas, tím lepší odstup signálu od šumu.
 - *Výkon laseru* – procentuální výkon laseru v rozmezí 100 – 0,00000005%

- Zapneme laser, spustíme měření a sledujeme průběh vykreslování Ramanova spektra. Měření provádíme v místnosti se zhasnutými světly.

5.2.1 Léčiva

Pro zkoumání léčiv byly vybrány dva volně prodejné léky bez nutnosti lékařského předpisu – Paralen a Ataralgin. Oba léky jsou určeny proti bolesti a u obou je hlavní účinnou léčivou látkou Paracetamol.

5.2.1.1 PARALEN

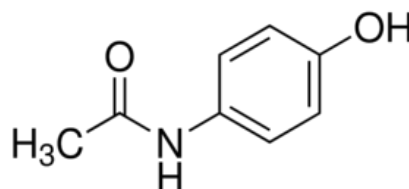
Informace o léku:

Tab. 1. Informace o Paralenu [příbalový leták]

PARALEN	
Charakteristika	Léčivá látka přípravku Paralen 500 tablety je Paracetamol, která působí proti bolesti a snižuje zvýšenou tělesnou teplotu.
Složení - účinné látky	Paracetamol 500 mg v 1 tabletě Paralen 500.
Složení - pomocné látky	Předbobtnalý kukuřičný škrob, povidon 30, sodná sůl kroskarmelosy, kyselina stearová.

Účinná látka – Paracetamol:

„Paracetamol patří do indikačních skupin analgetikum a antipyretikum. Je to centrálně působící látka, inhibuje COX-2 (cyklooxygenázu 2) v hypotalamu (antipyretický účinek) a nepřímo působí na serotoninové receptory v míše (analgetický účinek).“ [39] Strukturální vzorec Paracetamolu je ukázán na Obr. 26.



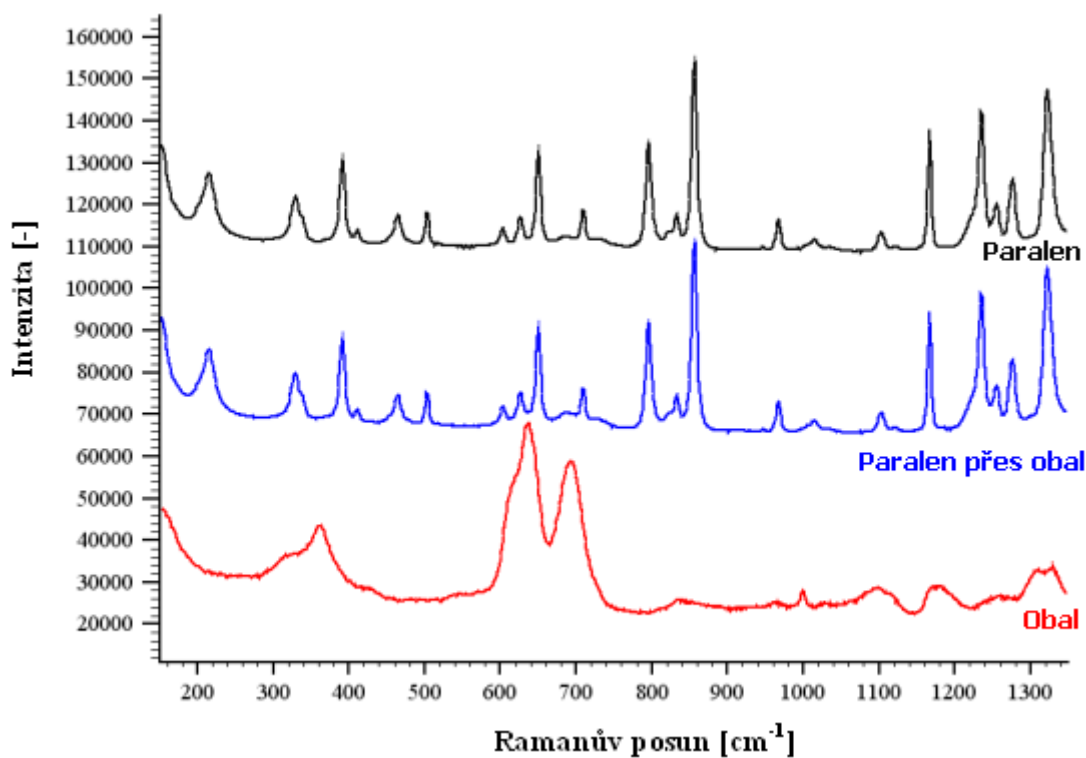
Obr. 26. Struktura Paracetamolu [39]

Měření:

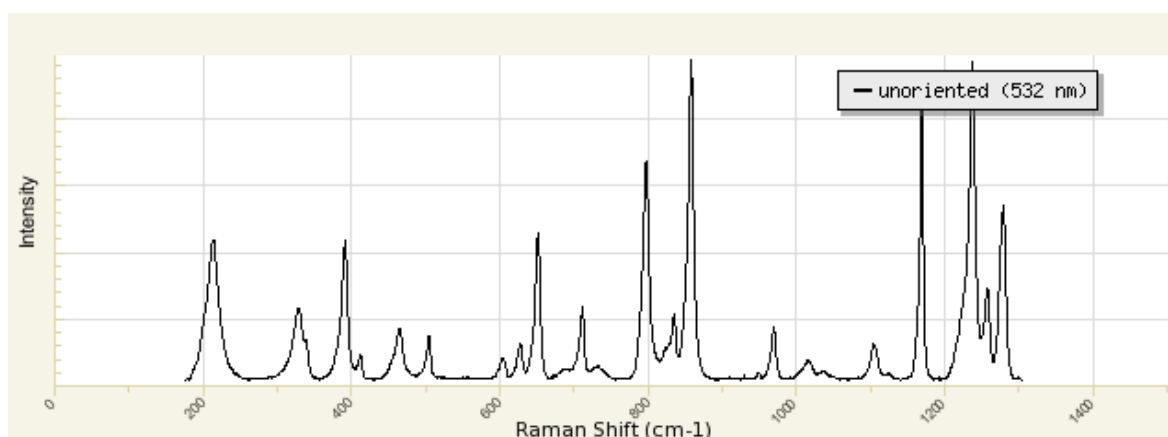
Jako první bylo provedeno měření samotné tablety bez obalu, kdy bylo naměřeno spektrum, které po srovnání se spektrem Paracetamolu (viz. Obr. 28.) získaným z dostupné

databáze RRUFF Ramanových spekter na internetu obsahovalo velké množství odpovídajících píků – odkaz na databázi RRUFF. Jako další bylo provedeno měření samotného obalu bez léku. Obal Paralenu byl průhledný a měřil se z toho důvodu, aby se později dalo zjistit, zda má jeho spektrum nějaký vliv na lék. Poslední krokem bylo měření tablety přes obal, kdy se ve spektru opět vyskytovaly charakteristické píky Paracetamolu. Výsledné spektrum samotné tablety bylo totožné se spektrem získaným při měření tablety s obalem.

Z jednotlivých kroků měření můžeme usoudit, že Paralen opravdu obsahuje a Paracetamol a že obal nemá tak výrazné spektrum jako tableta a na měření nemá tedy žádný negativní vliv. Na Obr. 27. jsou vidět jednotlivá naměřená spektra.



Obr. 27. Naměřená spektra tablety Paralenu



Obr. 28. Naměřené spektrum Paracetamolu z databáze RRUFF [39]

ATARALGIN

Informace o léku:

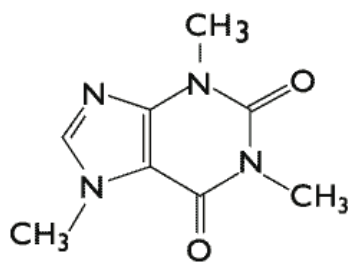
Tab. 2. Informace o Ataralginu [příbalový leták]

ATARALGIN	
Charakteristika	Ataralgin je složený přípravek s protibolestivým účinkem obsahující paracetamol, guaifenezin a kofein. Paracetamol působí proti bolesti a snižuje tělesnou teplotu.
Složení - účinné látky	Paracetamolum 325 mg, Coffeinum 70 mg v 1 tabletě.
Složení - pomocné látky	Předželovaný škrob, polyvidon, sodná sůl karboxymethylcelulózy, stearin, stearan hořečnatý.

Účinné látky - Kofein:

Na rozdíl od Paralenu obsahuje Ataralgin kromě Paracetamolu také další účinnou léčivou látku, a tou je kofein.

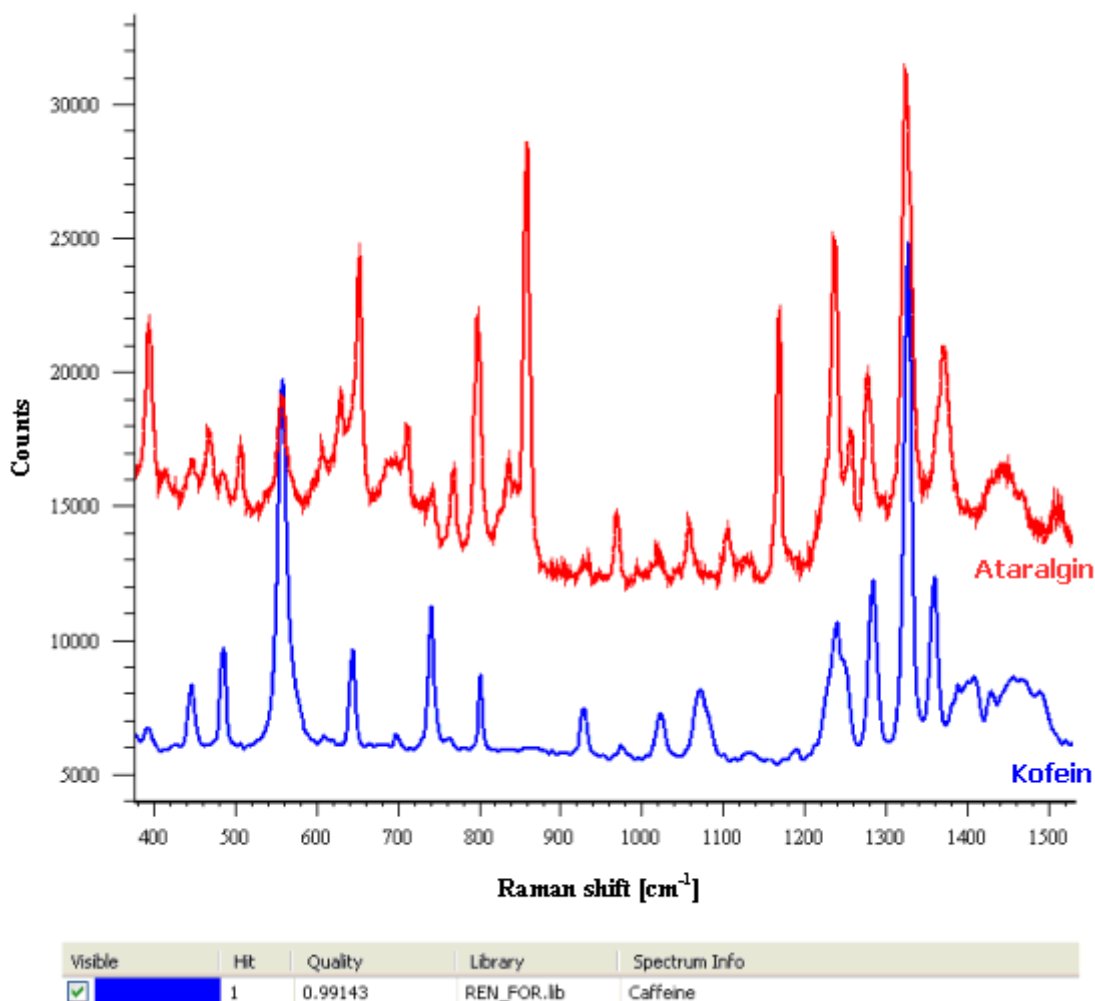
„Kofein je alkaloid, který příznivě stimuluje centrální nervovou soustavu a srdeční činnost. Je to hořká, bílá krystalická látka – xanthinový alkaloid, který je zároveň psychoaktivní stimulační drogou. Kofein je také obsažen v chemické sloučenině a nerozpustném komplexu guaraninu, obsaženém v rostlině guarana, v mateinu obsaženém v maté a v theinu, který obsahuje čaj.“ [40] Strukturní vzorec Kofeinu je ukázán na Obr. 29.



Obr. 29. Struktura Kofeinu [40]

Měření:

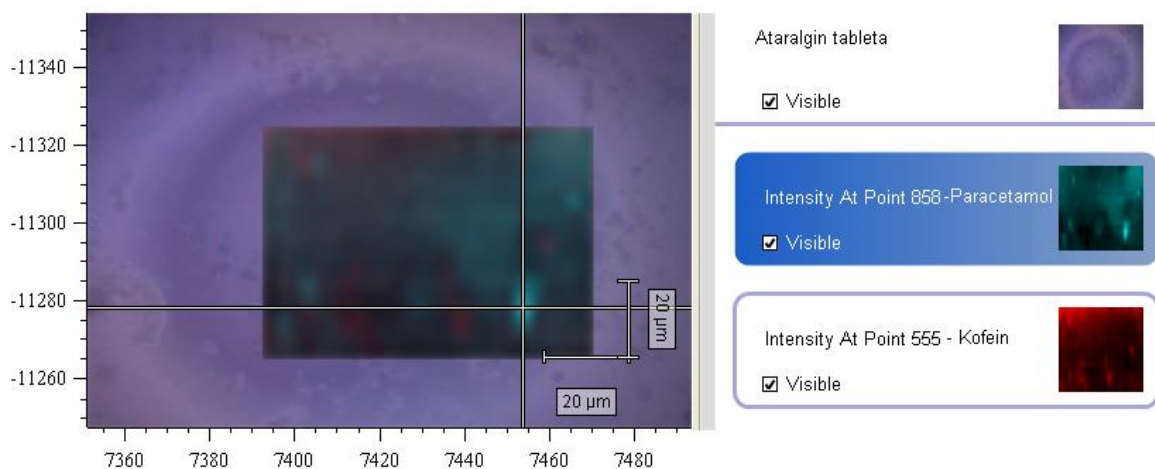
Z předchozího měření bylo zjištěno, že obal nemá na naměřená spektra vliv, proto v tomto případě byla měřena tableta pouze přes obal. Podle příbalového letáku obsahuje jedna tableta Ataralginu 70mg účinné látky Kofeinu, což není moc velké množství, přesto se při měření ve spektru objevily jeho charakteristické píky – viz. Obr. 30. Na obrázku můžeme vidět, že nejvýznamnější pík se projevil v oblasti 1330 cm^{-1} a jeho okolí.



Obr. 30. Porovnání naměřeného spektra Ataralginu se spektrem Kofeinu z databáze

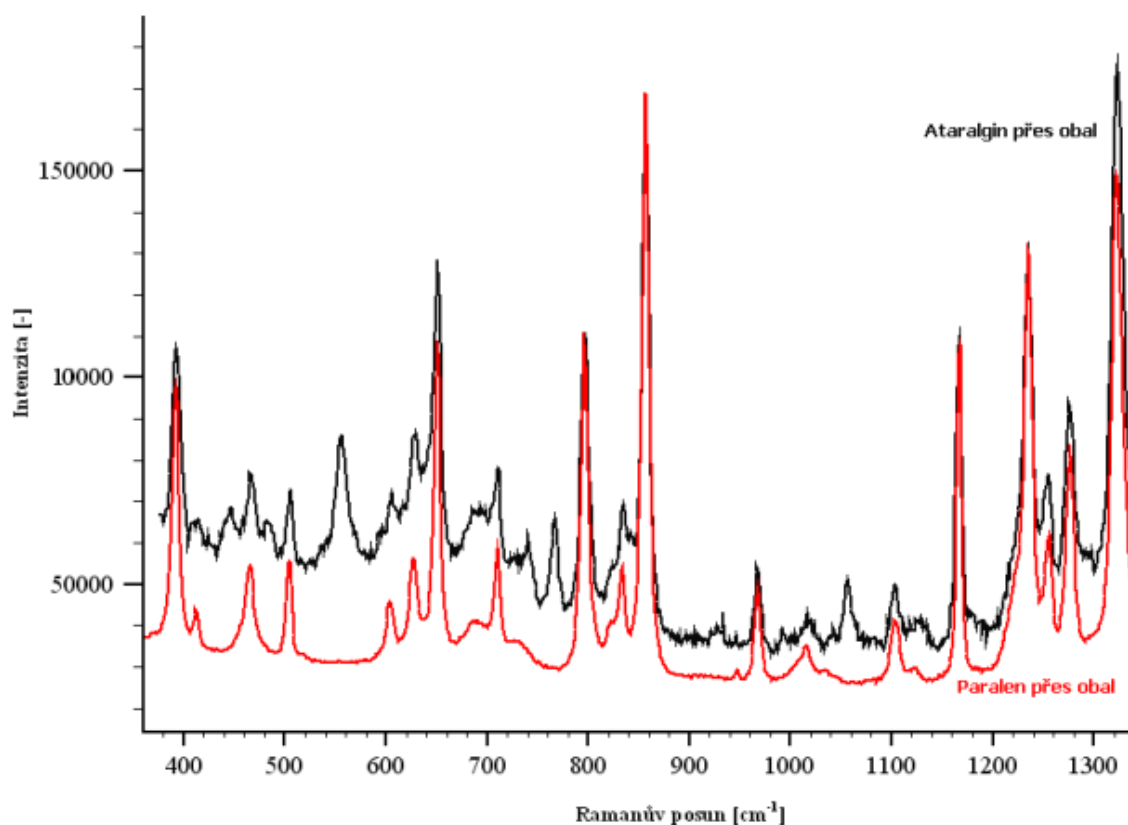
Ataralgin obsahuje dvě účinné léčivé látky – Paracetamol a Kofein. Přítomnost látek lze v tabletě analyzovat pomocí tzv. mapování. Na začátku měření vybereme oblast (označíme mřížkou) a zadáme hodnoty, které chceme hledat. Čím hustější mřížku zvolíme, tím podrobnější výsledky získáme, měření však vyžaduje delší čas. Z výsledné mapy pak získáme informace o zastoupení jednotlivých složek ze zvolené zkoumané oblasti. Informace jsou zobrazovány pomocí barevné škály, kdy je každé látce přiřazená barva a její odstíny ukazují shodu zadaného spektra s naměřeným. Pro naše měření byla zvolena oblast o rozměrech $20 \times 20 \mu\text{m}$. Na Obr. 31. jsou znázorněny barevné škály v mapované oblasti tablety Ataralginu – fialová barva je tableta, modrá barva je Paracetamol a červená Kofein.

Vidíme, že ve zvolené oblasti se prokázalo vysoké množství Paracetamolu a naopak Kofein se vyskytuje jen velmi zřídka.



Obr. 31. Rozložení jednotlivých látek v mapované oblasti Ataralginu

Dalším postupem při tomto měření bylo porovnání obou léků. Protože obě tablety obsahují vysoké množství Paracetamolu, je zřejmé, že jejich výsledná spektra budou podobná, což bylo dokázáno – viz. Obr. 32. Rozdíly je ovšem možno zaznamenat u píků kolem 560 cm^{-1} , 770 cm^{-1} a 1060 cm^{-1} které odpovídají Ataralginu, či píku kolem 600 cm^{-1} , který odpovídá Paralenu.



Obr. 32. Porovnání naměřených spekter Paralenu a Ataralginu

Měření léků - zhodnocení:

Použití Ramanovy spektroskopie na léky se ukázalo jako velmi účinné. Spektra nebyla znehodnocena luminiscencí a jednotlivé píky byly dobře čitelné. Také se prokázala výhoda metody v rychlosti měření, kdy byla spektra získána během několika vteřin. A především bylo dokázáno, že lze analyzovat vzorky i přes obalový materiál, což má velký význam pro aplikaci této metody nejen pro forenzní zkoumání ale i pro možnost kontroly složení léčiv ve farmaceutickém průmyslu.

5.2.2 Výbušné látky

Ramanova spektroskopie je velmi užitečným nástrojem při identifikaci látek používaných k výrobě výbušnin. K identifikaci chemických látek dochází na základě porovnání spektra neznámé sloučeniny se spektry uloženými ve forenzní spektrální knihovně.

Úkolem této části měření bylo identifikovat tři neznámé výbušné látky:

1. výbušná látka – pevná, okrově žlutá krystalická látka

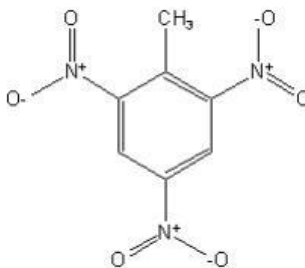
2. výbušná látka – bílá krystalická látka
3. výbušná látka – červeno-oranžové kousky plastelíny

5.2.2.1 1. výbušná látka – okrově žluté krystalické kousky

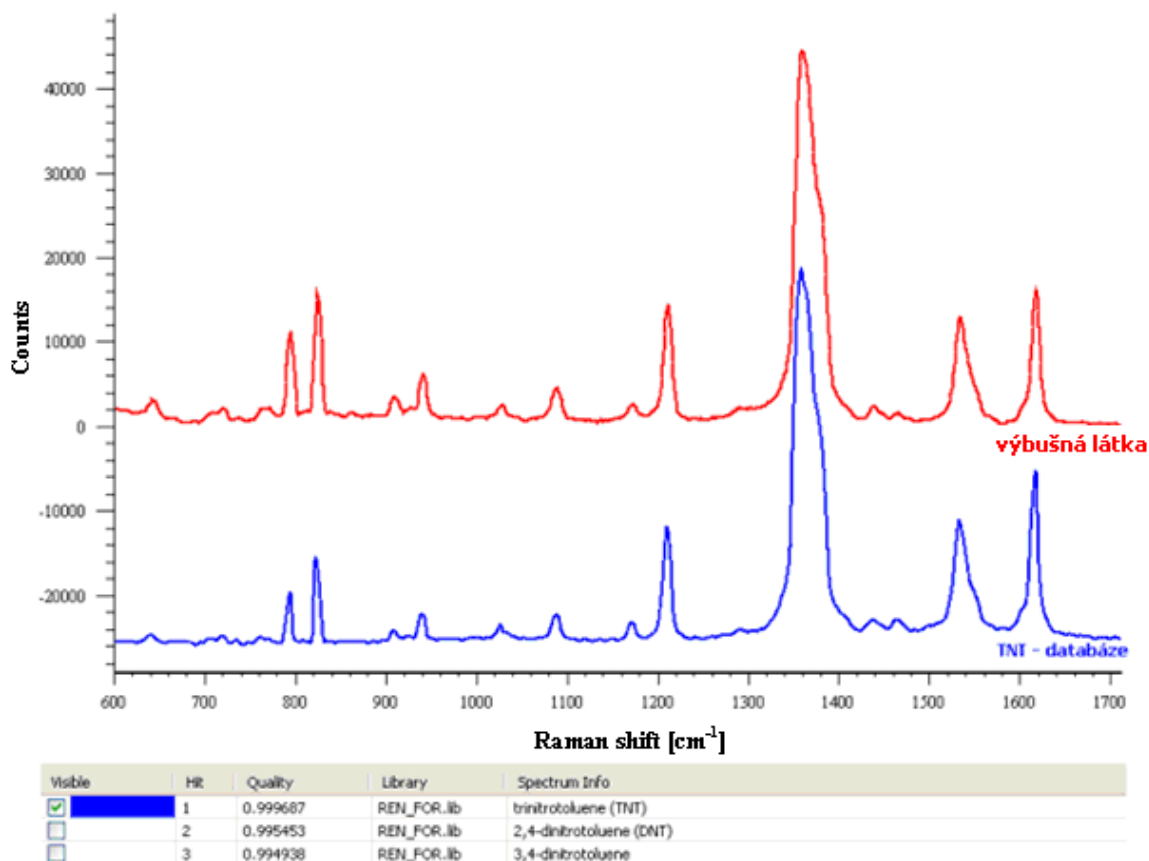
Prvním vzorkem pro identifikaci byly okrově žluté krystalické kousky výbušniny. Vzorek byl umístěn pod mikroskop, byly nastaveny vhodné měřicí parametry a bylo změřeno Ramanovo spektrum. Následovalo prohledání databáze forenzních látek a byla nalezena shoda neznámého vzorku s výbušnou látkou TNT - Obr. 34, který ukazuje, že naměřené spektrum je stejné jako spektrum výbušniny TNT z databáze. Nejvýznamnější pík se projevil v oblasti vlnočtu 1360cm^{-1} .

TNT

Zkratka TNT pochází z názvu trinitrotoluen. Jedná se o pevnou, žlutě zbarvenou látku, která patří mezi známé výbušniny. Obsahuje prvky uhlíku, kyslíku a dusíku, což znamená, že pokud materiál hoří, produkuje vysoce stabilní látky (CO , CO_2 a N_2) se silnými vazbami, takže uvolňuje velké množství energie. Toto je společný rys většiny výbušnin, které se vždy z velké části skládají z dusíku nebo kyslíku (obvykle ve formě 2,3 nebo více nitro-skupin) a jsou připojeny k malé, zúžené organické páteři – viz. Obr. 33. [46]



Obr. 33. Struktura TNT [45]



Obr. 34. Porovnání naměřeného spektra výbušniny s dostupným spektrem z databáze

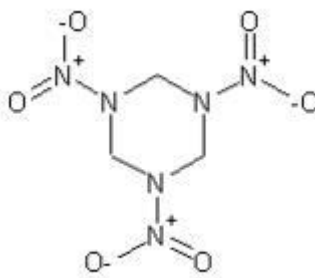
5.2.2.2 2. výbušná látka – drobné kousky bílých krystalů

Druhým vzorkem pro identifikaci byly drobné kousky bílých krystalů. Malý kousek krystalu byl umístěn pod mikroskop, opět byly nastaveny vhodné měřicí parametry a bylo změřeno Ramanovo spektrum. Stejně jako v prvním případě bylo nutné prohledat databázi forenzních látek a pokusit se najít podobné spektrum. S naměřeným spektrem se shodovalo spektrum RDX z databáze. Na Obr. 36. vidíme shodu v primárním píku při vlnočtu 887cm^{-1} a několika dalších, které ho obklopují. Následně bylo dohledáno, že výbušná látka je hlavní sloučeninou výbušniny pod názvem A-IX-1.

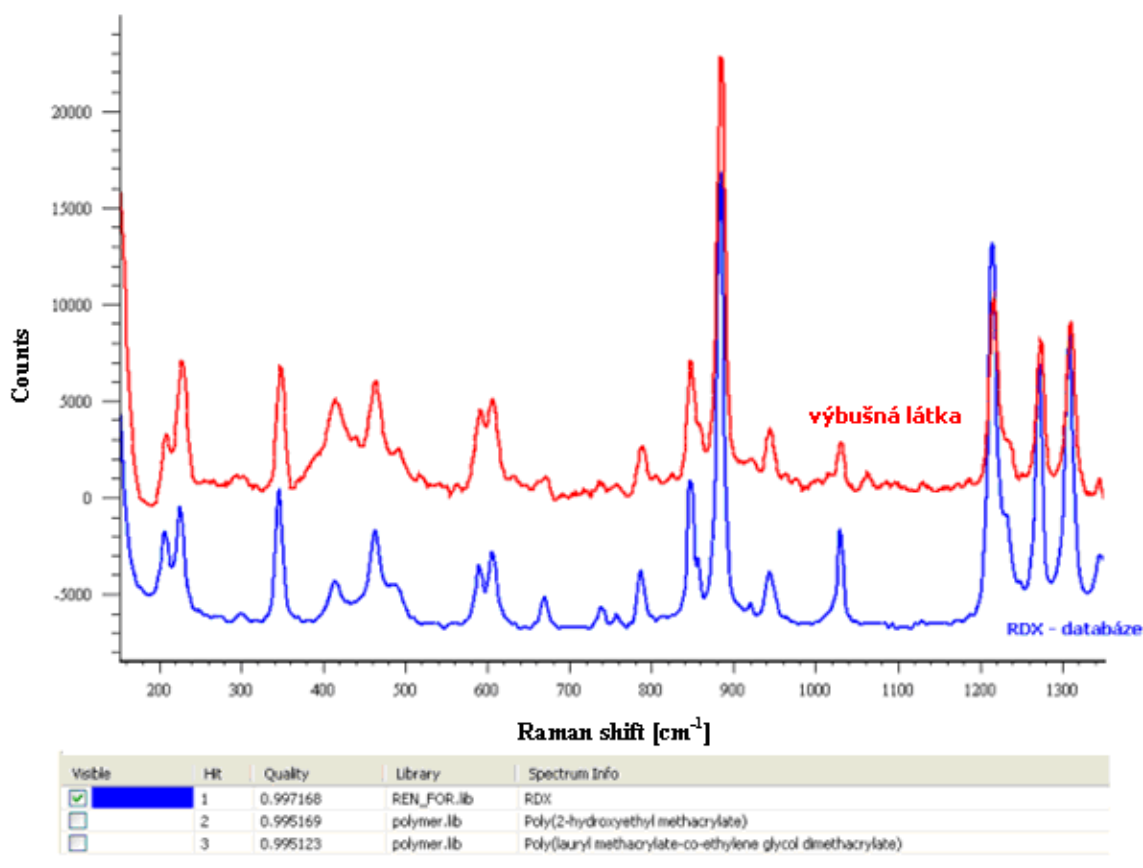
A-IX-1

Méně známá výbušnina A-IX-1 je tvořena výbušnou látkou RDX (Research Department Explosive). RDX je bílá, krystalická pevná látka, známá také jako cyklonit, hexogen nebo

T4. Má vysokou chemickou stabilitu a je považována za jednu z nejsilnějších vojenských výbušnin (180% síly TNT). Zřídka kdy je RDX používán samostatně, převážně se využívá jako součást plastických výbušnin, rozbušek nebo dělostřeleckých nábojů. [47] Strukturální vzorec RDX je ukázán na Obr. 35.



Obr. 35. Struktura RDX [45]



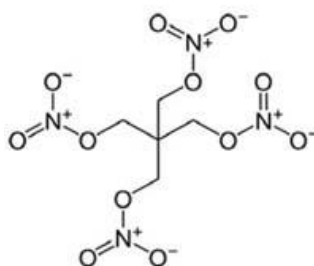
Obr. 36. Porovnání naměřeného spektra výbušnin s dostupným spektrem z databáze

5.2.2.3 3. výbušná látka – červeno-oranžové kousky plastelíny

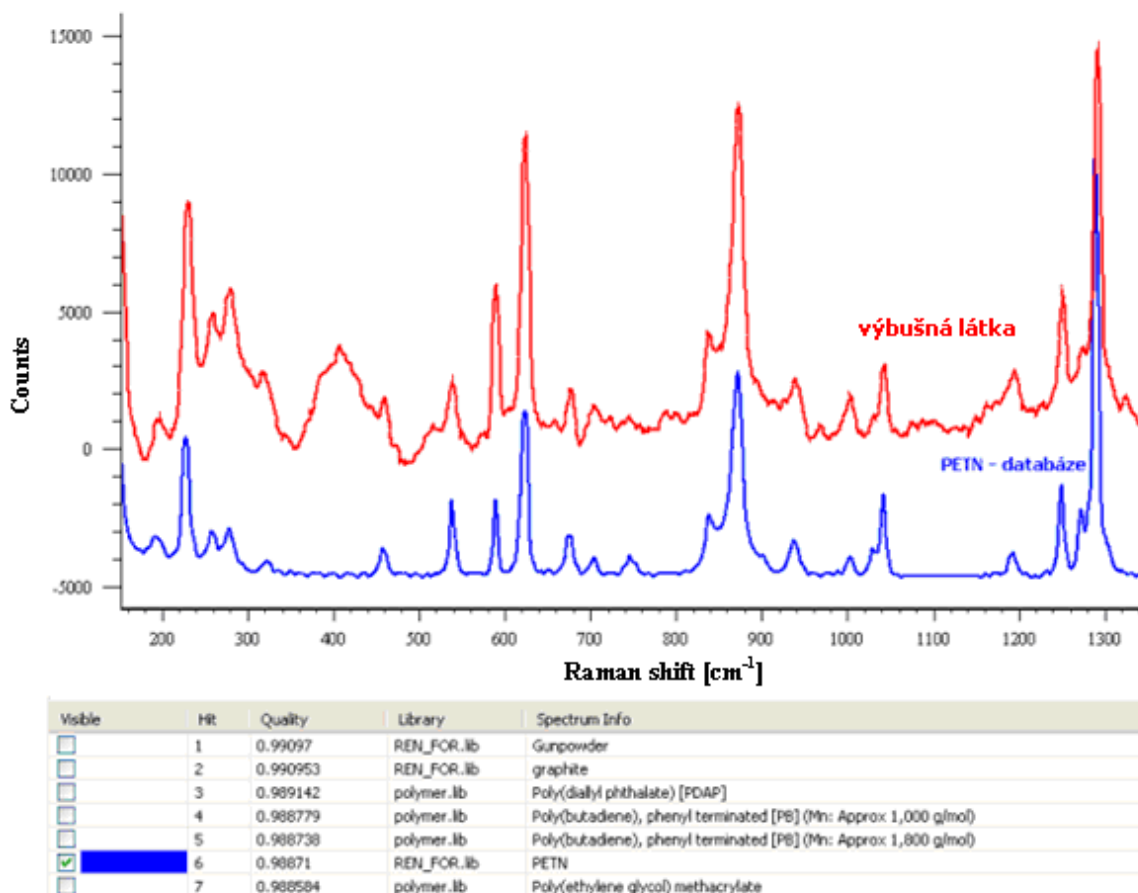
Posledním vzorkem byl kousek červeno-oranžové plastelíny. Stejně jako v předchozích dvou případech bylo změřeno Ramanovo spektrum a prohledáním databáze byla nalezena shoda s výbušnou látkou PETN, která je hlavní složkou výbušniny Semtex. Z Obr. 38. můžeme vyčíst, že v obou spektrech se projevují píky ve stejných oblastech vlnočtů – především v oblasti 870cm^{-1} a 1290cm^{-1} .

Semtex

Semtex je plastická trhavina, jejíž hlavní složkou je *Pentaerythritol tetranitrate (PETN)* a patří do stejné chemické skupiny jako nitroglycerin. Je to jedna z nejsilnějších výbušnin a je velmi oblíbená mezi teroristy, protože bezbarvé krystaly Semtexu je obtížné zjistit v uzavřené nádobě. PETN je relativně stabilní a bývá odpálena buď teplem, nebo rázovou vlnou. [44] Strukturální vzorec PETN je ukázán na Obr. 33.



Obr. 37. Struktura PETN [45]



Obr. 38. Porovnání naměřeného spektra výbušniny se spektrem PETN z databáze

Rozšiřující informace o identifikovaných látkách

Tab. 3. uvádí vlnové délky a typy vibrací jednotlivých druhů výbušnin, které ukazují shodu v pících naměřených Ramanových spekter. Naměřené vlnočty odpovídají vlnočtům uvedeným v tabulce a slouží jako důkaz toho, že neznámé látky byly identifikovány skutečně správně.

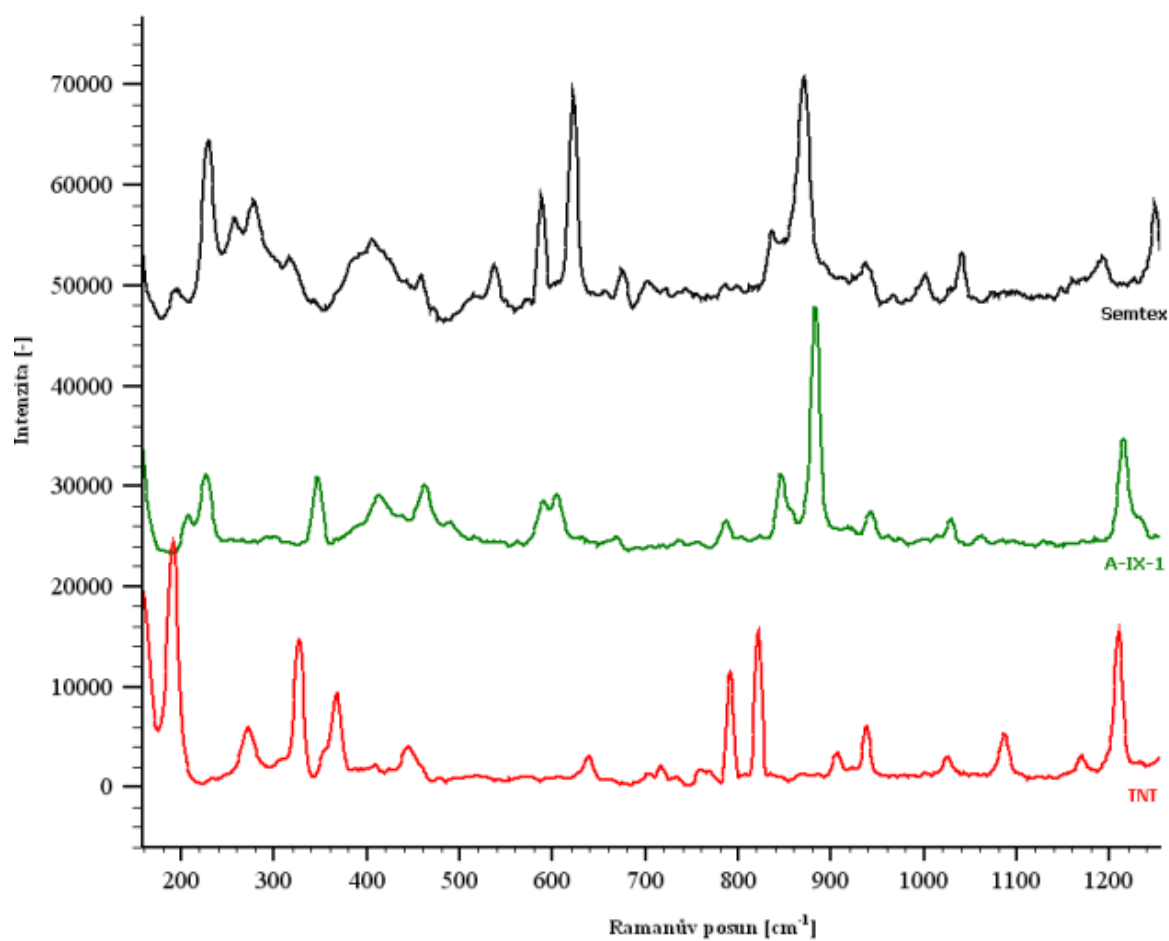
Tab. 3. Vlnové délky a typy vibrací jednotlivých druhů výbušnin

Explosive	Wavenumber (cm ⁻¹) vibrational assignments	Reference
PETN	1290, [ν_s (NO ₂)] 871, [ν_s (O-N)]	[41]
TNT	1540, [ν_{as} (NO ₂)] 1360, [ν_s (NO ₂)] 1212 [C-H breathing] 790-822, [(NO ₂) scissor] 796-827 [C-H bending]	[42]
RDX	1584, [ν_{as} (NO ₂)] 1361, [ν_s (NO ₂)] 1318, [C-H ₂ wagging] 1260, [C-H ₂ scissoring] 887 [C-N-C ring] 592 [O-C-O stretching]	[43]

Porovnání výbušnin:

Na Obr. 39. jsou znázorněna naměřená spektra všech tří výše uvedených výbušnin. Jednotlivá spektra se od sebe liší, což odráží jejich rozdílnou strukturu. V některých oblastech můžeme vidět částečnou shodu, nedá se ale říct, že by měla všechna spektra společný významný pík – díky tomuto poznatku jsme schopni od sebe jednotlivé výbušniny poměrně snadno odlišit. Při měření nevznikaly žádné píky, které by narušovaly identifikaci látek. Ramanova spektroskopie tedy prokázala, že může být vhodným nástrojem pro jednoznačné rozeznávání výbušnin.

Technologie může být tedy užitečná na včasné rozpoznání útoku a preventivní opatření před pronesením nebezpečných nebo výbušných látek v prostorech letiště a v prostorech s větším výskytem osob.



Obr. 39. Porovnání naměřených spekter výbušnin

6 TERAHERTZOVÁ SPEKTROSKOPIE – MĚŘENÍ

Druhou částí měření bylo měření v laboratoři THz technologií. V laboratoři je k dispozici THz spektrometr TPS Spectra 3000 od firmy TeraView.

6.1 TPS Spectra 3000

TPS Spectra 3000 je spektrometr (Obr. 40.), který je schopný vykonávat měření pomocí absolutního odrazu i průchodu záření. Jde o THz zařízení umožňující pulzní zobrazování a spektroskopické měření.

TPS Spectra 3000 je stojící terahertzový spektrometr, který obsahuje:

- uživatelsky přístupnou základní jednotku obsahující počítač, laserový zdroj a uzavřený cyklus chlazení vody,
- uzavřený optický systém,
- uzavřený elektronický systém založený na 16-bitový digitální signálovém procesoru a integrovaném procesoru,
- příslušenství - reflektanční zobrazovací modul (RIM), zrcadlový reflektanční modul,
- počítač, který využívá TeraView software. Tento software umožňuje ovládat spektrometr a nastavovat potřebné parametry. [48]



Obr. 40. TPS Spectra 3000 [48]

6.2 Výběr vzorků

Pro první měření byla vybrána léčiva. Byly zvolené stejné léky jako u Ramanovy spektroskopie – tedy Paralen a Ataralgin. Pomocí terahertzové spektroskopie je možné získat rozšířená experimentální data pro vybrané látky.

6.2.1 Spektroskopické měření – postup

TPS Spectra 3000 terahertzový spektrometr nám umožňuje získat různá spektra signálu - absorpance², transmitance³ nebo také index lomu. Pro měření spektrálních vlastností zkoumaného vzorku je nejdříve nutné získat referenční hodnotu. Spektrum signálu je zatížené vodními parami, které je nutné odstranit, abychom získali referenční hodnotu signálu. Pro odstranění vodních par se využívá vakuum nebo dusíková atmosféra. Jakmile získáme referenční signál, můžeme začít s měřením. Vlastnosti zkoumaného vzorku mohou být získány porovnáním signálového a referenčního spektra.

Nastavení měřících parametrů pro spektroskopické měření

Před začátkem měření je nutné si nastavit parametry:

- *Rozlišení* – nastaveno na hodnotu $1,2\text{cm}^{-1}$
- *Počet skenů* – tzn. kolikrát signál projde vzorkem. Pro naše přehledové měření bylo nastaveno 30 skenů. Pro přesnější se používá 500 – 1000 skenů.
- *Skenování frekvence* – lze nastavit v rozmezí 1 až 99 Hz. Pro naše měření bylo nastaveno 30Hz.

² **Asorbance** – kolik světla bylo pohlceno měřeným vzorkem (jakým způsobem materiál absorbuje záření). Jedná se o bezrozměrnou veličinu.

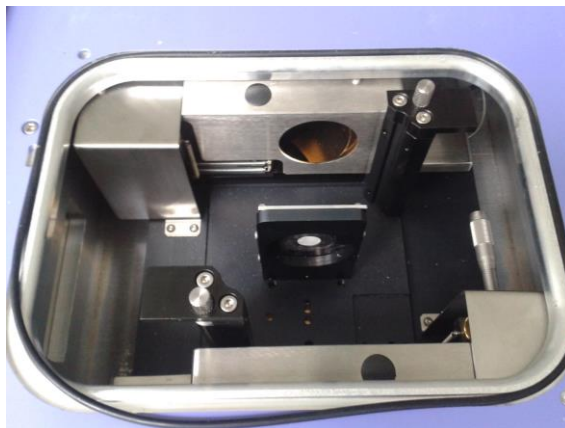
³ **Transmitance** – množství světla, které projde měřeným vzorkem (jakým způsobem materiál propouští záření). Ve většině případů je transmitance velmi malá, proto se z praktických důvodů používá odvozená veličina absorbance, která je dána vztahem:

$$A = -\log T = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$

6.2.1.1 Měření léčiv

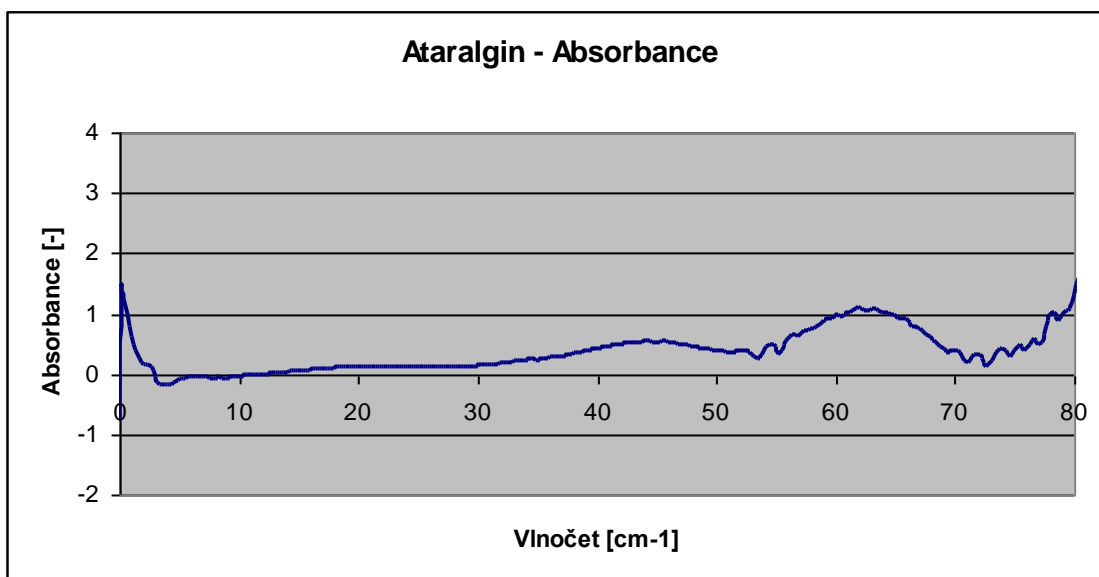
Ataralgin

Nejdříve byla měřena celá tableta, která byla umístěna pomocí držáku do spektroskopu – viz. následující Obr. 41.



Obr. 41. Měření tablety Ataralginu

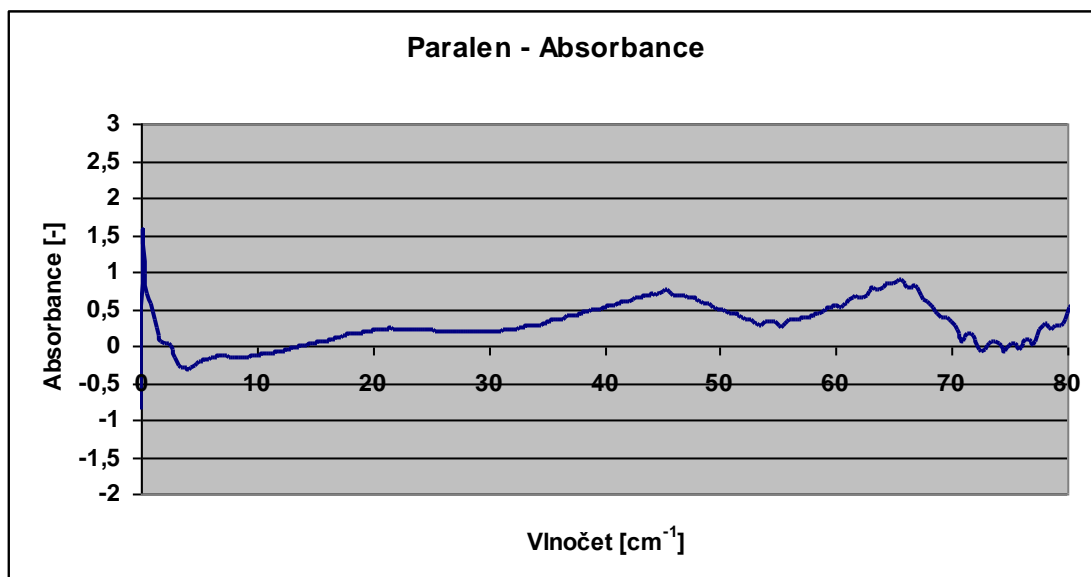
Bohužel se podařilo naměřit pouze malé hodnoty signálu, protože tableta byla příliš silná a záření absorbovala. Proto pro další měření byla tableta rozdrobena na prášek a tenká vrstva prášku byla nasypána na lepicí pásku (lepicí páska se projevuje jako inertní, takže může být bez problémů použita jako referenční). Při tomto pokusu už se podařilo změřit absorpční spektrum – viz. Obr. 42.



Obr. 42. Absorpční spektrum Ataralginu

Paralen

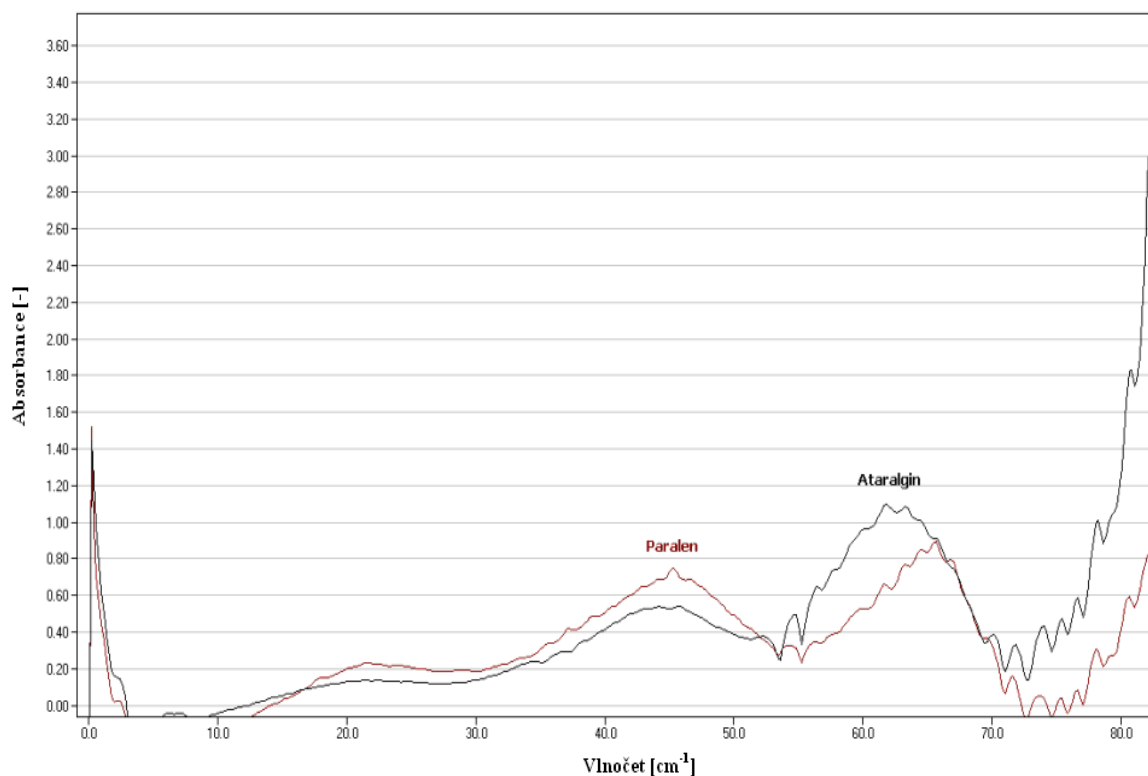
Při měření tablety Paralenu bylo postupováno stejným způsobem jako při měření Ataralginu. Měření bylo provedeno hned s rozdrobenou tabletou na prášek, protože se předpokládalo, že celá tableta by záření opět absorbovala. Výsledné absorpční spektrum ukazuje následující Obr. 43.



Obr. 43. Absorpční spektrum Paralenu

Porovnání Paralenu a Ataralginu

Paralen i Ataralgin mají přibližně stejné složení – oba léky obsahují velké množství účinné látky Paracetamol a proto se dá předpokládat, že výsledné hodnoty budou podobné. Obr. 44. zachycuje naměřená spektra Paralenu a Ataralginu v oblasti vlnočtů v rozmezí 0–80cm⁻¹. Původní signál byl zachycen v oblasti vlnočtů až do 300cm⁻¹, v oblasti vyšší než 80cm⁻¹ jde však spíše jen o šum, proto byl výsledný graf upraven pro výše zmíněnou oblast. Z naměřených výsledků vyplývá, že absorpční spektra obou tablet se opravdu podobají.



Obr. 44. Porovnání absorpčních spekter Paralenu a Ataralginu

Porovnání Ramanovy a terahertzové spektroskopie

Z naměřených výsledků vyplývá, že na ověření léčiv by bylo možné použít obě metody. U terahertzové spektroskopie nejsou však výsledná spektra zkoumaných léčiv tak bohatá na charakteristické píky jako u Ramanovy spektroskopie, jelikož nejsou vybudeny vibrace ani rotace molekul u zkoumaných látek.

Ramanova spektroskopie je tedy vhodnější metodou, a to především z toho důvodu, že naměřená spektra lze porovnávat s referenčními spektry v dostupných databázích. V laboratoři byly dostupné dvě rozsáhlé databáze pro porovnání, a to databáze polymerů a databáze forezních látek. Zde je obrovskou výhodou možnost vytvoření vlastní databáze na základě proměření čistých či známých látek. Díky těmto databázím můžeme identifikovat neznámé látky nebo ověřovat složení a vlastnosti vzorků.

6.2.1.2 Měření střelného prachu

Jako další vzorky pro měření byly vybrány dva střelné prachy – prvním vzorkem byl střelný prach z brokového náboje a druhým střelný prach s označením Mdn9.

Střelný prach z brokového náboje

Prachovou náplň brokového náboje tvoří nitrocelulózový destičkový prach. Prachová zrna jsou tedy tvořena malinkými destičkami. Nitrocelulózové prachy (Nc - nitrocelulóza) jsou jednosložkové a vyrábějí se ze směsi Nc1 a Nc2 (obě směsi se liší obsahem dusíku a uhlíku). Čím více je v prachu směsi Nc1, tím prach rychleji hoří. Nitrocelulózové prachy jsou zpravidla méně „ostré“ jako nitroglycerínové, hoří tedy pomaleji a s nižšími teplotami.

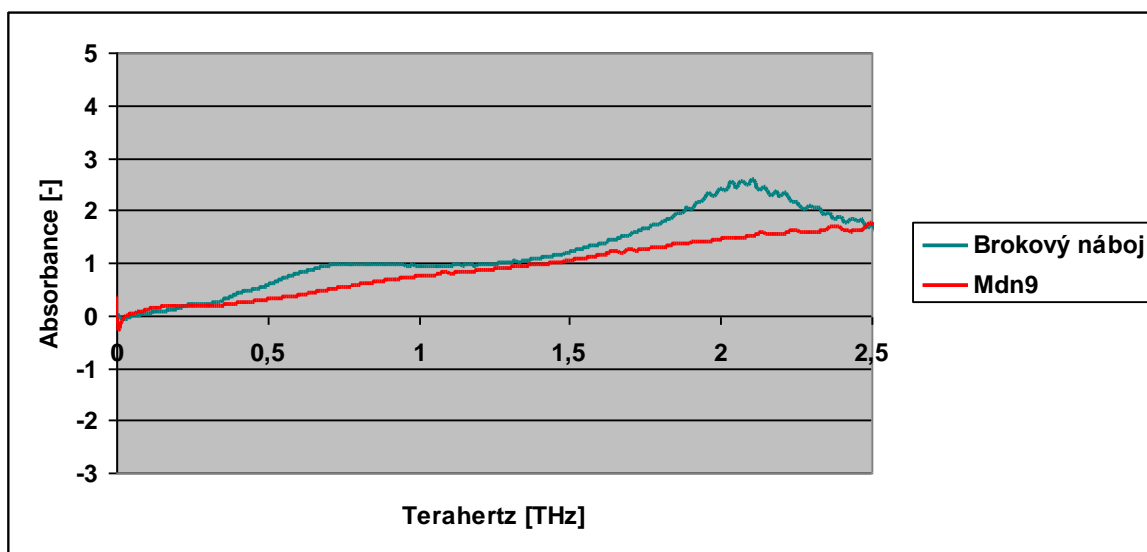
Střelný prach s označením Mdn9

Jedná se nitroglycerinový prach (Ng – nitroglycerin), který je dvousložkový a obsahuje nitrocelulózu i nitroglycerin. Prachovou náplň náboje tvoří vločky ve tvaru zrna (nepravidelné kuličky). Tento střelný prach je určen pro zbraně Makarov, které užívají náboje s označením vz.82 9mm, proto Mdn9.

Porovnání střelných prachů

U obou vzorků střelných prachů byla naměřena absorpční spektra, která jsou svým způsobem charakteristická. Na Obr. 46. můžeme vidět, že v některých oblastech se spektra překrývají, což odpovídá obsahu nitrocelulózy u obou střelných prachů. Graf byl upraven na oblast 0–2,5THz, protože dál už se zobrazoval jen šum. Z naměřených výsledků tedy vyplývá, že terahertzová spektroskopie je spolehlivým nástrojem na určování střelných prachů.

Tyto vzorky střelných prachů byly měřeny také na Ramanově spektroskopu, avšak přes silnou luminiscenci se nepodařilo získat Ramanova spektra.



Obr. 45. Porovnání střelného prachu z brokového náboje a střelného prachu s označením Mdn9

6.2.2 THz zobrazování – měření

THz zobrazování můžeme rozdělit na dvě oblasti – aktivní a pasivní. Pasivní zobrazovací systém snímá THz část tepelného vyzařování těles. Následně převádí frekvence THz záření na viditelný obraz. Aktivní zobrazování využívá faktu, že zkoumaný objekt je ozařován zdrojem THz záření a zobrazuje záření, které bylo pohlceno nebo odraženo objektem. Snímáním se získá obraz, který je převáděn do viditelné podoby.

Velkou výhodou v této oblasti je, že mnoho materiálů má specifické transmisní a reflexní THz spektrum. Plasty, obalové materiály, textilie nebo papír jsou v THz spektru průhledné, THz záření z velké části těmito materiály projde a jen malé množství se odrazí nebo se absorbuje, lze tedy získat jejich viditelné obrazy. Zmíněné materiály samozřejmě THz záření zeslabují a při určité tloušťce jej mohou úplně pohltit.

Pro THz zobrazování byly vybrány dvě aplikace z oboru bezpečnosti. První aplikací byla bezpečnostní kontrola pošty a druhou skenování ukrytého předmětu.

Nastavení měřících parametrů pro THz zobrazování

- *Skenování plocha* – nastavení os
 - osa x od $-1,5\text{cm}$ do $1,5\text{cm}$,
 - osa y od $-1,5\text{cm}$ do $1,5\text{cm}$

- *Krok* – nastaven na $100\mu m$
- *Subsampling* – nastaven na hodnotu 4

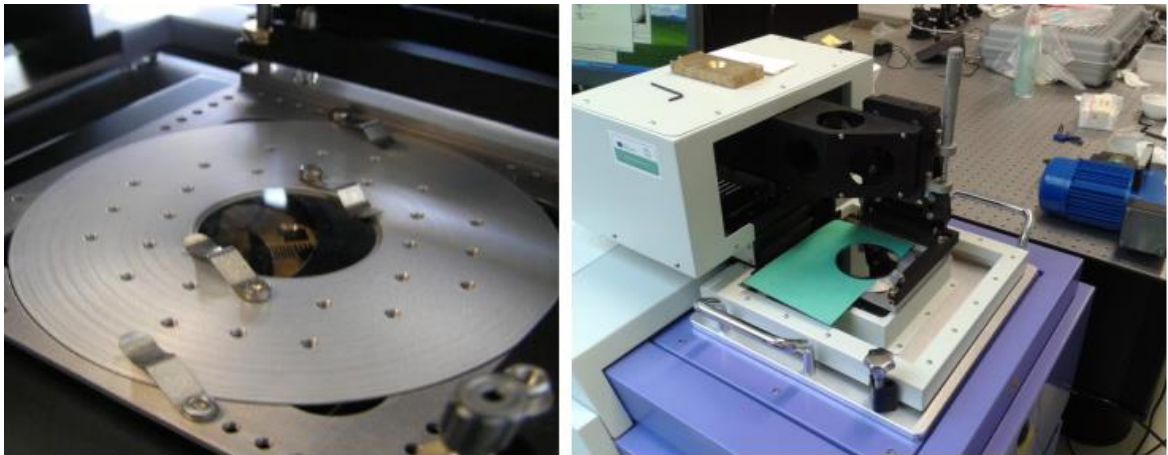
6.2.2.1 Bezpečnostní kontrola pošty

THz technologie může být použita ke čtení obsahu důležitých dokumentů, aniž by byla otevřena obálka. Pro naše měření byl do barevné obálky vložen kousek bílého papíru s nalepenými vystříhanými písmeny z novin, které tvořily testovací text – viz. Obr. 48.



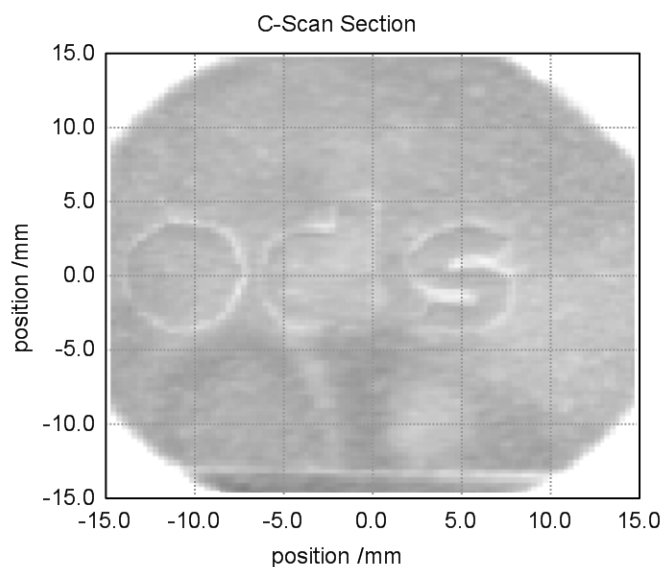
Obr. 46. Obálka s „dopisem“

Uzavřená obálka s textem byla umístěna na modul pro měření odrazivosti – viz. Obr. 48., ze kterého můžeme také vidět, že skenování lze provádět pouze v oblasti kruhového výřezu o průměru cca 3cm. Zkalibrování přístroje bylo úspěšně provedeno a poté bylo zahájeno měření, které trvalo přibližně 5 minut.



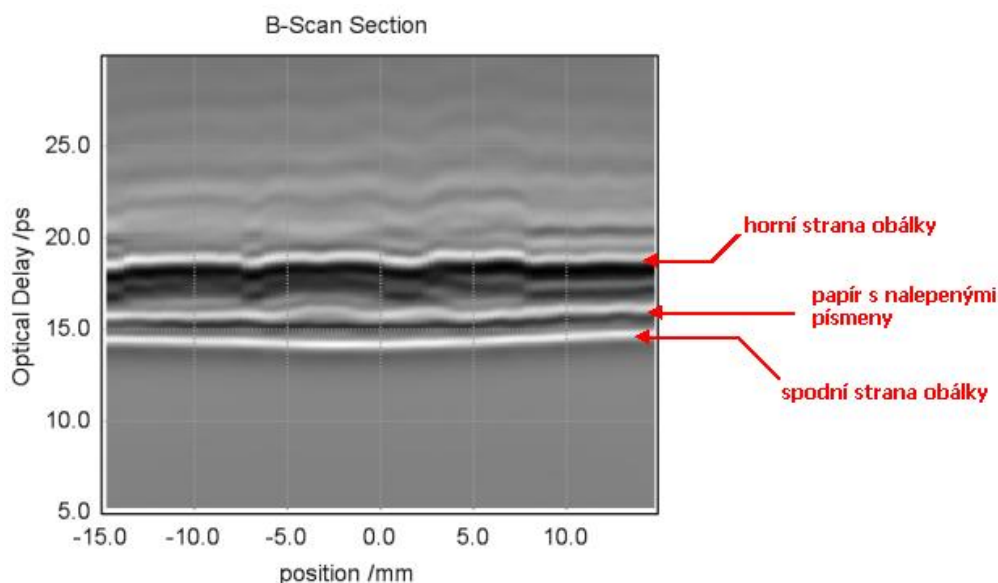
Obr. 47. Základna pro vzorek a obálka umístěná na modulu

Výsledky měření zobrazuje následující Obr. 49., na kterém vidíme tři písmena „spe“ v odstínech šedi. Písmena „s“ a „p“ jsou čitelná zřetelně, písmeno „e“ vypadá spíš jako „o“, ale to je dáno tím, že bylo nastaveno menší rozlišení a vyšší subsampling. Pro větší detail by bylo třeba nastavit vyšší rozlišení a vypnout subsampling. Nicméně i přes to můžeme říct, že měření bylo úspěšné.



Obr. 48. THz obraz textu ze zavřené obálky

Software také umožňuje zobrazit průřezy měřenými předměty (vzorky) a v případě testované obálky je výsledek následující – Obr. 50.



Obr. 49. Řez obálkou

6.2.2.2 Skenování ukrytého předmětu

Zobrazovací schopnosti této technologie byly ve druhém případě zkoumány na noži ukrytém v podrážce boty. Nejprve byl schován celý nůž v rozříznuté podrážce boty. Vzhledem k prostorovému omezení přístroje však musela být bota oříznuta.

První pokus ilustruje následující Obr. 51., kdy byl nůž vložen do rozříznuté podrážky části boty – obrázek vlevo. V pravé části je ukázán terahertzový snímek, kdy se bohužel nepodařilo skrytý předmět identifikovat, protože podrážka byla příliš silná a záření absorbovala. Snímek tedy zachycuje jen vzorek podrážky. Pokus byl několikrát opakován, avšak bez větších úspěchů, podrážka vždy záření absorbovala a ukrytý nůž v podrážce se nedařilo identifikovat.



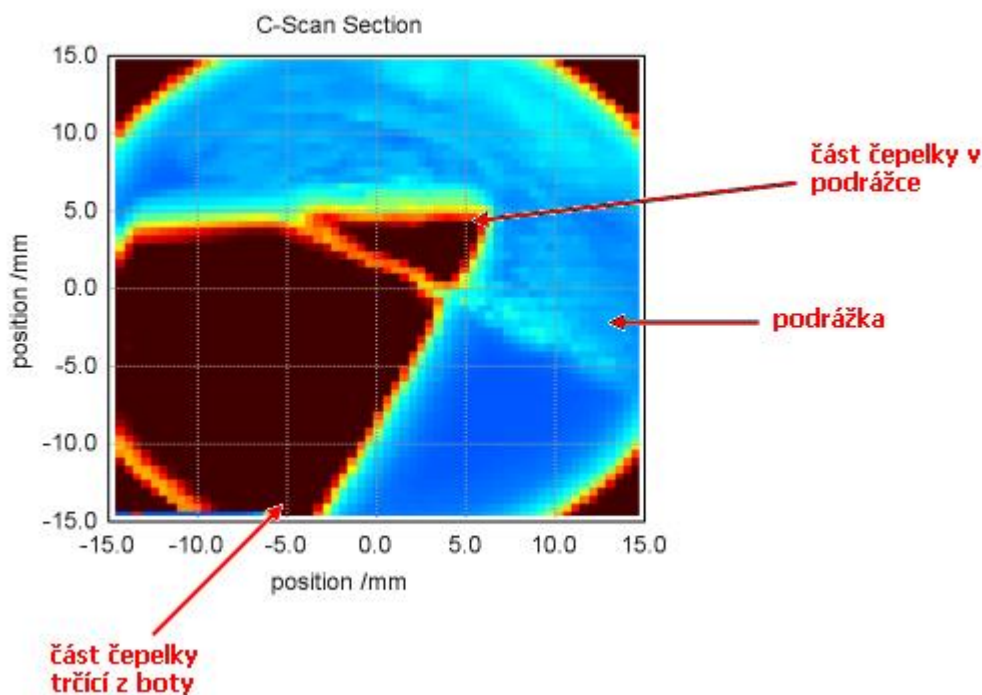
Obr. 50. Nůž ukrytý v botě a terahertzový snímek

Po sérii orientačních měření byla tedy místo klasického nože použita čepelka z lámacího nožíku. Pro usnadnění měření byla bota rozřezána ještě na menší části a čepelka z lámacího nožíku byla zapíchnuta přímo do podrážky, těsně pod povrch, aby byla větší pravděpodobnost úspěchu – viz. Obr. 52 (vpravo).



Obr. 51. Zapíchnutá čepel v podrážce boty

Při tomto pokusu už bylo zobrazování úspěšné, záření proniklo skrz tenkou vrstvu podrážky a část zapíchnuté čepelky se zobrazila na snímku – viz. následující Obr. 53.



Obr. 52. THz snímek zapíchnuté čepelky v podrážce

Zhodnocení THz měření

Výše uvedené výsledky prokazují, že oblast aplikací THz vln může být účinná v oblastech bezpečnosti, ale i v jiných specifických oblastech (medicína, testování materiálů, atd.). Klíčem k úspěšnému uplatnění THz metody je kombinace zobrazování a spektroskopie, které mohou poskytnout přístup k informacím nejen o tvaru zkoumaného cíle, ale také o jeho chemickém složení.

Výsledky měření však ukazují i stinnou stránku této technologie. Při bezpečnostních kontrolách např. na letišti by se mohlo stát, že při prvním skenování by ukrytá zbraň případného teroristy nemusela být identifikována. THz záření nedokáže prostupovat materiály tak hluboko jako klasický rentgen, a tím je odhalení některých dobře ukrytých předmětů téměř nemožné. Pro zvýšení úspěšnosti by bylo vhodné provádět vícenásobnou kontrolu, kdy THz zobrazování by plnilo sekundární funkci. Nejdříve by byla provedena klasická letištní rentgenová kontrola a v případě podezření na obsah výbušnin, drog nebo nebezpečných látek či předmětů by se využíval THz sken, který by odhalil podezřelý obsah v zavazadlech nebo jinak ukrytý předmět.

ZÁVĚR

Cílem práce bylo zaměřit se především na teoretické a praktické poznatky dvou moderních spektroskopických metod – Ramanovy a Terahertzové spektroskopie, vysvětlit jejich základní princip, popsat jejich výhody i nevýhody a porovnat je mezi sebou. V posledních letech zaznamenávají obě metody velký rozmach a stávají se velmi populárními analytickými metodami.

Spektroskopické metody umožňují identifikaci a charakterizaci materiálů. Ramanova spektroskopie umožňuje oproti ostatním metodám získat podrobnější informace o stavu molekul. U většiny metod jsou nezbytné přípravy měřených vzorků, pomocí Ramanova spektrometru však můžeme měřit vzorky s minimální potřebou úprav, což je obrovskou výhodou. Naopak nevýhodou je, že u vzorků s nízkou koncentrací látek bývá Ramanův jev velmi slabý a identifikace látek je tedy obtížná. V praktické části této práce bylo dokázáno, že Ramanova spektroskopie je velmi užitečným nástrojem ve forenzní analýze. Pro měření byly vybrány tři vzorky výbušnin a dva vzorky léků. U všech zvolených vzorků se podařilo naměřit charakteristická spektra a na základě dostupných spektrálních knihoven je úspěšně identifikovat.

Do podvědomí společnosti se Ramanova spektroskopie dostala nedávno v souvislosti s metanolovou kauzou pančovaného alkoholu, kdy se pomocí Ramanových spektrometrů analyzovaly láhve s alkoholem přes sklo, bez nutnosti jejich otevření a umožnily tak získat chemické složení alkoholu. V případě metanolové kauzy šlo o odhalení látek neznámého původu a především o prokázání, že v alkoholickém nápoji není nebezpečný metanol v množství přesahující povolený limit. Ramanovy spektrometry se v této souvislosti ukázaly jako velmi užitečné nástroje.

Druhou zajímavou oblastí jsou terahertzové technologie, které se zaměřují především na zobrazování. Hlavní výhodou THz vlnění je prostupnost různými nevodivými materiály jako je oblečení, papír, plasty apod., díky čemuž lze vytvářet snímky s dostatečnou rozlišovací schopností a umožnit tak detekovat různě ukryté předměty. Jde o velmi zajímavou oblast, a proto se část praktické části této práce zabývá právě THz zobrazováním. Aplikační možnosti však byly omezeny zobrazovacím modulem, který dokáže skenovat jen v rozsahu cca. 3x3cm. I přes to se ale podařilo získat zajímavé výsledky a ověřit některé aplikace uvedené v teoretické části. Konkrétně šlo o bezpečnostní

kontrolu pošty a hledání ukrytých předmětů. V prvním případě se podařilo přečíst část textu ze zalepené obálky a ve druhém se podařilo identifikovat část čepelky ukryté v podrážce boty.

Ramanova i terahertzová spektroskopie se ukázaly jako velmi účinné metody ve forenzní analýze a představují obrovský potenciál pro vědecké zkoumání.

ZÁVĚR V ANGLIČTINĚ

The aim of this work was to focus on the theoretical and practical knowledge of two modern spectroscopic methods - Raman and terahertz spectroscopy, explain their basic principle, describe their advantages and disadvantages and compare them with each other. In recent years, both methods recorded great expansion and they are becoming very popular analytical methods.

Spectroscopic methods allow the identification and characterization of materials. Raman spectroscopy allows over other methods to get more detailed information about the state of molecules. In most methods are necessary preparations of measured samples but using by Raman spectrometer we can measure samples with minimal need of modification, which is a huge advantage. On the other side the main disadvantage is that in samples with low concentrations is the Raman effect very weak and the identification of substances is thus difficult. In the practical part of this thesis was proved that Raman spectroscopy is a very useful tool in forensic analysis. For the measurements were chosen three samples of explosives and two samples of medicines. In all selected samples had managed to measure characteristic spectrum and identified them successfully based on the available spectral libraries.

Into the awareness of society was Raman spectroscopy received recently in the connection with methanol scandal of adulterated alcohol when using by Raman spectrometers were analyzed bottles with alcohol over the glass without having to be opened and so they allowed to obtain the chemical composition of the alcohol. In the case of methanol case was the detection of substances of unknown origin and particular to show that in the alcoholic drink is not dangerous methanol in amounts exceeding the allowable limit. Raman spectrometers proved to be as very useful tools in this context.

Another interesting area is the terahertz technology which is focusing mainly on imaging. The main advantage of THz waves is the permeability of various non-conducting materials such as clothes, paper, plastics, etc., making it possible to create images with sufficient resolution and allow detection of various hidden objects. It is a very interesting area and therefore the practical part of this thesis deals with THz imaging. Application possibilities were limited by display module that can scan just in a range approx. 3x3cm. Despite this were obtained interesting results and were verified some of the applications listed in the

theoretical part. Specifically, it was a security check of post and search for hidden objects. In the first case we were able to read some text from a sealed envelope and in the second was successfully identified the part of the blade hidden in the sole of a shoe.

Raman and terahertz spectroscopy proved to be a very effective method in forensic analysis and represent a huge potential for scientific research.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PELIKÁN, Peter. *Fyzikální chemie: struktura hmoty*. 1. vyd. Brno: VUTIUM, 2000, 238 s. Učební texty vysokých škol (Vysoké učení technické v Brně). ISBN 80-214-1583-5.
- [2] Profi elektrika. Elektrika.cz [online]. ©1998-2013 [cit. 2013-02-20]. Dostupné z: <http://elektrika.cz/data/clanky/clanek.2005-02-26.6962238066>
- [3] Gymnázium Brno, Křenová. [online]. [cit. 2013-03-10]. Dostupné z: <http://www.gymkren.cz/download/ucebni-texty/fyzika/f14.pdf>
- [4] Wikipedia. [online]. [cit. 2013-03-10]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Magnetick%C3%A1_indukce
- [5] Univerzita Palackého Olomouc. Upol.cz [online]. [cit. 2013-02-20]. Dostupné z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Spektralni_metody.pdf
- [6] BELL, Suzanne. *Forensic Chemistry – 1st ed.*. Pearson Education, 2006, 712 s., ISBN 0-13-147835-4.
- [7] MILATA, Viktor. *Spektrálne metódy v chémii*. 1. vyd. Bratislava: STU, 2004, 327 s. ISBN 80-227-2049-6.
- [8] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.
- [9] STUART, Barbara. *Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2004, 244 s., ISBN 978-0-470-85428-0.
- [10] Laboratoř molekulové spektroskopie. Lms.vscht.cz [online]. [cit. 2013-03-15]. Dostupné z: <http://lms.vscht.cz/Zverze/Knih5.htm>
- [11] KOSSLER, Ivo. *Infračervená spektroskopie v chemické analýze*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1960, 196 s. ISBN 16.70.
- [12] VFU. Faf.vfu.cz [online]. [cit. 2013-02-24]. Dostupné z: http://faf.vfu.cz/export/sites/faf/struktura-fakulty/sekce_ustavy/ustav_chemickyh_leciv/vyuka/strukturni-biologie-a-chemie-leciv/Xray.pdf
- [13] Radiobiologie. Fbmi.sirdik.org [online]. [cit. 2013-02-24]. Dostupné z: <http://fbmi.sirdik.org/1-kapitola/14/145.html>

- [14] Roy Hoffman. The NMR Lab. [online]. [cit. 2013-02-24]. Dostupné z: <http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/whatisnmr/whatisnmr.html>
- [15] Jan Preisler Page. [online]. [cit. 2013-03-15]. Last update: Jul 11, 2012. Dostupné z: <http://bart.chemi.muni.cz/courses/Metody%20Chem%20vyzkumu%20Fluo%202007.pdf>
- [16] Fluorescence spectroscopy. [online]. [cit. 2013-02-24]. Dostupné z: <http://chemistry.rutgers.edu/grad/chem585/lecture2.html>
- [17] MATĚJKA, Pavel. Ramanova Spektrometrie: Úvod – princip Ramanovy spektrometrie. *Výukové materiály VŠCHT : Ústav analytické chemie VŠCHT Praha* [online]. 2002, [cit. 2013-05-20]. Dostupný z: <http://www.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>
- [18] SCHMITT, Martin.; POPP, Jurgen. Raman spectroscopy at the beginning of the twenty-first century. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2006, Vol. 37, s. 20-28. ISSN 1097-4555.
- [19] VALÁŠEK, Pavel. *Využití Ramanovy spektroskopie pro identifikaci inkoustů na českých bankovkách a jejich padělcích* [online]. Zlín, 2012 [cit. 2013-02-28]. Dostupné z: <http://akce.fs.vsb.cz/2012/stoc2012/soutezni prace/valasek.pdf>. Studentská práce STOČ. UTB Zlín.
- [20] PROSSER, Václav. *Experimentální metody biofyziky*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1989, 712 p., [8] p. of plates. ISBN 80-200-0059-3.
- [21] University of Cambridge. [online]. UK: England & Wales License. © 2004-2012. [cit. 2013-02-28]. Dostupné z: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/raman/printall.php>
- [22] Raman Scattering and Fluorescence. *Jobin Yvon Raman Applications Note*. [online]. [cit. 2013-03-28]. Dostupný z: <http://www.jobinyvon.com/usadivisions/Raman/applications/Fluorescence01.pdf>
- [23] www.raman.de : Dr. Bernd Dippel [online]. 2011 [cit. 2013-03-28]. Avoiding fluorescence. Dostupné z: <http://www.raman.de/htmlEN/technology/fluoreEng.html>
- [24] Renishaw apply innovation. *Drug detection using Raman spectroscopy*. [online]. February 2004, 1.0 [cit. 2013-03-28]. Dostupné z: <http://resources.renishaw.com/download.aspx?data=14594&lang=en&showForm=true>
- [25] PITT, G.D., et al. *Engineering aspects and applications of the new Raman instrumentation*. IEE Proc.-Sci.Meas.Technol.. November 2005, Vol.152, s. 241-318.

- [26] NUS. *NUS: Faculty of Science* [online]. [cit. 2013-03-28]. Dostupné z: http://staff.science.nus.edu.sg/~scilooe/srp_2003/sci_paper/phy/research_paper/ng_see_hw_ai_tracy.pdf
- [27] FBI; Portable Raman Spectroscopy Systems for Field Analysis by Eckenrode. [online]. [cit. 2013-03-28]. Dostupné z: <http://www.fbi.gov/about-us/lab/forensic-science-communications/fsc/oct2001/index.htm/eknrode.htm>
- [28] School of Electrical & Electronic Engineering. Terahertz Spectroscopy. 2008 [cit. 2013-03-28]. Dostupné z: http://www.eleceng.adelaide.edu.au/thz/publications/ferguson_2002_npg.pdf
- [29] T-Ray Group - Research Activities - School of Electrical and Electronic Engineering - The University of Adelaide. 2008 [cit. 2012-03-28]. Dostupné z: http://www.eleceng.adelaide.edu.au/groups/thz/documents/Liu_2007_ieee.pdf
- [30] GAVENDA, Tomáš a Vojtěch KŘESÁLEK. Materiály pro aplikace v terahertzové oblasti spektra. 2011. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, č. 10.
- [31] Terahertz Technology in Biology and Medicine. In: SIEGEL, H. Peter [online]. OCTOBER 2004 [cit. 2013-04-02]. IEEE TRANSACTIONS ON MICROWAVE THEORY AND TECHNIQUES, VOL. 52, NO. 10. Dostupné z: <http://117.55.241.6/ieee/2004/Microwave%20theory%20and%20techniques%20IEEE%20Trans%20on/Vol.52.Issue.10/Terahertz%20technology%20in%20biology%20and%20medicine.pdf>
- [32] THz in Biology and Medicine. *MyCCNet* [online]. Copyright © Zumo Software Inc. Updated: Sep 13, 2008 [cit. 2013-04-02]. Dostupné z: https://ccnet.stanford.edu/cgi-bin/course.cgi?cc=ee392g&action=handout_download&handout_id=ID12270870602859
- [33] THz in Security and Defense. THz Communications. *MyCCNet* [online]. Copyright © Zumo Software Inc. Updated: Sep 13, 2008 [cit. 2013-04-02]. Dostupné z: https://ccnet.stanford.edu/cgi-bin/course.cgi?cc=ee392g&action=handout_download&handout_id=ID122812644922069
- [34] Terahertz Light Applications - TeraView [online]. 2013 [cit. 2013-04-02]. Dostupné z: <http://www.teraview.com/applications/index.html>

- [35] KUZEL, Radomir. *Experimentální metody fyziky kondenzovaných soustav I.* [online]. 2010, 17.1.2013 [cit. 2013-04-25]. Dostupné z: http://krystal.karlov.mff.cuni.cz/FPL145/em_RS%20instrumentace.pdf
- [36] ČERNOHORSKÝ, Tomáš. *Využití Ramanovy spektrometrie při testech shody ve farmaceutickém průmyslu a při detekci padělků léčiv* [online]. CHEMAGAZÍN, 2011. [cit. 2013-04-25] Dostupné z: http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XXI_5_c17.pdf
- [37] PRINCETON INSTRUMENTS. *Raman Basics: Raman Spectroscopy Basics - Application Note* [pdf]. 2007, 5 s. [cit. 05-04-2013].
- [38] RENISHAW apply innovation. *InVia Raman microscope* [online]. © 2001-2013 [cit. 2013-05-04]. Dostupné z: <http://www.renishaw.com/en/invia-raman-microscope--6260#>
- [39] RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry. *RRUFF* [online]. 2005 [cit. 2013-05-04]. Dostupné z: http://rruff.info/%20/o%20RRUFF%20database%20/t%20_blank/D120007
- [40] Kofein. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2013-05-04]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Kofein>
- [41] GRUZDKOV, Y. A., GUPTA, Y. M. *Vibrational Properties and Structure of Pentaerythritol Tetranitrate*. J. Phys. Chem, 2001, 105 s. ISBN 6197-6202.
- [42] LEWIS, I. R., DANIEL, N. W., GRIFFITHS, P. P. *Interpretation of Raman Spectra of Nitro-Containing explosives materials*. Part I: Group frequency and structural class membership, 1997, App. Spect. 51(12), 1854-1867.
- [43] LIN-VIEN, D., COLTHUP, N. B., FATELEY, W. G., GRASSELLI, J. G. *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic compound*. John Wiley and Sons, 1991, New York.
- [44] RamanRxn Systems/Application Note. *Identification of Explosives* [online]. 2001, č. 101 [cit. 2013-05-05]. Dostupné z: <http://www.kenwell.com.cn/Tech-paper/kosiapp%20101%20explosives.pdf>

- [45] *Two-Dimensional Correlation Analysis for Explosive Detection* [online]. Caltech, 2010 [cit. 2013-05-05]. Dostupné z: http://thesis.library.caltech.edu/3476/4/Ch2_explosives.pdf. Thesis. California Institute of technology.
- [46] Trinitrotoluene - TNT. [online]. [cit. 2013-05-05]. Dostupné z: http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/mim/bristol/tnt/tnt_text.htm
- [47] Nitramine Explosives. *Military: Global Security* [online]. © 2000-2013 [cit. 2013-05-05]. Dostupné z: <http://www.globalsecurity.org/military/systems/munitions/explosives-nitramines.htm>
- [48] *TPS spectra 3000 - User's Guide*. St John's Innovation Park Cambridge, March 2011.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

E	Energie fotonu.
h	Planckova konstanta.
UV	Ultrafialová.
VIS	Viditelná.
A	Absorbance.
c	Látková koncentrace vzorku.
λ	Vlnová délka.
f	Frekvence.
n	Index lomu.
B	Magnetická indukce.
Q	Náboj.
F_e	Elektrická síla.
γ	Gama záření.
l	Síla vrstvy vzorku.
RTG	Rentgenové záření.
NMR	Nukleární magnetická rezonance.
MRI	Magnetická rezonance.
P	Dipólový moment.
α	Polarizovatelnost molekuly.
T	Transmitance.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Elektromagnetické pole [2].....	11
Obr. 2. Spektrum elektromagnetického záření	13
Obr. 3. Infračervené spektrum terpentýnu [10].....	19
Obr. 4. Rotace a vibrace dvouatomové molekuly [8]	20
Obr. 5. Brzdné záření [13]	21
Obr. 6. Charakteristické záření [13].....	21
Obr. 7. Princip NMR.....	22
Obr. 8. Jablonského digram [15]	24
Obr. 9. Energetické stavy jednotlivých záření	28
Obr. 10. Rayleighův rozptyl.....	28
Obr. 11. Stokesův rozptyl	29
Obr. 12. Anti-Stokesův rozptyl.....	29
Obr. 13. Ramanova spektra tkáňového vzorku měřená s různými excitačními vlnovými délkami [17]	30
Obr. 14. Ramanovo spektrum morfia a heroinu [24].....	32
Obr. 15. Mobilní Ramanův spektrometr [36]	34
Obr. 16. Ramanovo spektrum TNT [27].....	35
Obr. 17. THz spektrum [28].....	36
Obr. 18. Struktura kvantového kaskádové laseru [28].....	38
Obr. 19. THz spektra výbušnin [34]	40
Obr. 20. THz zobrazování obrazu v oblasti bezpečnosti [33]	41
Obr. 22. Obálka obsahující listy papíru s textem tužkou, kuličkovým perem a laserový tisk [34]	42
Obr. 22. Vlevo: lidský zub, uprostřed: THz obrázek dutiny lidského zubu (zobrazena červeně), vpravo: THz údaje ukazující sklovinu a dentic, které mají různé indexy lomu [32]	42
Obr. 23. THz obraz rakoviny kůže [30].....	43
Obr. 24. Ramanův spektrometr a umístění vzorku pod mikroskopem	46
Obr. 25. Vznik Ramanova spektra [13]	47
Obr. 26. Struktura Paracetamolu [39].....	48
Obr. 27. Naměřená spektra tablety Paralenu.....	49

Obr. 28. Naměřené spektrum Paracetamolu z databáze RRUFF [39]	50
Obr. 29. Struktura Kofeinu [40].....	51
Obr. 30. Porovnání naměřeného spektra Ataralginu se spektrem Kofeinu z databáze	52
Obr. 31. Rozložení jednotlivých látek v mapované oblasti Ataralginu	53
Obr. 32. Porovnání naměřených spekter Paralenu a Ataralginu	54
Obr. 33. Struktura TNT [45]	55
Obr. 34. Porovnání naměřeného spektra výbušniny s dostupným spektrem z databáze.....	56
Obr. 35. Struktura RDX [45]	57
Obr. 36. Porovnání naměřeného spektra výbušniny s dostupným spektrem z databáze.....	57
Obr. 37. Struktura PETN [45].....	58
Obr. 38. Porovnání naměřeného spektra výbušniny se spektrem PETN z databáze.....	59
Obr. 39. Porovnání naměřených spekter výbušnin	61
Obr. 40. TPS Spectra 3000 [48].....	62
Obr. 41. Měření tablety Ataralginu	64
Obr. 42. Absorpční spektrum Ataralginu.....	64
Obr. 43. Absorpční spektrum Paralenu.....	65
Obr. 44. Porovnání absorpčních spekter Paralenu a Ataralginu	66
Obr. 46. Porovnání střelného prachu z brokového náboje a střelného prachu s označením Mdn9.....	68
Obr. 47. Obálka s „dopisem“	69
Obr. 48. Základna pro vzorek a obálka umístěná na modulu	70
Obr. 49. THz obraz textu ze zavřené obálky	70
Obr. 50. Řez obálkou	71
Obr. 51. Nůž ukrytý v botě a terahertzový snímek	72
Obr. 52. Zapíchnutá čepel v podrážce boty.....	72
Obr. 53. THz snímek zapíchnuté čepelky v podrážce.....	73

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Informace o Paralenu [příbalový leták]	48
Tab. 2. Informace o Ataralginu [příbalový leták]	50
Tab. 3. Vlnové délky a typy vibrací jednotlivých druhů výbušnin	60

