

Ověřování pravosti uměleckých předmětů pomocí Ramanovy spektroskopie

Authentication of Art Objects Using Raman Spectroscopy

Martin Tomeček

Bakalářská práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin TOMEČEK**
Osobní číslo: **A10275**
Studijní program: **B3902 Inženýrská informatika**
Studijní obor: **Bezpečnostní technologie, systémy a management**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Ověřování pravosti uměleckých předmětů pomocí Ramanovy spektroskopie**

Zásady pro vypracování:

1. Nastudujte základy Ramanovy spektroskopie a seznamte se s principem měření na Ramanově spektrometru v laboratoři FAI na UTB ve Zlíně.
2. Uvažte typy předmětů, které je možno zkoumat pomocí RS za účelem potvrzení jejich pravosti resp. odhalování padělků v rámci bezpečnostních účelů.
3. Zhodnoťte přednosti a limity při využití RS pro experimentální analýzu uměleckých předmětů.
4. Navrhněte provedení experimentu.
5. Připravte vzorky pro laboratorní analýzu a provedte příslušnou identifikaci.
6. Diskutujte získané výsledky a uvažte vhodnost použité metody.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. HOLLAS, J. *Modern spectroscopy*. 4TH ED. Chichester: John Wiley, 2004, 452 s. ISBN 04-708-4416-7.
2. SCHMITT, M. aj. POPP. Raman spectroscopy at the beginning of the twenty-first century. *Journal of Raman spectroscopy*. 37(1-3), 20 ? 28. 2006. ISSN: 1097-4555.
3. COLTHUP, N. B., DALY, L. H., WIBERLEY, S. E. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. 3rd ed. Boston: Academic Press, 1990, 547s. ISBN 01-218-2554-X.
4. SCHULTE, F., BRZEZINKA, K. W., LUTZENBERGER, K., STEGE, H., PANNE, U. Raman spectroscopy of synthetic organic pigments used in 20th century works of art. *Journal of Raman spectroscopy*. 39, 1455 ? 1463. 2008. ISSN: 1097-4555.
5. BARALDI, P., TINTI, A. Raman spectroscopy in art and archaeology. *Journal of Raman spectroscopy*. 39, 963 ? 965. 2008. ISSN: 1097-4555.
6. Raman spectroscopy Library, [online databáze], 2010. Dostupné z <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html>

Vedoucí bakalářské práce: **Mgr. Hana Vašková**
Ústav elektroniky a měření

Datum zadání bakalářské práce: **25. února 2013**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30. května 2013**

Ve Zlíně dne 25. února 2013

prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
děkan



L.S.

doc. Mgr. Milan Adámek, Ph.D.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Ramanova spektroskopie je metoda vhodná k identifikaci a analytickému zkoumání látek. Tato práce hodnotí možnosti využití této metody při ověřování padělků uměleckých předmětů. Teoretická část je zaměřena na popis fyzikálních principů spojených s Ramanovou spektroskopií a dále jsou v ní uvedeny možnosti aplikace metody včetně postupu při ověřování pravosti mapy Vinlandu. V praktické části je provedena Ramanovská experimentální identifikace připravených vzorků barev a popsán postup při provedení plošného mapování. V závěru práce je zhodnocení výsledků měření a posouzení vhodnosti této metody pro dané aplikace.

Klíčová slova: Ramanova spektroskopie, mapa Vinlandu, spektrometr, analýza pigmentů

ABSTRACT

Raman spectroscopy is a method suitable to identify various substances and to examine them analytically. This work assesses the possibilities how to use this method, if verifying counterfeits of works of art. Its theoretical part aims at the description of physical principles connected with Raman spectroscopy and moreover, it mentions the possibilities how to apply this method, including the process at verification of authenticity of Vinland map. Its practical part deals with realization of Raman experimental identification of prepared colour samples and it also describes the process, when global mapping was performed. The conclusion of my work includes evaluation of measuring results and assessment, whether this method is suitable for particular applications.

Key words: Raman spectroscopy, Vinland map, spectrometer, analysis of pigments

Na tomto místě bych rád poděkoval rodině, přítelkyni a blízkým za podporu a zázemí, které mi poskytovali při zpracovávání bakalářské práce. Velké díky patří vedoucí bakalářské práce Mgr. Haně Vaškové za odborné vedení a čas věnovaný na konzultacích a při laboratorních měření.

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním 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 bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k prezenčnímu nahlédnutí, že jeden výtisk 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 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 – 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 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 bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem 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 bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně

.....
podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 ÚVOD DO RAMANOVY SPEKTROSKOPIE	11
1.1 FYZIKÁLNÍ ZÁKLADY RAMANOVY SPEKTROSKOPIE	12
1.1.1 Monochromatické záření jako excitační zdroj	12
1.1.2 Ramanův jev.....	13
1.1.2.1 Rozptyl monochromatického záření	14
1.1.2.2 Změna polarizovatelnosti částic.....	16
1.1.2.3 Vibrace částic.....	16
1.1.2.4 Možnosti zesílení Ramanova rozptylu.....	17
1.1.2.5 Fluorescence	17
1.1.2.6 Ramanovo spektrum	18
1.2 SROVNÁNÍ RAMANOVY SPEKTROSKOPIE S INFRAČERVENOU SPEKTROSKOPIÍ	19
2 KONSTRUKCE RAMANOVA SPEKTROMETRU	20
2.1 BLOKOVÉ SCHÉMA A POPIS JEDNOTLIVÝCH ČÁSTÍ.....	20
3 APLIKACE RAMANOVY SPEKTROSKOPIE	21
3.1 OVĚŘOVÁNÍ PRAVOSTI PŘEDMĚTŮ VYUŽITÍM RAMANOVY SPEKTROSKOPIE.....	22
3.1.1 Využití v oblasti padělaní cenných listin a bankovek	22
3.1.2 Ověřování pravosti drahých kamenů.....	22
3.1.3 Analýza uměleckých předmětů	23
3.1.3.1 Ověření pravosti mapy Vinlandu	24
3.1.4 Přednosti a limity při využití Ramanovy spektroskopie pro experimentální analýzu uměleckých předmětů	27
3.2 VÝHODY.....	28
3.3 NEVÝHODY	28
II PRAKTICKÁ ČÁST	29
4 VYMEZENÍ CÍLŮ V PRAKTICKÉ ČÁSTI	30
5 INSTRUMENTACE	32
5.1 RAMANŮV SPEKTROMETR V LABORATOŘÍCH UTB FAI.....	32
5.2 POPIS PŘÍSTROJE	33
5.3 POUŽITÝ SOFTWARE	33
6 PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO LABORATORNÍ ANALÝZU	34
6.1 POSTUP PŘI MĚŘENÍ	35
6.2 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A IDENTIFIKACE PIGMENTŮ – OLEJOVÉ BARVY	36
6.2.1 Titanová běloba (vzorek č. 01).....	37
6.2.2 Kobaltová modř (vzorek č. 02)	39
6.2.3 Rumělka červená světlá (vzorek č. 03)	41
6.2.4 Zelen permanentní (vzorek č. 04).....	42

6.2.5	Ultramarín fialový (vzorek č. 05).....	44
6.2.6	Žluť citronová (vzorek č. 06)	45
6.2.7	Siena pálená (vzorek č. 07)	47
6.2.8	Okr světlý (vzorek č. 08).....	48
6.2.9	Sráž alizarinová tmavá (vzorek č. 09).....	49
6.2.10	Čerň kostní (vzorek č. 10).....	49
6.3	Vliv procesu schnutí barev na výsledná spektra.....	49
6.4	Výsledky měření a identifikace pigmentů – akrylové barvy	52
6.5	Plošné mapování na vybraných malbách.....	54
6.5.1	Výsledky mapování – malba 01 – Olej	57
6.5.2	Výsledky mapování – malba 02 – AKRYL.....	58
6.6	Použití aritmetických operací při práci s naměřenými spektry.....	59
6.7	Shrnutí průběhu měření a diskuze získaných výsledků	60
ZÁVĚR		61
CONCLUSION		62
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		64
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		69
SEZNAM OBRÁZKŮ		70
SEZNAM TABULEK.....		73
SEZNAM PŘÍLOH.....		74

ÚVOD

Většina hlubších vědomostí o struktuře látek, kterými v dnešní době věda disponuje, je známa na základě zkoumání látek použitím spektroskopických metod. Jednou z nich je metoda vibrační molekulové spektroskopie zvaná Ramanova spektroskopie. Jedná se tedy o sofistikovanou metodu, která je vhodná k identifikaci látek, a to ve všech skupenství. Své uplatnění nachází v mnoha oborech, jako jsou například farmaceutický průmysl, biomedicína biologie, mineralogie, archeologie, výzkum polovodičů, nanotechnologie, forenzní vědy a kriminalistika.

V teoretické části této práce uvádím čtenáře do problematiky Ramanovy spektroskopie, kde srozumitelně a ve zjednodušené formě představuji fyzikální principy podílející se na vzniku a možnosti zkoumání Ramanových spekter. Zde se jedná zejména o Ramanův jev, který je založen na nepružném rozptylu monochromatického záření po interakci s rotačními a vibračními stavy atomů a molekul. Dále zde stručně uvádím možnosti využití této metody ve vybraných oborech. Větší část pak věnuji využití metody při ověřování pravosti historických děl. Výmluvným příkladem je ověřování pravosti kontroverzní mapy Vinlandu.

Praktická část obsahuje návrh a popis provedení experimentu. Pomocí Ramanovy spektroskopie byly analyzovány pigmenty olejových a akrylových barev. Dále byla provedena analýza vybraných obrazů, které jsem k tomuto účelu namaloval. Seznamuji čtenáře s měřením Ramanových spekter na přístroji, který je k dispozici na Fakultě aplikované informatiky (FAI) na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně (UTB). Popisuji postup při měření Ramanových spekter a též při provedení tzv. plošného mapování. V každém bodu příslušné analýzy je vyhodnocení naměřených výsledků a jsou provedeny některé operace se spektry jako například porovnání výsledků s knihovnami spekter pomocí PC. Praktická část je pojata jako úvod do problematiky zkoumání a ověřování padělků uměleckých předmětů a to zejména maleb. Obsahuje a popisuje jeden z možných postupů při analýze pigmentů. Práce může dobře posloužit jako odrazový můstek pro toho, kdo by se chtěl touto problematikou zabývat hlouběji.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ÚVOD DO RAMANOVY SPEKTROSKOPIE

Ramanova spektroskopie je spektroskopická metoda, kterou lze využít k identifikaci látek a analytickému zkoumání jejich složení či struktury. Základem této metody je tzv. Ramanův jev, který byl teoreticky předpovězen roku 1923 rakouským fyzikem Adolfem Smekalem. Experimentálně tento jev dokázal a popsal roku 1928 indický fyzik Chandrasekhara Venkata Raman (*1888, †1970) ve spolupráci s Kariamanicam Srinivasa Krišnanem (*1898, †1964). [1] Roku 1930 byl Raman za svou práci vyznamenán Nobelovou cenou za fyziku. [2]



Obr. 1. C. V. Raman [3]

Ramanův jev je založen na neelastickém rozptylu monochromatického záření. Vzniká při interakci mezi fotony dopadajícího monochromatického paprsku s vibračními a rotačními stavy molekul či atomů zkoumaného vzorku. Díky výměně energie mezi fotony a molekulami dochází k rozptylu fotonů, které mají po interakci jinou energii než fotony zdrojového paprsku a rozptýlené záření má jinou vlnovou délku než dopadající záření. Metoda v podstatě poskytuje informace o vibračních a rotačních pohybech molekul nebo atomů. Je sledována a vyhodnocována změna rozptýleného monochromatického paprsku. K měření se používá Ramanův spektrometr. [4]

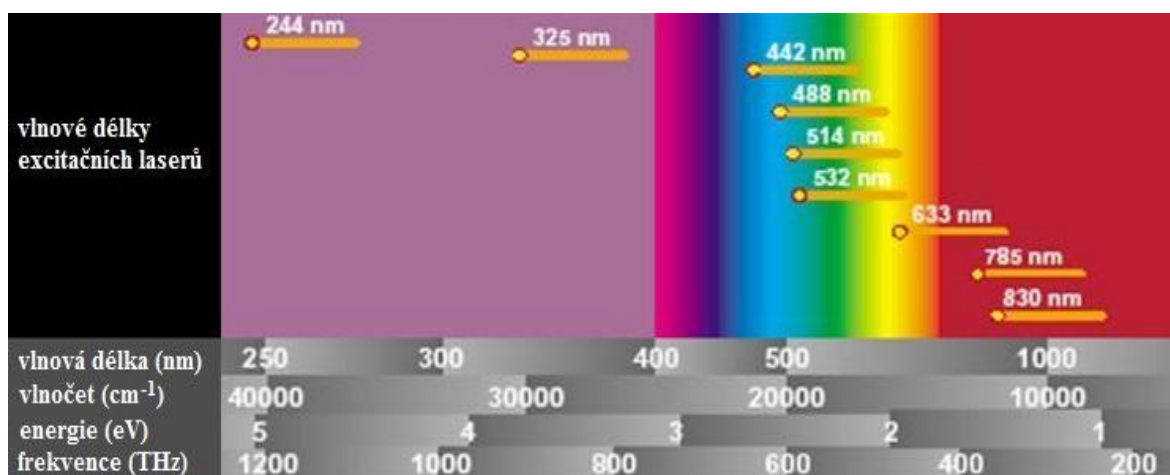
1.1 Fyzikální základy Ramanovy spektroskopie

K tomu, aby bylo možné vytvořit vhodné prostředí a zkoumat Ramanova spektra, je třeba si uvědomit, že hlavních fyzikálních procesů, které se nějakým způsobem podílí na výsledném efektu, je více. Tyto procesy probíhají současně.

1.1.1 Monochromatické záření jako excitační zdroj

Pokud si představíme pomyslné pořadí fyzikálních procesů podílejících se na vzniku Ramanových spekter, na prvním místě se bude nacházet zdroj monochromatického koherentního záření. Jedná se o elektromagnetické záření, kmitající pouze na jedné frekvenci, čili o jmenovité vlnové délce, což je důležité z hlediska umožnění dokonalého záznamu změny frekvence. Toto záření slouží jako excitační zdroj. V Ramanově spektroskopii se jako excitační zdroje využívají lasery, a nejčastěji v následujících vlnových délkách: [5]

- V oblasti ultrafialového záření (UV) jsou to délky 244, 325 nm
- V oblasti viditelného světla jsou to délky 442, 488, 514, 532, 633 nm
- V blízké infračervené oblasti (NIR) jsou to délky 785, 830 nm [6]

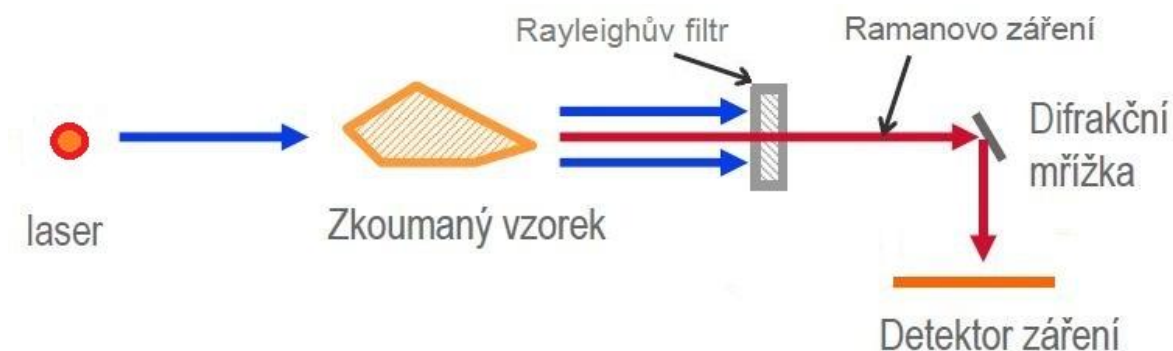


Obr. 2. Charakteristické údaje excitačních laserů [6]

Na obrázku (Obr. 2) jsou uvedeny údaje vztahující se k excitačním zdrojům (vlnová délka, vlnově, energie a frekvence). V experimentální části této bakalářské práce byl jako excitační zdroj využit diodový laser z oblasti blízké infračervené o vlnové délce 785 nm a výstupním výkonu 300 mW a argonový, iontový laser s vlnovou délkou 514 nm (zelené světlo) a maximálním výstupním výkonem 20 mW.

1.1.2 Ramanův jev

Ramanův jev (též užívaný výraz Ramanův rozptyl) vzniká při interakci fotonů s vibračními a rotačními stavy atomů či molekul. Po ozáření zkoumaného vzorku laserem o známé vlnové délce, čili po aktivaci excitačním zdrojem je většina dopadajícího záření rozptýlena beze změny své vlnové délky, jde o tzv. pružný rozptyl. Část fotonů je absorbována. Pro Ramanův rozptyl je ale nutná interakce laserového záření s molekulami, které tvoří strukturu zkoumaného vzorku. Velmi malá část záření má po rozptylu vzorkem mírně odlišné vlnové délky od původní vlnové délky paprsku vyslaného excitačním zdrojem. [5]



Obr. 3. Znárodnění vzniku Ramanova záření

Na obrázku (Obr. 3) je červeně znázorněna část paprsku, která interagovala se vzorkem a prošla skrz něj. Jak už bylo výše uvedeno, tato část záření je velmi malá. Uvádí se, že pouze jeden foton z množství 10^7 fotonů je schopen interagovat se vzorkem pro vytvoření Ramanova záření. [7]

1.1.2.1 Rozptyl monochromatického záření

Rayleighův rozptyl – U určitého množství fotonů (přibližně 10^{-3}), které dopadají na vzorek, dochází k elastickým neboli pružným srážkám s molekulami. Jinými slovy dochází k pružnému rozptylu paprsku z excitačního zdroje. Energie vyzářeného fotonu se rovná energii fotonu, který dopadá od excitačního zdroje na molekuly. Tyto fotony tedy mají stejnou vlnovou délku (λ) a nepředávají molekulám žádnou energii (E). [5] Pružný rozptyl světla nenesou žádnou vypovídající analytickou hodnotu pro Ramanovu spektroskopii a není tak pro ni nijak využitelný. Je potřeba jej z rozptýleného záření odfiltrovat. K tomu slouží Rayleighovy filtry. Z hlediska energie platí jak pro fotony z excitačního zdroje tak pro odražené fotony u Rayleighova rozptylu následující vztah:

$$E = h \cdot \nu_0 \quad (1)$$

Kde ν_0 je frekvence budícího záření z excitačního zdroje, h je Planckova konstanta a E je energie odraženého fotonu, která je stejná s energií fotonu z budícího záření.

Ramanův rozptyl – Jedná se o malou část neelasticky rozptýlených fotonů, které nesou analytickou hodnotu o molekulách a atomech zkoumaného vzorku a jsou základním kritériem pro měření Ramanových spekter. Dochází zde opět k interakci fotonu (ze zdroje excitačního záření) s molekulami a atomy vzorku. Pokud má vyzářený foton po srážce s molekulou vzorku menší energii a tím pádem i větší vlnovou délku, molekula přechází do vyššího vibračního stavu a hovoříme o tzv. **Stokesově rozptylu**. Pro odražený foton ve Stokesově rozptylu platí: [8]

$$E_1 = h \cdot (\nu_0 - \nu_{vib}), \quad (2)$$

kde E_1 je energie fotonu po srážce s molekulou a ν_{vib} je vibrační frekvence molekuly.

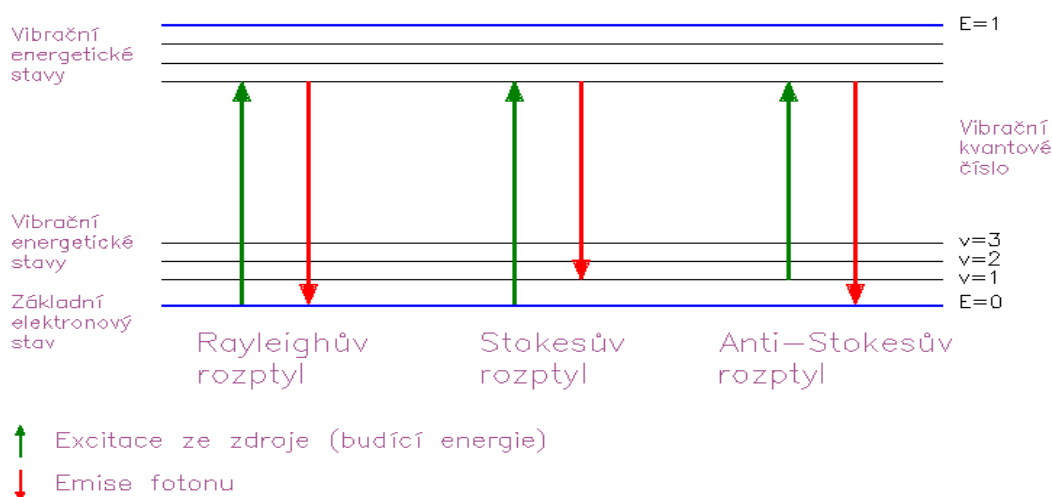
V případě, že foton od molekuly vzorku přijme energii E_{vib} , dochází k tzv. **Anti-stokesově rozptylu**. Foton bude mít kratší vlnovou délku.

$$E_1 = h \cdot (\nu_0 + \nu_{vib}) \quad (3)$$

Pro vibrační energii E_{vib} ve Stokesových i Anti-Stokesových liniích platí:

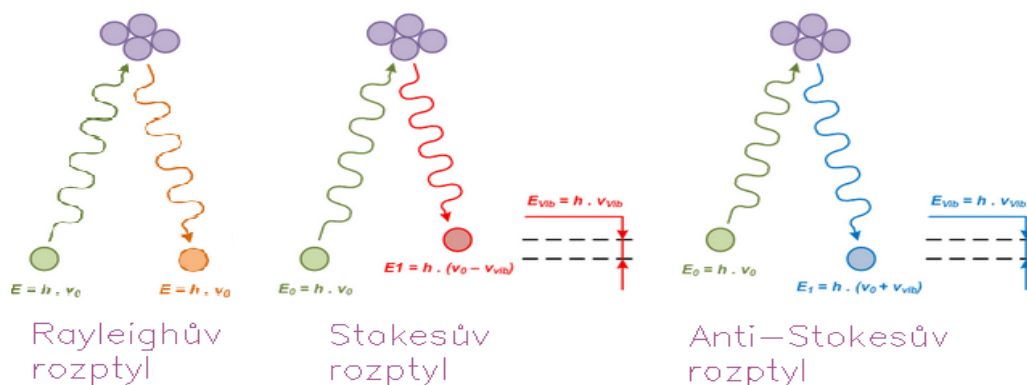
$$E_{vib} = h \cdot \nu_{vib} \quad (4)$$

Pro využití při měření Ramanových spekter se zaměříme na Stokesův rozptyl z důvodu jeho větší intenzity oproti Anti-Stokesově rozptylu. V praxi jsou tedy většinou spektra měřena v oblasti Stokesova rozptylu. [9]



Obr. 4. Schéma dvoufotonových přechodů

Z obrázku (Obr. 4) je patrné, že kolem linie Rayleighova rozptylu je symetricky rozložen Stokesův a Anti-stokesův rozptyl. Ve všech případech platí zákon zachování energie. U Rayleighova rozptylu se kinetická energie po odrazu nemění. U Stokesova rozptylu část energie E fotonu byla spotřebována na E_{vib} molekuly. U Anti-Stokesova rozptylu odražený foton získává energii od molekuly. Tato energie je rovna energii molekuly, která přechází z vyšší energetické hladiny na nižší. Obrázek (Obr. 5) znázorňuje odraz fotonu od molekul vzorku. [8]



Obr. 5. Znázornění odrazu fotonů od molekul vzorku [10]

1.1.2.2 Změna polarizovatelnosti částic

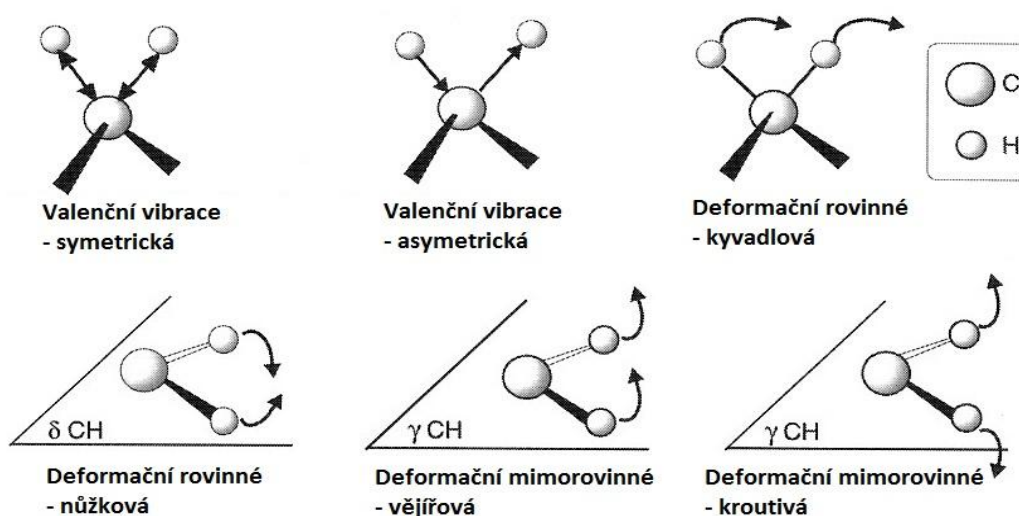
Další fyzikální podmínkou nutnou pro vznik Ramanova rozptylu (obecně pro vznik rozptylu světla) je také to, aby docházelo ke změně elektrické polarizovatelnosti molekuly α během vibračního pohybu. K tomu je zapotřebí schopnost, díky níž se negativní náboje budou vlivem elektrického pole E vychylovat. Polarizovatelnost je dána vztahem: [11]

$$\alpha = \frac{E}{\mu_D}, \quad (5)$$

kde μ_D je dipólový moment, který popisuje nesymetrické rozdělení elektrického náboje. Při nulové změně polarizovatelnosti nedochází k Ramanově rozptylu jak v Stokesově tak v Anti-Stokesově linii. Dochází pouze k Rayleighovu rozptylu. K největším změnám polarizovatelnosti (kladně ovlivňuje vznik Ramanových spekter) dochází při vibracích nepolárních vazeb se symetrickým rozdělením náboje. Jedná se o následující vazby: C-C, C-S, S-S. K větší intenzitě pak dochází u vícenásobných symetrických vazeb: C \equiv C, C=C, N=N. Splnění či nesplnění zmíněných fyzikálních podmínek a procesů určuje, zda jsou některé látky Ramanovsky aktivní a jiné nikoliv. [8]

1.1.2.3 Vibrace částic

Při vibraci částic dochází ke změnám délky vazby. Na změně dipólového momentu molekuly, při měnící se délce vazby, závisí intenzita vibrace. Pokud tedy vzniká vibrace bez změny dipólového momentu, nedochází k absorpci ani emisi záření. [12]



Obr. 6. Molekulové vibrace – Methylen [12]

1.1.2.4 Možnosti zesílení Ramanova rozptylu

Vzhledem k tomu, že intenzita Ramanova rozptylu je velmi slabá, je nutné ji nějakým způsobem zesílit. Níže uvedené metody mohou zvýšit intenzitu velmi slabého Ramanova signálu.

- **Rezonanční Ramanův rozptyl (RRS)** – využívá možnost přiblížení vlnové délky excitačního záření k maximu absorpčního pásu zkoumaného vzorku. Intenzita Ramanových spekter tím vzrůstá o několik řádů. Je zde však problém s interferencemi, které jsou způsobené fluorescencí. [11]
- **Povrchem zesílený Ramanův rozptyl (SERS)** – „*Při Ramanově rozptylu na molekulách navázaných na povrch drahého kovu (zlata, stříbra) může dojít k zesílení jak rozptýleného tak dopadajícího záření díky rezonanční interakci fotonů s kvanty kmitů elektronového plynu v poli iontů krystalové mříže vázaných na povrch.*“ Signál vzroste vybuzením povrchových plazmonů 10^3 až 10^6 krát. [13]

1.1.2.5 Fluorescence

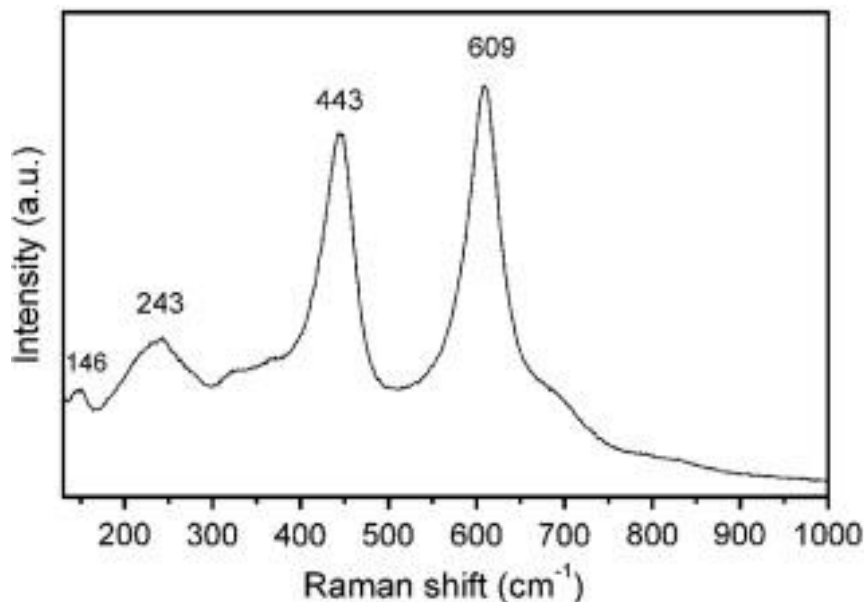
Při interakci fotonu s molekulou dochází kromě Ramanova či Rayleighova rozptylu i k jiným procesům, které ovlivňují průběh a výsledky měření. První z nich vzniká v případě, pokud molekula po absorpci fotonu neemituje žádné záření a do nižšího stavu se vrací disipací formou tepla. Může zkomplikovat měření, je-li vzorek citlivý na teplo. Další z nich je fluorescence. Při ní dochází k nezářivým přechodům do základního vibračního stavu a poté k zářivým přechodům na různé vibrační hladiny základního elektronového stavu. Co se týká pravděpodobnosti výskytu fluorescence, je větší než pravděpodobnost výskytu Ramanova rozptylu. [14]

Eliminace fluorescence

Jedním ze způsobů jak fluorescenci eliminovat je vhodné nastavení parametrů měření. Další možností je výběr jiné vlnové délky z excitačního zdroje. Upřednostňovat FT Ramanův spektrometr před dispersními spektrometry.

1.1.2.6 Ramanovo spektrum

Ramanovo spektrum se skládá z tzv. Ramanových pásů, které mají ve spektru přesně danou pozici a odpovídají molekulovému složení vzorku. Hlavní informace vychází z vrcholů v grafu tzv. píků (peak) a ty odpovídají vibračním stavům zkoumané látky.



Obr. 7. Ramanovo spektrum oxidu titaničitého (TiO₂) [15]

Osa X – znázorňuje hodnoty pro tzv. vlnočet $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹), charakterizuje Ramanovo záření, vlnočet je převrácená hodnota vlnové délky a vyjadřuje počet vln na 1 cm

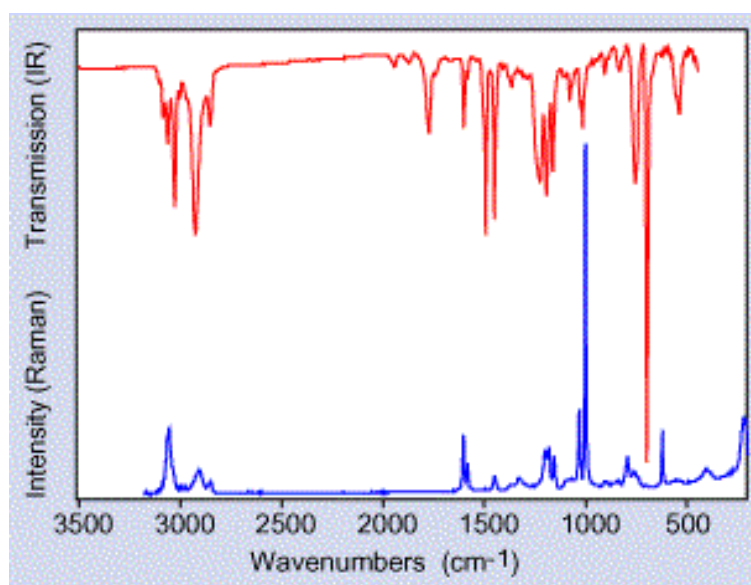
Osa Y – udává intenzitu jednotlivých pásů ve spektru, jde o intenzitu Ramanova záření (fotonů) dopadajících na detektor ve spektrometru – udává se v tzv. (Counts)

Z grafu je možno vyčíst následující údaje:

- Informace o molekulovém složení materiálu (je dáno celým Ramanovým spektrem)
- Napětí nebo poškození v struktuře materiálu (je dáno změnou polohy jednotlivých pásů ve spektru)
- Orientace krystalové mřížky v materiálech (polarizace Ramanových pásů ve spektru)
- Kvalita krystalů (šířka Ramanových pásů)
- Množství zkoumaného materiálu (intenzita Ramanových pásů)

1.2 Srovnání Ramanovy spektroskopie s infračervenou spektroskopií

Jak již bylo uvedeno, některé látky jsou Ramanovsky neaktivní. Ty ale zpravidla bývají aktivní v infračervené spektroskopii. Infračervená spektroskopie (dále IR spektroskopie) podobně jako Ramanova spektroskopie je považována za nedestruktivní analytickou metodu, kterou je možno využít k získávání informací o složení látek zejména o molekulové struktuře, tedy její geometrii a hmotnosti jader. Obě spektroskopické metody jsou vhodné k měření fyzikálních jevů souvisejících s vibračními energiemi částic. Je-li při vibračním pohybu měněn větší mírou dipólový moment, promítne se do infračerveného spektra. Na rozdíl tedy od Ramanovy spektroskopie přísluší-li vibrace silně polárním skupinám, budou v infračerveném spektru intenzivní. Symetrická valenční vibrace CO_2 se například v infračerveném spektru neprojeví ale v Ramanově spektru ano. V infračerveném spektru se dobře projeví asymetrické valenční vibrace. Spektra, která jsou v Infračervené spektroskopii dostupná, mohou být v Ramanově spektroskopii nedostupná a naopak. Metody jsou vzájemně komplementární. [9]



Obr. 8. Ramanovo a IR spektrum polystyrenu [16]

Osa X – vlnočet (cm^{-1}) – stejné pro obě spektra

Osa Y – pro Ramanovo spektrum znázorňuje intenzitu I Ramanova záření a pro infračervené spektrum transmitanci T , což je množství světla procházející vzorkem o určité vlnové délce

2 KONSTRUKCE RAMANOVA SPEKTROMETRU

Ramanův spektrometr je vědecký přístroj, který umožňuje detekovat Ramanův rozptyl. Výsledkem této detekce je Ramanovo spektrum, z kterého je možné vyčíst hodnoty vlnočtu (cm^{-1}) pro identifikaci materiálu. Existují dva základní typy konstrukce Ramanova spektrometru. Jsou to spektrometry dispersní (viditelná excitace, možnost konfokálního režimu pro lepší prostorové rozlišení) a spektrometry s Fourierovou transformací (NIR excitace, horší prostorové rozlišení, menší riziko fotorozkladu a fluorescence).

2.1 Blokové schéma a popis jednotlivých částí



Obr. 9. Blokové schéma Ramanova spektrometru

Na obrázku (Obr. 9) je znázorněno blokové schéma Ramanova spektrometru. Skládá se z následujících částí:

- **Laser** – zdroj excitačního záření
- **Filtry** – selektivní monochromátor pro úpravu vstupujícího laseru
- **Optika** – pro úpravu průměru stopy laserového paprsku
- **Rayleighovy filtry** – jak bylo uvedeno v kapitole 1.1.2.1, je nutné z rozptýleného záření odfiltrout intenzivní složku Rayleighova rozptylu, která nenesou žádnou vypovídající analytickou hodnotu
- **Optická štěrbin**
- **Difrakční mřížky** – vyznačují se vysokou přesností
- **Detektor** – je realizován CCD čipem, vyznačuje se nízkou hladinou šumu
- **Mikroskop** – pro možnost přesného zaměření na zkoumanou oblast vzorku
- **Vzorek**

3 APLIKACE RAMANOVY SPEKTROSKOPIE

Pro využití Ramanovy spektroskopie v praxi se nabízí celá řada oborů, ve kterých je možno aplikovat tuto metodu k analýze materiálů. Níže jsou uvedeny některé obory a oblasti vědy a výzkumu využívající tuto metodu.

Farmaceutický průmysl

V této oblasti je Ramanova spektroskopie běžně aplikována k identifikaci farmaceutických látek, ke kvalitativní a kvantitativní analýze, charakterizování krystalických forem a struktury látek. Dále k identifikaci složení léků a jejich příměsí. Velký význam má při analýze falšovaných farmaceutických výrobků. [17]

Biomedicína, biologie

Metoda umožňuje zkoumat a analyzovat buňky (např. analýza rakovinotvorných buněk). Dále pomáhá při studiu a zkoumání DNA. [17]

Mineralogie

V oblasti mineralogie v posledních letech zaznamenává Ramanova spektroskopie velký vývoj. Pomocí této metody je možno identifikovat mineralizační stádia hornin a umožňuje provádět petrogenetickou klasifikaci. [17]

Archeologie

Použití Ramanovy spektroskopie se čím dál více využívá k analytické charakterizaci archeologických materiálů. Problémem při měření je častý výskyt fluorescence, která zkresluje výsledky měření některých materiálů. [18]

Výzkum polovodičů

Kontrola kvality polovodičových součástek. Slouží k přehlednému určení umístění defektů a nečistot na polovodičích (např. křemíkových deskách). Výstupem je podrobná mapa defektů. [19]

Nanotechnologie

Pomocí Ramanovy spektroskopie je možno provádět analýzu uhlíkových nanotrubic (např. určení průměru nanotrubic) a optimalizovat jejich vlastnosti. [20]

Forenzní vědy, kriminalistika

Při zkoumání stop (tzv. mikrostop – malé množství – důkazy z místa činu) a vyšetřování trestné činnosti. Analyzují se důkazy různého charakteru. K běžným příkladům patří zkoumání drog, detekce výbušnin či hořlavin, analýza střelného prachu, analýza stop na nástrojích použitých pachatelem k trestné činnosti. [21]

3.1 Ověřování pravosti předmětů využitím Ramanovy spektroskopie

3.1.1 Využití v oblasti padělaní cenných listin a bankovek

V této oblasti se pomocí Ramanovy spektroskopie identifikují tiskařské barvy a inkousty použité při výrobě bankovek a cenných listin. Probíhá porovnávání naměřených spekter s referenčními spektry z dostupných databází. Metoda může sloužit jako doplněk k jiným analytickým metodám a to vzhledem k tomu, že zkušení padělatelé mnohdy používají stejné materiály, které se používají při výrobě originálních cenných listin.

3.1.2 Ověřování pravosti drahých kamenů

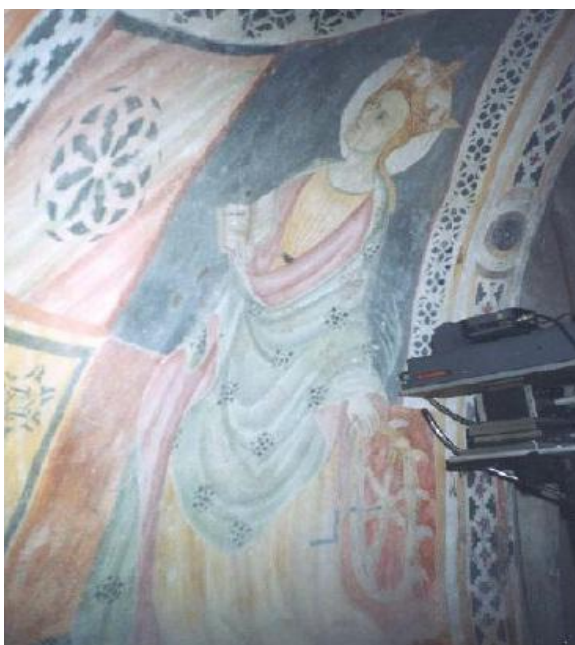


Obr. 10. Kříž sv. Zaccaria z 9. století [22]

Metoda se využívá k identifikaci kvality a pravosti drahokamů. Pomocí Ramanovy spektroskopie byla například provedena analýza jednotlivých drahých kamenů, kterými je osazen pozlacený kříž sv. Zaccaria z 9. století. Na obrázku (Obr. 10) vpravo probíhá měření Ramanových spekter pomocí sondy s optickým kabelem. Výsledná naměřená Ramanova spektra byla porovnána s databází spekter a byl tak přesně určen materiál jednotlivých drahokamů. Tímto způsobem lze velmi efektivně určit, zda se jedná o pravý drahokam či jeho levnější náhradu. [22]

3.1.3 Analýza uměleckých předmětů

Mezi hlavní výhody při využití Ramanovy spektroskopie k analýze uměleckých předmětů patří její nedestruktivnost vůči vzorku a také skutečnost, že zkoumaný umělecký předmět není nutno před měřením nějakým způsobem upravovat. Umožňuje tak zkoumat vzácné starobylé umělecké předměty aniž by došlo k jejich sebemenšímu poškození. Lze zjistit přesné chemické složení materiálů použitých při výrobě uměleckých děl a následně využít při jejich restaurování. [23]



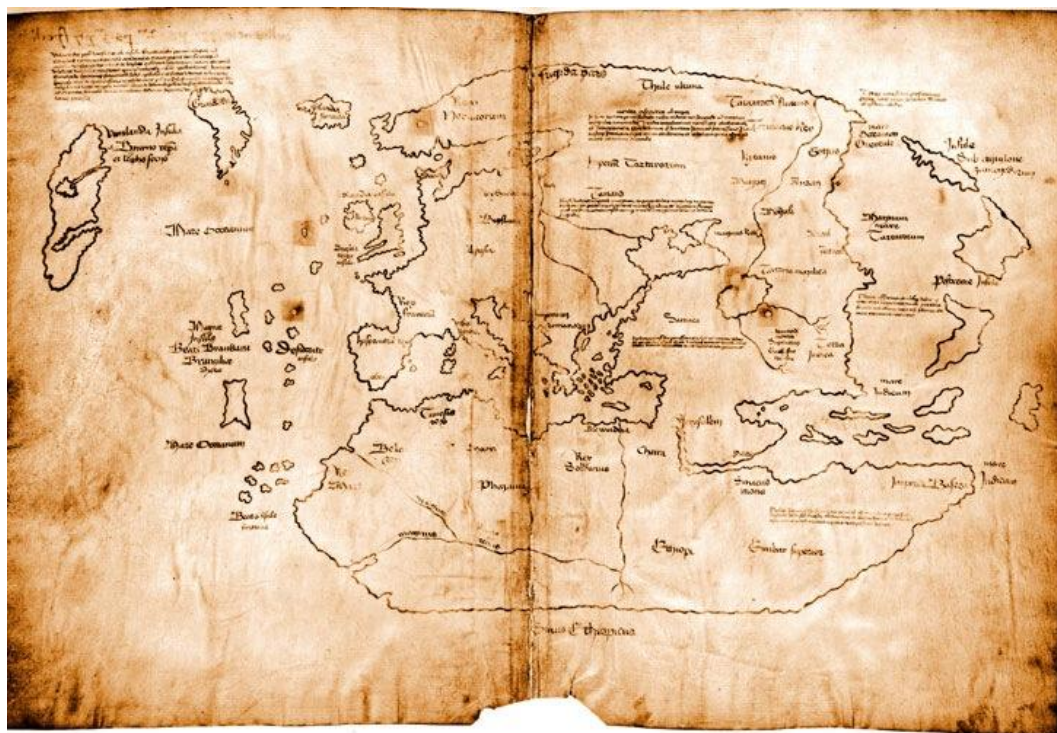
Obr. 11. Freska z 12. století [22]

Ramanova spektroskopie umožnila identifikovat přesné molekulové složení jednotlivých barev, které byly použity k malbě z 12. století. Získané výsledky byly využity při následném restaurování malby. To umožnilo použít barvy o stejném chemickém složení

jako původní. Pro tyto účely se využívají optické sondy, díky kterým lze měřit objekty až do vzdálenosti 100 m od vlastního Ramanova spektrometru. Excitační laserový paprsek je zde přiveden optickým vláknem až na zkoumaný vzorek. [22]

3.1.3.1 Ověření pravosti mapy Vinlandu

Mapa Vinlandu objevená roku 1957 je mapou světa, která údajně pochází z doby 50 let před výpravou Kryštofa Kolumba. Je v ní zakreslena přesná poloha Islandu, Grónska a část Severní Ameriky a dokazovala tak, že Vikingové objevili Ameriku ještě před Kryštofem Kolumbem. Bylo však prokázáno, že se jedná o důvtipný padělek. [24]



Obr. 12. Mapa Vinlandu [25]

Rukopis, jako je mapa Vinlandu, bez zjevného původu byl dosti kontroverzní. Počet pokusů o ověření původu mapy bylo několik a výsledky byly různé. Ramanova spektroskopie umožnila identifikovat složení barev, prozkoumání pergamentu nedestruktivně aniž by bylo nutné se dotknout povrchu mapy. Došlo k překvapivému závěru. Roku 2002 byla mapa zapůjčena dvojici chemiků: Katherine Brownové a Robinu J. H. Clarkovi z University College London za účelem provedení Ramanovy spektroskopické

analýzy. Výzkumem bylo zjištěno, že rukopis neodpovídá svým nynějším stavem době jeho vzniku. [26]

Instrumentace

Příprava vzorku – žádná

Měřicí systém – Renishaw RA 100 Ramanův spektrometr a Sonda s videokamerou

Vlnová délka laseru – 633 nm

Výkon laseru – až 8 mW

Průměr stopy laseru – cca 5 μm

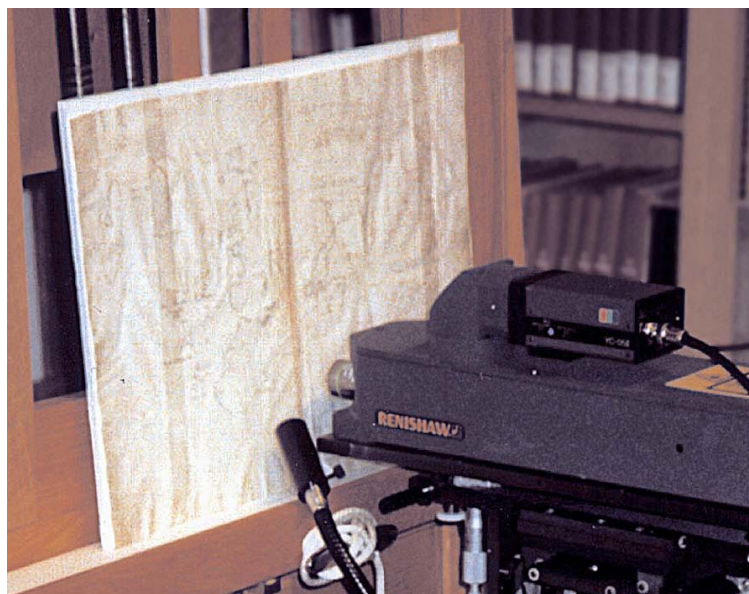
Typ skenování – Renishaw SynchroScan

Akumulační doba – 10 s

Počet akumulací – až 80

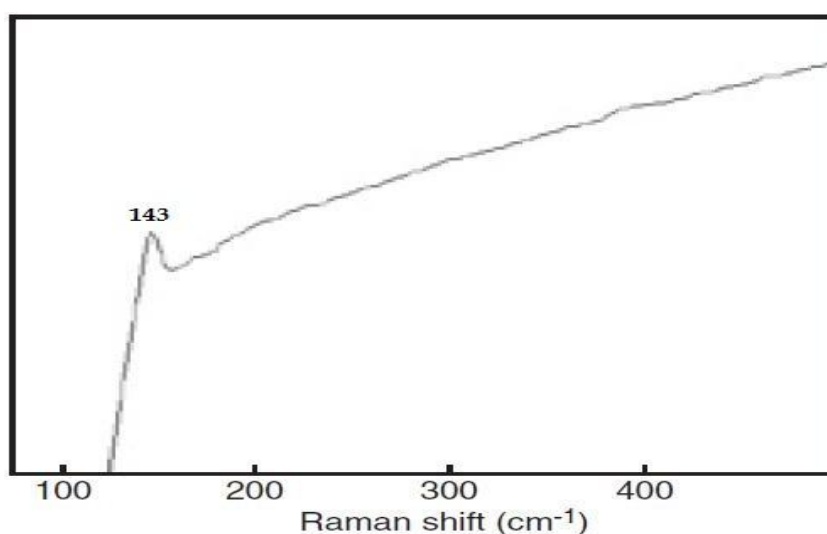
Objektiv – 20x

Získání kvalitního Ramanova spektra při analýze mapy Vinlandu nebylo snadné. Výsledky byly ovlivněny řadou faktorů, mezi které patří například manipulace s velkým vzorkem, který je nutné zajistit, aby nedocházelo k vibracím. K měření byl použit Ramanův spektrometr RA100 od firmy Renishaw a vysoce citlivá sonda s integrovanou kamerou. To celé bylo upevněno na stativu. Sonda s kamerou byla ovládána joystickem na dálku pro vyhledávání a zobrazení vybrané plochy na PC obrazovce. Dvojice chemiků dokázala získat dostatečně kvalitní Ramanova spektra i přes problém s vibracemi, a bylo tak možno identifikovat použité pigmenty. Bylo analyzováno 14 oblastí mapy v místech, kde se nacházela stopa černého inkoustu, a bylo zjištěno, že tento inkoust byl složen převážně z uhlíku. V některých místech byly nalezeny stopy anatasu. Žluté oblasti byly velmi fluorescentní. To svědčí o přítomnost organických materiálů. Dále byla zjištěna přítomnost anatasu i v některých z těchto žlutých oblastí. [26]



Obr. 13. Analýza mapy Vinlandu [27]

Vzhledem k tomu, že nebyla zjištěna přítomnost anatasu v jiných místech na pergameni a byla jen v místech inkoustových čar, byl tedy anatas v původní inkoustové směsi spolu s organickými pojivy. Na obrázku (Obr. 14) je patrný pík v oblasti 143 cm^{-1} (typický pro anatas). Ovšem anatas nebyl do roku 1920 komerčně dostupný a mapa údajně pochází z 15. století. Další otázku vyvolává přítomnost uhlíku v černém inkoustu překrývající žluté čáry. Staré železné černé inkousty mají tendenci časem zhnědnout a narušily by podkladový papír nebo pergamen. Při kresbě mapy zřejmě umělec nakreslil nejprve žluté čáry a poté je obtáhl černým inkoustem obsahujícím uhlík pro vytvoření umělé patiny. Díky Ramanově spektroskopii byly dány hodnotné důkazy, že mapa Vinlandu je důvtipný padělek. [26]



Obr. 14. Ramanovo spektrum žluté oblasti mapy Vinlandu [26]

3.1.4 Přednosti a limity při využití Ramanovy spektroskopie pro experimentální analýzu uměleckých předmětů

Ramanova spektroskopie se stává stále důležitějším analytickým a diagnostickým nástrojem pro vyšetřování drahocenných a křehkých uměleckých předmětů a starožitností. Touto metodou lze určit přesné složení materiálů, ze kterých byl předmět vyroben. Stáří předmětu lze Ramanovou spektroskopií určit jen nepřímo. Například podle zjištěného složení barev lze usuzovat, ve kterém období obraz vznikl. Je poměrně dobře zmapováno, jaké materiály byly např. ve středověku používány k výrobě barev atd. Také jsou dostupné databáze spekter naměřených na památkách a tyto databáze jsou stále rozšiřovány o další údaje. Co se týká zjištění stáří uměleckého díla či uměleckého předmětu, přesnější metodou je např. radiokarbonová metoda, kdy se určuje doba rozpadu atomu uhlíku ^{14}C . Ta má však nevýhodu, že ji nelze využít na mnoho materiálů. Mezi hlavní přednosti při využití Ramanovy spektroskopie pro ověřování pravosti uměleckých předmětů je její časová nenáročnost, co se týká měření a také fakt, že při správném použití, s ohledem na zkoumaný vzorek, je považována za nedestruktivní. Vzhledem k tomu, že lze určit přesné chemické složení materiálů použitých v památkách nebo uměleckých dílech, lze metodu využít při restaurování a renovaci památek a uměleckých děl. Umělecké předměty, které jsou analyzovány, mají často nevyčíslitelnou hodnotu. Při měření Ramanových spekter není nutné vzorek upravovat, takže nedochází k poškození uměleckých děl, což je v případě jiných analytických technik zásadní problém. Vlivem technologického pokroku a rozšiřujících se možností a dostupnosti technického vybavení pro měření není nutné se zabývat přesuny uměleckých předmětů do laboratoří, což např. u nástěnných maleb není možné. Podmínky pro měření lze vytvořit i v prostorách, kde je umělecký předmět napevno umístěn, a k tomuto účelu se využívají optické sondy. Za omezení při analýze uměleckých předmětů použitím Ramanovy spektroskopie můžeme považovat skutečnost, že některé materiály nejsou Ramanovsky aktivní, takže se metoda neaplikuje na předměty z některých kovů a slitin. [28]

3.2 Výhody

Mezi hlavní výhody této metody pro použití k analýze materiálů je především její časová nenáročnost při měření a fakt, že není potřeba nějakým způsobem upravovat zkoumaný vzorek (toto u IR spektroskopie neplatí). Pokud je nutné vzorek upravovat, tak jen minimálním způsobem. Paří mezi nedestruktivní metody při vhodně nastavené intenzitě excitačního laseru. Je možné ji využít pro pevné i kapalné látky. Vzhledem k tomu, že neinterferuje s vodou, je možné zkoumat vzorky ve vodném roztoku (IR spektroskopie neumožňuje zkoumat vodné roztoky). Dále umožňuje zkoumat malé oblasti vzorku (řádově $1 \mu\text{m}^2$) až po větší oblasti (řádově 1dm^2) a to ve vzdálenosti několika milimetrů až do několika metrů. Pro anorganické materiály je Ramanova spektroskopie vhodnější než spektroskopie infračervená. Při použití vhodných přístrojů (Ramanovy optické sondy) lze zkoumat vzorky (předměty) z větší vzdálenosti. Vzorky mohou být zkoumány i přes sklo a transparentní obaly. Další výhodou je vysoká přesnost a možnost přizpůsobení se v mnoha oborech. Počet oborů, ve kterých je tato metoda aplikována, vlivem technologického pokroku vzrůstá.

3.3 Nevýhody

Vliv fluorescence může negativně ovlivnit výsledek měření a zkreslit Ramanovo spektrum. Metoda je finančně nákladná, co se týká přístrojového vybavení. Je zapotřebí citlivé a vysoce optimalizované přístroje. Není vhodná pro analýzu kovů a slitin, které nejsou Ramanovsky aktivní.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 VYMEZENÍ CÍLŮ V PRAKTICKÉ ČÁSTI

- Seznámení se s možnostmi Ramanova spektrometru inVia Basis a programu WiRETM 3.2 od firmy Renishaw
- Příprava vzorků pro provedení experimentu
- Měření Ramanových spekter vytvořených vzorků
- Provedení plošného mapování na vybraných malbách
- Vyhodnocení získaných údajů

V praktické části bakalářské práce byla měřena Ramanova spektra vytvořených vzorků. Byla provedena experimentální identifikace pigmentů z předem připravené palety barev vyrobených z anorganických materiálů. Naměřené výsledky byly porovnány s volně dostupnými databázemi pigmentů. K tomuto účelu byly využity databáze na internetu a spektrální knihovna, která je součástí programu WiRETM 3.2, který je k dispozici na počítači v laboratoři pro spektrální analýzu na Fakultě aplikované informatiky (FAI).

Byly analyzovány běžně dostupné olejové barvy *Mánes 10* od firmy KOH-I-NOOR. Bylo provedeno i měření akrylových barev *ACRYLIC 10* od firmy KOH-I-NOOR ale výrobce k těmto barvám neposkytuje podrobnější údaje o jejich složení (složení pigmentů, pojiva, rozpouštědla), proto je práce zaměřena spíše na olejové barvy a akrylové jsou zde zmíněny pouze okrajově a to v několika příkladech porovnání vybraných pigmentů akrylových barev s olejovými. Použité databáze, které byly pro porovnání spekter použity, jsou v textu pro zjednodušení označeny následujícím způsobem:

- knihovna programu WiRETM 3.2 – **databáze A**
- <http://oldweb.ct.infn.it/~arceo/> – **databáze B** [29]
- <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html> – **databáze C** [30]
- <http://rdrs.uaic.ro/index.html> – **databáze D** [31]
- <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142500004959> – **databáze E** [32]

K některým pigmentům neobsahovaly uvedené databáze Ramanových spekter odpovídající data, ale jsou zde uvedeny výsledky měření. *Databáze C* a *databáze D* byly využity při vyhledávání spekter, ale spektra z nich zde nejsou uvedena.

V další části byla provedena metoda mapování na vybraných malbách, kde byly použity stejné barvy jako na paletě. Cílem praktické části bakalářské práce je diskutovat získané výsledky a zvážit vhodnost této metody při ověřování pravosti uměleckých předmětů.

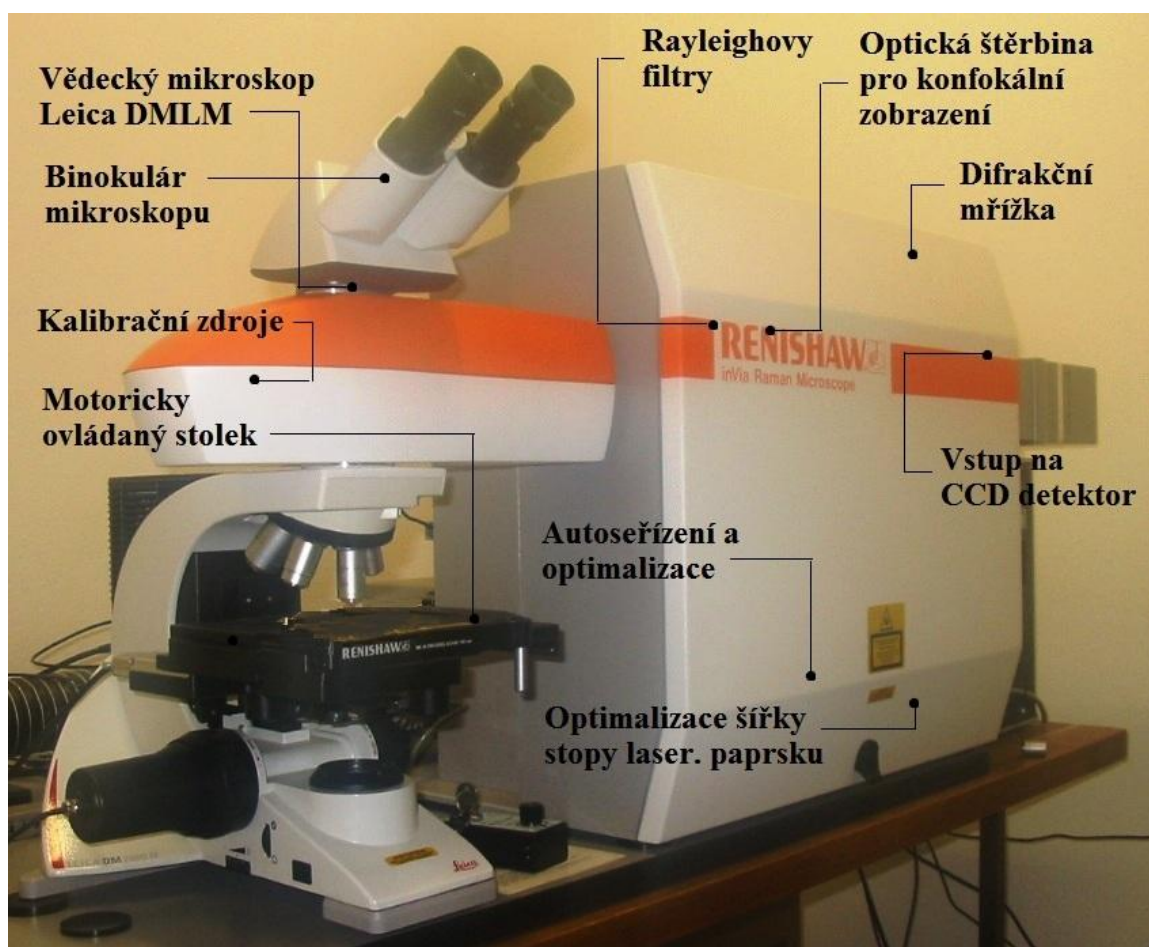
V závěru praktické části byl proveden experimentální pokus, a to vliv procesu schnutí barev na výsledky měření Ramanových spekter.

5 INSTRUMENTACE

Měření v praktické části bakalářské práce bylo realizováno v laboratoři pro spektrální analýzu na Fakultě Aplikované Informatiky UTB ve Zlíně.

5.1 Ramanův spektrometr v laboratořích UTB FAI

V laboratoři FAI je nainstalován dispersní Ramanův spektrometr inVia Basis od firmy Renishaw. Přístroj představuje komplexní systém, jehož jednotlivé komponenty jsou připojeny pomocí vysoce přesných kinematických uložení k základní desce (opakovatelnost spoje 0,5 μm). Systém představuje kombinaci Ramanova spektrometru s integrovaným mikroskopem.



Obr. 15. Ramanův spektrometr inVia Basis od firmy Renishaw

5.2 Popis přístroje

Přístroj je vybaven automatickou schopností kalibrace a seřízení s využitím vestavěných kalibračních zdrojů. Je umožněno i automatické seřízení a optimalizace optických drah laserových paprsků. Integrovaný vědecký mikroskop Leica DMLM, který disponuje všemi mikroskopickými technikami s možností pozorování v transmisním i odraženém světle a precizní mechanikou a optikou. Objektivy, které jsou součástí mikroskopu a umožňují optický zoom, jsou následující: 5x, 20x a 50x. Mikroskop lze ovládat manuálně nebo softwarově. Dále umožňuje automatické přepínání mezi excitačními zdroji. Přístroj je osazen motorickým mikroskopickým stolem X, Y, Z s vestavěným odměřováním o přesnosti 0,1 μm . K přístroji je možno připojit až čtyři laserové excitační zdroje. Každý z laserů má definovanou svou vlastní optickou dráhu v přístroji. V laboratoři FAI, je jako excitační zdroj, nainstalován argonový, iontový laser s vlnovou délkou 514 nm a maximálním výstupním výkonem 20 mW a NIR diodový laser s vlnovou délkou 875 nm a maximálním výstupním výkonem 300 mW.

5.3 Použitý software

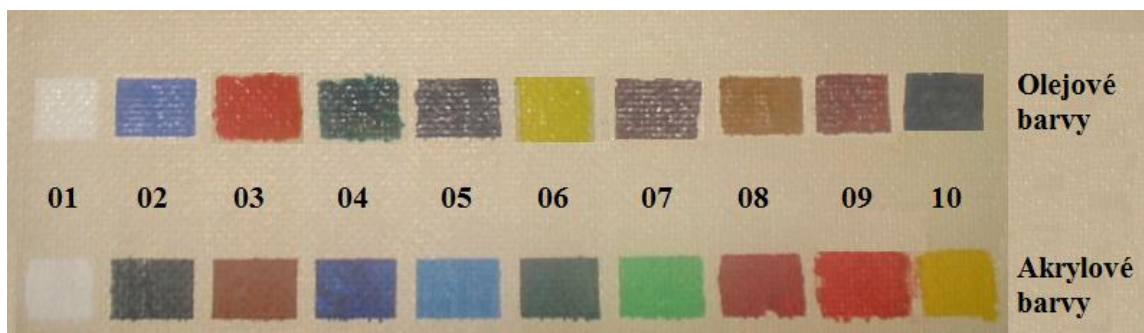
K softwarovému ovládání přístroje inVia Basis byl použit program WiRETM verze 3.2. Prostřednictvím tohoto programu bylo provedeno zpracování naměřených dat, vytvoření snímků Ramanových spekter a snímků z mikroskopu. Program disponuje celou řadou užitečných funkcí v příjemném uživatelském prostředí, které je možno přizpůsobit dle potřeb uživatele.

Použité funkce programu WiRETM 3.2

- Nastavení parametrů pro měření
- Porovnání výsledků měření s dostupnými knihovny (součást programu)
- Funkce pro aritmetické operace s naměřenými spektry (odečet spekter)
- Funkce pro mapování
- Úpravy a zpracování naměřených spekter (peak pick, curve fitting, baseline subtraction, smooth)

6 PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO LABORATORNÍ ANALÝZU

Vzorky pro identifikaci pigmentů byly zhotoveny nanesením jednotlivých olejových a akrylových barev štětcem na podkladovou plochu, kterou tvořila sololitová deska (rozměry 245 mm x 85 mm). Povrchová úprava desky byla provedena nátěrem krycího balakrylu. V obrázku (Obr. 16) jsou jednotlivé vzorky pigmentů pro orientaci označeny čísly od 01 do 10. Rozměry vzorků pigmentů jsou přibližně 15 mm x 20 mm.



Obr. 16. Vzorky pigmentů na sololitové desce



Obr. 17. Měření Ramanových spekter připravených vzorků

6.1 Postup při měření

Před samotným měřením bylo nutné seznámit se s Ramanovým spektrometrem inVia Basis od firmy Renishaw, a to nastudováním manuálu. Postup měření pro názornost lze uvést v několika následujících bodech.

1. Spuštění programu WiRE™ verze 3.2
2. Umístění vzorku na motorický stolek pod mikroskop
3. Manuální nastavení optiky (zoom – možnosti zvětšení: 5x, 20x, 50x)
4. Zapnutí CCD kamery (v programu WiRE™ 3.2)
5. Zaostření objektivu na část zkoumaného vzorku pomocí ovládacích prvků na mikroskopu, pro potřebu jemnějšího posunu vzorku použijeme připojený joystick
6. Nastavení parametrů měření v tabulce (Tab. 1): zvětšení, typ snímání static/extend, počet akumulací, expoziční čas a výkon laseru
7. Zapnutí laseru a stisknutí ikony Run – spuštění měření
8. Naměřené spektrum porovnááme s knihovnami (*databáze A*) v programu WiRE™ 3.2 pomocí funkce Spectrum search nebo s *databázemi B – E* dostupnými na internetu

Nastavení parametrů měření:

Tab. 1. Parametry měření

Zvětšení – zoom	Typ snímání	Počet akumulací	Expoziční čas	Výkon laseru
5 x	static	5	5	10 %

Při měření byl nastaven střed vlnočtu na 800 cm^{-1} . Jako excitační zdroj byl použit NIR diodový laser s vlnovou délkou 875 nm a výstupním výkonem 300 mW. Měření bylo provedeno i s argonovým, iontovým laserem s vlnovou délkou 514 nm a výstupním výkonem 20 mW. Při použití NIR diodového laseru byly výsledky měření lepší, proto byl k měření využit tento laser. Po celou dobu měření je nutno mít vypnuté osvětlení v místnosti z důvodu možného ovlivnění výsledků měření.

6.2 Výsledky měření a identifikace pigmentů – olejové barvy

Tab. 2. Informace k olejovým barvám Mánes 10 od firmy KOH-I-NOOR

Označení vzorku	Název pigmentu	Minerál / chemický název	Chemické složení (vzorec)	Anglické označení
01 olej	Titanová běloba	Rutil	TiO ₂	Rutile
02 olej	Kobaltová modř světlá	Oxid kobaltnatý / oxid hlinitý	CoO·Al ₂ O ₃	Cobalt oxide / aluminium oxide
03 olej	Rumělka červená světlá	Sulfid rtuťnatý	HgS	Cinabar (mercuric sulfide)
04 olej	Permanentní zeleň ohnivá	Oxid chromitý	Cr ₂ O ₃	Chromium oxide
05 olej	Ultramarín fialový	Lazurit	Na ₆ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ S ₄	Lapis lazuri
06 olej	Žlut' citronová	Chroman barnatý	BrCrO ₄	Barium chromate
07 olej	Siena pálená	Oxid manganičitý + oxid železitý	MnO ₂ + Fe ₂ O ₃	Manganese dioxide + iron oxide
08 olej	Okr světlý	Výrobce neupřesňuje složení pigmentu		
09 olej	Sráž alizarinová tmavá	Alizarin	C ₁₄ H ₈ O ₂	Alizarin
10 olej	Čerň kostní	Měření nebylo provedeno		

6.2.1 Titanová běloba (vzorek č. 01)

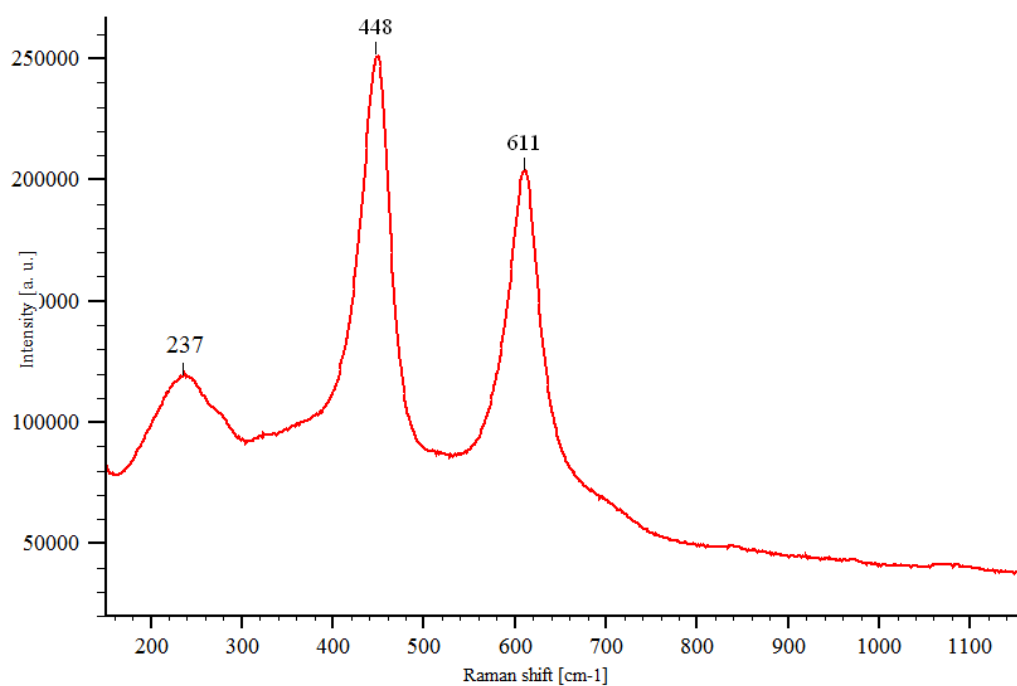
Z chemického hlediska jde o oxid titaničitý (TiO_2). Titanová běloba se vyrábí nejčastěji ze dvou modifikací oxidu titaničitého. Jedná se o minerály rutil a anatas. [33] Vzorek číslo *01 olej* je běloba z rutilu, což dokazuje i naměřené spektrum (Obr. 20) v porovnání se spektrem z databází označenou jako *Databáze E* (Obr. 21). Shodují se vlnočty 237, 448 a 611 cm^{-1} . Naproti tomu spektrum anatasové běloby na obrázku (Obr. 22) se liší výrazným píkem v oblasti 143 cm^{-1} , což uvádím v teoretické části v kapitole 3.1.3.1 Ověřování mapy Vinlandu na obrázku (Obr. 14), jako charakteristický pík anatasu.



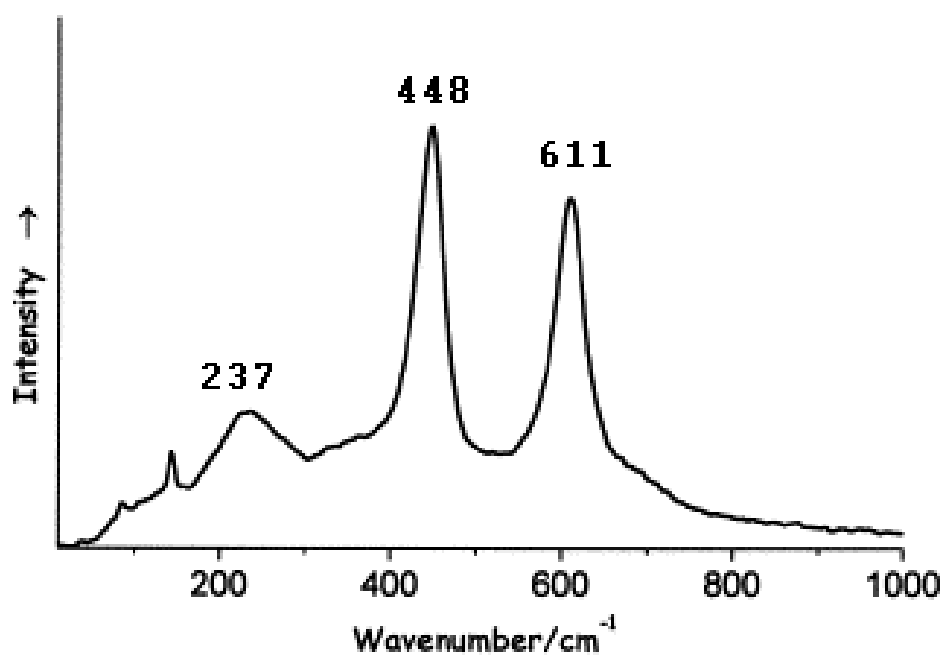
Obr. 18. Rutil – modifikace oxidu titaničitého [31]



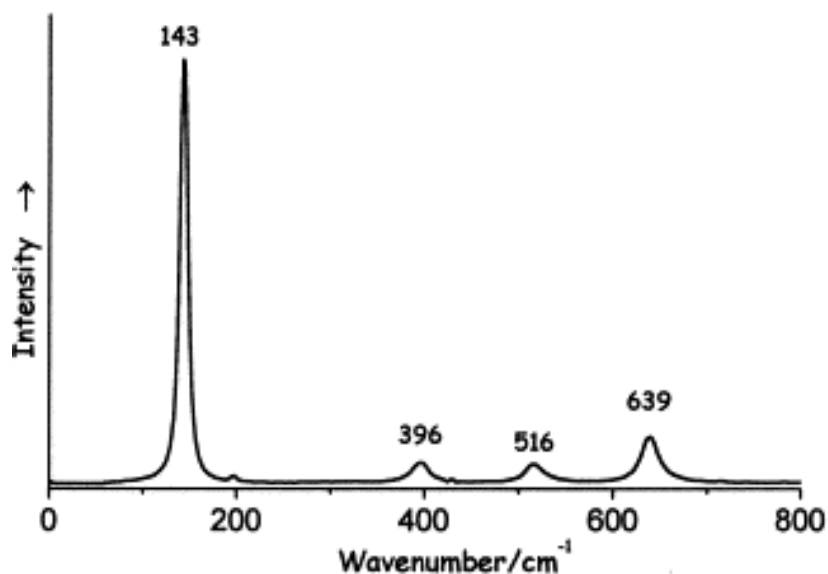
Obr. 19. Anatas – modifikace oxidu titaničitého [31]



Obr. 20. Naměřené spektrum – titanová běloba (vzorek č. 01)



Obr. 21. Spektrum z databáze E – titanová běloba (rutil) [32]



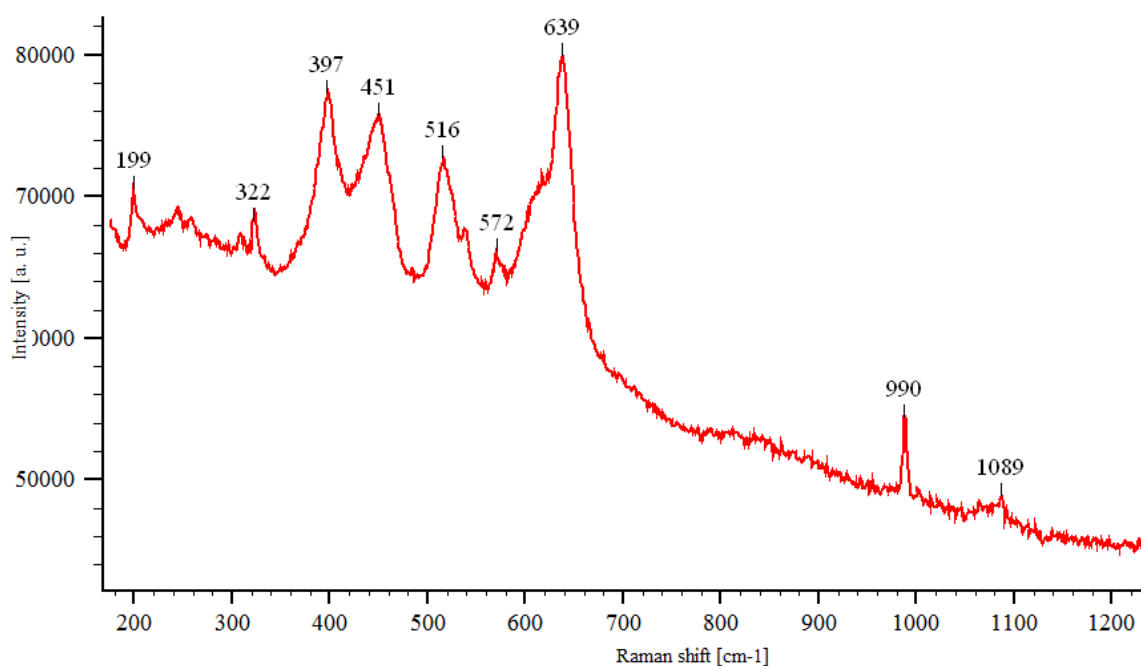
Obr. 22. Spektrum z databáze E – titanová běloba (anatase) [32]

6.2.2 Kobaltová modř (vzorek č. 02)

Pigment se vyrábí slinováním oxidu kobaltnatého a oxidu hlinitého při teplotě 1200° C. Výsledný chemický vzorec je $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Tento pigment je velmi stabilní a je proto použitelný ve všech uměleckých technikách. [33] Na obrázku (Obr. 24) je naměřené Ramanovo spektrum. Porovnání bylo provedeno s *databází E* (Obr. 25) a jsou zde patrné shody vlnočtů 199, 397, 516, 639 a 990 cm^{-1} .



Obr. 23. Kobalt [34]



Obr. 24. Naměřené spektrum – kobaltová modř (vzorek č. 02)



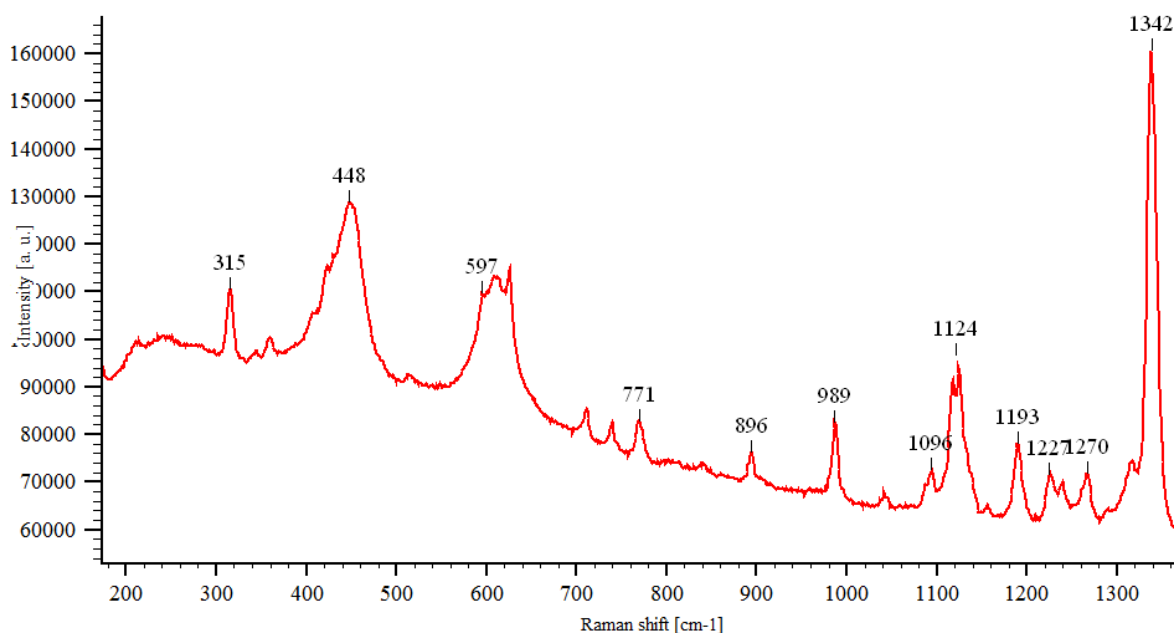
Obr. 25. Spektrum z databáze B – kobaltová modř [29]

6.2.3 Rumělka červená světlá (vzorek č. 03)

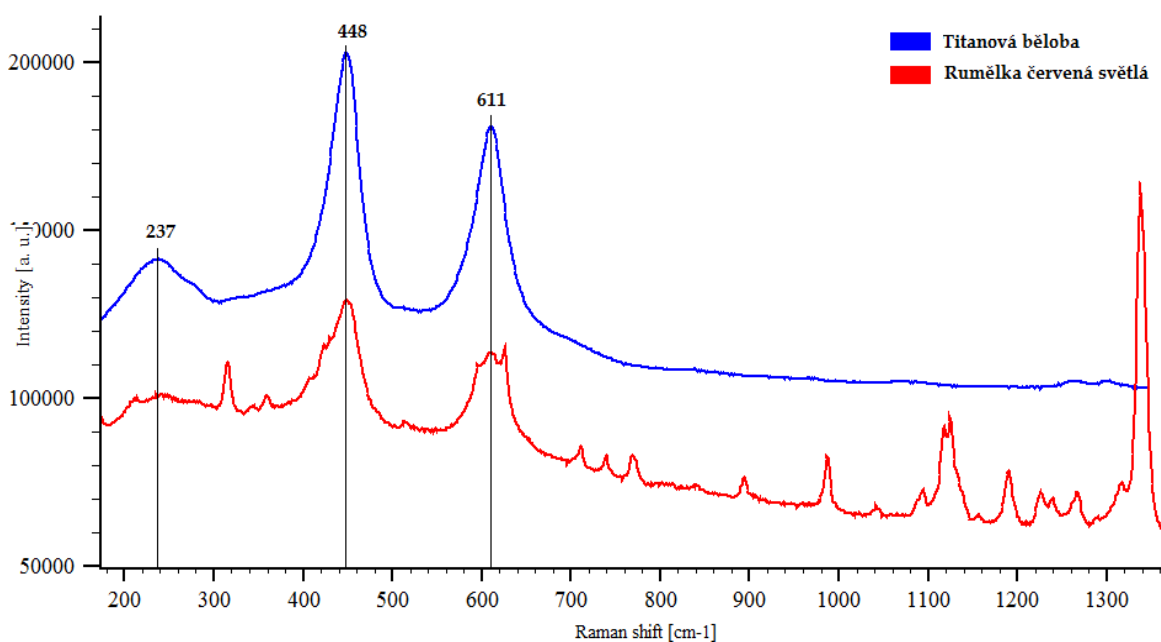
Tento pigment se skládá ze sirníku rtuťnatého a rtuťové rudy. Chemický vzorec je HgS . Vyznačuje se dobrou kryvostí. Při dlouhodobém vystavení paprsků tmavne. [33] Na obrázku (Obr. 27) je naměřené Ramanovo spektrum. Při porovnávání s databázemi pigmentů nebylo nalezeno odpovídající spektrum. Analýzou však bylo názorně dokázáno, že pro zesvětlení pigmentu rumělka červená výrobce použil pigment titanová běloba z rutilu, což je znázorněno na obrázku (Obr. 28). Typické vlnočty 237, 448 a 611 cm^{-1} jsou v obou spektrech prokazatelně patrné a jsou shodné.



Obr. 26. Sirník rtuťnatý [35]



Obr. 27. Naměřené spektrum – rumělka červená světlá (vzorek č. 03)



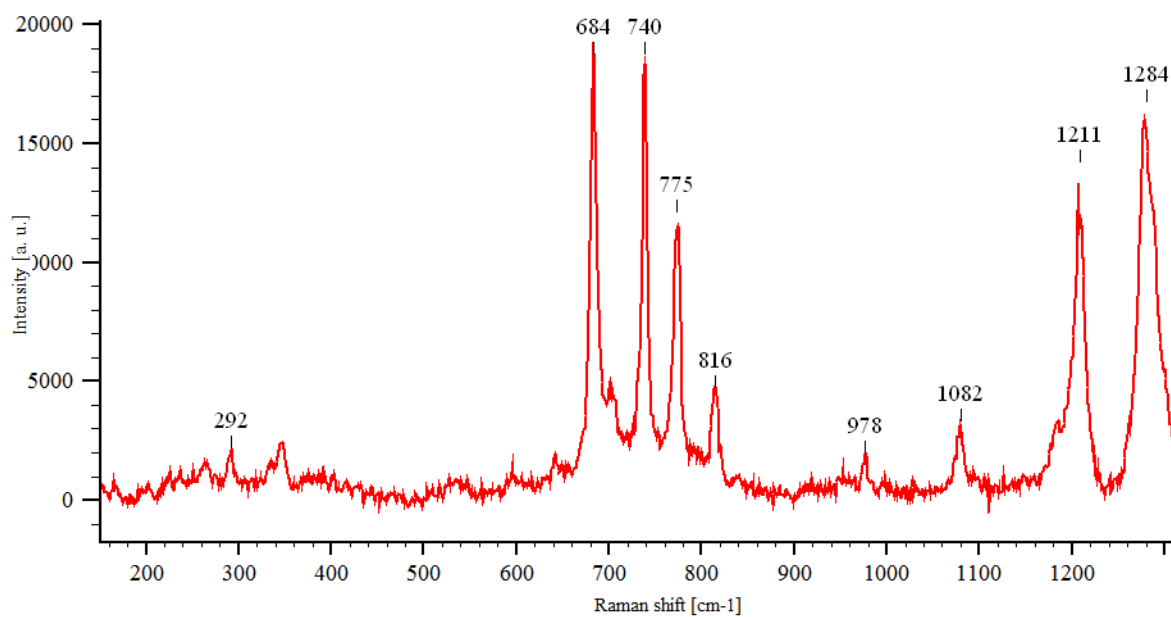
Obr. 28. Porovnání naměřených spekter – titanová běloba a rumělka červená světlá

6.2.4 Zeleň permanentní (vzorek č. 04)

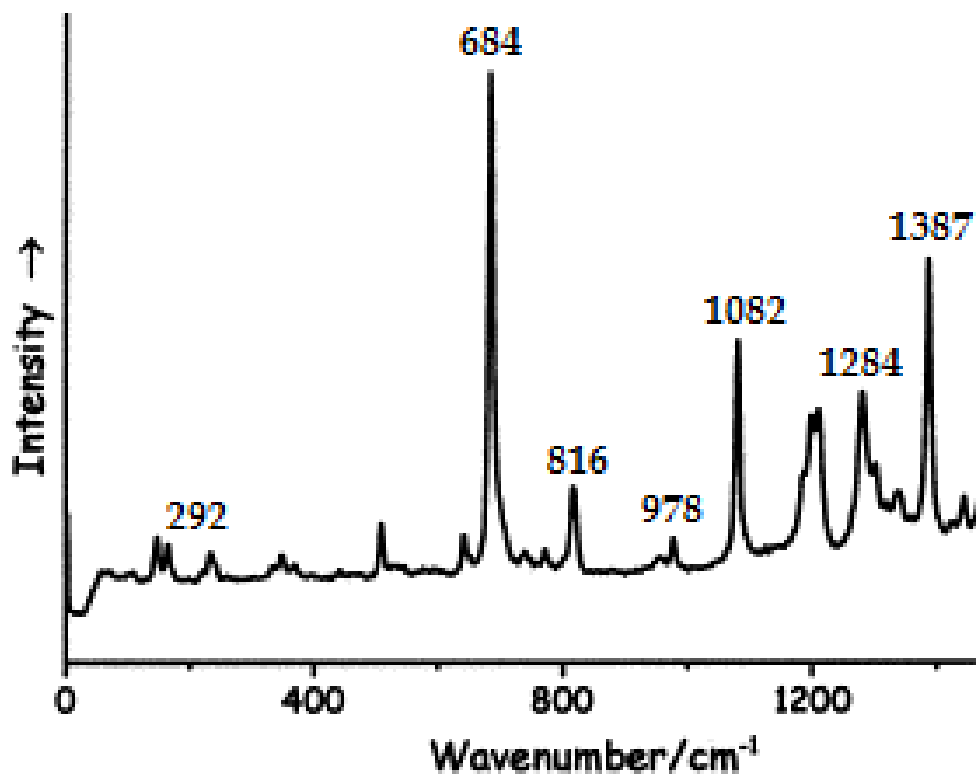
Z chemického hlediska se jedná o oxid chromitý Cr_2O_3 . Tento pigment je naprosto stálý na světle. Je odolný vůči vysokým teplotám. [33] Pro porovnání spektra byla použita *databáze E*. Z obrázků (Obr. 30 a Obr. 31) je patrné, že se jedná o stejný pigment. Shody jsou ve vlnočtech 292, 684, 816, 978, 1082, 1284, 1387 cm^{-1} .



Obr. 29. Práškový pigment – permanentní zeleň [36]



Obr. 30. Naměřené spektrum – permanentní zeleň (vzorek č. 04)



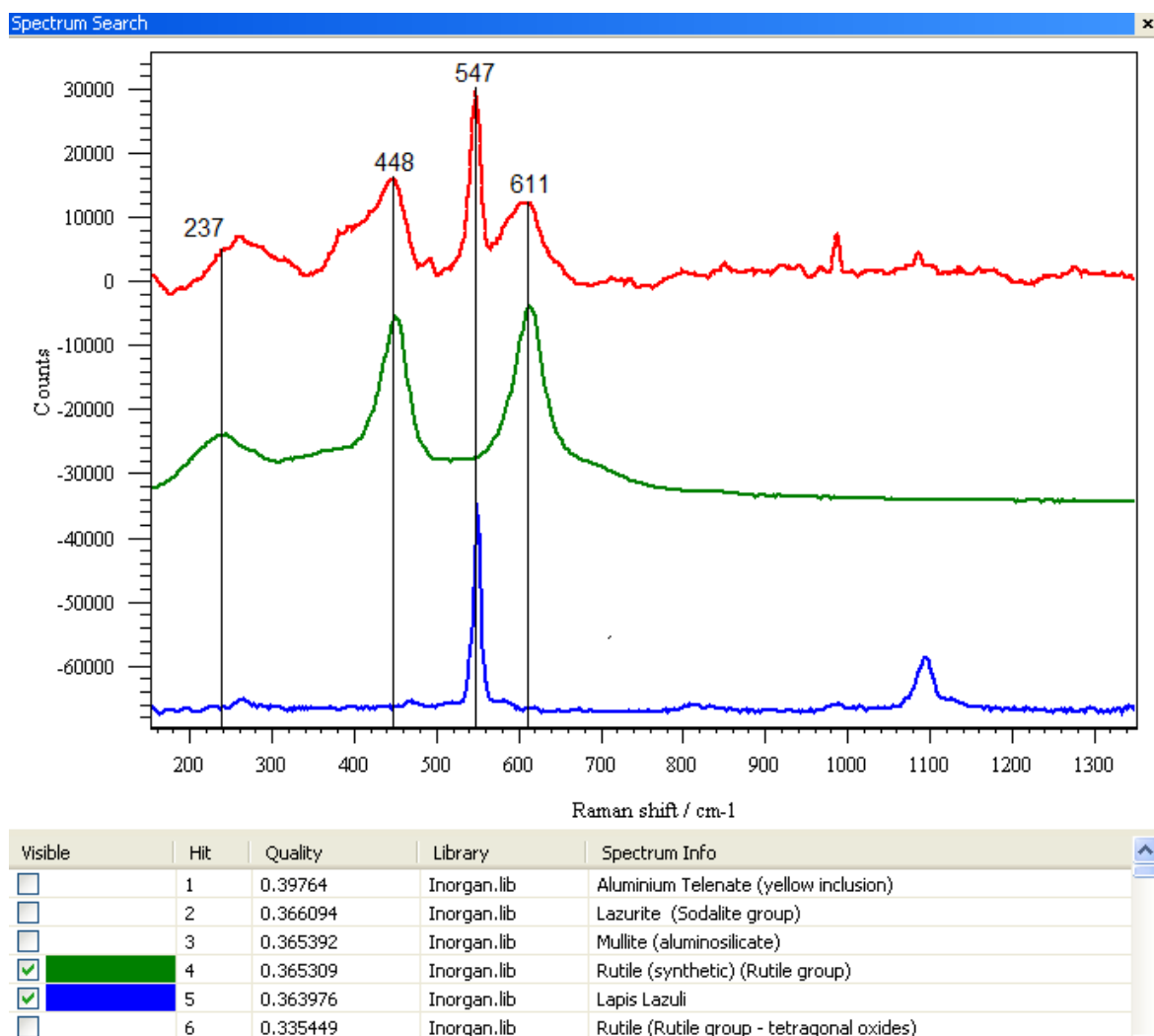
Obr. 31. Spektrum z databáze E – permanentní zeleň [32]

6.2.5 Ultramarín fialový (vzorek č. 05)

Vyrábí se z modrého ultramarínu chlórováním. Hlavní složkou ultramarínu je drť z minerálu zvaného lazurit. [33] V obrázku (obr. 33) je porovnání naměřeného spektra fialového ultramarínu (označeno červeně) se spektrem lazuritu z *databáze A* (označeno modře). Typický pík v oblasti 547 cm^{-1} je charakteristický pro minerál lazurit a je jasně patrný i v naměřeném spektru. Dále bylo měřením dokázáno, že výrobce dotváří výsledný odstín fialového ultramarínu přimícháním titanové běloby z rutilu. Na obrázku je spektrum rutilu označeno zeleně. Je znázorněna shoda ve vlnočtech 448 a 611 cm^{-1} .



Obr. 32. Minerál lazurit [37]



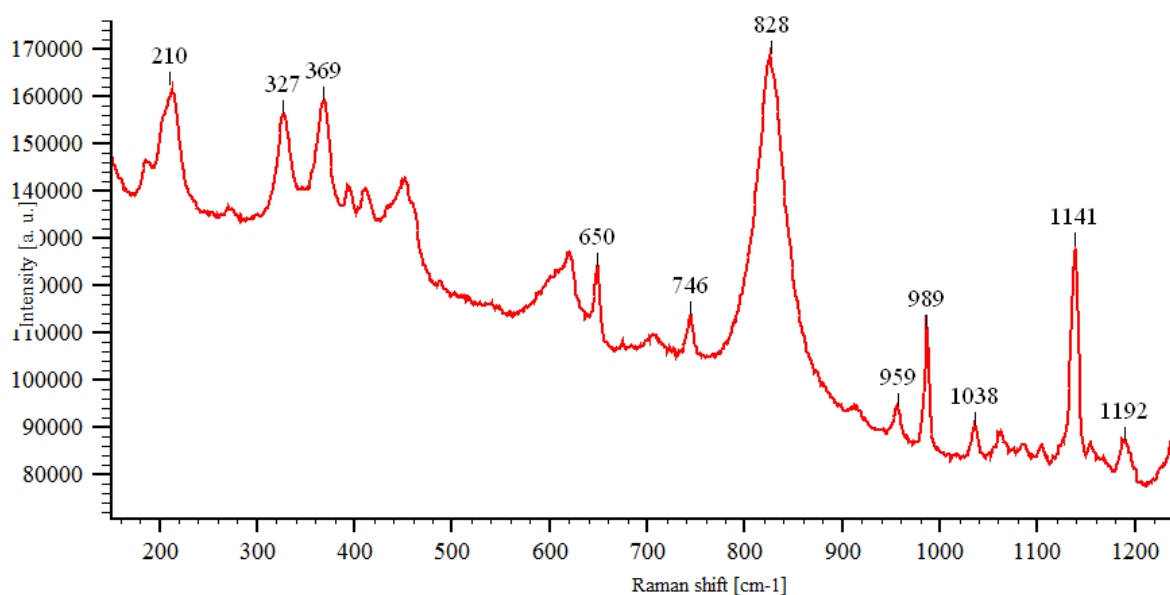
Obr. 33. Porovnání spekter – ultramarín fialový, titanová běloba, lazurit

6.2.6 Žluť citronová (vzorek č. 06)

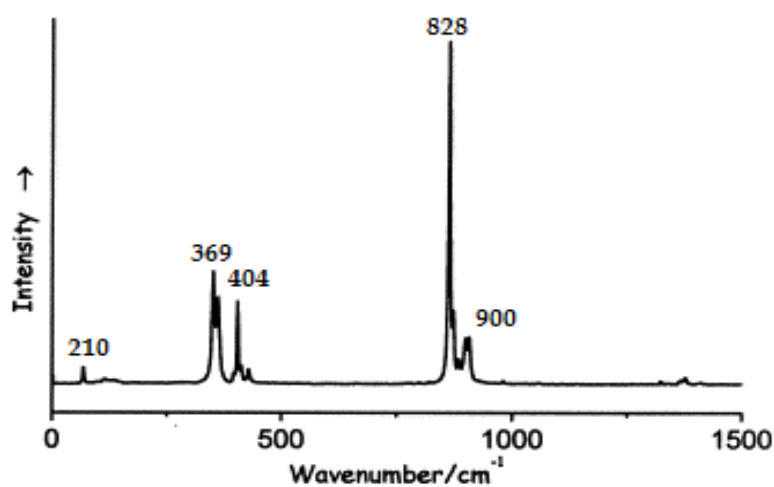
Někdy se používá označení barnatá žluť. Je to v podstatě chroman barnatý, který se připravuje srážením roztoků neutrálního chromanu draselného a chloridu barnatého. Je to stálá sloučenina a vyznačuje se dobrou kryvostí. Tento pigment se používá od počátku 19. století. Vlivem času má na světle tendenci zelenat. [33] Pro porovnání spekter byla použita *databáze E*. Spektra se shodují ve vlnočtech 210, 369, 828 cm^{-1} .



Obr. 34. Práškový pigment – žluť citrónová [38]



Obr. 35. Naměřené spektrum – žluť citrónová (vzorek č. 06)



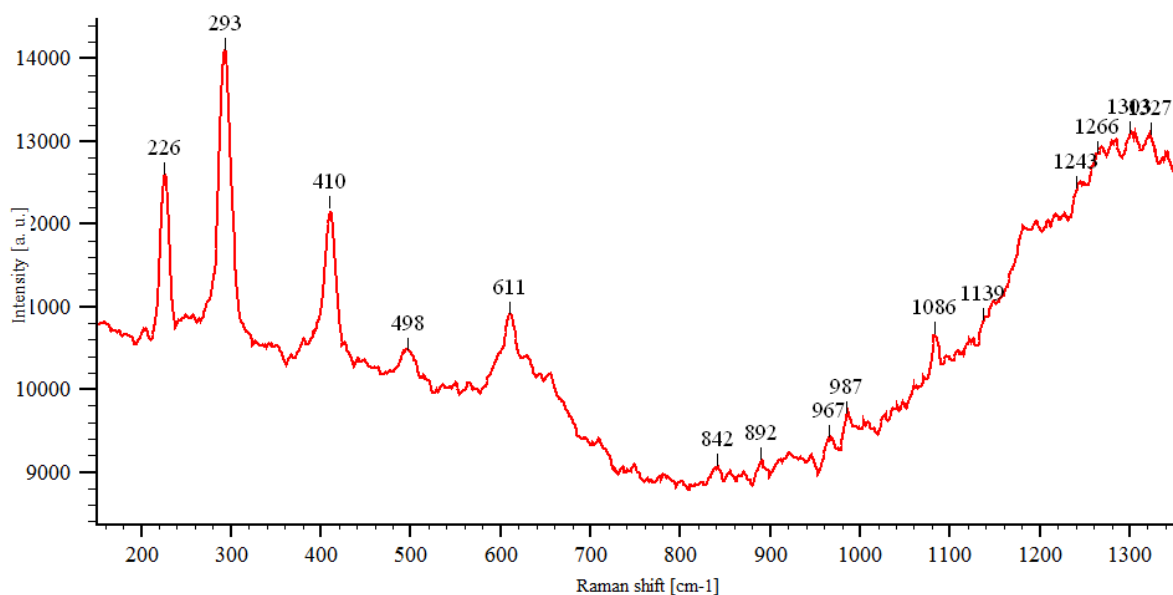
Obr. 36. Spektrum z databáze E – žluť citrónová [32]

6.2.7 Siena pálená (vzorek č. 07)

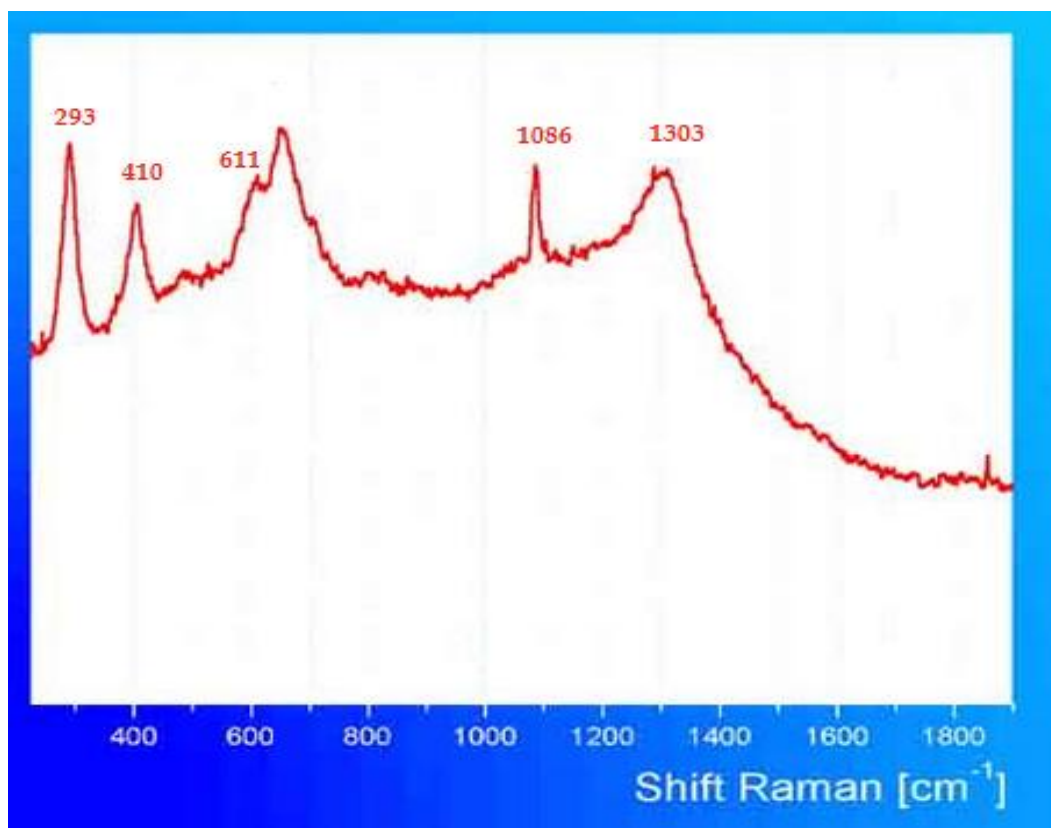
Siena je lazurní hněd' chladného odstínu, obsahuje 50–70 % oxidu železitého Fe_2O_3 a proměnlivé množství oxidu manganického MnO_2 . Pálená siena má tmavší barvu díky odštěpení nasorbované vody a oxidaci sloučenin dvojmocného železa na sloučeniny železa trojmocného. Barevnou složku přírodní sieny tvoří goethit a hematit. Název pigmentu je odvozen od italského města Sieny, kde se těžil nejznámější druh. [33] Pro porovnání spekter byla použita *databáze B*. Spektra se shodují ve vlnočtech 293, 410, 611, 1086 cm^{-1} .



Obr. 37. Práškový pigment – siena pálená [39]



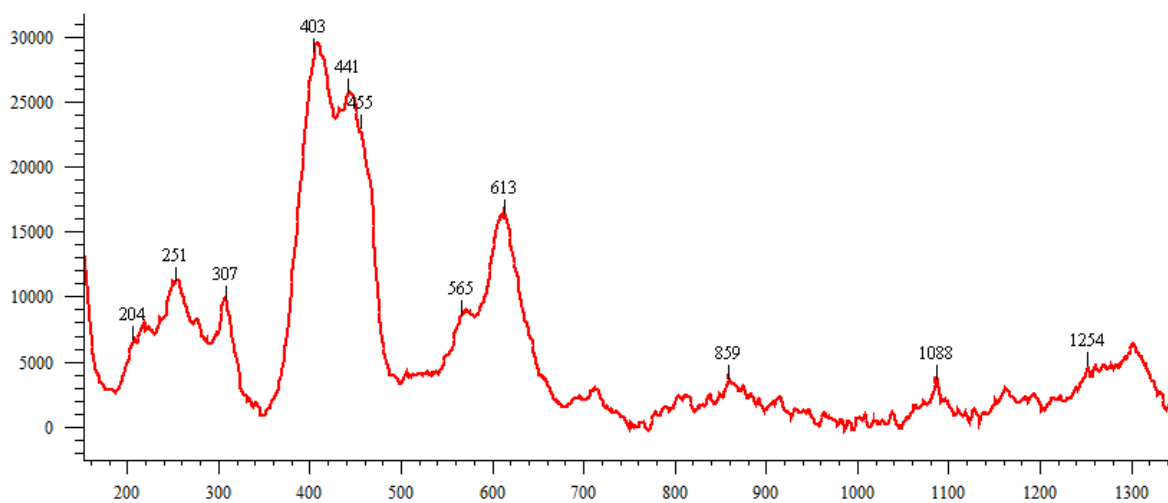
Obr. 38. Naměřené spektrum – siena pálená (vzorek č. 07)



Obr. 39. Spektrum z databáze B – siena pálená [29]

6.2.8 Okr světlý (vzorek č. 08)

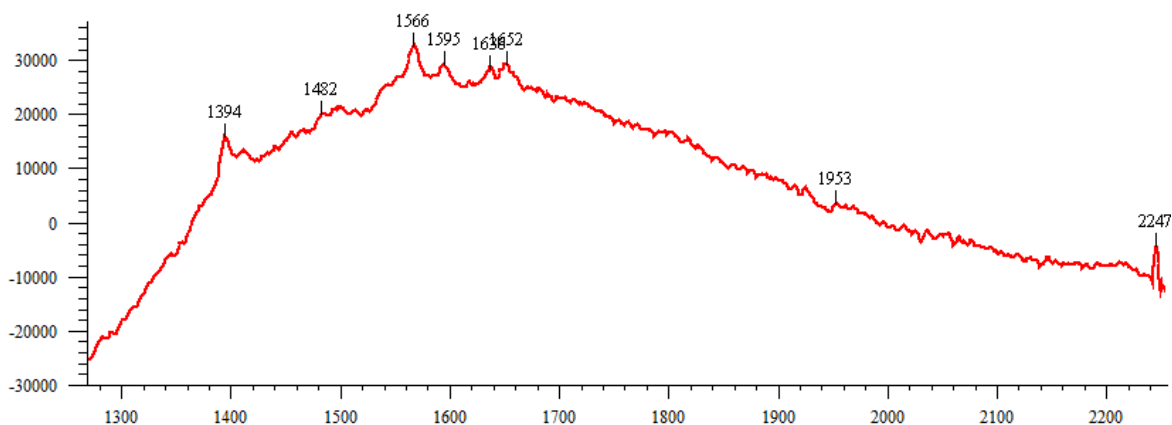
U toho pigmentu výrobce neupřesňuje jeho složení, proto bylo naměřené spektrum porovnáváno s databázemi a zkoumala se shoda ve vlnočtech v oblasti 251, 307, 403, 613, 859 a 1088 cm^{-1} . V databázích nebylo nalezeno odpovídající spektrum.



Obr. 40. Naměřené spektrum – okr světlý (vzorek č. 08)

6.2.9 Sráž alizarinová tmavá (vzorek č. 09)

Jedná se o organický pigment. Hlavní složkou je alizarin, který je vyráběn z antrachinonu. [33] Při měření Ramanova spektra se středem vlnočtu 800 cm^{-1} tento pigment vykazoval velmi silnou fluorescenci, výsledky nebyly použitelné a nejsou zde uvedeny. Střed vlnočtu byl tedy posunut na 1800 cm^{-1} . Při porovnávání s databázemi pigmentů nebylo nalezeno odpovídající spektrum.



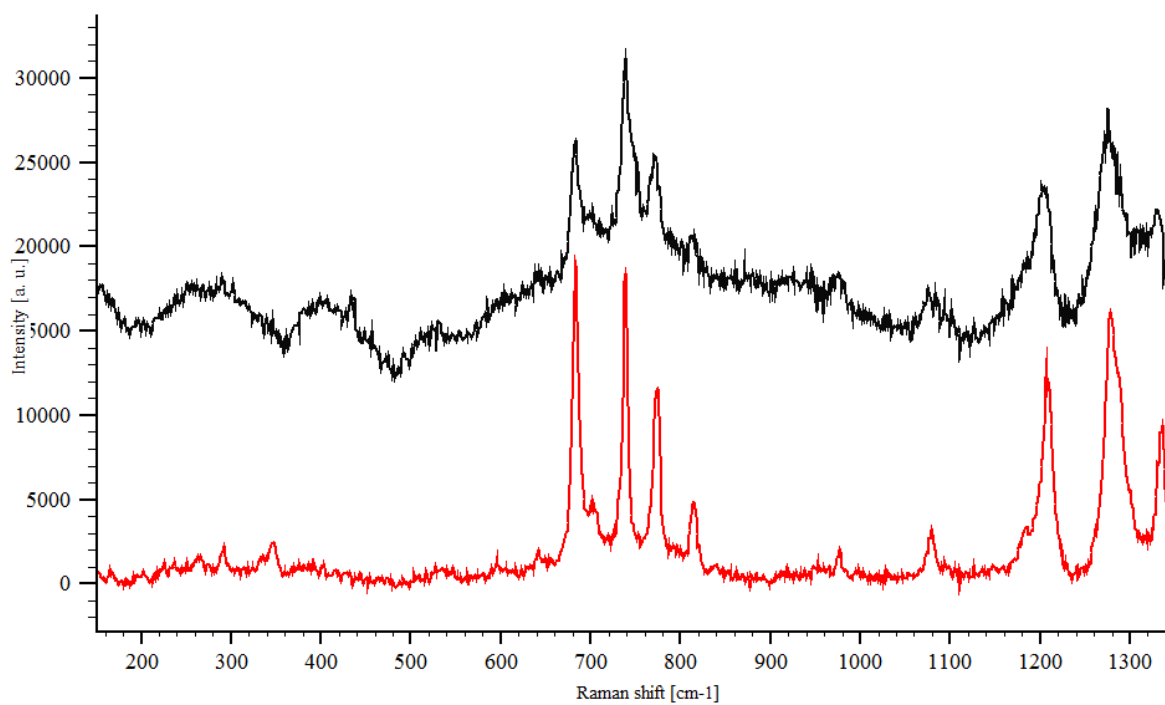
Obr. 41. Naměřené spektrum – sráž alizarinová tmavá (vzorek č. 09)

6.2.10 Čerň kostní (vzorek č. 10)

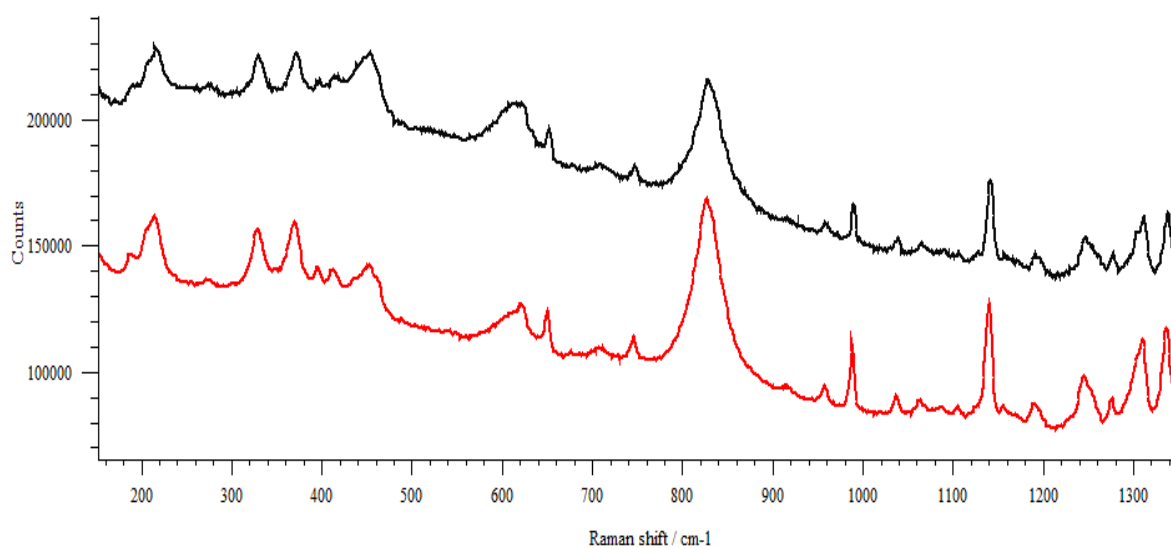
Je získávána pálením různých druhů kostí za nedokonalého přístupu vzduchu. Pigment vyrobený touto technikou obsahuje 15 % amorfního uhlíku a 85 % vápenatých a hořečnatých fosfátů. Je to světlo stálá barva, která odolává i povětrnostním vlivům. [33] Vzhledem k tomu, že čerň kostní nebyla použita při malbě obrazů určených pro provedení funkce plošné mapování, nebyla provedena analýza tohoto pigmentu.

6.3 Vliv procesu schnutí barev na výsledná spektra

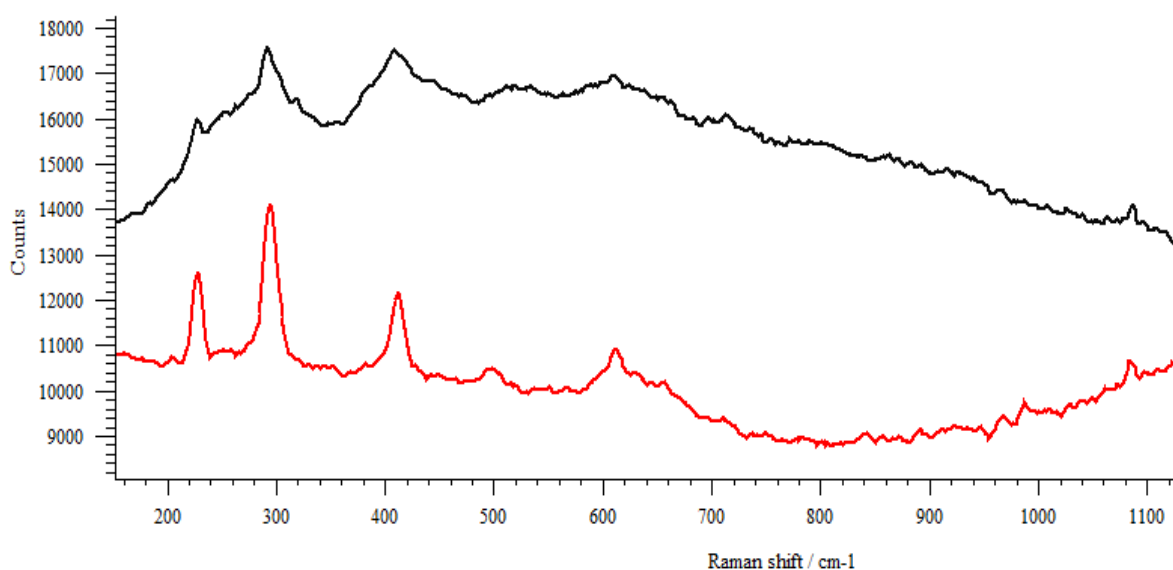
Níže uvádím obrázky (Obr. 42 – 44) vybraných spekter vzorků olejových barev, které byly jako výsledek měření pořízeny pět dní po vytvoření vzorku (v obrázcích jsou vyznačeny černou barvou) a dále vzorků, které byly měřeny cca po jednom měsíci od vytvoření. Tyto vzorky byly vystaveny slunečnímu záření a vlivem poměrně krátké doby (přibližně 25 dnů) se spektra výrazně změnila (v obrázcích jsou zvýrazněny červenou barvou). Pro měření byly použity stejné parametry.



Obr. 42. Proces schnutí olejových barev – permanentní zeleň



Obr. 43. Proces schnutí olejových barev – žluť citrónová



Obr. 44. Proces schnutí olejových barev – siena pálená

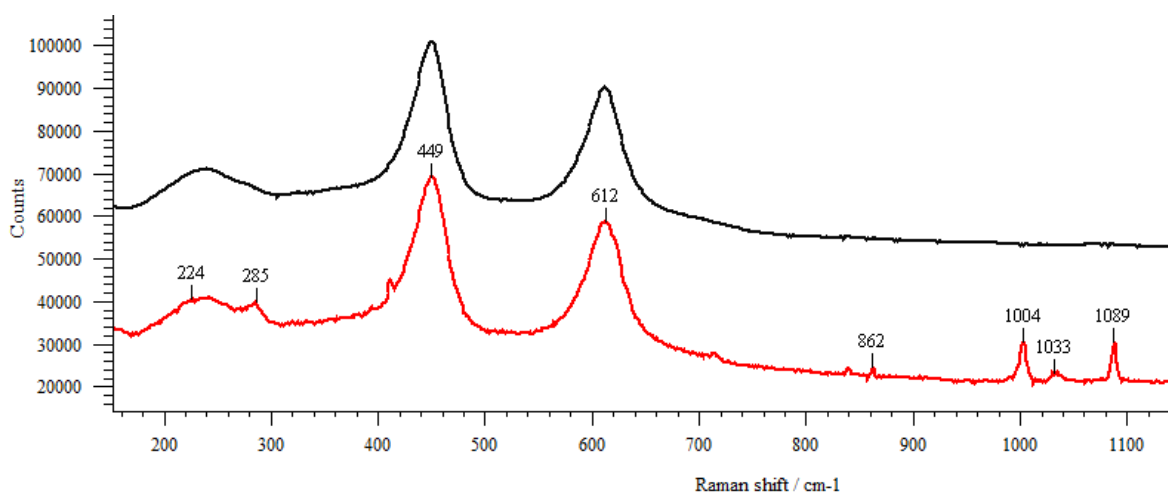
U uvedených příkladů je dobře patrné, že výsledky měření olejových barev přibližně měsíc po vytvoření se liší od naměřených spekter vzorků starých několik dní. Zaslé vzorky měly lepší odezvu. Intenzita jednotlivých vlností je větší. Ramanovy pásy jsou užší a přesnější. Je to způsobeno tím, že nedostatečně zaslé pojivo (v tomto případě lněný olej) je příčinou částečné fluorescence, která zkresluje naměřená spektra.

6.4 Výsledky měření a identifikace pigmentů – akrylové barvy

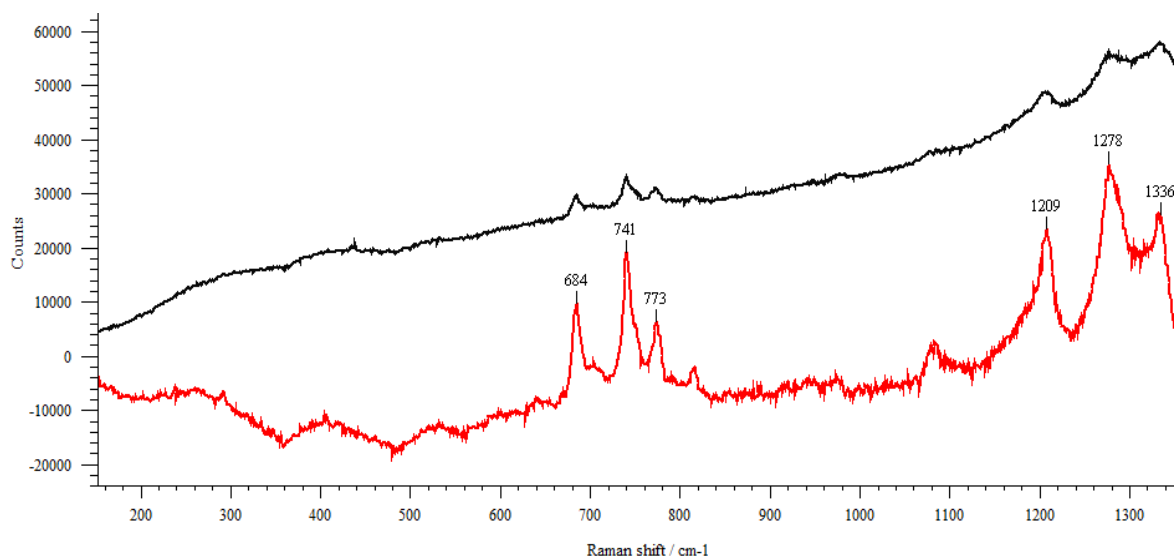
Tab. 3. Informace k akrylovým barvám ACRYLIC 10 od firmy KOH-I-NOOR

Označení vzorku	Číselné označení výrobce	Název pigmentu	Poznámka
01 akryl	0100	Bílá	Spektrum uvedeno v příloze
02 akryl	0700	Černá	Měření nebylo provedeno
03 akryl	0640	Hněď světlá	Spektrum uvedeno v příloze
04 akryl	0410	Ultramarín	Spektrum uvedeno v příloze
05 akryl	0400	Modř světlá	Spektrum uvedeno v příloze
06 akryl	0510	Zeleň tmavá	Spektrum uvedeno v příloze
07 akryl	0500	Zeleň světlá	Spektrum uvedeno v příloze
08 akryl	0310	Červená tmavá	Spektrum uvedeno v příloze
09 akryl	0300	Červená světlá	Spektrum uvedeno v příloze
10 akryl	0210	Žluť tmavá	Spektrum uvedeno v příloze

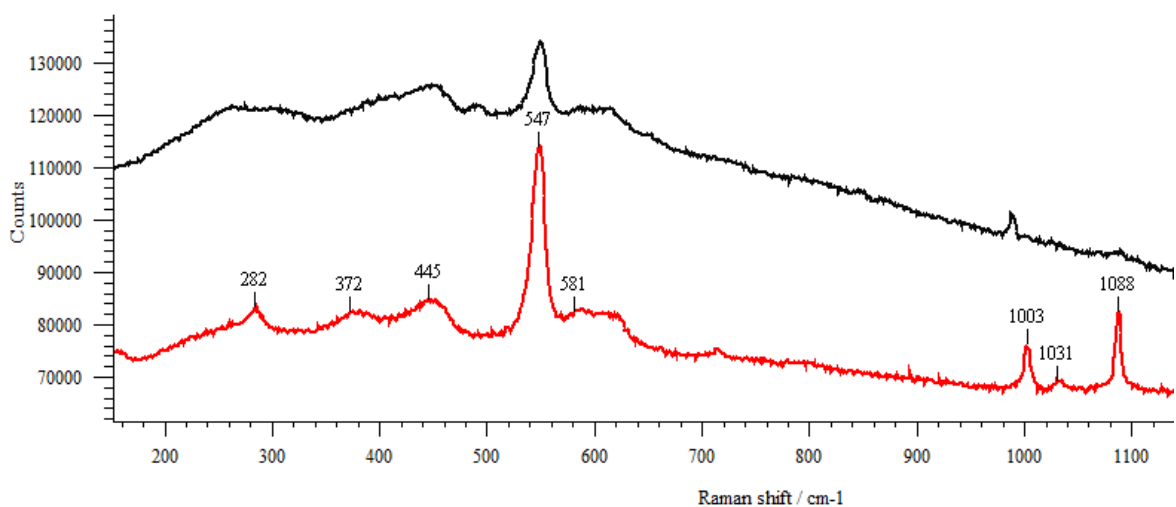
Co se týká akrylových barev, uvádím zde naměřená spektra v porovnání s olejovými barvami. Na obrázcích (Obr. 46 - 47) níže jsou vždy dvě naměřená spektra, z nichž horní spektrum (znázorněno černou barvou) představuje spektrum olejové barvy a spodní spektrum (znázorněno červenou barvou) představuje akrylovou barvu. Všechna naměřená spektra jednotlivých vzorků akrylových barev jsou pak uvedena v příloze (PŘÍLOHA P I).



Obr. 45. Porovnání spekter: titanová běloba (olej) a bílá (akryl)



Obr. 46. Porovnání spekter: permanentní zeleň (olej) a zeleň tmavá (akryl)

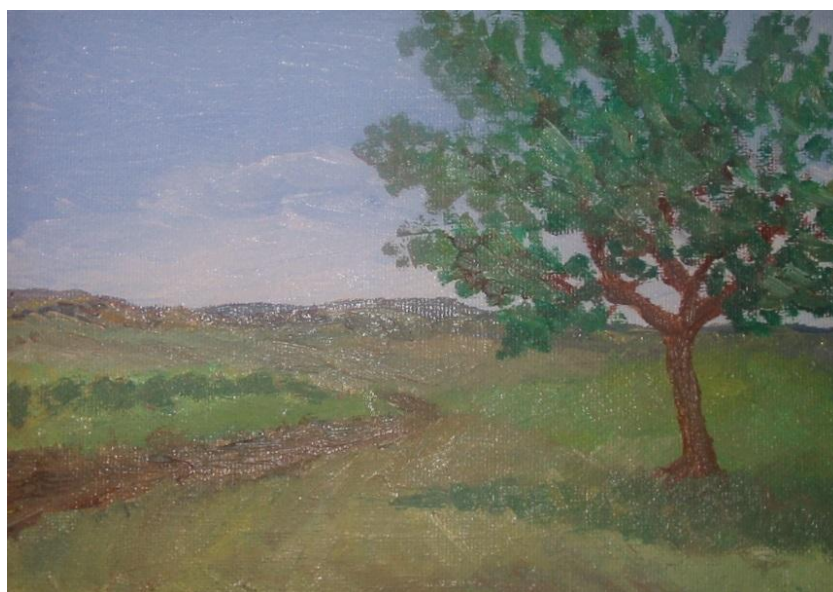


Obr. 47. Porovnání spekter: ultramarín fialový (olej) a ultramarín (akryl)

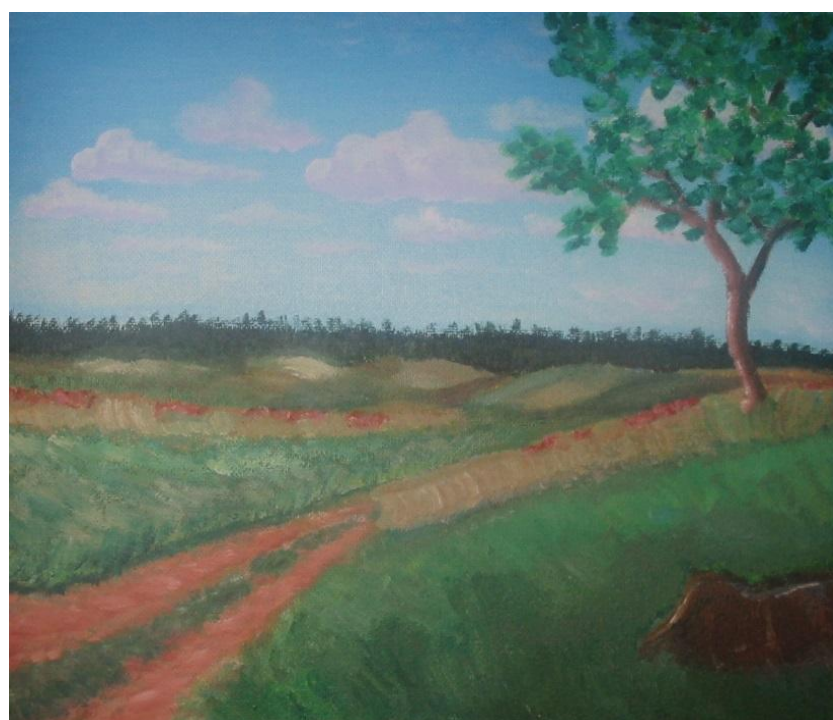
Z uvedených dvojic spekter jsou dobře patrné shody v některých vlnočtech a lze tedy u těchto pigmentů předpokládat jejich složení. I když výrobce neuvádí složení pigmentů akrylových barev, lze se podle naměřených výsledků domnívat, že hlavní složka pro výrobu určitého pigmentu je stejná jak pro olejové barvy, tak pro akrylové. Drobné odlišnosti spekter mohou být způsobeny příměsemi a také použitým pojivem. Typ pojiva, které je použito při výrobě akrylových barev výrobce neuvádí.

6.5 Plošné mapování na vybraných malbách

Plošné mapování má při analýze uměleckých předmětů, jako jsou obrazy velký význam, protože umožňuje analyzovat větší oblast vzorku obsahující více složek. Pro funkci plošné mapování byly použity dva obrazy zhotovené z analyzovaných vzorků barev na sololitové desce. Obrazy nemají název a pro provedení mapování byly označeny jako *malba 01 – Olej* (Obr. 51) a *malba 02 – AKRYL* (Obr. 52).



Obr. 48. Malba 01 – Olej



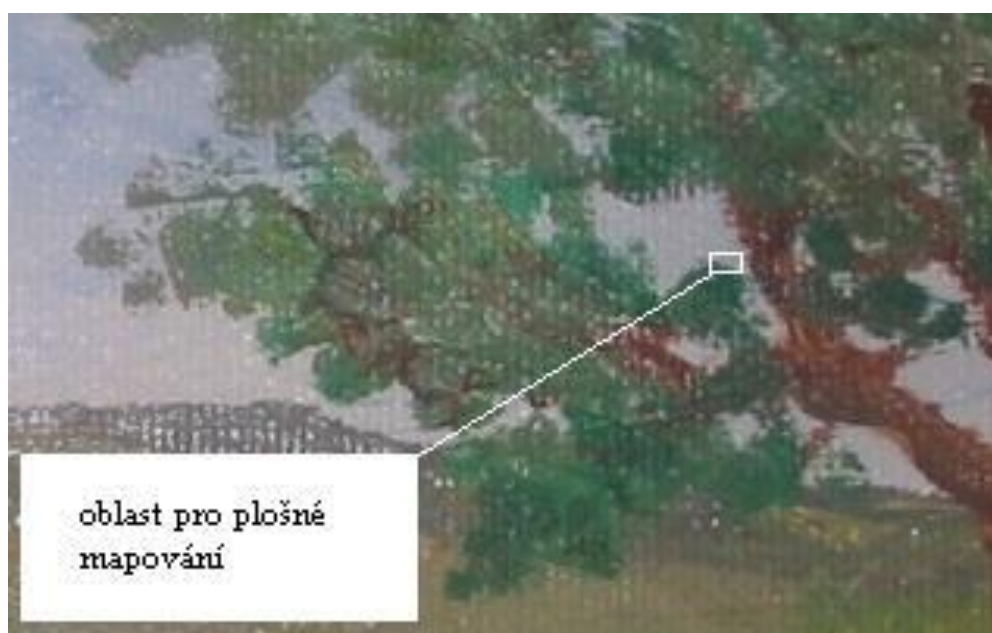
Obr. 49. Malba 02 – AKRYL

Níže uvádím postup a zároveň podmínky, které je nutné při měření splnit. Naměřená spektra jednotlivých pigmentů jsou použita jako spektra referenční a slouží pro účel zjištění zastoupení daného pigmentu v malbě a ověření, zdali jsme schopni tyto barvy jednoznačně v malbě identifikovat. První kroky postupu (od 1. do 5.) při mapování jsou shodné jako při klasickém měření Ramanových spekter, které uvádím v kapitole 6.1. Před sedmým krokem postupu, což je zapnutí laseru a stisknutí ikony Run (spuštění měření), je nutné provést následující:

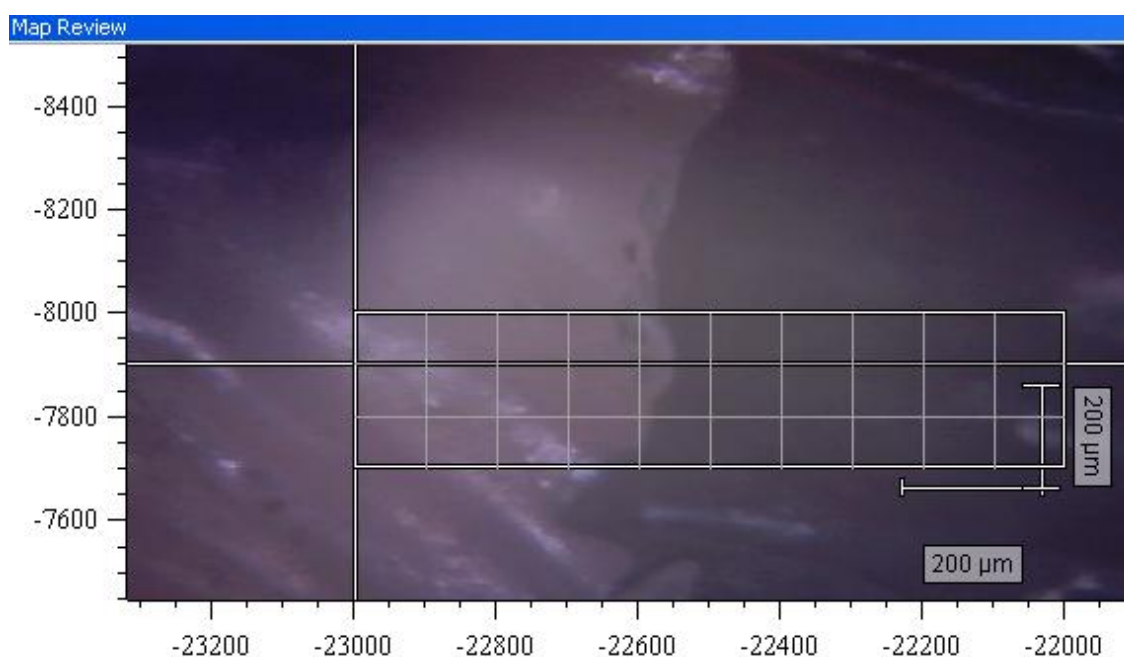
1. Nastavení parametrů měření: typ snímání static/extend, počet akumulací, expoziční čas a výkon laseru – všechny tyto uvedené parametry musí být shodné s parametry nastavených při měření referenčních spekter jednotlivých pigmentů
2. Vybrat oblast mapování, nastavit tvar a krok mapování (vytvoří se síť mapování, která je tvořena mřížkou – při větší hustotě mřížky jsou získána přesnější data měření, čímž se i výrazně prodlouží čas potřebný k měření)



Obr. 50. Umístění vzorku (malba 01 – Olej) na motorický stolek



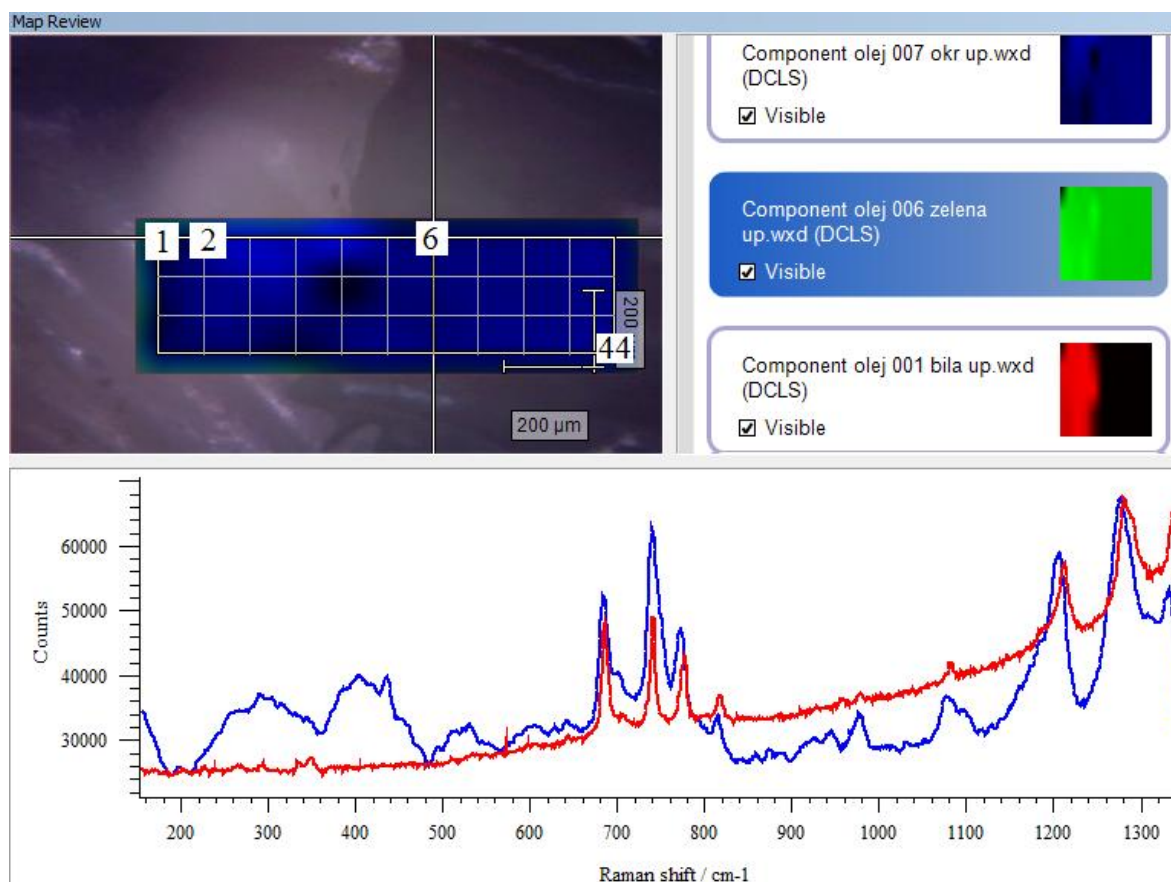
Obr. 51. Vybraná oblast pro funkci plošné mapování



Obr. 52. Vybraná oblast pro plošné mapování zobrazená v programu WiRETM 3.2

Vybraná oblast pro mapování zobrazená v programu WiRETM 3.2 na obrázku (Obr. 52) neodpovídá označenému místu na obraze (Obr. 51). Je to způsobeno objektivem mikroskopu, který vytváří převrácený obraz zkoumaného objektu.

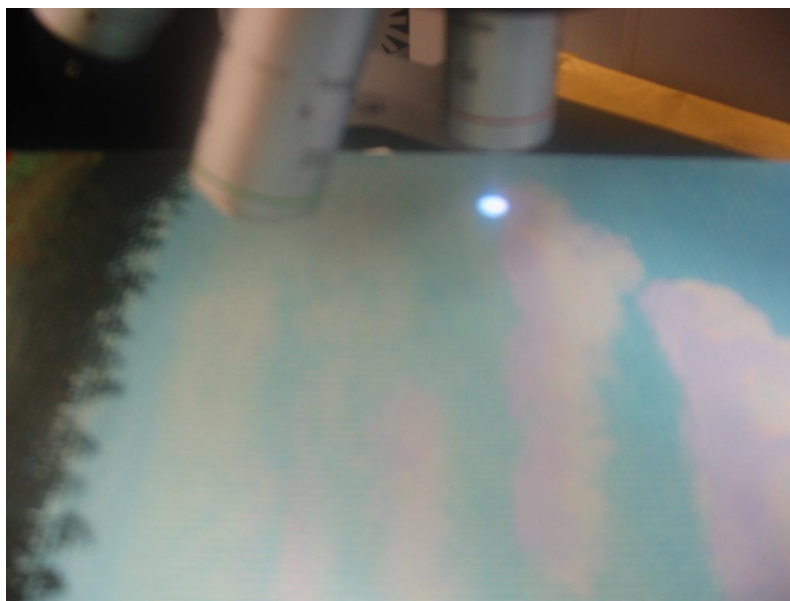
6.5.1 Výsledky mapování – malba 01 – Olej



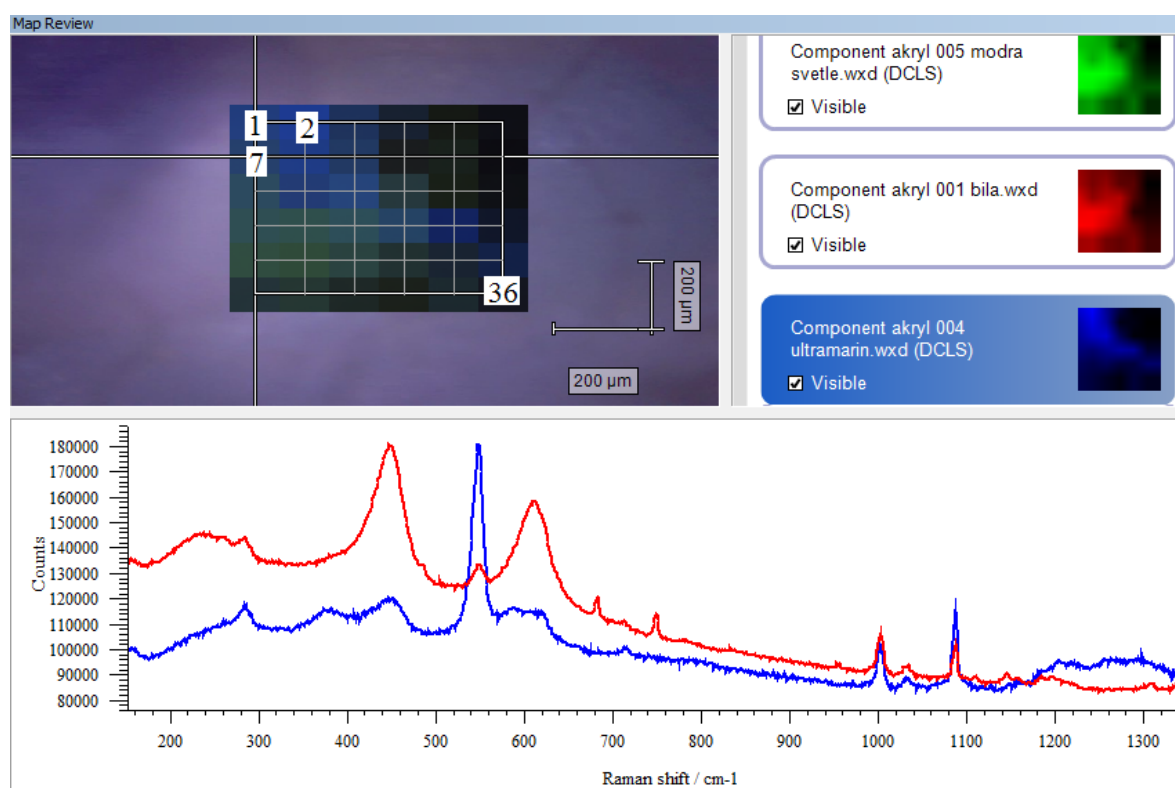
Obr. 53. Plošné mapování zobrazené v programu WiRETM 3.2 – malba 01 – Olej (porovnání se spektrem permanentní zeleně)

Na obrázku (Obr. 53) vlevo nahoře je zobrazena vybraná oblast pro plošné mapování, která je rozdělena mřížkou na 44 bodů (11 x 4). Kurzor (kříž) je umístěn v bodě 6, kde byla předpokládána přítomnost permanentní zeleně. V dolní části obrázku je červenou barvou označeno naměřené spektrum v bodě 6 v porovnání s modře označeným spektrem permanentní zeleně. Z obou spekter je patrná shoda ve vlnočtech 684, 740, 775, 816, 1211, 1284, 1338 cm⁻¹. Je tedy zřejmé, že jsme schopni použité pigment v malbě jednoznačně identifikovat. Dokazuje to vždy shoda spekter naměřených při plošném mapování v porovnání s referenčními spektry jednotlivých pigmentů.

6.5.2 Výsledky mapování – malba 02 – AKRYL



Obr. 54. Osvětlená oblast pro funkci plošné mapování

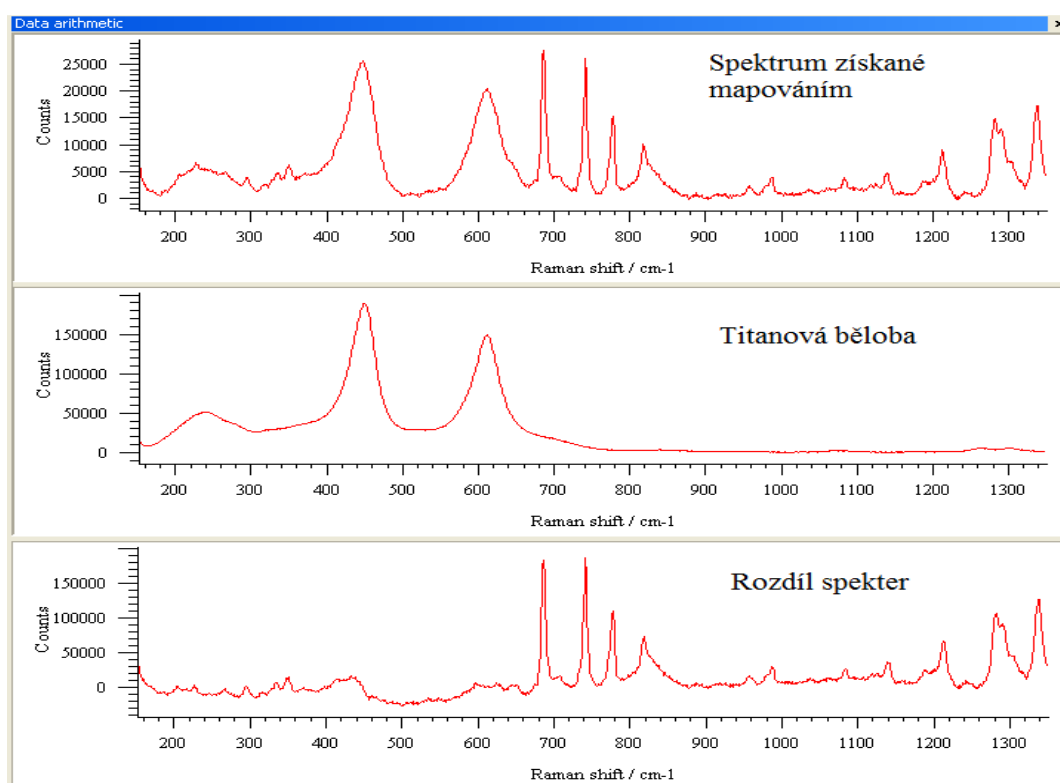


Obr. 55. Mapování – malba 02 – AKRYL

Na obrázku (Obr. 55) vlevo nahoře je zobrazena vybraná oblast pro plošné mapování, která je rozdělena mřížkou na 36 bodů (6 x 6). Kurzor (kříž) je umístěn v bodě 7, kde byla předpokládána přítomnost bílé a modré barvy. V dolní části obrázku je červenou barvou označeno naměřené spektrum v bodě 7 v porovnání s modře označeným spektrem ultramarínu. Z obou spekter je patrná shoda ve vlnočtu 547 cm^{-1} , který je charakteristický pro lazurit, který je obsažen v pigmentu ultramarínu. Dále v naměřeném (červeně označeném) spektru stojí za povšimnutí vlnočty 237 , 448 a 611 cm^{-1} . Tyto hodnoty dokládají přítomnost běloby v tomto bodě.

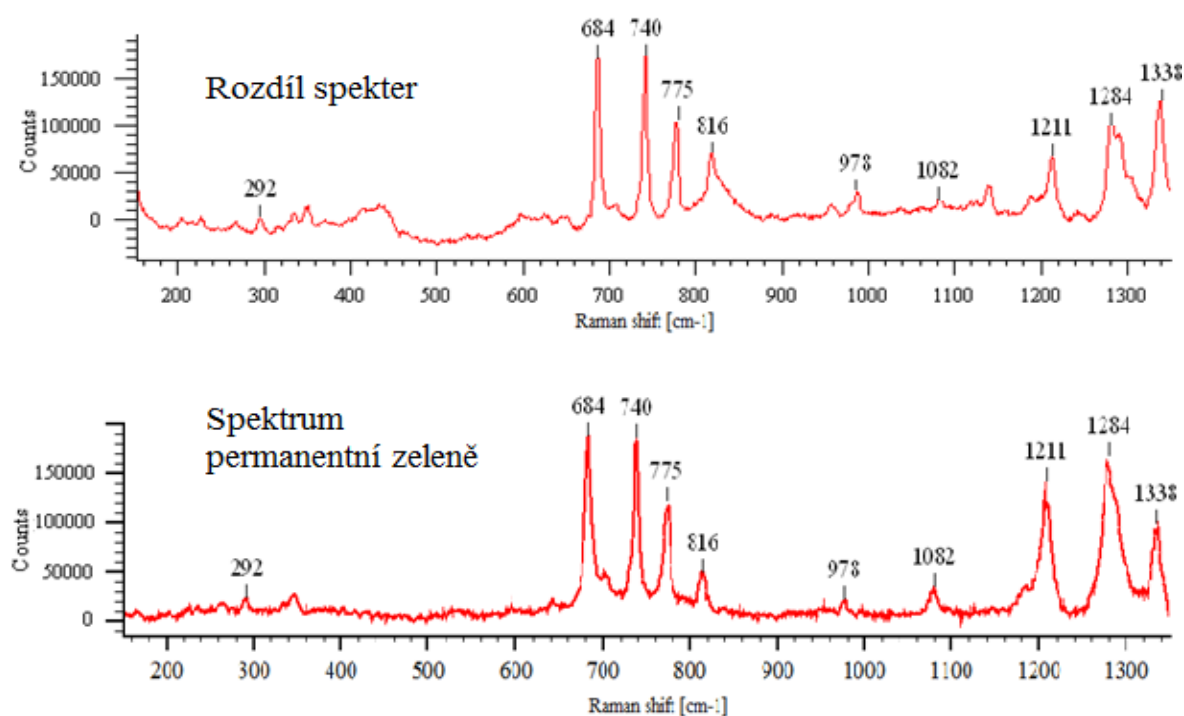
6.6 Použití aritmetických operací při práci s naměřenými spektry

V popisu programu WiRE™ 3.2 zmiňuji funkci pro aritmetické operace (Data arithmetic). Na obrázku (Obr. 56) je snímek z prostředí programu WiRE™ 3.2 při provádění funkce Data arithmetic, která slouží pro aritmetické operace se spektry načtenými v programu.



Obr. 56. Aritmetické operace se spektry – rozdíl

Jako praktický příklad zde uvádím odečet spektra titanové běloby od spektra získaného funkcí mapování, provedeného v oblasti kde byl předpoklad přítomnosti permanentní zeleně a běloby.



Obr. 57. Rozdíl spekter v porovnání se spektrem permanentní zeleně

Výsledný rozdíl představuje spektrum permanentní zeleně, což dokazuje porovnání spekter v obrázku (Obr. 57).

6.7 Shrnutí průběhu měření a diskuze získaných výsledků

Zhodnocením výsledků měření v experimentální části jsme dospěli k několika závěrům. Při analýze pigmentů olejových a akrylových barev bylo měřeno celkem 18 vzorků. Po provedení několika zkušebních měření a nastavení všech parametrů, které jsou uvedeny v tabulce (Tab. 1), jsme provedli závazné měření jednotlivých pigmentů. Měření probíhalo poměrně rychle (přibližně dvě minuty na jeden vzorek pigmentu). Vzorky nebylo nutné žádným způsobem upravovat. Porovnání naměřených spekter se spektry v databázích již vyžadovalo více času. Při prohlížení databází k vyhledání odpovídajícího spektra k určitému pigmentu byly využity informace uvedené v tabulce (Tab. 2). Při provedení funkce plošné mapování bylo nutné nastavit parametry dle parametrů při měření referenčních spekter. Bylo zjištěno, že jsme schopni bez problémů identifikovat jednotlivé barvy v malbě. Metoda je velmi efektivní zejména pro minimální přípravu vzorku (v našem případě žádná), je nedestruktivní, rychlá. Při analýze obrazů je možno Ramanovu spektroskopii využít nejen ke zkoumání vybrané oblasti za použití funkce plošné mapování ale například studovat podkladové materiály (plátna, desky, papír).

ZÁVĚR

Ramanova spektroskopie patří mezi dynamicky se rozvíjející analytické metody, je velice efektivní a v rukou odborníků na danou oblast vědy se stává silným nástrojem.

Tato práce přináší cenné informace čtenáři, který má základní představu o Ramanově spektroskopii a má například v budoucnu zájem hlouběji se zabývat aplikací této metody při ověřování pravosti uměleckých předmětů, a to zejména maleb.

Teoretická část této práce je pojata jako úvod do problematiky Ramanovy spektroskopie a obsahuje informace o fyzikálních jevech, které umožňují zkoumat Ramanova spektra. Pro možnosti využití metody uvádím některé obory. Oblast využití je však mnohem větší. Dalo by se říci, že metodu je možné využít všude tam, kde je potřeba bezkontaktním, nedestruktivním měřením analyzovat složení materiálů. Co se týká využití metody vztahující se ke kulturnímu dědictví, je možné analyzovat materiály, jako jsou papír, polymery, sklo, keramika, pryskyřice, vlákna, korozní produkty a samozřejmě pigmenty, barviva či inkousty. Pokud se jedná o přírodní dědictví lze metodu využít k analýze drahých kamenů, minerálů a fosilií.

Zpracováním praktické části byly splněny všechny předpoklady, které jsou uvedeny v teoretické části jako výhody použití Ramanovy spektroskopie při ověřování pravosti uměleckých předmětů. Jak jsme si ověřili, měření bylo bezkontaktní, nedestruktivní, vzorky nebylo potřeba žádným způsobem upravovat, což je u cenných uměleckých děl zásadní výhoda. Hodnota uměleckých děl bývá vysoká a jakýkoliv zásah nebo jejich úprava je nemyslitelná.

Práce obsahuje výsledky analýzy několika vybraných pigmentů. Výsledky v textové formě jsou doplněny obrázky s Ramanovými spektry. Programové vybavení, které je k dispozici na UTB FAI umožňuje vytvořit vlastní knihovnu jako databázi Ramanových spekter anorganických pigmentů, což může být námětem ke zpracování další práce.

Nové technologie umožňují vyrábět a uvádět na trh přesnější přístroje k měření Ramanových spekter. Aplikační možnosti této metody se tak v budoucnu zajisté ještě rozšíří.

CONCLUSION

Raman spectroscopy belongs to the analytical methods which develop very dynamically, it is very efficient and it can become a very strong tool, if it is handled by specialists for the particular field of science.

This work brings some valuable information for a reader who has the essential idea about Raman spectroscopy and who is interested – maybe in the future – in dealing in more details with application of this method, if verifying authenticity of works of art, especially of paintings.

The theoretical part of this work is elaborated as the introduction to the whole matter of Raman spectroscopy and it includes information about physical phenomena enabling to research Raman spectra. I mention some branches to show possibilities where the method can be applied. However, the application field is much greater. It could be said that this method can be used in all cases, where it is necessary to analyse the material composition using some contactless and non-destructive measuring. Regarding to the method application connected with cultural inheritance, it is possible to analyse materials like paper, polymers, glass, ceramics, resin, fibres, corrosive products and of course pigments, colouring substances or ink. If natural inheritance is considered, the method can be used to analyse precious stones, minerals and fossils.

Having elaborated the practical part, all expectations were met, which have been mentioned in the theoretical part as advantages of using Raman spectroscopy at verification of authenticity of works of art. As it has been proved, the measuring was contactless and non-destructive one, it was not necessary to adapt samples in any way, which is the essential and crucial advantage at valuable works of art. The value of works of art is usually a huge one and any intervention to them or any modification of them cannot be accepted.

The work includes the results of analysis performed at some selected pigments. The results written in the text form are completed with pictures with Raman spectra. The program equipment available at UTB FAI enables to create the own library as a database of Raman spectra of inorganic pigments, which can be a topic to elaborate another work.

New technologies enable to manufacture more precise instruments specified to measure Raman spectra and introduce them to the market. Due to this fact, application possibilities of this method will be certainly increased very much in the future.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] GARDINER, D, P GRAVES a H BOWLEY. *Practical Raman spectroscopy*. New York: Springer-Verlag, c1989. ISBN 03-875-0254-8.
- [2] SODOMKA, Lubomír, Magdalena SODOMKOVÁ a H BOWLEY. *Nobelovy ceny za fyziku 1901-1997*. 1. vyd. Praha: Set out, 1997, 158 s. Historica. ISBN 80-902-0585-2.
- [3] Sir C.V. Raman Of India - Nobel Prize Winner, Physics (1930). *Wise Dude - He's got the answers to your questions* [online]. © 2006 [cit. 2013-04-25]. Dostupné z: http://www.wisedude.com/personalities/cv_raman.htm
- [4] HARRIS, Daniel C a Michael D BERTOLUCCI. *Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*. New York: Dover Publications, 1989c1978, xii, 550 p. ISBN 04-866-6144-X.
- [5] HOLLAS, J. *Modern spectroscopy*. 4TH ED. Chichester: John Wiley, 2004, 452 s. ISBN 04-708-4416-7.
- [6] Flexibilní Ramanův systém. *Renishaw: apply innovation* [online]. © 2003 [cit. 2013-04-25]. Dostupné z: <http://resources.renishaw.com/en/download/invia-raman-microscope-excitation-wavelength-options--4269>
- [7] SCHRADER, Bernhard a D BOUGEARD. *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*. 4th ed. New York: VCH, c1995, xx, 787 p. ISBN 35-272-6446-9.
- [8] Ústav analytické chemie VŠCHT Praha: Ramanova spektrometrie. MATĚJKA, Pavel, Marcela DENDISOVÁ a Pavel ŽVÁTORA. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze* [online]. [2003] [cit. 2013-04-25]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>
- [9] COLTHUP, N. B., DALY, L. H., WIBERLEY, S. E. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. 3rd ed. Boston: Academic Press, 1990, 547s. ISBN 01-218-2554-X.

- [10] Úvod do distribuovaných optovláknových systémů založených na Ramanově jevu pro měření teploty. *České vysoké učení technické v Praze: Fakulta elektrotechnická, Katedra telekomunikační techniky* [online]. © 2007 [cit. 2013-04-04]. Dostupné z: <http://access.feld.cvut.cz/view.php?cisloclanku=2010030001>
- [11] GARDINER, D, P GRAVES a H BOWLEY. *Practical Raman spectroscopy: methods and applications*. 3rd ed. New York: Springer-Verlag, c1989, viii, 157 p. ISBN 03-875-0254-8.
- [12] Infračervená a Ramanova spektrometrie. *Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci: Katedra analytické chemie - UP Olomouc* [online]. [2008] [cit. 2013-04-19]. Dostupné z: <http://ach.upol.cz/user-files/intranet/im-ir-raman-pdf-1287047361.pdf>
- [13] Zlaté nanohvězdičky – nanozesilovače pro Ramanovu spektroskopii. KŘÍHA, Vítězslav. *Aldebaran Group for Astrophysics* [online]. [2009] [cit. 2013-04-20]. Dostupné z: http://www.aldebaran.cz/bulletin/2009_17_gol.php
- [14] LAKOWICZ, Joseph R, P GRAVES a H BOWLEY. *Principles of fluorescence spectroscopy: methods and applications*. 3rd ed. New York: Springer, c2006, xxvi, 954 p. ISBN 03-873-1278-1.
- [15] Journal of Colloid and Interface Science. *Science direct* [online]. © 2013 [cit. 2013-04-18]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711009799>
- [16] What is Raman spectroscopy. *InPhotonics: Makers of the Raman Probe (TM) and Raman spectrometer Raman spectroscopy* [online]. © 1998-2012 [cit. 2013-04-18]. Dostupné z: <http://www.inphotonics.com/raman.htm>
- [17] SCHMITT, M. aj. POPP. *Raman spectroscopy at the beginning of the twenty-first century*. Journal of Raman spectroscopy. 37(1-3), 20 – 28. 2006. ISSN: 1097-4555.
- [18] BARALDI, P., TINTI, A. *Raman spectroscopy in art and archaeology*. Journal of Raman spectroscopy. 39, 963 – 965. 2008. ISSN: 1097-4555.

- [19] Crosshatching on a SiGe film grown on a Si001 substrate studied by Raman mapping and atomic force microscopy. CHEN, H., Y. K. LI, C. S. PENG, H. F. LIU, Y. L. LIU, Q. HUANG a J. M. ZHOU. *TRIPOD* [online]. [2002] [cit. 2013-04-25]. Dostupné z: <http://www.inphotonics.com/raman.htm>
- [20] LOA, I. *Raman spectroscopy on carbon nanotubes at high pressure*. Journal of Raman spectroscopy. 34(7-8), 611 – 627. 2006. ISSN: 1097-4555.
- [21] CHALMERS, John M, Howell G EDWARDS a Michael D HARGREAVES. *Infrared and Raman spectroscopy in forensic science: methods and applications*. 1. vyd. Hoboken: Wiley, 2012, p. cm. ISBN 978-047-0749-067.
- [22] CLARK, R. J. H., *Raman microscopy as a structural and analytical tool in the fields of art and archaeology*. Journal of Molecular Structure. 27(834-836), 74 – 80. 2007. ISSN: 0022-2860.
- [23] CHALMERS, Ed. by Howell G. M. Edwards; John M. *Raman spectroscopy in archaeology and art history*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005. ISBN 08-540-4522-8.
- [24] ANDRLE, Michal. Tajemná mapa Vinlandu. Podvrh, či nikoliv. In: *21. století* [online]. 2012 [cit. 2013-04-24]. Dostupné z: <http://21stoleti.cz/blog/2012/01/20/tajemna-mapa-vinlandu-podvrh-ci-nikoliv/>
- [25] Paradigm Shift: A Change in How We See The World. *Transpacific Project* [online]. © 2013 [cit. 2013-04-20]. Dostupné z: <http://www.transpacificproject.com/index.php/paradigm-shift/>
- [26] Analysis of Pigmentary Materials on the Vinland Map and Tartar Relation by Raman Microprobe Spectroscopy. *Webexhibits - Vinland* [online]. © 2010 [cit. 2013-04-24]. Dostupné z: <http://www.webexhibits.org/vinland/paper-clark02.html>
- [27] Explore the Evidence. *The Vinland Map* [online]. © 2006 [cit. 2013-04-24]. Dostupné z: <http://www.webexhibits.org/vinland/paper-clark02.html>

- [28] SCHULTE, F., BRZEZINKA, K. W., LUTZENBERGER, K., STEGE, H., PANNE, U. *Raman spectroscopy of synthetic organic pigments used in 20th century works of art*. Journal of Raman spectroscopy. 39, 1455 – 1463. 2008. ISSN: 1097-4555.
- [29] ColoRaman project. *Laboratorio di Datazione tramite Luminescenza* [online]. [cit. 2013-05-18]. Dostupné z: <http://oldweb.ct.infn.it/~archo/>
- [30] Raman Spectroscopic Library. *UCL - London's Global University* [online]. © 1999-2010 [cit. 2013-05-18]. Dostupné z: <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html>
- [31] *Romanian Database of Raman Spectroscopy: Home for minerals and pigments Raman spectra* [online]. ©2009 - 2013 [cit. 2013-05-18]. Dostupné z: <http://rdrs.uaic.ro/index.html>
- [32] Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Science Direct* [online]. © 2013 [cit. 2013-05-18]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142500004959>
- [33] PARRAMÓN, José M. *Velká kniha o olejomalbě*. 1. vyd. Praha: Svojtka a Vašut, 1996, 191 s. ISBN 80-718-0094-5.
- [34] Hi-Res Images of Cobalt. *Hi-Res Images of Chemical Elements* [online]. [2011] [cit. 2013-05-18]. Dostupné z: <http://images-of-elements.com/cobalt.php>
- [35] Heavy Metals. *Dartmouth College* [online]. © 2013 [cit. 2013-05-18]. Dostupné z: http://www.dartmouth.edu/~rpsmith/Heavy_Metals.html
- [36] Pigments through the Ages - Manufacture Recipes - Viridian. *Webexhibits - Pigments* [online]. [2013] [cit. 2013-05-18]. Dostupné z: http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/recipe/viridian.html/Heavy_Metals.html
- [37] Lapis lazuli. *My World Rocks* [online]. [2010] [cit. 2013-05-18]. Dostupné z: <http://rocks2minerals.blogspot.cz/2010/11/lapis-lazuli-rock-on.html>

- [38] Pigment Yellow 31. *Hello Trade* [online]. [2013] [cit. 2013-05-18]. Dostupné z: <http://www.hellotrade.com/weiba-chemicals/pigment-yellow-31.html>
- [39] Burnt Sienna. *Olde Mill Store* [online]. © 2009 [cit. 2013-05-18]. Dostupné z: https://www.oldemill.com/store/product_info.php/cPath/45/products_id/693?osCsid=3de9ea7fbae366b28385d1f2f53ab55

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CCD	Charge-Coupled Device – součástka pro snímání obrazové informace
cm^{-1}	jednotka vlnočtu
DNA	kyselina deoxyribonukleová
E	energie fotonu
E_{vib}	vibrační energie částice
h	Planckova konstanta
I	intenzita záření
IR	infračervené elektromagnetické záření
mW	jednotka výkonu
nm	jednotka vlnové délky
m^2	jednotka plochy (platí i pro μm^2 , dm^2)
NIR	Near Infrared Range – oz načení blízké infračervené oblasti světelného spektra
PRS	Resonance Raman Scattering – rezonanční Ramanův rozptyl
SERS	Surface Enhanced Raman Scattering – povrchem zesílený Ramanův rozptyl
T	transmitance
UV	Ultra Violet – označení oblasti ultrafialového světelného spektra
ν_0	frekvence budícího záření z excitačního zdroje
ν_{vib}	vibrační frekvence molekuly
α	polarizovatelnou molekuly
λ	vlnová délka
μ_D	dipólový moment
μm	jednotka délky
$\tilde{\nu}$	vlnočet

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. C. V. Raman [3]</i>	11
<i>Obr. 2. Charakteristické údaje excitačních laserů [6]</i>	12
<i>Obr. 3. Znázornění vzniku Ramanova záření</i>	13
<i>Obr. 4. Schéma dvoufotonových přechodů</i>	15
<i>Obr. 5. Znázornění odrazu fotonů od molekul vzorku [10]</i>	15
<i>Obr. 6. Molekulové vibrace – Methylen [12]</i>	16
<i>Obr. 7. Ramanovo spektrum oxidu titaničitého (TiO₂) [15]</i>	18
<i>Obr. 8. Ramanovo a IR spektrum polystyrenu [16]</i>	19
<i>Obr. 9. Blokové schéma Ramanova spektrometru</i>	20
<i>Obr. 10. Kříž sv. Zaccaria z 9. století [22]</i>	22
<i>Obr. 11. Freska z 12. století [22]</i>	23
<i>Obr. 12. Mapa Vinlandu [25]</i>	24
<i>Obr. 13. Analýza mapy Vinlandu [27]</i>	26
<i>Obr. 14. Ramanovo spektrum žluté oblasti mapy Vinlandu [26]</i>	26
<i>Obr. 15. Ramanův spektrometr inVia Basis od firmy Renishaw</i>	32
<i>Obr. 16. Vzorky pigmentů na sololitové desce</i>	34
<i>Obr. 17. Měření Ramanových spekter připravených vzorků</i>	34
<i>Obr. 18. Rutil – modifikace oxidu titaničitého [31]</i>	37
<i>Obr. 19. Anatas – modifikace oxidu titaničitého [31]</i>	37
<i>Obr. 20. Naměřené spektrum – titanová běloba (vzorek č. 01)</i>	38
<i>Obr. 21. Spektrum z databáze E – titanová běloba (rutil) [32]</i>	38
<i>Obr. 22. Spektrum z databáze E – titanová běloba (anatas) [32]</i>	39
<i>Obr. 23. Kobalt [34]</i>	39
<i>Obr. 24. Naměřené spektrum – kobaltová modř (vzorek č. 02)</i>	40
<i>Obr. 25. Spektrum z databáze B – kobaltová modř [29]</i>	40
<i>Obr. 26. Sirník rtuťnatý [35]</i>	41
<i>Obr. 27. Naměřené spektrum – rumělka červená světlá (vzorek č. 03)</i>	41
<i>Obr. 28. Porovnání naměřených spekter – titanová běloba a rumělka červená světlá</i>	42
<i>Obr. 29. Práškový pigment – permanentní zeleň [36]</i>	42
<i>Obr. 30. Naměřené spektrum – permanentní zeleň (vzorek č. 04)</i>	43
<i>Obr. 31. Spektrum z databáze E – permanentní zeleň [32]</i>	43

<i>Obr. 32. Minerál lazurit [37]</i>	44
<i>Obr. 33. Porovnání spekter – ultramarín fialový, titanová běloba, lazurit</i>	45
<i>Obr. 34. Práškový pigment – žluť citrónová [38]</i>	46
<i>Obr. 35. Naměřené spektrum – žluť citrónová (vzorek č. 06)</i>	46
<i>Obr. 36. Spektrum z databáze E – žluť citrónová [32]</i>	46
<i>Obr. 37. Práškový pigment – siena pálená [39]</i>	47
<i>Obr. 38. Naměřené spektrum – siena pálená (vzorek č. 07)</i>	47
<i>Obr. 39. Spektrum z databáze B – siena pálená [29]</i>	48
<i>Obr. 40. Naměřené spektrum – okr světlý (vzorek č. 08)</i>	48
<i>Obr. 41. Naměřené spektrum – sráž alizarinová tmavá (vzorek č. 09)</i>	49
<i>Obr. 42. Proces schnutí olejových barev – permanentní zeleň</i>	50
<i>Obr. 43. Proces schnutí olejových barev – žluť citrónová</i>	50
<i>Obr. 44. Proces schnutí olejových barev – siena pálená</i>	51
<i>Obr. 45. Porovnání spekter: titanová běloba (olej) a bílá (akryl)</i>	52
<i>Obr. 46. Porovnání spekter: permanentní zeleň (olej) a zeleň tmavá (akryl)</i>	53
<i>Obr. 47. Porovnání spekter: ultramarín fialový (olej) a ultramarín (akryl)</i>	53
<i>Obr. 48. Malba 01 – Olej</i>	54
<i>Obr. 49. Malba 02 – AKRYL</i>	54
<i>Obr. 50. Umístění vzorku (malba 01 – Olej) na motorický stůlek</i>	55
<i>Obr. 51. Vybraná oblast pro funkci plošné mapování</i>	56
<i>Obr. 52. Vybraná oblast pro plošné mapování zobrazená v programu WiRE™ 3.2</i>	56
<i>Obr. 53. Plošné mapování zobrazené v programu WiRE™ 3.2 – malba 01 – Olej (porovnání se spektrem permanentní zeleně)</i>	57
<i>Obr. 54. Osvětlená oblast pro funkci plošné mapování</i>	58
<i>Obr. 55. Mapování – malba 02 – AKRYL</i>	58
<i>Obr. 56. Aritmetické operace se spektry – rozdíl</i>	59
<i>Obr. 57. Rozdíl spekter v porovnání se spektrem permanentní zeleně</i>	60
<i>Obr. 58. Naměřené spektrum – bílá (vzorek č. 01)</i>	75
<i>Obr. 59. Naměřené spektrum – hněd' světlá (vzorek č. 03)</i>	75
<i>Obr. 60. Naměřené spektrum – ultramarín (vzorek č. 04)</i>	76
<i>Obr. 61. Naměřené spektrum – Modř světlá (vzorek č. 05)</i>	76
<i>Obr. 62. Naměřené spektrum – zeleň tmavá (vzorek č. 06)</i>	77
<i>Obr. 63. Naměřené spektrum – zeleň světlá (vzorek č. 07)</i>	77

<i>Obr. 64. Naměřené spektrum – červená tmavá (vzorek č. 08).....</i>	<i>78</i>
<i>Obr. 65. Naměřené spektrum – červená světlá (vzorek č. 09)</i>	<i>78</i>
<i>Obr. 66. Naměřené spektrum – žlutá tmavá (vzorek č. 10)</i>	<i>79</i>

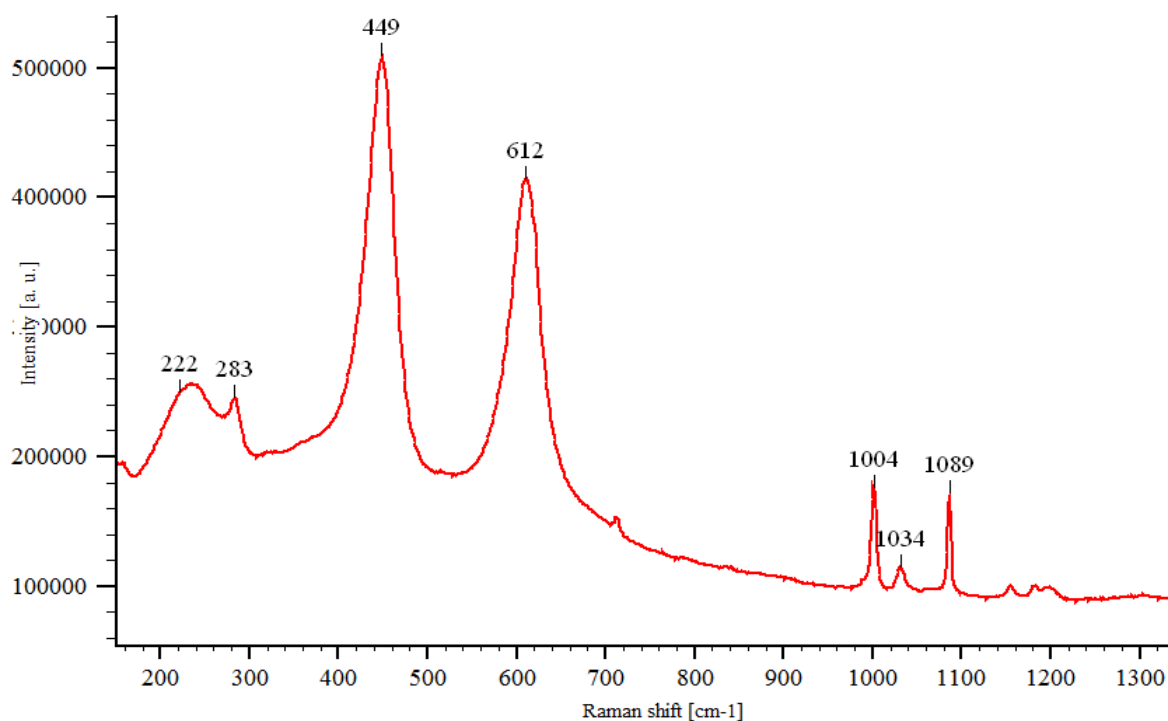
SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Parametry měření</i>	<i>35</i>
<i>Tab. 2. Informace k olejovým barvám Mánes 10 od firmy KOH-I-NOOR</i>	<i>36</i>
<i>Tab. 3. Informace k akrylovým barvám ACRYLIC 10 od firmy KOH-I-NOOR</i>	<i>52</i>

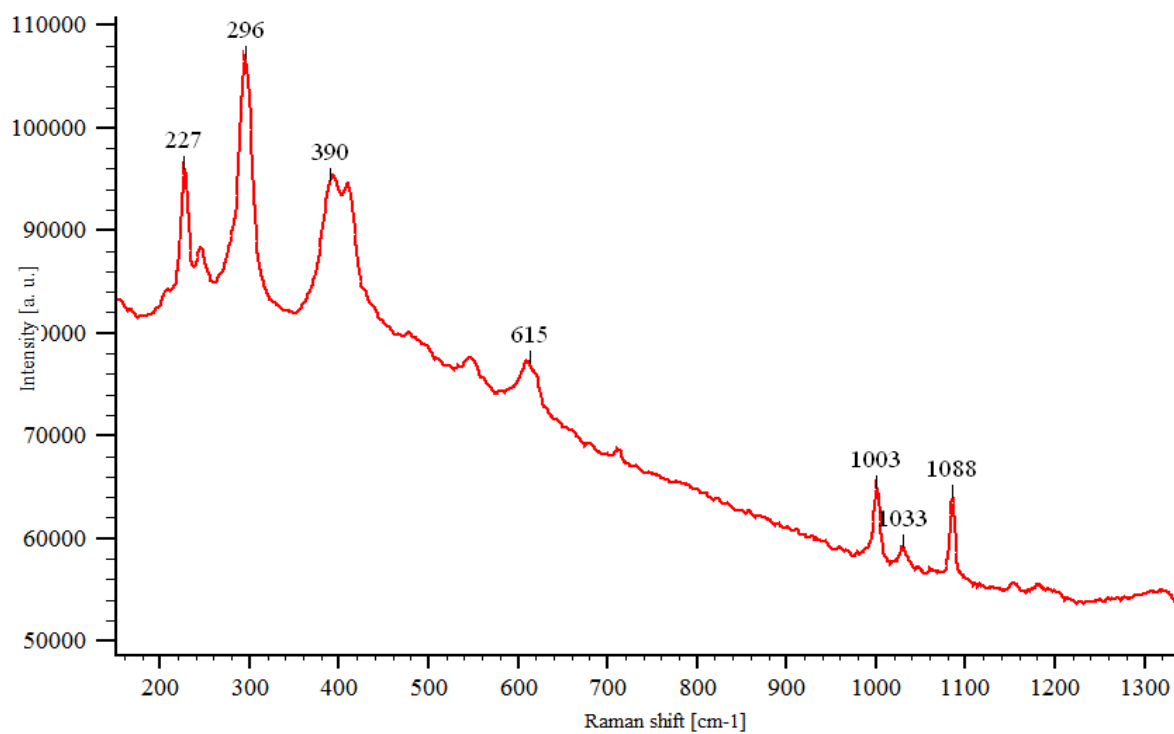
SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA P I: NAMĚŘENÁ RAMANOVA SPEKTRA AKRYLOVÝCH BAREV

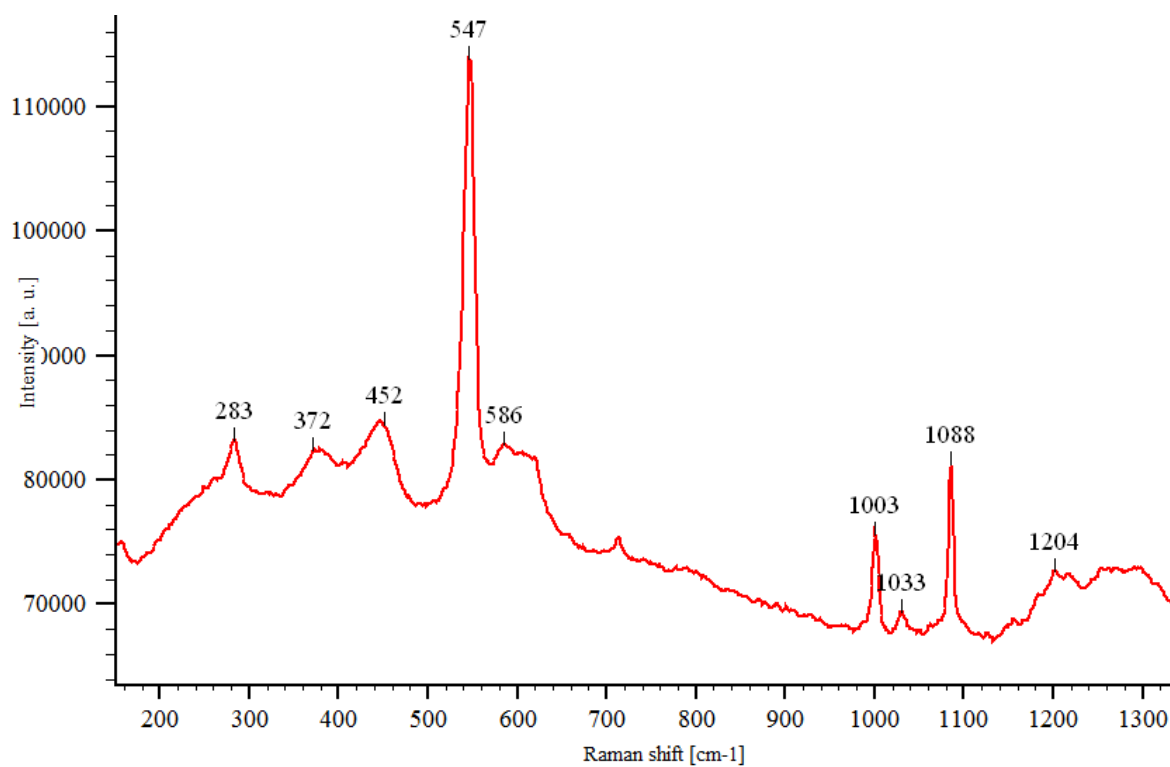
PŘÍLOHA P I: NAMĚŘENÁ RAMANOVA SPEKTRA AKRYLOVÝCH BAREV



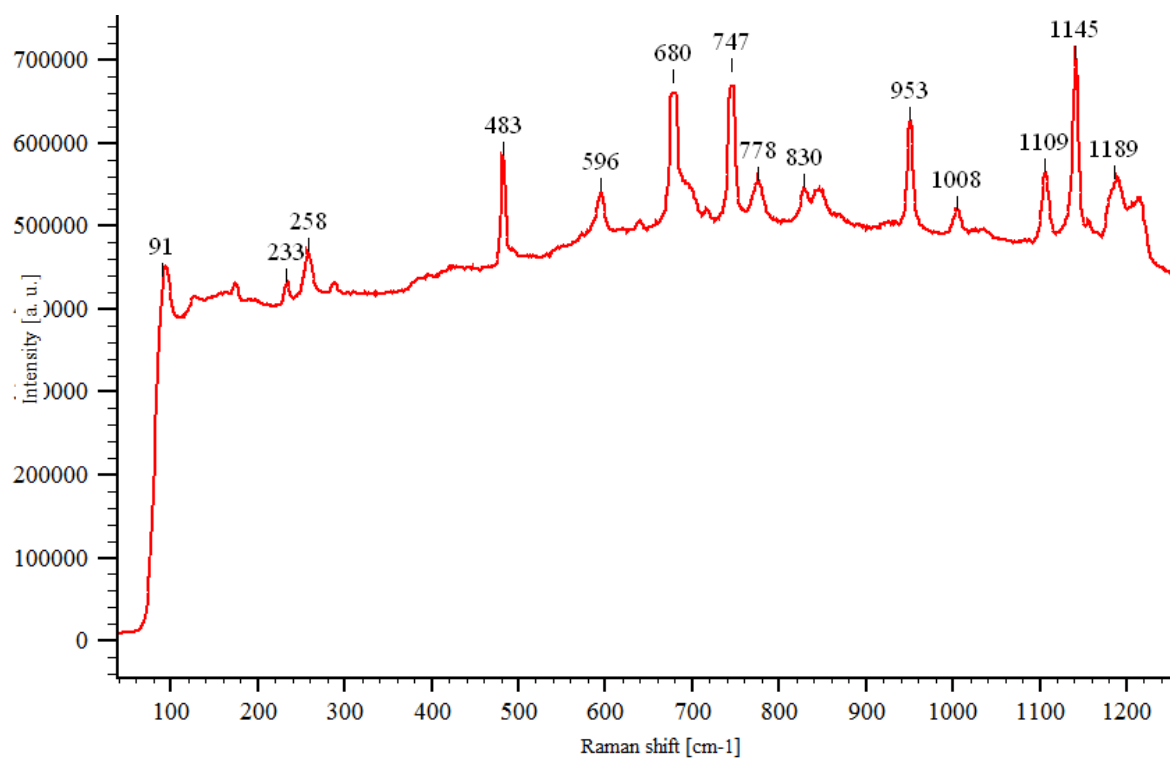
Obr. 58. Naměřené spektrum – bílá (vzorek č. 01)



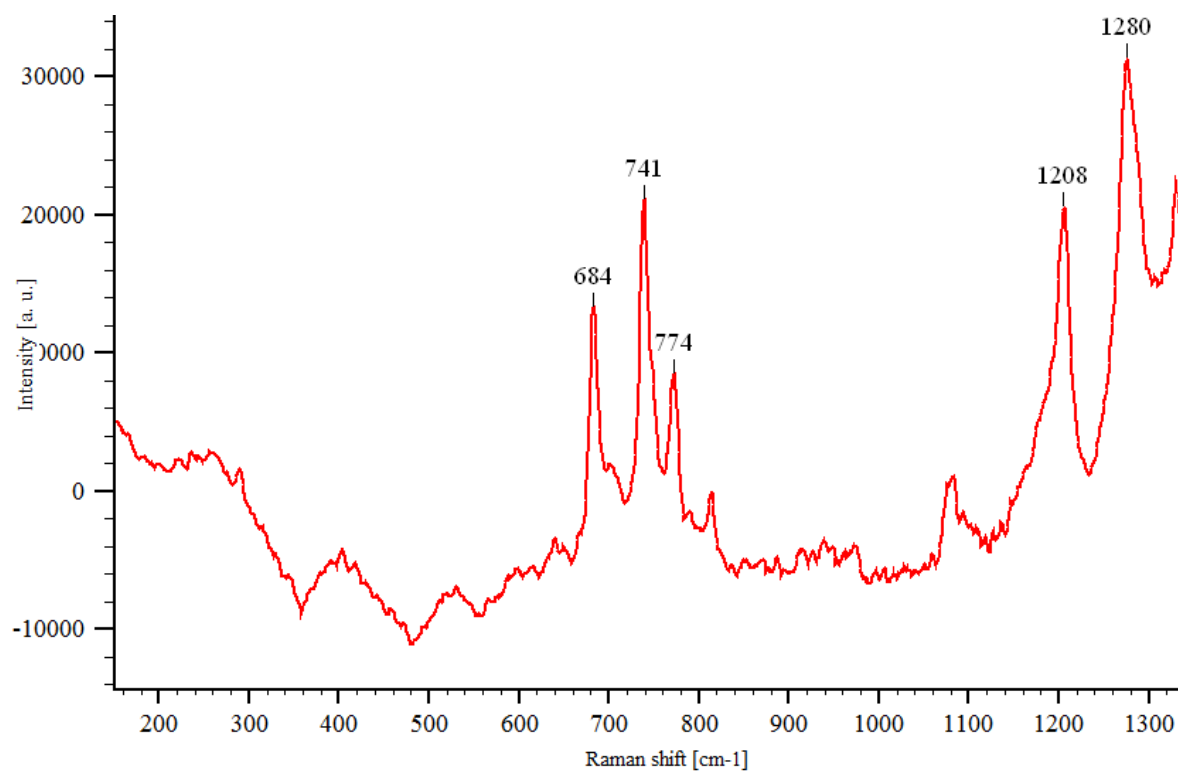
Obr. 59. Naměřené spektrum – hněd' světlá (vzorek č. 03)



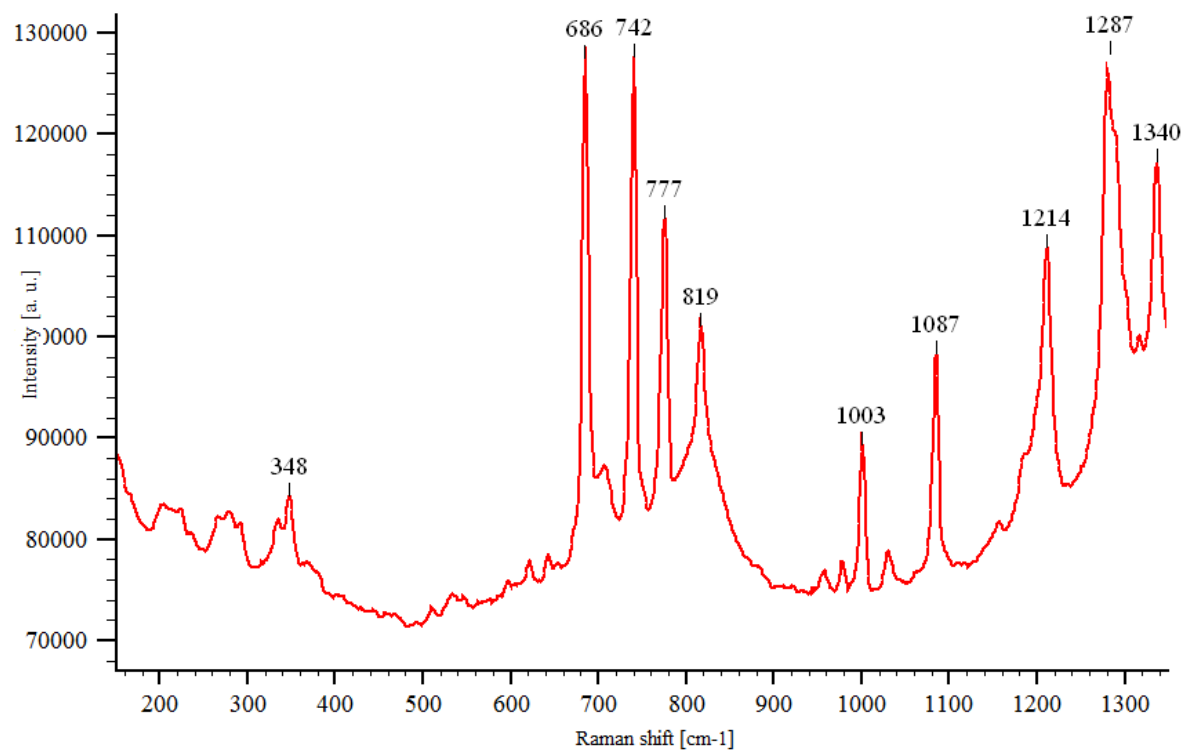
Obr. 60. Naměřené spektrum – ultramarín (vzorek č. 04)



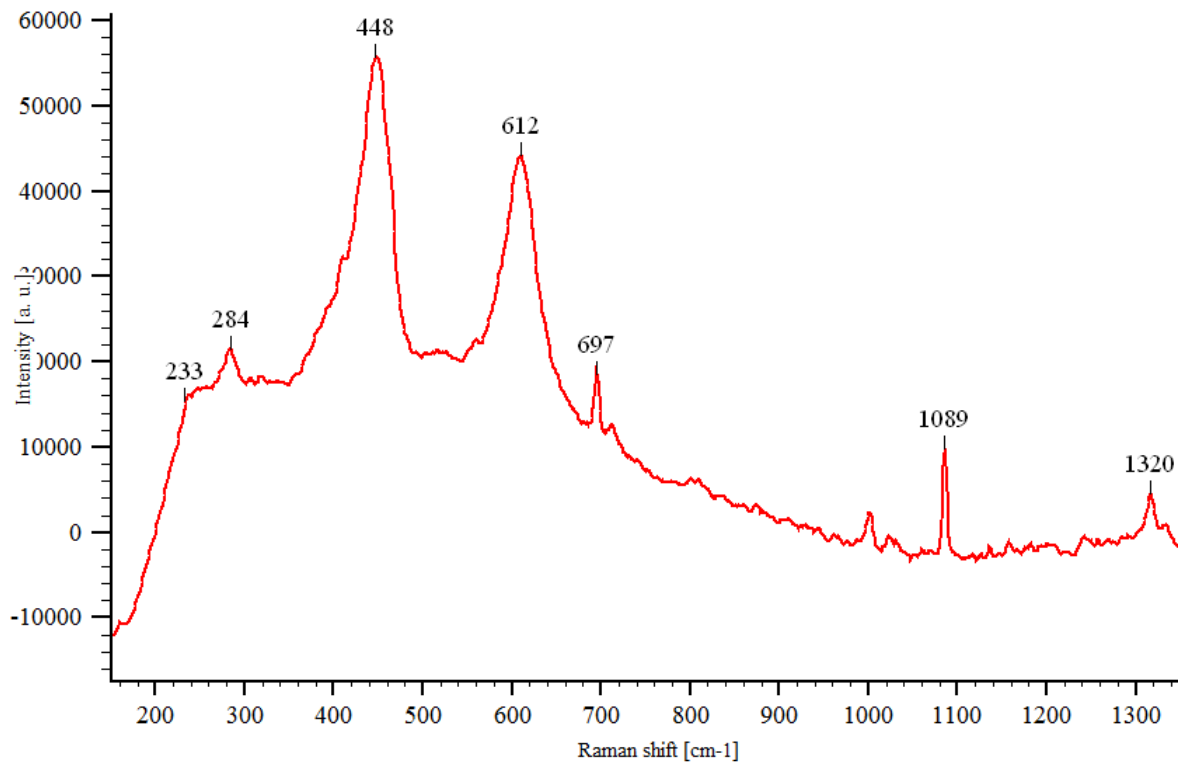
Obr. 61. Naměřené spektrum – Modř světlá (vzorek č. 05)



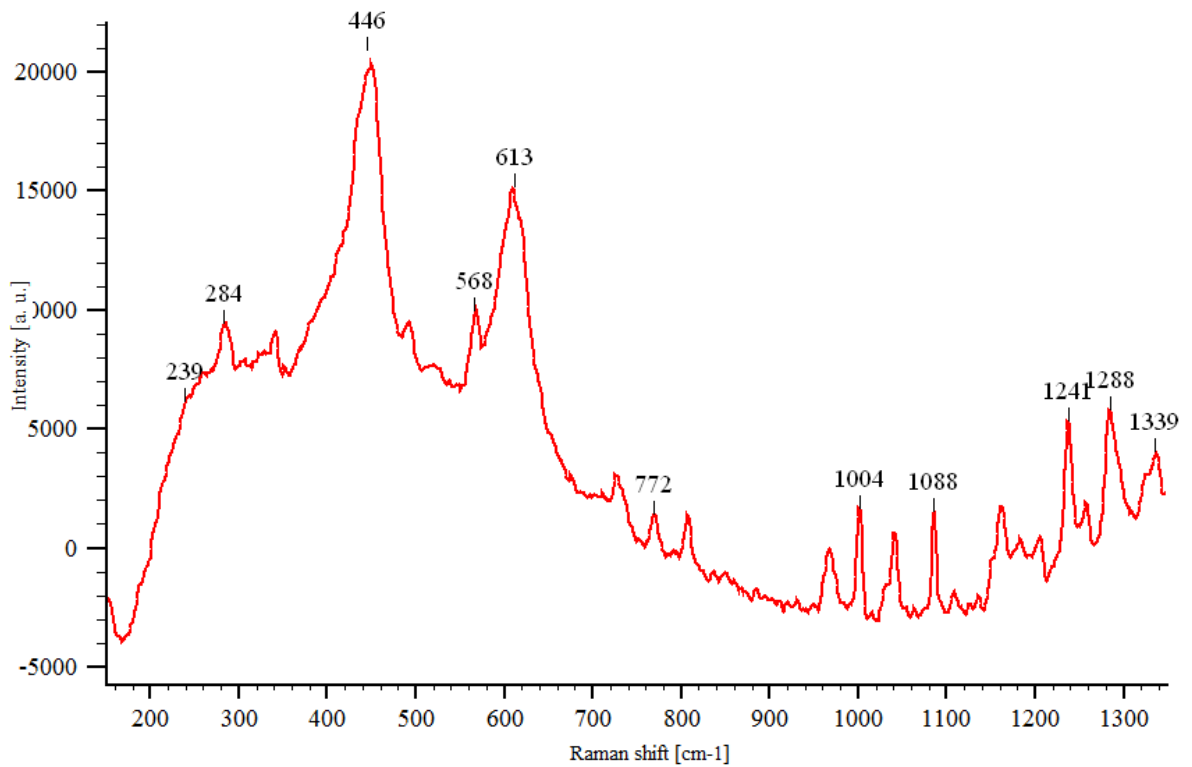
Obr. 62. Naměřené spektrum – zeleň tmavá (vzorek č. 06)



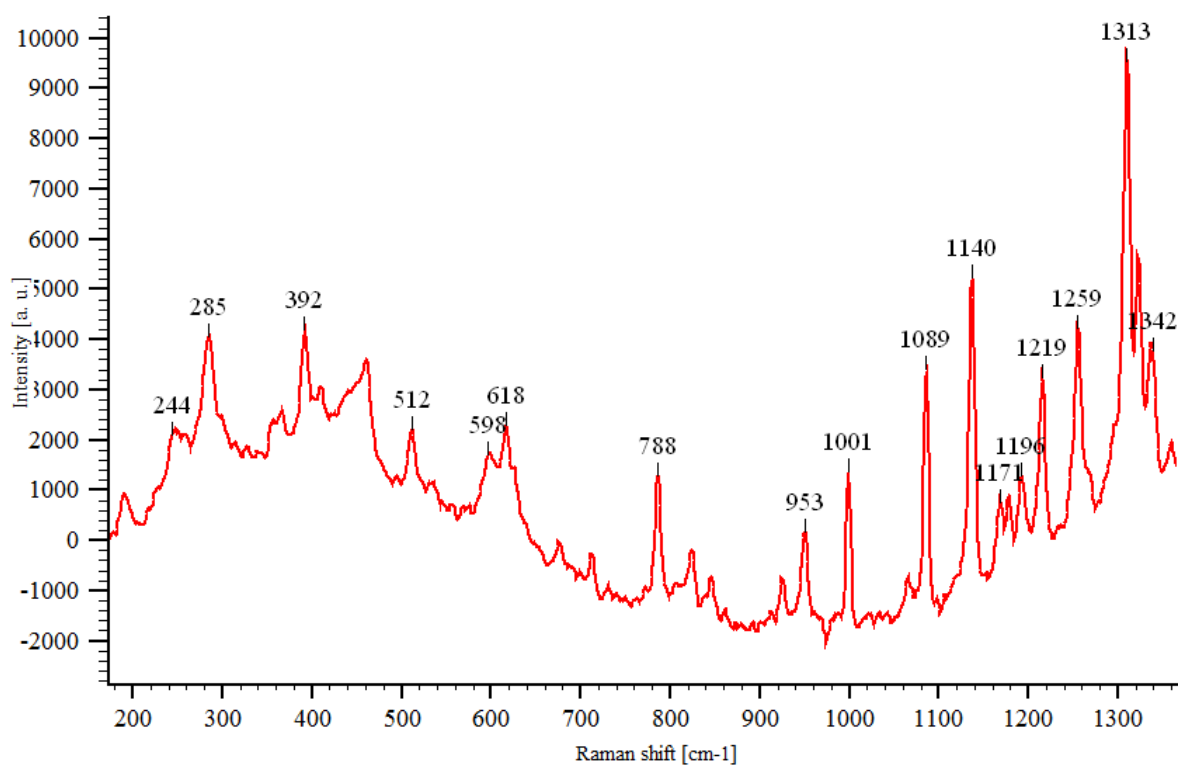
Obr. 63. Naměřené spektrum – zeleň světlá (vzorek č. 07)



Obr. 64. Naměřené spektrum – červená tmavá (vzorek č. 08)



Obr. 65. Naměřené spektrum – červená světlá (vzorek č. 09)



Obr. 66. Naměřené spektrum – žluť tmavá (vzorek č. 10)