

Spektroskopická analýza vláken

Bc. Jan Hraňo

Diplomová práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky
akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Hraňo**
Osobní číslo: **A14428**
Studijní program: **N3902 Inženýrská informatika**
Studijní obor: **Bezpečnostní technologie, systémy a management**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Spektroskopická analýza vláken**
Téma anglicky: **The Spectroscopic Analysis of Fibres**

Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se s metodami vibrační spektroskopie, zejména s Ramanovou spektroskopií.
2. Nastudujte možnosti aplikace vibrační spektroskopie pro analýzu a identifikaci různých typů vláken.
3. Uveďte význam vláken jakožto formy důkazních materiálů.
4. Připravte vzorky různých typů vláken pro experimentální analýzu.
5. Vzorky vláken proměřte a vyhodnoťte spektrální data.
6. Zhodnoťte použitelnost aplikované metody/metod.
7. Naměřená spektra a spektra získaná z dostupných zdrojů zpracujte do databáze spekter.

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. JIŘÍ STRAUS A KOLEKTIV. Kriminalistická metodika. Plzeň: Vydavatelství a nakladatelství Aleš Čeněk, 2006, 312 s. ISBN 9788086898667.
3. HOLLAS, J. Modern spectroscopy. 4th ed. Chichester: Wiley, c2004, xxiii, 452 s. ISBN 0-470-84416-7.
4. CHO, L. L. Identification of textile fiber by Raman microspectroscopy. Forensic Sci. J., 2007, 6.1: 55-62.
5. LUKÁŠ, Luděk. Bezpečnostní technologie, systémy a management III. 1. vyd. Zlín: VeRBuM, 2013, 456 s. ISBN 978-80-87500-35-4.
6. HOUCK, Max M. (ed.). Identification of textile fibers. Repr. Manchester: Textile Institute, 2009, 396 s. ISBN 978-184-5692-667.

Vedoucí diplomové práce: **Mgr. Hana Vašková, Ph.D.**
Ústav elektroniky a měření

Datum zadání diplomové práce: **5. února 2016**

Termín odevzdání diplomové práce: **16. května 2016**

Ve Zlíně dne 5. února 2016



doc. Mgr. Milan Adámek, Ph.D.
děkan



doc. RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc.
ředitel ústavu


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 připouští-li tak licenční smlouva uzavřená mezi mnou a Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně s tím, že vyrovnání případného přiměřeného příspěvku na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše) bude rovněž předmětem této licenční smlouvy;
- 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/bakalářské 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, dne


.....
podpis diplomanta

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá tématem využití metod vibrační spektroskopie pro analýzu a identifikaci vláken. Metody vibrační spektroskopie nabízejí zajímavé možnosti při identifikaci díky svým výhodám, jako je rychlost, nedestruktivnost i možnost získat charakteristický chemický otisk materiálu. Vlákna jsou považována za jednu z forem stopových důkazů. Při spáchání trestního činu mohou být přenesena mezi pachatelem a obětí nebo zanechána na místě činu. V práci je popsáno též rozdělení různých typů vláken a význam jakožto důkazního materiálu. V praktické části práce byla provedena měření vybraných vzorků vláken pomocí Ramanovy spektroskopie a ze získaných dat vytvořena databáze spekter vláken. Dále je experimentálně demonstrováno využití Ramanovy spektroskopie pro identifikaci vláken spolu s metodou Tape Lifting. Studována byla také možnost měření vlasů, zvířecích chlupů a stop krve na látce.

Klíčová slova: Ramanova spektroskopie, vibrační spektroskopie, textilní vlákna, analýza vláken, identifikace vláken, forenzní důkazy, Tape Lifting

ABSTRACT

This thesis deals with the use of vibrational spectroscopy methods for the analysis and identification of fibers. Methods of vibrational spectroscopy offer interesting possibilities for the identification because of its advantages such as rapidity, non-destructive measurements and the possibility of obtaining the characteristic chemical fingerprint of the material. The fibers are considered as a one form of trace evidence. They can be transferred between the perpetrator and his victim or left behind at the crime scene during committing a crime. The thesis also describes the classification of different types of fibers and their importance as evidence. In the practical part of the thesis were performed measurements of selected fiber samples using Raman spectroscopy and the data were used to create the Raman spectral database of fibers. Furthermore, it is experimentally demonstrated the use of Raman spectroscopy for the identification of fibers, together with Tape Lifting method. The possibility of measuring human hair, animal hair and traces of blood on textile fiber were also studied.

Keywords: Raman spectroscopy, vibrational spectroscopy, textile fibers, fiber analysis, identification of fibers, forensic evidence, Tape Lifting

Chtěl bych poděkovat Mgr. Haně Vaškové, Ph.D. za cenné rady, věcné připomínky a vstřícnost, trpělivost, jak při konzultacích, měřeních v laboratořích, tak i při vypracování diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat Bc. Janě Uhrové za poskytnutí rad z oblasti textilních vláken a vzorků pro měření. V neposlední řadě také celé své rodině a přítelkyni za podporu a pomoc při tvorbě této práce a celém studiu.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 SPEKTROSKOPIE	11
1.1 ELEKTROMAGNETICKÉ ZÁŘENÍ.....	11
1.1.1 Spektrum elektromagnetického záření.....	13
1.1.2 Interakce elektromagnetického záření s hmotou.....	14
1.2 STUPNĚ VOLNOSTI A POHYB MOLEKUL.....	15
2 VIBRAČNÍ SPEKTROSKOPIE	17
2.1 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE.....	18
2.1.1 Princip.....	18
2.1.2 Využití.....	20
2.1.3 Složení Ramanova spektrometru.....	21
2.1.4 Emisní spektrum.....	22
2.1.5 Výhody a nevýhody.....	23
2.2 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE.....	24
2.2.1 Složení infračerveného systému.....	25
2.2.2 Absorpční spektrum.....	26
2.2.3 Výhody a nevýhody.....	27
2.3 TERAHERTZOVÁ SPEKTROSKOPIE.....	28
2.3.1 Složení terahertzového systému.....	29
2.3.2 Výhody a nevýhody.....	30
3 ANALÝZA VLÁKEN	31
3.1 ROZDĚLENÍ TEXTILNÍCH VLÁKEN.....	31
3.1.1 Přírodní vlákna.....	32
3.1.2 Umělá vlákna.....	34
3.2 VLÁKNO JAKO DŮKAZNÍ MATERIÁL.....	39
3.2.1 Přenos.....	40
3.2.2 Přidělení shody.....	41
3.2.3 Shromažďování stop.....	42
3.3 ANALÝZA VLÁKEN POMOCÍ VIBRAČNÍ SPEKTROSKOPIE.....	44
3.3.1 Infračervená spektroskopie.....	45
3.3.2 Ramanova spektroskopie.....	48
II PRAKTICKÁ ČÁST	51
4 STANOVENÍ CÍLŮ VÝZKUMU	52
5 EXPERIMENTÁLNÍ ANALÝZA	53
5.1 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ.....	53
5.1.1 Program WiRE 3.2.....	54
5.2 CHARAKTERISTIKA VZORKŮ.....	55
5.3 PARAMETRY MĚŘENÍ.....	55
6 VÝSLEDKY MĚŘENÍ	56
6.1 MĚŘENÍ VLÁKEN TEXTILNÍCH TKANIN.....	56
6.1.1 Přírodní vlákna živočišná.....	56

6.1.2	Umělá vlákna ze syntetických polymerů	57
6.1.3	Přírodní vlákna rostlinná	58
6.1.4	Zhodnocení.....	60
6.2	DATABÁZE VLÁKEN	61
6.2.1	Lokální databáze vláken.....	61
6.2.2	Databáze vláken online	62
6.3	TAPE LIFTING A IDENTIFIKACE VLÁKEN	64
6.3.1	Zhodnocení.....	68
6.4	MĚŘENÍ STOP KRVE NA TEXTILII.....	69
6.4.1	Zhodnocení.....	71
6.5	MĚŘENÍ ZVÍŘECÍCH CHLUPŮ A LIDSKÝCH VLASŮ.....	72
6.5.1	Zhodnocení.....	74
	ZÁVĚR	75
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	76
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	80
	SEZNAM OBRÁZKŮ	81
	SEZNAM TABULEK.....	83
	SEZNAM PŘÍLOH.....	84

ÚVOD

V dnešním světě se vlákna nacházejí téměř všude a jsou velmi snadno přenositelná. Objevují se tedy velmi často jako stopy na místě spáchání trestného činu. Pachatelé mohou být při páchání trestného činu obezřetní a nezanechat očividné stopy. Stopy ve formě vláken jim však často uniknou, nebo nad nimi nemusí vůbec přemýšlet. To je jeden z důvodů, proč se stala analýza vláken ve forezních vědách velmi perspektivní disciplínou. Nejčastěji je prováděna jako mikroskopická analýza, která však má své nedostatky a může být časově náročná. Jako zajímavá alternativa se jeví Ramanova spektroskopie, která patří do rodiny vibrační spektroskopie využívající elektromagnetické záření k vybuzení specifických vibrací v měřeném vzorku. Dokáže poskytnout jedinečné informace o zkoumaném vzorku, na základě kterých je možné provést jejich analýzu. V dnešní době díky rychlému rozvoji techniky našla své uplatnění v široké řadě oborů, například v materiálových vědách, v chemii, mineralogii, umění i v lékařství. Tato metoda je nedestruktivní a rychlá, umožňuje získat charakteristické informace o měřeném vzorku v rámci několika sekund/minut. Diplomová práce se tedy soustřeďuje jednak na základní rozdělení vláken a též na moderní spektroskopické metody jejich analýzy.

Cílem teoretické části diplomové práce je zpracovat ucelený teoretický základ o spektroskopii, zaměřený především na vibrační spektroskopii a to na Ramanovu, infračervenou a terahertzovou, dále poukázat na důležitost analýzy vláken a popsat jejich samotnou analýzu pomocí vibrační spektroskopie. Teoretická část je rozdělena do tří kapitol. První kapitola vysvětluje základní pojmy spektroskopie, mezi nimi především elektromagnetické záření a stupně volnosti molekul. Druhá kapitola se zaměřuje na vibrační spektroskopii a s ní spojenou Ramanovu, infračervenou a terahertzovou spektroskopii. Třetí kapitola pojednává o analýze vláken, jejíž náplní je rozdělení textilních vláken, objasnění významu vláken jako formy důkazního materiálu a v závěru analýza vláken pomocí vibrační spektroskopie.

Cílem mé praktické části je demonstrovat možnost využití Ramanovy spektroskopie pro analýzu a identifikaci vláken a zpracovat naměřená spektra do databáze, která může být v budoucnu rozšířena o další data. Kromě samotné demonstrace možnosti využití je mým cílem experimentálně studovat měření krve na látkách a také možnost měření zvířecích chlupů, či lidských vlasů.

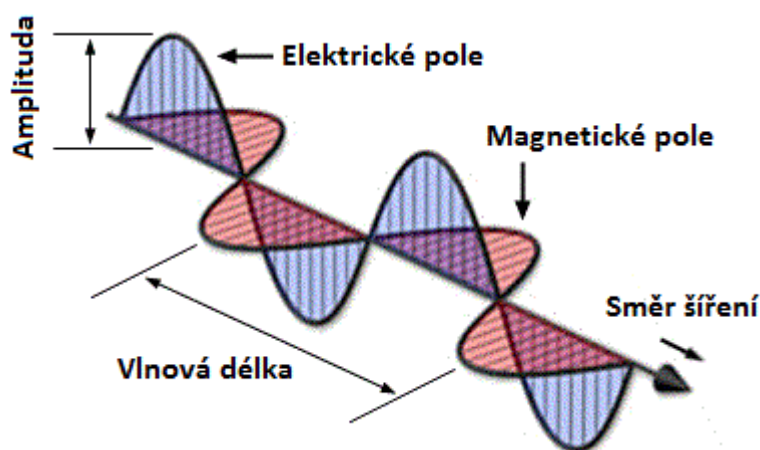
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 SPEKTROSKOPIE

Slovo spektroskopie má jak latinské, tak řecké kořeny. Vzniklo ze spojení latinského slova *spectrum*, které znamená obraz, a řeckého slova *skopein*, jehož význam je pozorovat. Dříve toto slovo označovalo studium spektra za využití spektroskopu, dnes se už však využívá k označení kteréhokoliv studia, jehož hlavním objektem je právě spektrum, včetně jeho vzniku a souvisejících vlastností. V některých publikacích je spektroskopie označována také jako studium hmoty s využitím elektromagnetického záření. Přestože je tato definice formálně správná, nevystihuje naprosto všechno, čím spektroskopie je. Kdybychom tuto definici brali obecně, mohli bychom říct, že všechno co víme o vesmíru, pochází ze spektroskopie. Protože právě díky pozorování světa kolem nás jsme se v průběhu let mnoho naučili. Avšak pouhý pohled na obraz není obvykle považován za spektroskopii, přestože i tato akce zahrnuje studium části hmoty v denním světle. Pro potřeby této diplomové práce je nutné si definovat několik základních pojmů – elektromagnetické záření (jeho spektrum a interakce s hmotou) a pohyb molekul a jejich stupně volnosti. [1][2]

1.1 Elektromagnetické záření

Elektromagnetické záření je tvořeno elektrickými a magnetickými vlnami. Tyto vlny oscilují na frekvencích, které se mohou pohybovat od několika Hz do více než 10^{27} Hz. Elektrické a magnetické vlny mají oscilace, které jsou na sebe kolmé, schematicky jsou tyto vlny zobrazeny na Obr. 1. [3]

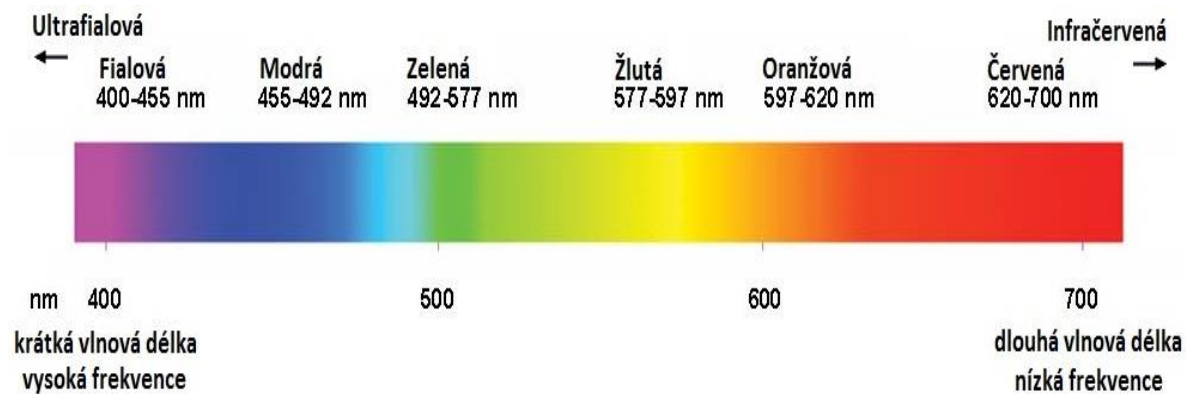


Obr. 1. Vlny elektromagnetického záření. [2]

Pro člověka je asi nejznámějším elektromagnetickým zářením světlo, protože je schopen ho detekovat pouhými očima. Aby takové záření mohlo vzniknout, potřebuje zdroj, kterým je v naší soustavě Slunce. Světlo se při pohybu ve vakuu pohybuje rychlostí $c_0 = 299\,792\,458\text{ ms}^{-1}$, kterou podle současných zákonů není možné překonat. Vzorec pro výpočet rychlosti šíření vlny vypadá následovně:

$$c = \lambda \cdot f, \quad (1)$$

kde rychlost šíření c [ms^{-1}] je přímo úměrná vlnové délce λ [m] a frekvenci f [Hz]. Vlnová délka světla určuje, jakou barvu bude dané světlo pro naše oči mít, pohybuje se v rozmezí od cca 360 nm až po 760 nm. Platí, že čím nižší vlnová délka je, tím vyšší je frekvence a naopak. Jak vlnová délka ovlivňuje barvu světla, můžeme vidět na Obr. 2. [3]



Obr. 2. Spektrum viditelného světla. [4]

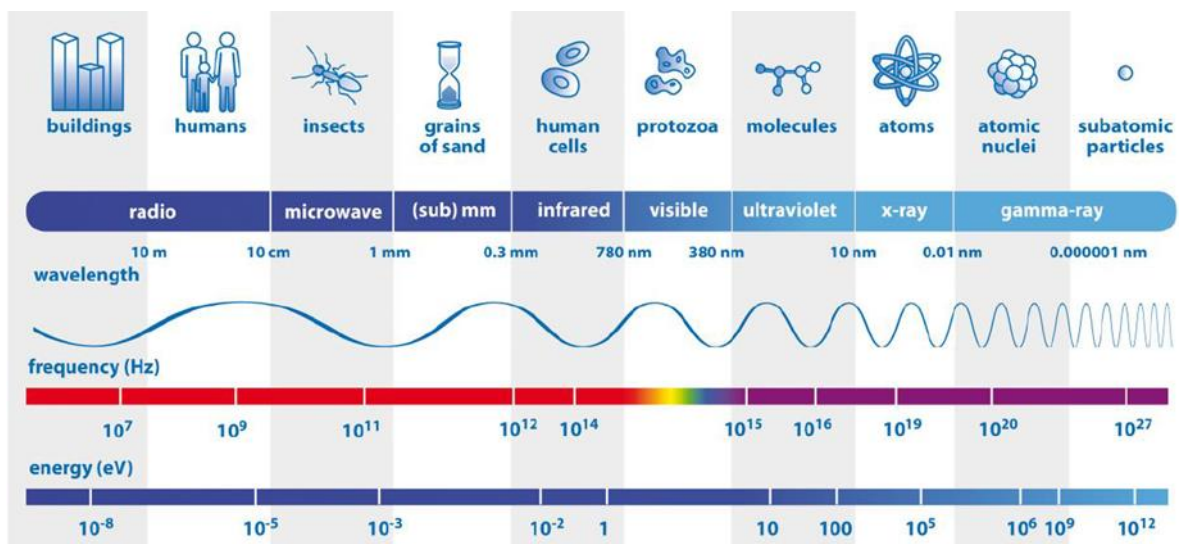
Elektromagnetické záření má jak vlnový, tak i částicový charakter. Kvanta energií částic elektromagnetického záření se nazývají fotony. Některé jevy, jako například ohyb světla se dají vysvětlit pouze pomocí jeho vlnového charakteru, jiné jako například fotoelektrický jev pouze pomocí jeho částicového charakteru. V literatuře je tento fyzikální pojem označován jako dualita vln a částic. Poprvé s touto myšlenkou přišel Albert Einstein již v roce 1905, aby pomocí ní objasnil fotoelektrický jev zmíněný výše. Při interakci světla je důležité znát energii fotonu, která se vypočítá podle následujícího vzorce:

$$E = h \cdot f, \quad (2)$$

kde energie fotonu E [J] je přímo úměrná Planckově konstantě h [Js], která má hodnotu $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Js, a frekvenci f [Hz]. [3][5]

1.1.1 Spektrum elektromagnetického záření

Spektrum můžeme definovat jako řadu prvků (např. světelných vln, nebo částic), seřazených podle velikosti v souladu s jejich společnou fyzikální vlastností (např. vlnovou délkou, nebo hmotností). Spektrum elektromagnetického záření bývá nejčastěji charakterizováno pomocí frekvencí, vlnových délek, nebo energií. Spektrum elektromagnetického záření lze vidět na Obr. 3. Nejdelší vlny (mají vlnové délky přibližně od 1 mm do 1 km) jsou rádiové. Rozhlasové stanice je využívají k přenosu signálů, které jsou schopné naše rádia zpracovat a následně z nich vytvořit zvuk. Nacházejí se také v celém vesmíru, například v mezihvězdných mračcích. Mikrovlny mají vlnovou délku přibližně od 1 mm do 1 m. Využívají je naše mikrovlnné trouby, aby nám ohřály jídlo, ale také mikrovlnné zbraně, které se používají v některých částech světa proti demonstrantům (viz [6]). Submilimetrové, nebo také častěji nazývané terahertzové záření má vlnové délky přibližně od 1 μm do 1 mm. Využití našlo v bezpečnostních technologiích, především detektorech zbraní a výbušnin, ale také



Obr. 3. Spektrum elektromagnetického záření. [3]

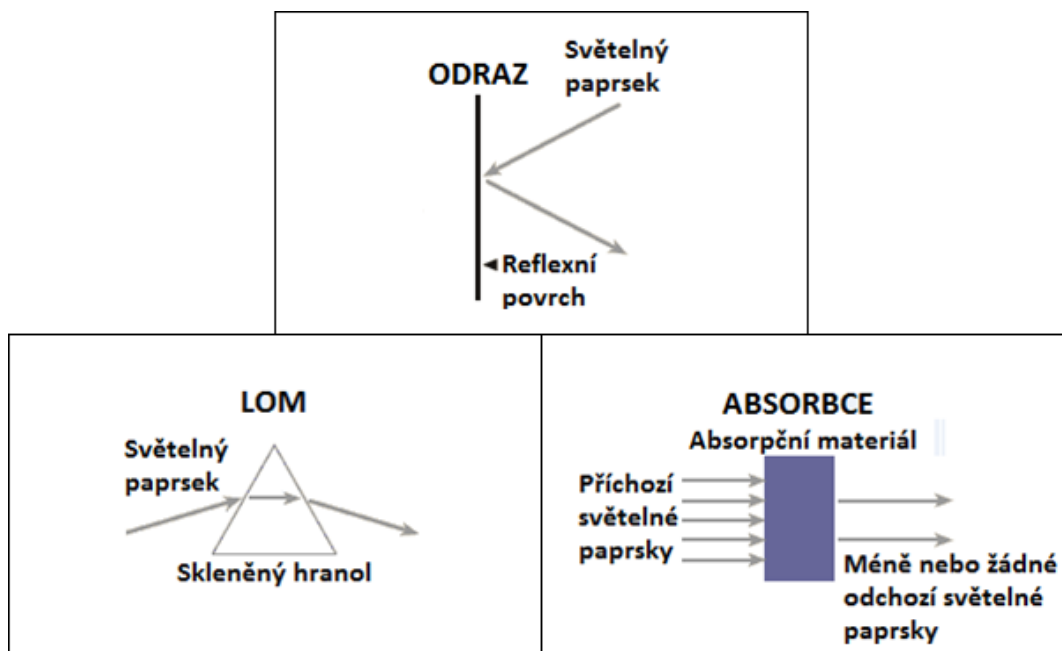
v lékařství, pro zobrazování orgánů s nízkým obsahem vody. Infračervené záření má vlnové délky přibližně od 5 μm do 1000 nm. Využívá se jak v spektroskopii, tak i v medicíně pro rehabilitaci regenerace organismu. Dále je viditelná oblast (vlnové délky přibližně od 390 nm do 760 nm), jejíž spektrum můžeme vidět na Obr. 2. Ultrafialové vlny mají vlnové délky přibližně od 25 nm do 400 nm. Mají široké využití, pro sterilizaci a čištění vody, pro detektory pohybu, nebo také v archeologii, pro zkoumání předmětů. Předposlední oblastí jsou rentgenové vlny, které mají vlnové délky přibližně od 1 pm do 10 nm. Nejčastěji se používají v lékařství, pro provádění rentgenových vyšetření, ale i v bezpečnostním průmyslu především na letištích jako detektory. Poslední oblastí jsou gama vlny, jejichž vlnová délka se

pohybuje přibližně od 10 pm do 124 pm. Používají se například ke sterilizaci lékařských nástrojů. Vznikají v jádrech atomů a jsou pro člověka nebezpečné, při jeho vystavení způsobuje popáleniny, rakovinu a jiné genetické mutace. [3][7]

1.1.2 Interakce elektromagnetického záření s hmotou

Při působení elektromagnetické záření s hmotou (atomy a molekulami) dochází k následujícím fyzikálním jevům (Obr. 4):

1. **Odraz** – nastane v případě, kdy elektromagnetické vlnění dopadá na rozhraní dvou optických prostředí takovým způsobem, že se odrazí buď částečně, nebo úplně – pak hovoříme o totální reflexi, tento fyzikální jev popisuje zákon odrazu. Běžným příkladem je odraz světla, který můžeme pozorovat v kaluži vody.
2. **Lom** – nastane v případě, kdy elektromagnetické vlnění na rozhraní dvou různých médií pronikne z jednoho média do druhého. Příkladem je lom světla ve vodě, do které vložíme tyč, která se nám v důsledku lomu světla zdá nerovná.
3. **Absorpce** – nastane v případě, kdy je elektromagnetické vlnění částečně, nebo zcela pohlceno hmotou. V tomto procesu je energie přenesena na absorpční médium, která v něm může způsobit významnou změnu. [7]

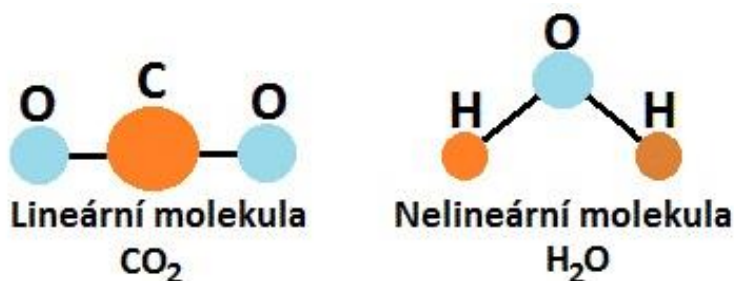


Obr. 4. Ukázka odrazu, lomu a absorpce světelných paprsků. [7]

1.2 Stupně volnosti a pohyb molekul

Atomy, nacházející se v molekule, vázané chemickými vazbami se mohou navzájem pohybovat v určitých směrech, které se nazývají stupně volnosti. V případě že známe konkrétní molekulovou strukturu a její vazby, můžeme předvídat předpokládané molekulární přechody. Pro předvídaní stupňů volnosti zvolené molekuly je nejdříve nutné ji umístit do trojrozměrného kartézského souřadnicového systému (x, y, z), takovým způsobem, aby její střed byl v bodě počátku $(0, 0, 0)$. Následně je určen každý atom podle svých souřadnic v prostoru (například atom 1 = x_1, y_1, z_1). Pro molekulu s N atomy bude celkový počet souřadnic (x_n, y_n, z_n) $3N$ ($3N-6$ pro nelineární a $3N-5$ pro lineární molekulu). Tento celkový počet souřadnic udává maximální počet potenciálních přechodů molekuly a nazývají se stupně volnosti. $3N$ stupně volnosti mohou být přiřazeny k translačním, rotačním a vibračním pohybům molekuly. [8]

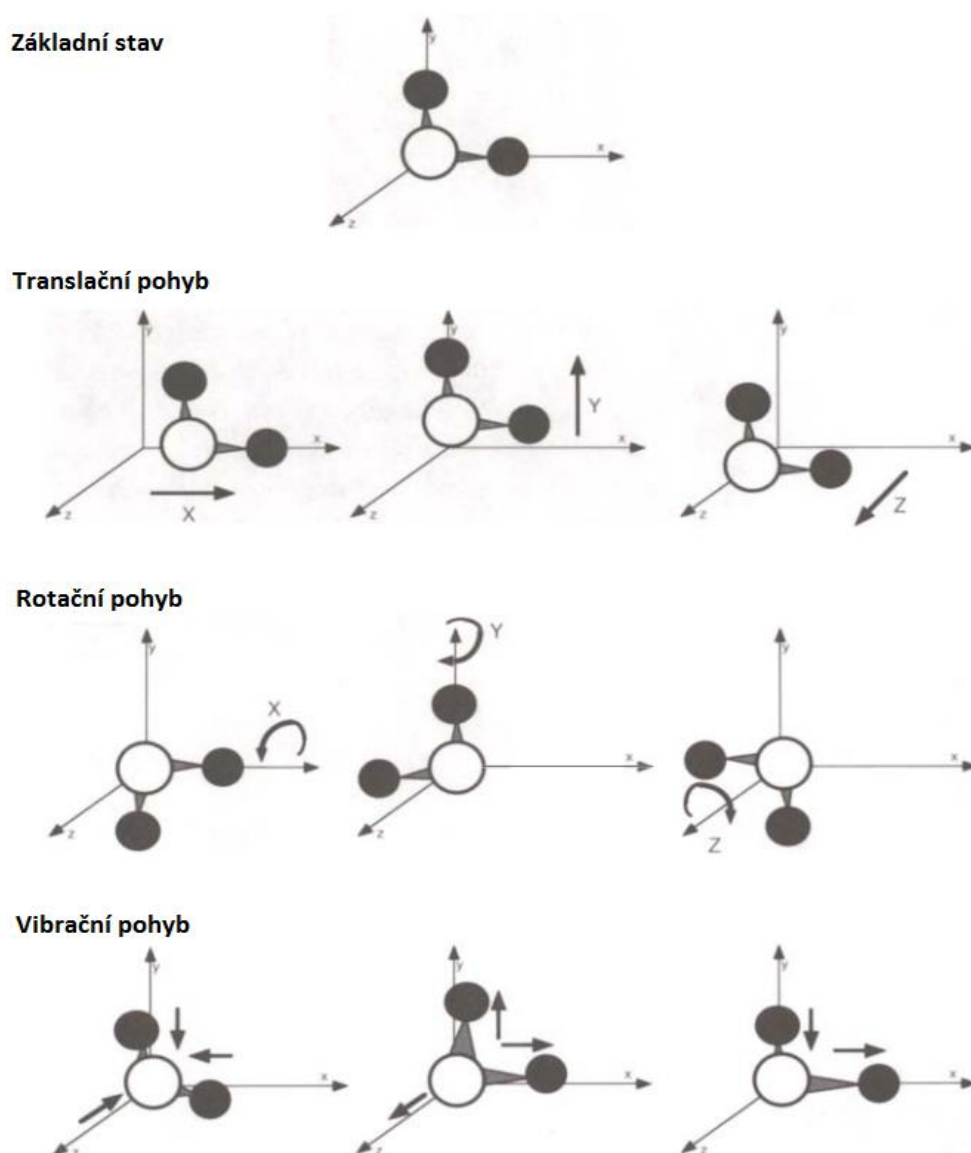
Všechny molekuly mají tři translační stupně volnosti – těžiště molekuly se může pohybovat ve třech směrech (x, y, z). A to i v případě, kdy je molekula nelineární, protože se otáčí kolem každé ze tří os (x, y, z). Lineární molekuly mají pouze dva rotační stupně volnosti, jelikož dva směry otáčení jsou stejné. Tudiž celkový počet translačních a rotačních stupňů volnosti je 6 (5 pro lineární molekuly). Všechny ostatní pohyby pro $3N-6$ jsou vibrační stupně volnosti ($3N-5$ pro lineární molekuly). Toto číslo je důležité jak pro infračervenou, tak i pro Ramanovu spektroskopii, protože jsou pro ně vibrační přechody nejsilnější a nejdůležitější. Například nelineární molekula se 3 atomy jako třeba SO_2 bude mít 3 základní vibrace [$(3 \cdot 3) - 6 = 3$]. Všechny vibrační pohyby atomů mohou být zcela popsány z hlediska těchto $3N-6$, nebo $3N-5$ základních vibrací, které se nazývají normální vibrační módy molekuly. Příklad lineární a nelineární molekuly vidíme na Obr. 5. [8]



Obr. 5. Lineární a nelineární molekula.

Nejčastějšími typy vibrací jsou natahovací, torzní a ohýbací módy. Natahovací vibrace zvyšují, nebo snižují délku vazeb mezi atomy. Torzní a skeletální vibrace krotí páteř molekuly. Ohýbací vibrace mění vazbové úhly příslušející mezi atomy, nebo zbytku molekuly. Vibrace jsou také rozděleny podle symetrie na symetrické a nesymetrické. [8]

Na Obr. 6. je možné vidět stupně volnosti tříatomové molekuly SO_2 . V horní části obrázku je možné vidět molekulu v klidu. Molekula se může pohybovat ve třech translačních směrech (x, y, z), nebo se také může otáčet kolem tří os (x, y, z). Z celkového počtu 9 pohybů umožněných pomocí stupňů volnosti pro tříatomovou molekulu zůstávají pouze tři pro vibrační pohyb. Ty jsou zobrazeny jako natahovací a ohýbací vibrace. [8]



Obr. 6. Stupně volnosti tříatomové molekuly SO_2 . [8]

2 VIBRAČNÍ SPEKTROSKOPIE

Vibrační spektroskopické metody jsou považovány za nejstarší metody, které se užívaly k analýze molekul. A to nejenom díky německému astronomovi Wiliamu Herschellovi, který v roce 1800 objevil infračervené záření. Infračervené záření později umožnilo vytvářet infračervené spektra molekul a stalo se základem infračervené spektroskopie. V průběhu let se z infračervené spektroskopie stal mocný nástroj pro strukturální charakterizaci molekul. Kromě infračervené spektroskopie se v dnešní době využívají Ramanova a terahertzová spektroskopie. Všechny tyto techniky spojuje společný princip, kterým je přechod mezi kvantovanými vibračními a rotačními energetickými stavy molekul v důsledku absorpce elektromagnetické energie. [9][10]

V Ramanově spektroskopii se pro vyvolání přechodu mezi vibračními energetickými hladinami využívá elektromagnetické záření z různých oblastí například z ultrafialové, viditelné, nebo blízké infračervené. S velmi malou pravděpodobností může nastat jev, kdy dopadající foton předá malou část své energie jedné z molekul, která následně přejde do vyššího vibračního energetického stavu. Množství této předané energie, kterou ztratí dopadající foton, je přesně rovna energii přechodu z jednoho vibračního stavu do jiného. Při tomto přechodu dojde k vyzáření malého množství rozptýleného světla, které má frekvenci sníženou o frekvenci daného vibračním stavu. Obecně lze tedy říct, že vibrační spektroskopie využívá základních charakteristických vibrací k objasnění molekulární struktury. [9][10]

Vibrační spektroskopie se využívá ke zkoumání celé řady různých vzorků, které mohou být měřeny jak ve velmi malých (mikroskopických), tak i ve větších množstvích a to za širokého rozsahu teplot a skupenství. Spektroskopických měření lze využít pro jednoduché identifikační testy, nebo také hloubkové kvalitativní a kvantitativní analýzy celého spektra. Lze ji tedy uplatnit v široké řadě oborů od geochemie a mineralogie, přes biologii a lékařství až po chemický a farmaceutický průmysl, protože poskytuje řešení pro celou řadu významných a analytických problémů. [9]

Ramanova a infračervená spektroskopie využívající střední infračervenou oblast jsou navzájem doplňkovými metodami a obvykle jsou zapotřebí obě k úplnému změření vibračních módů molekuly. Některé vibrace jsou aktivní v Ramanově, některé v infračervené a některé se projeví v obou metodách. Obecně pro ně platí výběrová pravidla - Ramanova spektroskopie je vhodná pro symetrické vibrace nepolárních skupin a infračervená spektroskopie pro asymetrické vibrace polárních skupin. [9]

2.1 Ramanova spektroskopie

Minulé století bylo charakteristické vývojem nových technologií, na základě pozorování a pokusů byla objevena celá řada nových jevů, které byly později využity pro další účely. Jedním z těchto jevů je neelastický rozptyl, který objevil Sir Chandrasekhara Venkata Raman a jeho spolupracovník Sir Kariamanickam Srinivasa Krishnan v roce 1928. V roce 1930 za něj dostal C. V. Raman Nobelovu cenu a byl po něm pojmenován obor spektroskopie – tedy Ramanova spektroskopie. Přestože kořeny Ramanovy spektroskopie sahají již do roku 1928, její značný rozvoj nastal později a to především díky rozvoji technologie polovodičů, laserů a výpočetní techniky. [11]

Ramanova spektroskopie je spektroskopické měření molekulárního základu, které využívá nepružný rozptyl monochromatického záření. V průběhu tohoto procesu dochází k přesunu energie mezi fotonem a molekulou tak, že rozptýlený foton získá vyšší, nebo nižší energii než dopadající foton. Rozdíl v energii je tvořen změnou rotační, nebo vibrační energie molekuly a poskytuje nám informaci o jeho energetické úrovni. [1]

2.1.1 Princip

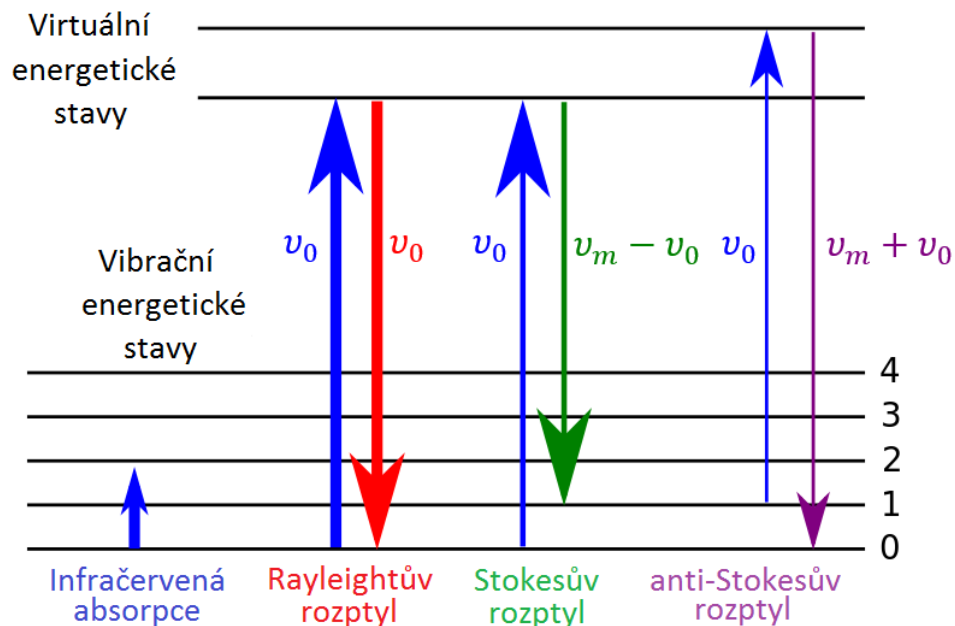
Podstatou Ramanovy spektroskopie je Ramanův jev, který vzniká v důsledku molekulární deformace. Pomocí monochromatického světla laseru o frekvenci ν_0 , který můžeme považovat za oscilující elektromagnetickou vlnu s elektrickým vektorem \vec{E} , se ozáří vzorek. Jednotlivé molekuly, nacházející se v elektrickém poli \vec{E} určeného molekulární polarizovatelností α , začnou na sebe vzájemně působit s elektromagnetickým zářením. Vlivem této interakce dojde k indukci elektrického dipólového momentu P , který deformuje molekulu:

$$P = \alpha \cdot \vec{E}, \quad (3)$$

Díky pravidelné deformaci začne molekula vibrovat s charakteristickou frekvencí ν_m . Laserový paprsek tedy excituje molekuly a převádí je do oscilujících dipólů. Při emisi světla oscilujícími dipóly mohou nastat tyto tři situace, které jsou pro lepší pochopení znázorněny na Obr. 7.:

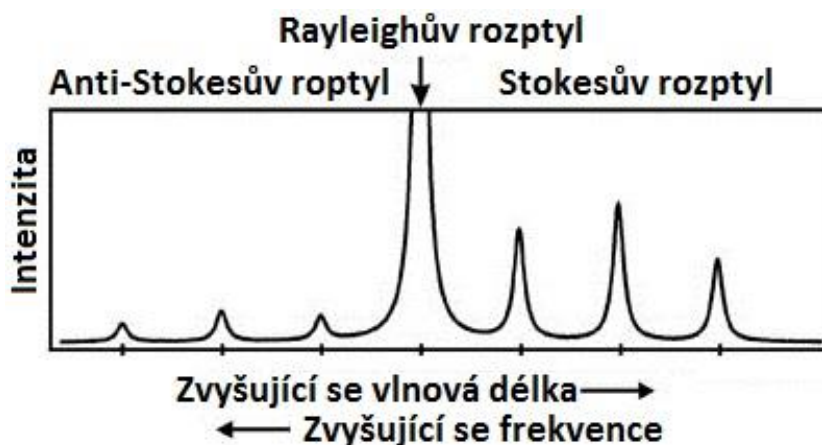
- **Rayleighův rozptyl** - nastává po absorpci fotonu s frekvencí ν_0 molekulou s neaktivním vibračním módem v Ramanově spektru. Po vybuzení molekula emituje světlo o frekvenci stejně jakou má excitační zdroj ν_0 a zároveň se vrátí zpět do základního vibračního stavu.

- **Stokesův rozptyl** – obdobně jako u Rayleighova rozptylu nastává po absorpci fotonu s frekvencí ν_0 molekulou, v tomto případě však s aktivním vibračním módem v Ramanově spektru, molekula musí být v době interakce v základním vibračním stavu. Následně je převedena část energie fotonu do aktivního vibračního módu v Ramanově spektru s frekvencí ν_m a dojde ke snížení frekvence rozptýleného světla o $\nu_m - \nu_0$.
- **Anti-Stokesův rozptyl** – molekula, která je v době interakce s fotonem v excitovaném vibračním stavu a má aktivní vibrační mód v Ramanově spektru, absorbuje foton s frekvencí ν_0 . Následně dojde k uvolnění nadměrné energie excitovaného vibračního módu v Ramanově spektru a navrácení molekuly do základního vibračního stavu. Rozptýlené světlo má poté frekvenci zvýšenou o $\nu_m + \nu_0$. [9][12]



Obr. 7: Princip změny energetických stavů. [13]

Pouze malá část dopadajících fotonů ($1 \text{ z } 10^6 - 10^7$) produkuje námi žádaný Stokesův, nebo Anti-Stokesův rozptyl s frekvencí $\nu_m \pm \nu_0$, který je využitelný pro potřeby popsání molekulární struktury. Zbývá převážná část dopadajících fotonů produkuje Rayleighův rozptyl, který je pro nás nežádoucí. Jelikož je Stokesův a Anti-Stokesův rozptyl velmi slabý, je nutné provést opatření, díky nimž je možné jej odlišit od značně převládajícího Rayleighova. Ke snížení nežádoucího rozptylu se využívá celá řada nástrojů, mezi něž patří například filtry, laserové clony, nebo speciální spektrometrické systémy. Znázornění jednotlivých rozptylů v Ramanově spektru lze vidět na Obr. 8. [12]



Obr. 8. Znáornění jednotlivých rozptylů v Ramanově spektru. [14]

2.1.2 Využití

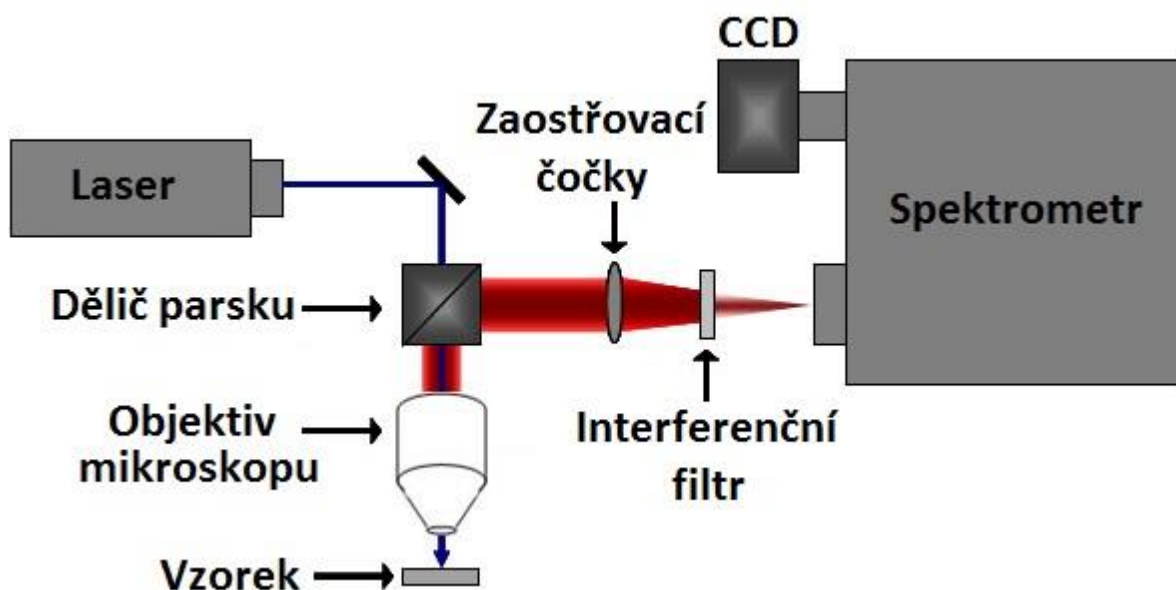
Obecně se Ramanova spektroskopie využívá pro identifikaci a kvantifikaci vzorků, především tedy jejich složení a struktur. U kvantifikace je to však složitější, protože je nutné využít kalibračních křivek. Může být použita pro kvalitativní i kvantitativní aplikace. Díky tomu, že jsou spektra velmi specifická, není problém provést jejich chemickou identifikaci s využitím vyhledávacího algoritmu v digitální databázi. Díky její univerzálnosti je možné ji použít jak pro analýzu (při dálkové analýze je možno využít vláknové optiky a to do délky 100 metrů) pevných látek, tak i kapalin, plynů, nebo celých biologických systémů. Má tedy uplatnění v široké řadě oborů, které již byly zmíněny výše. Dále se může Ramanova spektroskopie použít například k:

- Identifikaci neznámých materiálů – je možné identifikovat neznámé materiály díky unikátnímu Ramanovu spektrálnímu otisku s využitím databází známých spekter.
- Rozlišení materiálů – je možné určit, zda jsou dva materiály totožné, nebo rozdílné porovnáním Ramanových spekter. Některé systémy umožňují rozlišit i velmi podobné krystalické formy stejné chemické látky.
- Kvantifikace složení materiálu a jeho vlastností – je možné studovat změny v detailech spektra – jako například výška, šířka a pozice Ramanových pásem a zjistit tak: relativní množství materiálu, tloušťku vrstvy, krystalizaci, zda je vzorek pod tlakem, nebo napětím. [9][15]

2.1.3 Složení Ramanova spektrometru

V dnešní době existují různé druhy Ramanových spektrometrů. Některé jsou přenosné, jiné umístěny pevně na místě. Skládají se z různých komponent, které se liší svou kvalitou, avšak typický Ramanův spektrometr má následující hlavní komponenty:

1. Zdroj monochromatického záření – excitační zdroj (laser).
2. Osvětlovací systém a světelná optika.
3. Volič vlnové délky – filtr, nebo spektrometr.
4. Detektor – CCD, nebo PMT. [12]



Obr. 9: Základní komponenty Ramanova spektrometru. [16]

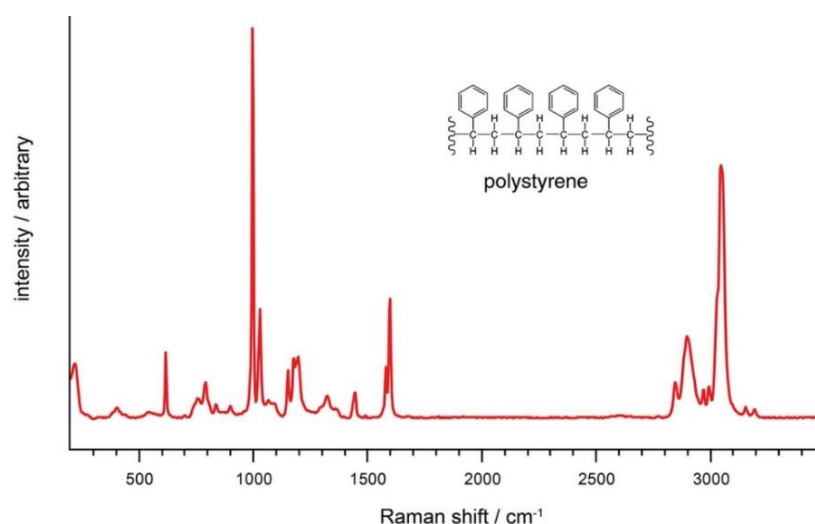
Umístěný vzorek je osvětlen pomocí laserového paprsku, který může být v ultrafialové, viditelné, nebo blízké infračervené oblasti, vždy závisí na daném vzorku a použité metodě, některé vzorky vykazují ostřejší Ramanova spektra po ozáření v ultrafialové (UV) oblasti, některé ve viditelné a podobně. V dnešní době se nejčastěji používají kontinuální (CW) lasery, jmenovitě v Ramanově spektroskopii jsou to argonový Ar^+ (vlnová délka pohybující se v rozmezí 351,1 – 514,5 nm), kryptonový Kr^+ (337,4 – 676,4 nm) a helium-neonový laser $He - Ne$ (632,8 nm). Následně dojde k rozptylu světla, které je pomocí čoček shromážděno a soustředěno do interferenčního (Notch) filtru, který oddělí stanové vlnové délky, světlo dále pokračuje do spektrometru, kde je detekováno a poté je z něj vytvořeno Ramanovo spektrum. [12][16]

Hlavní problém v Ramanově spektroskopii není přímo samotný Rayleighův rozptyl, ale skutečnost, že intenzita rozptýleného světla z Rayleighova rozptylu může značně přesahovat intenzitu užitečného Ramanova rozptylu v těsné blízkosti vlnové délky laseru. Ve většině případů tedy stačí oddělit vlnovou délku blízkou laserovému paprsku pomocí interferenčních (Notch) filtrů. [12][16]

Kvalita mřížky do značné míry ovlivňuje množství generovaného rozptýleného světla. V dnešní době se nejčastěji využívají holografické mřížky, které díky výrobnímu procesu mají mnohem méně strukturálních vad než například mřížky ryté. Rozptýlené světlo produkované pomocí holografických mřížek je asi o řád méně intenzivní než světlo produkované pomocí rytých mřížek o stejné hustotě vrypů. [12]

2.1.4 Emisní spektrum

Výstupem Ramanovy spektroskopie je emisní spektrum, které na svislé ose znázorňuje intenzitu a na vodorovné ose vlnočít elektromagnetického záření, nebo tzv. Ramanův posuv. Ramanovo spektrum může být zaznamenáno v rozmezí vlnové délky $100 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, vždy závisí na kvalitě a konstrukci daného spektrometru a jeho optiky. Ramanova spektra jsou mnohem jednodušší než infračervené, protože se v nich jen zřídka objevují kombinační, nebo diferenční pásy. Příklad Ramanova spektra polystyrenu je možné vidět na Obr. 10. a princip vzniku emisního spektra na Obr. 11. [3][17]



Obr. 10. Ramanovo spektrum polystyrenu. [15]



Obr. 11. Princip vzniku emisního spektra. [3]

2.1.5 Výhody a nevýhody

Jak Ramanova, tak i infračervená spektroskopie jsou si podobné v tom, že poskytují informace o vibračních frekvencích. Obvykle jsou zapotřebí obě k úplnému změření vibračních módů molekuly, avšak každá z nich má své výhody a nevýhody. [18]

Výhody Ramanovy spektroskopie:

- Nedestruktivní, nekontaktní, rychlá.
- Aplikovatelná na všechna skupenství a různé formy látek.
- Není zapotřebí žádná, nebo jen malá příprava vzorku.
- Bez potíží lze měřit i vodné roztoky.
- Ze vzorků není potřeba odstraňovat vodu, ani CO₂ výpary, protože při měření nevadí.
- Díky tomu, že jsou měřeny základní módy, Ramanovy pásy mohou být snadno přiřazeny k chemické struktuře.
- Ramanova spektra jsou čistější než spektra ze střední infračervené oblasti a blízké infračervené oblasti.
- Ramanova spektroskopie může být využita pro měření pásem symetrických vazeb, která jsou slabá v infračerveném spektru.
- Při dálkové analýze je možno využít vláknové optiky a to do délky 100 metrů. [18]

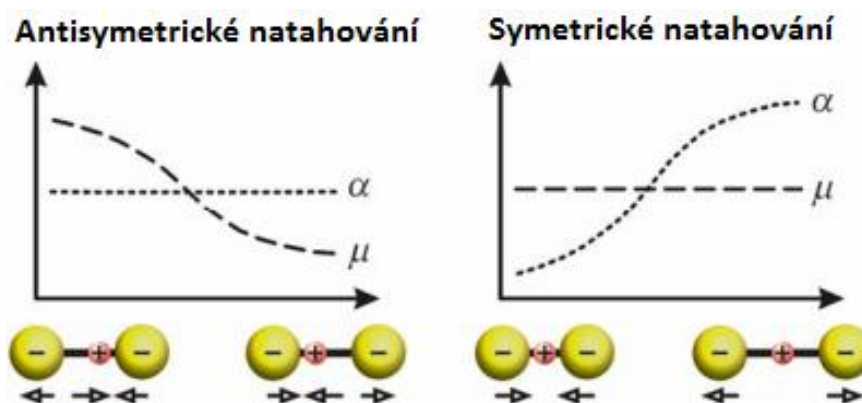
Nevýhody Ramanovy spektroskopie:

- K získání Ramanova spektra je zapotřebí silný laser, který může způsobit fotodisociaci, neboli rozklad látky způsobený světelným zářením.
- Některé sloučeniny mohou luminiskovat při osvětlení laserovým paprskem.
- Ramanův spektrometr je dražší než infračervený spektrometr. [18]

2.2 Infračervená spektroskopie

Infračervená (IR) spektroskopie využívá infračervené záření, nejčastěji ze střední infračervené oblasti, které je zmíněno v předešlé kapitole. Její princip je založen na ozáření vzorku spojitým zářením z infračervené oblasti, který toto záření na některých vlnových délkách absorbuje. Energie infračerveného záření je příliš slabá, aby ovlivnila elektrony uvnitř atomu, avšak způsobuje změny vibračních a energetických stavů molekul a to na základě jejich dipólových změn. Infračervené záření reaguje pouze s těmi vibracemi, jejichž dipólový moment μ se periodicky mění v důsledku kmitání atomů. V případě že se oscilující elektromagnetické pole dopadajícího fotonu shoduje s dipólem oscilujícím o stejné frekvenci, pak je pohlceno. Vibrace, které nejsou doprovázeny změnou dipólového momentu, jsou v IR neaktivní, ale mohou být Ramanově aktivní, pokud se polarizovatelnost α z elektronové konfigurace změní v průběhu kmitání. [8][9][19]

Díky informacím o vibračním pohybu molekul získaných z infračervených spekter je možné provést identifikaci látek včetně jejich struktury. Na Obr. 12. je možné vidět porovnání infračervených a Ramanově aktivních vibrací. Na levé straně vidíme IR aktivní vibrace, jejichž vznik je podmíněn změnou dipólového moment μ v důsledku kmitání. Pokud nenastane změna dipólového momentu, je tedy konstantní v čase, vibrace jsou IR neaktivní. Na pravé straně vidíme Ramanově aktivní vibrace, jejichž vznik je podmíněnou změnou polarizovatelnosti α v průběhu vibrace. [8][9][19]

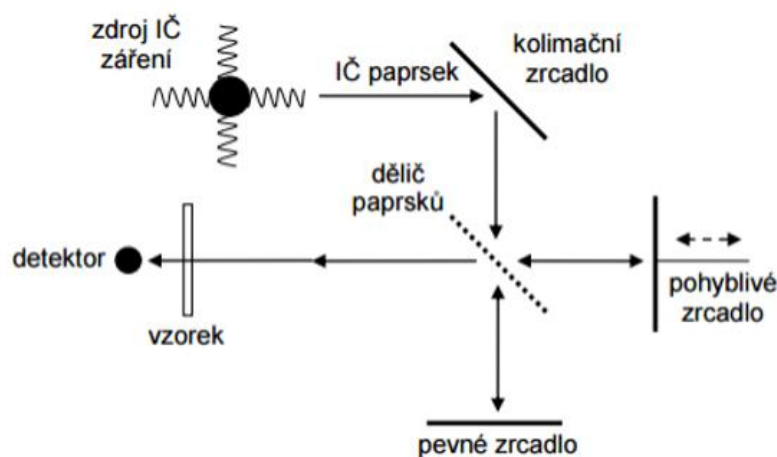


Obr. 12. Porovnání infračervených a Ramanově aktivních vibrací. [19]

2.2.1 Složení infračerveného systému

V dřívějších dobách se hojně využívaly disperzní infračervené spektrometry, které pracovaly na principu rozkladu světla. Umožňovaly oddělit frekvence vyzařované energie z infračerveného zdroje a to pomocí hranolu, nebo mřížky. Hranol pro infračervené záření pracuje obdobně jako jeho protějšek pro viditelné světlo, který rozkládá světlo na jeho barevné složky (frekvence). Mřížka je již modernější prvek, který se používá nejen u infračervené spektrometrie, dokáže lépe rozdělit jednotlivé frekvence infračerveného záření. Značnou nevýhodou disperzních IR spektrometrů byl pomalý proces skenování, proto je s vývojem technologií nahradily novější infračervené spektrometry s Fourierovou transformací (FT-IR). [20][21]

FT-IR spektrometr využívá interferometr (nejčastěji Michelsonův), který je speciálním přístrojem, ve kterém se moduluje infračervené záření. Nejdříve je pomocí zdroje vygenerován paprsek infračerveného záření. Infračervené záření dopadá na dělič paprsků, který jej rozdělí na dva paprsky zhruba o stejné intenzitě. Oba paprsky jsou následně nasměrovány na pevné a pohyblivé zrcadlo, od kterého se odrazí zpět do děliče. Podle polohy pohyblivého zrcadla se skládají - interferují. Výsledný paprsek následně prochází přes vzorek, díky čemuž dojde k pohlcení a vyzáření části energie. Vyzářená část je nasměrována na detektor, který zaznamená její intenzitu. Signál, který dopadá na detektor, vytváří interferogram. Aby bylo možné z interferogramu získat všechny potřebné informace, je nutné provést na počítači matematickou operaci nazvanou Fourierova transformace, po které dostáváme již samotné infračervené spektrum vzorku. Princip FT-IR spektrometru je možné vidět na Obr. 13. [20][21]



Obr. 13. Princip FT-IR spektrometru. [21]

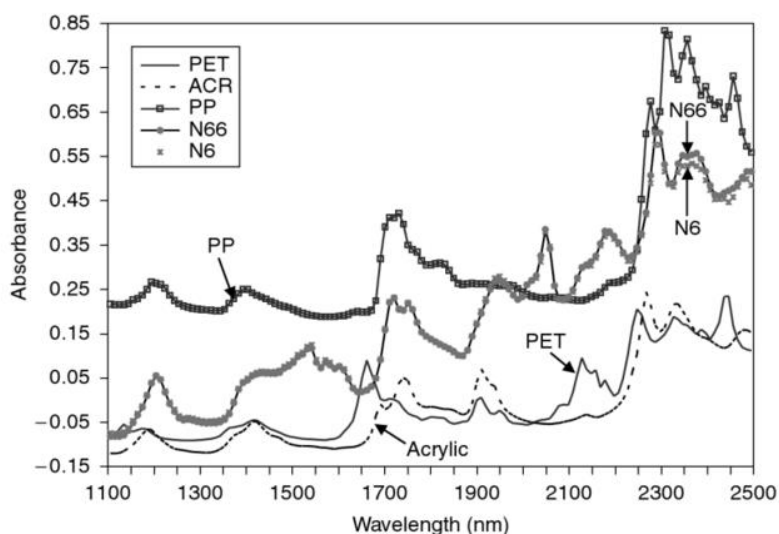
2.2.2 Absorpční spektrum

Výstupem infračervené spektroskopie je absorpční spektrum, které na svislé ose znázorňuje množství propuštěného (transmittance T), nebo pohlceného (absorbance A) světla vzorkem a na vodorovné ose vlnovou délku, nebo vlnčet infračerveného záření. Při srovnávání s Ramanovými spektry jsou většinou infračervená spektra umístěna nahoře a jejich píky směřují dolů a Ramanova dole a jejich píky směřují nahoru. Absorpční pásy v infračerveném spektru odpovídají fotonové energii použité k vybuzení mřížkových vibrací. Struktura (délka vazeb, symetrie) a složení určuje, jaké vibrační energie se v materiálu nachází. Většina materiálů má své unikátní infračervené spektrum, které může být použito k identifikaci materiálu tak, jako se používají například otisky prstů k identifikaci osob. Princip vzniku absorpčního spektra je možné vidět na Obr. 14. a příklad infračerveného spektra polyesterového vlákna na Obr. 15. [3][19]

Absorpční spektrum - infračervená spektroskopie



Obr. 14. Princip vzniku absorpčního spektra. [3]



Obr. 15. Infračervená spektra různých typů vláken. [22]

2.2.3 Výhody a nevýhody

Tak jako ostatní metody zmíněné v této práci, infračervená spektroskopie má také své výhody a omezení. Mezi nejdůležitější aspekty infračervené spektroskopie, které stojí za zmínku, patří:

Výhody infračervené spektroskopie:

- Nedestruktivnost – nepoškozuje vzorek. Infračervené záření není nebezpečné, jako například rentgenové, které při jeho použití vyžadují opatření, která zabraňují působení tohoto záření na lidi v okolí přístroje. Nedestruktivnost však neplatí u všech metod IR spektroskopie, některé vyžadují přípravu, která může zapříčinit částečné zničení vzorku (viz 3.3.1 transmisní režim).
- Univerzálnost – pomocí infračervené spektroskopie je možné analyzovat pevné látky, plyny, kapaliny, prášky, polymery a podobně.
- Rychlost - pořízení infračerveného spektra je rychlé (většinou pár sekund až několik minut).
- Lze provést jak kvalitativní (identifikace a verifikace), tak i kvantitativní analýzu (obsah složky ve směsi). [8]

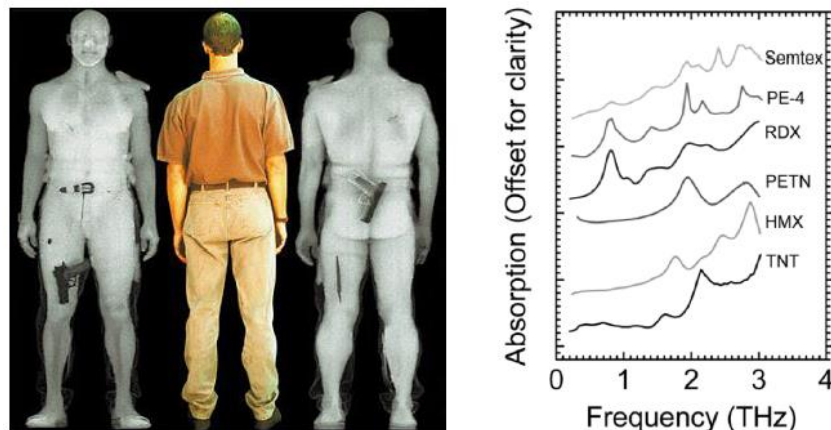
Nevýhody infračervené spektroskopie:

- Je obtížné pořizovat spektrum vzorků, které v sobě obsahují vodu, nebo jsou ponořeny ve vodném roztoku, případně stačí, když obsahují vlhkost.
- Je komplikované identifikovat směsi, které mají bohaté složení, a nemohou být snadno mechanicky, či chemicky odděleny. V takovém případě je potřeba zkušeného analytika, který umí vyřešit nastávající problémy, například s překrýváním píků. U komplexních materiálů je zapotřebí doplňkových metod.
- Vibrace vazeb vykazující vysokou symetrii, nejsou v IČ oboru spektra aktivní (např. grafit, diamant). Pro tyto materiály je nezbytné volit správný spektrální rozsah. Problém představují také oxidy a sulfidy, jejichž základní absorpční pásy leží nejčastěji ve spektrální oblasti $200-600\text{ cm}^{-1}$.
- Látky (např. pigmenty), které mají stejné chemického složení, ale různý původ (přírodní, nebo syntetický) není možné rozlišit – patří mezi ně například různé typy uhlíčitánu vápenatého – křída plavená, křída srážená a podobně.
- Většina vzorků vyžaduje přípravu. Existují však metody, které přípravu nevyžadují, obecně však je u většiny vzorků příprava nutná. [8]

2.3 Terahertzová spektroskopie

Využití terahertzových (THz) vln se rozmohlo až v poslední dekádě díky rozvoji techniky. S využitím terahertzové spektroskopie lze velmi rychlým způsobem získávat strukturální informace o zkoumaných vzorcích. Terahertzová oblast elektromagnetického záření se nachází mezi střední IR a mikrovlnnou oblastí. Střední IR oblast má dostatečnou energii, aby měla absorpční vlastnosti způsobené intramolekulárními vibracemi. Mikrovlnná oblast touto dostatečnou energií nedisponuje a nemůže tedy vyvolat vibrace molekul, místo toho však způsobuje jejich rotace. Fotony z terahertzové oblasti, která se nachází mezi těmito dvěma oblastmi, postrádají energii dostatečnou k zapříčinění vibrací molekul v natahovacích, nebo ohýbacích módech, mohou však vybudit nízkoenergetické torzní pohyby molekul. Jinak řečeno terahertzové záření může vybudit fononové (fonon – kvazičástice, která šíří vibrační kvantum v krystalové mřížce) módy a způsobit tak absorpční vlastnosti v terahertzové oblasti, protože síly, které drží pohromadě molekuly v krystalové mřížce, jsou mnohem slabší než intramolekulární vibrace. Díky tomu mají krystalické vzorky zřetelné terahertzové spektrum a amorfní vzorky, z důvodu jejich nepravidelnosti, nejsou schopné udržet fononové módy a postrádají tak spektrum v terahertzové oblasti. Terahertzové spektrum (nebo také daleké IR) vědci studují již po více než 100 let a za tu dobu objevili jeho omezení, kterým je povaha absorpce vody. Díky tomu, že voda je absorbující nad 60 cm^{-1} , terahertzová spektroskopie nemůže pracovat s mokřými vzorky. Stejně jako u infračervené a Ramanovy spektroskopie, má většina látek a materiálů své jedinečné spektrum v terahertzové oblasti, pomocí něž se provádí identifikace porovnáním s databází již známých látek a materiálů. [23]

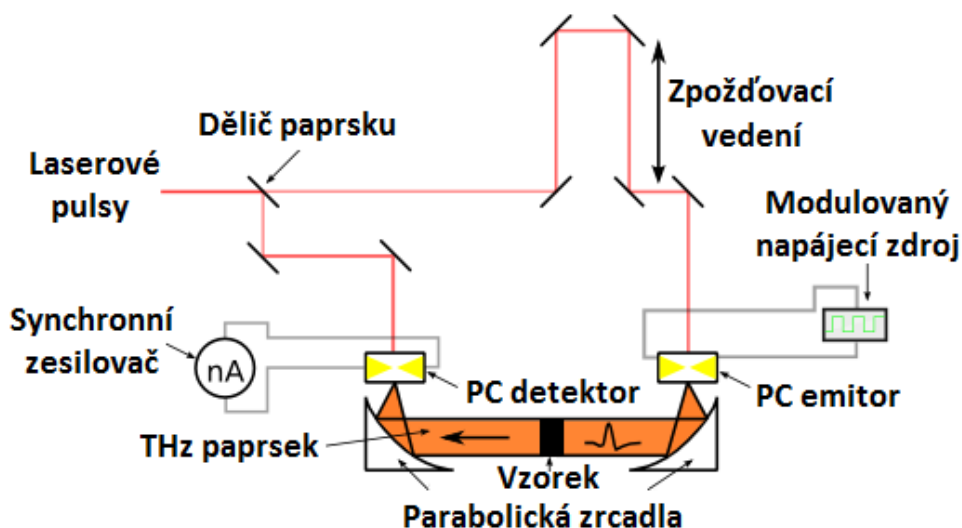
Dříve bylo měření pomocí terahertzových vln značně náročné a provádělo jej pouze malé množství odborníků a to vzhledem k náročnému generování a detekování fotonů v terahertzové oblasti, navíc vlivem okolního prostředí vznikal velký šum. Avšak v poslední době došlo k vývoji komerčních přístrojů, které využívají terahertzové pulsy a tím se tato oblast otevřela i širší komunitě vědců. Výhoda využití pulsního terahertzového záření spočívá v modulování zdroje, čímž se izolují problémy cizího okolního šumu a je tak zlepšen odstup signál šum ve spektrálním měření. Pulsní terahertzové záření může být také využito jako alternativa k ionizujícímu rentgenovému záření, například při zobrazování, které je možné vidět na Obr. 16. vlevo. Příklad terahertzového spektra různých výbušnin je uveden na Obr. 16. vpravo. [23]



Obr. 16. Terahertzové zobrazování a příklad terahertzového spektra. [3]

2.3.1 Složení terahertzového systému

V dnešní době se často používá THz-TDS (Terahertz-Time Domain Spectrometer) systém. Schéma typické THz-TDS systému je zobrazeno na Obr. 17. Femtosekundový laserový puls je rozdělen pomocí děliče paprsku na dva o stejné intenzitě. Jedna část jde do emitoru, kde je využita k vygenerování terahertzového pulsu. Druhá část jde do detektoru, kde ho sepne, detektor nám řekne, jaké bylo okamžité terahertzové pole v okamžiku příchodu spínacího pulsu. Parabolická zrcadla slouží k zaměření a kolimování terahertzových pulsů emitovaných vzorkem do detektoru. Díky zpoždování pulsu je možné měřit tvar celého terahertzového spektra. [24]



Obr. 17. Základní komponenty Terahertzového spektrometru. [24]

2.3.2 Výhody a nevýhody

Rozmach terahertzové spektroskopie nastává až v posledních letech, avšak není stále tak dobře prozkoumána jako například infračervená, nebo Ramanova, které se používají v praxi již mnohem déle. Při rozhodování jakou zvolit metodu měření je vždy důležité znát omezení, se kterými se každá metoda potýká. Limitací terahertzové spektroskopie je především nemožnost měřit kovy a vzorky obsahující vodu. Jednou z jejich důležitých výhod je schopnost procházet tenkými vrstvami materiálu. [25]

Výhody:

- Terahertzové záření má malou energii a není tedy ionizující jako například rentgenové, proto není nebezpečné pro zdraví lidí a také nepoškozuje zkoumaný vzorek, je tedy nedestruktivní.
- Terahertzové záření je schopné proniknout přes většinu oděvů a plastických materiálů, proto je například vhodné pro měření nebezpečných materiálů, které jsou zabalené, nebo se nacházejí v nádobě, bez nutnosti nebezpečného nakládání s tímto materiálem.
- Díky velmi dobré rozlišovací schopnosti má široké uplatnění.
- Na rozdíl od Ramanovy spektroskopie zde nevzniká luminiscenční jev. [25]

Nevýhody:

- Terahertzové záření proniká pouze do části tkání a proto není možné provádět hloubková měření, hodí se tedy spíše pro zkoumání povrchových tkání.
- Údržba a pořizovací cena femtosekundových laserů.
- Terahertzové záření neprochází kovy ani vodou a vodnými roztoky.
- Amorfni vzorky nemají terahertzové spektrum. [25]

3 ANALÝZA VLÁKEN

Vlákna tvoří nedílnou součást našeho světa, jsou obsažena v našem oblečení, najdeme je v povlečení, kobercích, potazích sedaček a na mnohých dalších místech. Tvoří též součást lidských i zvířecích těl. Nejen díky tomu analýza vláken nabývá významu. Můžeme ji popsat jako metodu identifikace a zkoumání vláken, kterou ve většině případů využívají forenzní vědci při vyšetřování. Dále se také využívá k přiřazení podezřelého k místu činu (například při nálezů vlákna z jeho oblečení na místě činu).

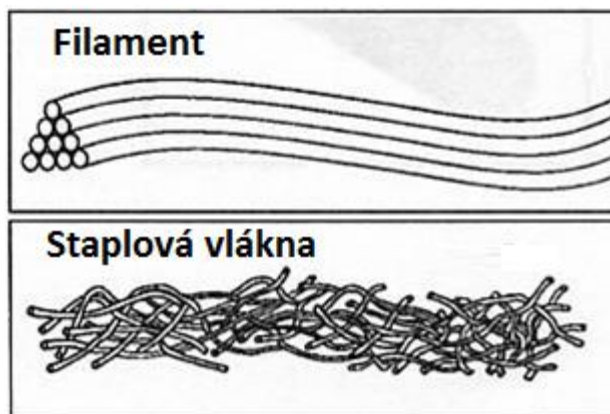
Pro analýzu vláken není stanoven žádný přesný postup, nebo metoda, podle které by se mělo postupovat. Vždy záleží na situaci a na druhu vláken, které je potřeba zkoumat. Nejčastěji se však využívá mikroskopická analýza. Mezi další metody patří analýza s využitím spalování a souvisejícího chování vlákna při hoření či tavení včetně uvolnění charakteristického zápachu. Mikroskopická rozpouštěcí analýza využívá toho, že vlákna mají specifickou rozpustnost v různých rozpouštědlech, čehož se využívá při jejich rozlišení. V neposlední řadě je možné využít i vibrační spektroskopii. Vhodné jsou především infračervená a Ramanova spektroskopie. V této kapitole se budu zabývat rozdělením textilních vláken, jejich významem jako formy důkazního materiálu a následně samotnou identifikací pomocí vibrační spektroskopie. [26]

3.1 Rozdělení textilních vláken

Textilní vlákno tvoří základní prvek textilií a dalších textilních struktur. Je charakteristické svou délkou, která musí být alespoň stonásobně větší než je jeho průměr a také svým tvarem, díky kterému může být dále zpracováno. Vlákem existuje nepřeberné množství, liší se jak chemickým složením, barvou, tvarem průřezu, ale také délkou a šířkou. Průměr textilního vlákna je obvykle velmi malý v rozmezí od 11 – 51 μm , jeho délka už je větší a pohybuje se nejčastěji od několika centimetrů do mnoha kilometrů. Co se týče délky, jsou vlákna rozdělena na filamenty, které jsou charakteristické svou neomezenou délkou. Patří mezi ně například uměle vyrobená syntetická vlákna, nebo hedvábná vlákna, která jsou jediným v přírodě se vyskytujícím filamentem. A staplová vlákna, což jsou buď přírodní vlákna, nebo zkrácené části filamentu typicky 3,75 – 20 cm dlouhé (Obr. 18.). [26][27]

U přírodních, hedvábných i uměle vyrobených vláken se stanovuje jemnost, která je obvykle v amerických zemích udávána v jednotce denier a v evropských a jiných zemích

v jednotce tex. Obě jsou to lineární jednotky, které udávají hmotnost stanovené délky vláknenného materiálu. Denier udává hmotnost 9000 metrů vláknenného materiálu v gramech. Nižší čísla u této jednotky nemusí značit větší jemnost. Díky tomu, že každé vlákno má jinou hustotu, nemá například nylon s jemností 1 denier stejnou jemnost jako rayon (známý také pod názvem viskóza, nebo umělé hedvábí) s jemností 1 denier. Tex udává hmotnost 1 kilometru vláknenného materiálu v gramech. [26]

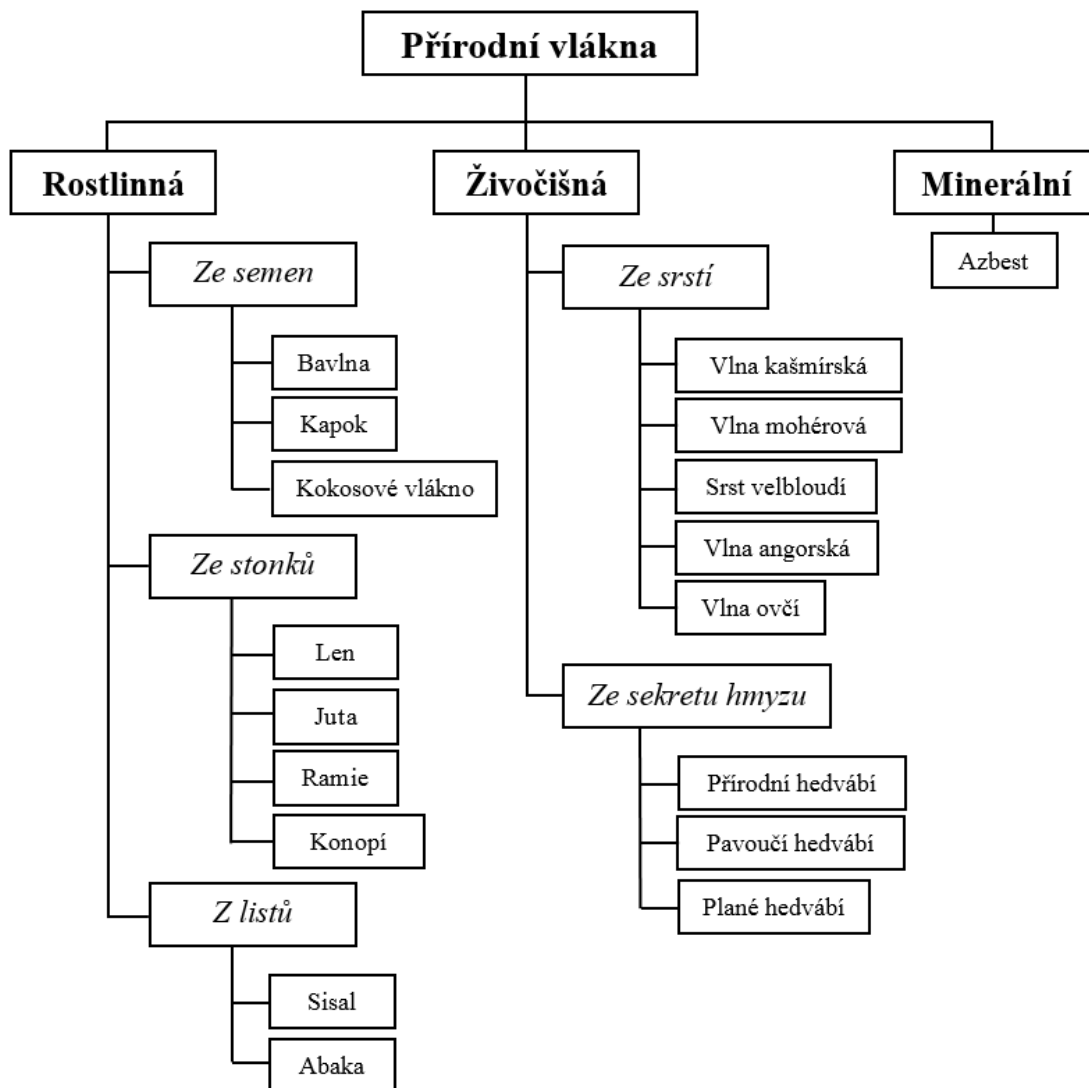


Obr. 18. Filament a staplová vlákna. [27]

Všechna vlákna můžeme rozdělit do dvou hlavních skupin – přírodní, které se nacházejí v přírodě např. bavlna, vlna, hedvábí, a umělá, která jsou vyrobena člověkem zpracováním přírodních, nebo syntetických organických polymerů do vláknotvorné substance. Umělá vlákna dále můžeme rozdělit na celulózová, která jsou tvořena buď regenerovanými, nebo derivovanými celulózovými polymery (dřevo, bavlna) a syntetická, která jsou vytvořena z chemických látek. Mezi syntetická vlákna patří například nylon, polyester a Saran. [26]

3.1.1 Přírodní vlákna

Přírodní vlákna pocházejí z přírodních zdrojů. Mohou být získána z rostlin, živočichů, nebo minerálů. Využívají se v široké řadě oblastí, mezi ty nejčastější patří textilní, automobilový, ale také stavební, nebo plastikářský průmysl. Jejich výhodou je prodyšnost, vysoká absorpce potu a také obnovitelnost. V případě rostlin, či živočichů za určitý čas znovu dorostou a je tak možné je opakovaně sklízet. Rozdělení přírodních vláken je možné vidět na Obr. 19. [26]



Obr. 19. Rozdělení přírodních vláken. [26]

Rostlinná

Vlákna se z rostlin získávají ze tří hlavních částí podle toho, která je pro danou rostlinu nejvhodnější - ze semen, stonků a listů. Rostlinná vlákna se dále třídí například podle barvy, čistoty, nebo jemnosti. Jejich základní chemická složka je celulóza. Oproti syntetickým vláknům mají menší tvrdost, ale jsou tužší. Pěstují se po celém světě, především však v tropických a subtropických oblastech rozvojových zemí. [26]

Hlavními rostlinnými vlákny ze semen jsou bavlna, kokosové vlákno a kapok, přičemž bavlna je zdaleka nejdůležitějším obchodním rostlinným vláknem. Mezi nejvýznamnější představitele stonkových vláken patří len, juta, ramie a konopí. U listových vláken je to sisal a abaka. [28]

Živočišná

Živočišná vlákna se mohou získávat buď ze srstí, nebo sekretu hmyzu. Mezi nejdůležitější živočišná vlákna získaná ze srstí patří vlna. Existuje velké množství jejich druhů a každý má své specifické vlastnosti. Vlnová vlákna jsou především složena ze živočišného proteinu – keratinu. Proteinové látky jsou náchylnější k chemickému poškození a nepříznivým vlivům životního prostředí než celulózový materiál tvořící rostlinná vlákna. [26][28]

Mezi nejdůležitější vlákna získaná ze sekretu hmyzu patří hedvábí. Opět jako u vlny existuje několik druhů na základě živočicha, ze kterého se získává. Hedvábí je ceněno pro svou texturu, sílu a lesk. Nejčastěji se získává ze zámotků Bource morušového, které se následně zahřívají na velkou teplotu, díky čemuž je pak snadnější zámotky rozmotávat a získat tak samotné hedvábí. [28]

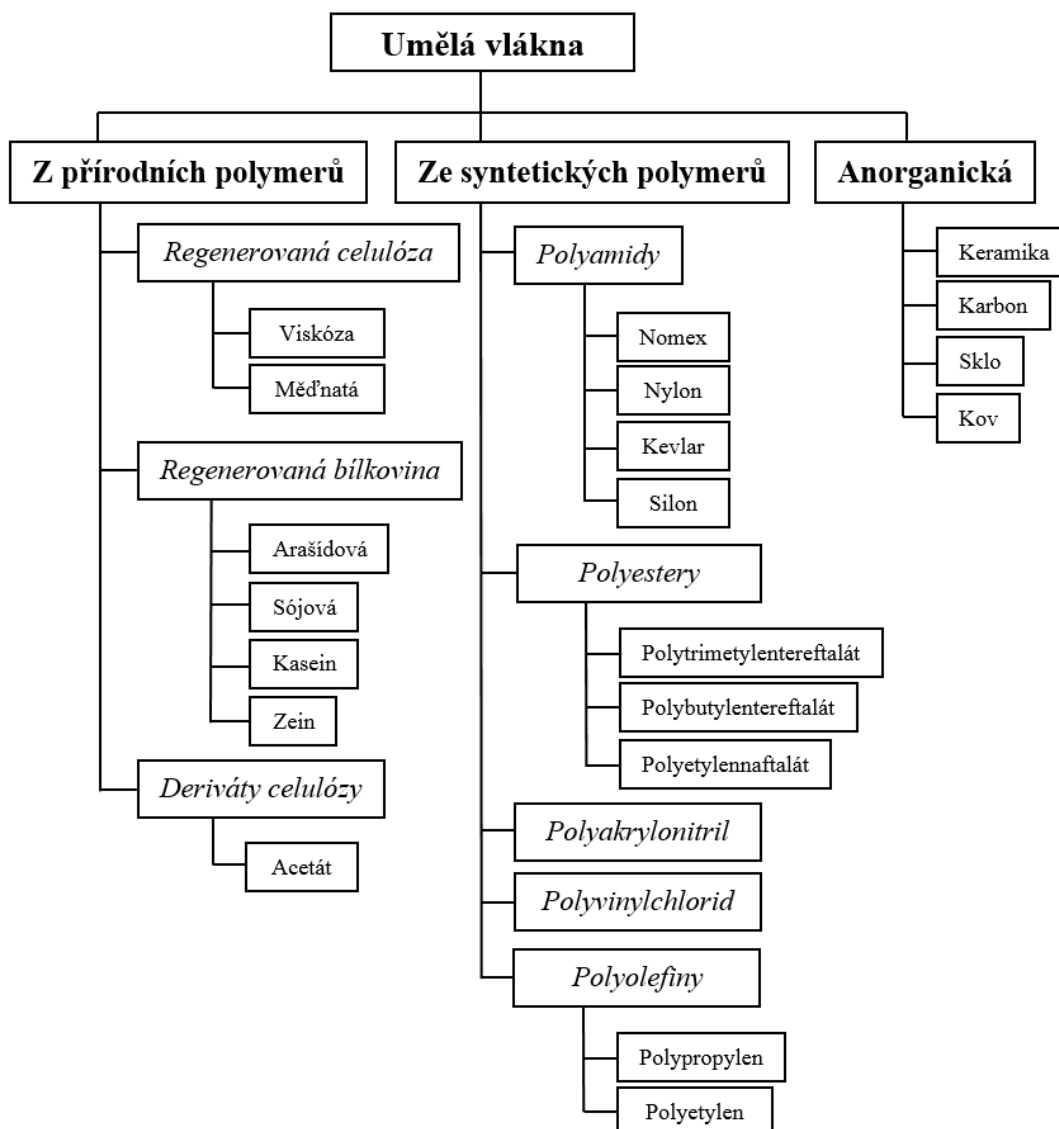
Minerální

Příkladem minerálních vláken jsou azbestová vlákna, která se vyskytují v přírodě v minerálech například serpentinu. Dříve byla ceněna díky své odolnosti proti chemickému zásahu a izolačním vlastnostem. Používala se na obalení lokomotivních a průmyslových kotlů, potrubí a nákladových prostor lodí. Tato vlákna se však v celé evropské unii a dalších zemích přestala používat z toho důvodu, že velké množství pracovníků, kteří se každý den pohybovali v prostoru, kde se azbestová vlákna nacházela, začalo trpět nemocemi dýchacího ústrojí, jako je například azbestóza, nebo mezoteliom. [26][28]

3.1.2 Umělá vlákna

Umělá vlákna se používají pro výrobu oděvů a dalších užitečných věcí. Můžeme je rozdělit do tří hlavních kategorií a to vlákna z přírodních polymerů (poloumělá), vlákna ze syntetických polymerů (umělá) a anorganická (viz Obr. 20.). [26]

Základ poloumělých vláken (např. rayon) je tvořen přírodním polymerem a u umělých vláken syntetickým polymerem. Umělá vlákna jsou tedy vyrobena pouze z chemických látek a poloumělá mají v sobě část v přírodě se nacházejících látek. Umělá vlákna se využívají z toho důvodu, že mohou mít lepší vlastnosti než přírodní, například mohou být odolnější vůči vlivům životního prostředí a praní. Navíc je často mnohem snazší je vyrobit a náklady na výrobu jsou mnohem menší, tudíž i výsledné vlákno je levnější. Některé z nich se dají snadno barvit, jiné mohou být značně prodyšné a tak vhodné pro sportovní aktivity a podobně. [28]



Obr. 20. Rozdělení umělých vláken. [28]

a) Vlákna z přírodních polymerů

Jak již bylo zmíněno výše, základ vláken z přírodních polymerů tvoří přírodní polymer. Může to být regenerovaná celulóza, regenerovaná bílkovina, nebo deriváty celulózy. [28]

Regenerovaná celulóza

Regenerovaná celulóza (většinou získaná ze dřeva) je přírodní celulóza, která je chemicky přeměněna za použití rozpouštědel na rozpustnou formu. Typickým příkladem celulózo- vých vláken jsou viskózní vlákna. Tato vlákna mají vlastnosti velmi podobné bavlně, proto se používají jako její náhrada, mají oproti ní lepší sorpční vlastnosti, avšak snadno se zmačkají a ušpiní. Dalším zástupcem jsou vlákna měďnatá, která patří mezi nejstarší chemická

vlákna, svými vlastnostmi se podobají přírodnímu hedvábí, snadno se barví, avšak mají nízkou pevnost za mokra. [26][28]

Regenerovaná bílkovina

Vlákna, jejichž základ tvoří regenerovaná bílkovina, se někdy také nazývají chemo-proteinová. Jsou vyráběna z bílkovin živočišného i rostlinného původu. Jak již z názvu napovídá, sójová vlákna jsou vlákna s bílkovinou rostlinného původu. Jedná se o ekologická vlákna, která se nejčastěji využívají ve směsích s jinými vlákny, například vlnou, nebo kašmírem. Dodávají směsi lesk a omezují žmolkovatění. Příkladem vláken, jejichž základ tvoří živočišná bílkovina, jsou kaseinová, jejichž stavebním kamenem je mléčná bílkovina. Mají podobné vlastnosti jako vlna, ale mají malou pevnou za mokra, horší chemickou stálost a nejsou odolné proti mikroorganismům. [28]

Deriváty celulózy

Typickým příkladem vláken vytvořených z derivátů celulózy jsou vlákna acetátová. Vzhledem i omakem se podobají přírodnímu hedvábí, avšak oproti němu jsou značně levnější. Jejich výhodou je, že se nemačkají a po vyprání se nesrážejí. Vyrábějí se ve dvou provedení a to jako diacetátová (běžně označovaná jako acetátová) a triacetátová. Triacetátová mají vyšší bod tání a je tedy možné je prát a žehlit při vyšších teplotách. [28]

b) Vlákna ze syntetických polymerů

Vlákna ze syntetických polymerů je možné rozdělit do mnoha skupin, mezi ty hlavní však především patří polyamidy, polyester, polyakronitrily, polyvinylchloridy a polyolefiny. [28]

Polyamidy

Polyamidová vlákna se nejčastěji vytvářejí ze dvou druhů polyamidů a to 6 a 6,6. Počátečním materiálem je při jejich výrobě ropa, která se různými procesy upravuje pro vznik samotného vlákna. Polyamidová vlákna jsou pevná a elastická, zachovávají tvar a jsou velmi odolné proti oděru (až 10x odolnější než bavlna). Významnými představiteli polyamidových vláken jsou nomex, nylon, kevlar, silon. [26][28]

Polyestery

Polyesterová vlákna označovaná zkratkou PES mají výchozí surovinu dimethylterefthalát a ethylenglykol, které se získávají z ropy. Patří k univerzálním vláknům, která se buď přidávají do směsí, nebo se z nich vyrábí 100% čisté textilie a jiné výrobky. V dnešní době

patří mezi nejvíce vyráběná chemická vlákna. A to nejen díky tomu, že jsou snadno udržovatelné, mají velkou pevnost za sucha i mokra, jsou odolné proti oděrům a chemickým vlivům a zachovávají si svůj tvar. Jsou vhodná pro výrobu většiny typů oděvů, dále pro bytové a technické textilie. Patří mezi ně především polytrimetylentereftalát (PTT), polybutylentereftalát (PBT) a polyetylnaftalát (PET). [26][28]

Polyakrylonitril

Výchozí surovinou pro polyakrylonitrilová vlákna (PAN) je akrylonitril, jenž je vyráběn nejčastěji z propylenu a amoniaku. Tato vlákna jsou odolná vůči povětrnostním vlivům, mají velmi dobrou stálost na světle a vysoký tepelně izolační účinek, mají však nevýhodu snadné zápalnosti a hořlavosti. Vyrábějí se většinou ve dvou typech a to jako normální typ, který je z více než 85% vyroben z akrylonitrilu, nebo jako modakrylový typ, který obsahuje 35-84% akrylonitrilu a zbytek je tvořen polyvinylchloridem. Mají univerzální použití, především se používají na svrchní část oblečení a bytové textilie. [26][28]

Polyvinylchlorid

Základní surovinou pro výrobu polyvinylchloridových vláken (PVC) je polyvinylchlorid, případně směsné polymery, které obsahují alespoň 85% vinylchloridu. Velkou výhodou polyvinylchloridových vláken je jejich nehořlavost a snadný vznik elektrostatického náboje. Dále jsou odolné vůči anorganickým kyselinám a roztokům hydroxidů. Vyrábějí se z nich nehořlavé textilie a antirevmatické prádlo a příkrývky. [26][28]

Polyolefin

Polyolefinová vlákna se vyrábějí ze suroviny propylenu, nebo ethylenu, které se získávají přímo z ropy, případně vznikají jako vedlejší produkt při zpracování uhlovodíků. Jsou elastická, odolná vůči chemickým látkám a mikroorganismům, avšak nejsou barvitelná normálními typy barviv a nedrží dobře tvar. Používají se především na bytové a technické textilie, dále k výrobě ochranných obleků, sítí, koberců, dekoračních a potahových látek a podobně. Mezi hlavní představitele patří polypropylen (PP) a polyethylen (PE). [26][28]

c) Vlákna anorganická

Do této kategorie patří všechna vlákna, která se nemohou zařadit do jiných kategorií. Spadají sem především vlákna vytvořená z anorganických sloučenin. [28]

Keramika

Keramická vlákna se vytvářejí ze základního materiálu křemene, který může mít, ale nemusí podíl dalších složek jako železa, vápníku a podobně. Tyto další složky poté mění vláknu základní vlastnosti. Keramická vlákna jsou vysoce pevná, vynikají nehořlavostí, jsou stálá při dlouhodobém působení vysokých teplot a chemicky odolné. Své využití našla pro speciální technické účely, například filtrační látky pro korozivní prostředí za vysokých teplot, nebo také izolační materiály v prostředí radioaktivních látek. [26][28]

Karbon

Karbonová (též uhlíková) vlákna se vyrábějí povětšinou z polyakrylonitrilových vláken, pouze malá část se vyrábí z viskóзовých vláken, nebo ze smol dehtu. Uhlíková vlákna vynikají především svou vysokou pevností (pevností převyšují většinu kovů a kompozitních materiálů) v tahu a teplotní zatížitelností, nízkou hmotností a tažností. Používají se především jako výztuže kompozit, dále v letectví pro trupy a křídla letadel, u větrných generátorů a podobně, do oděvů se přidávají spíše jako příměsi. [26][28]

Sklo

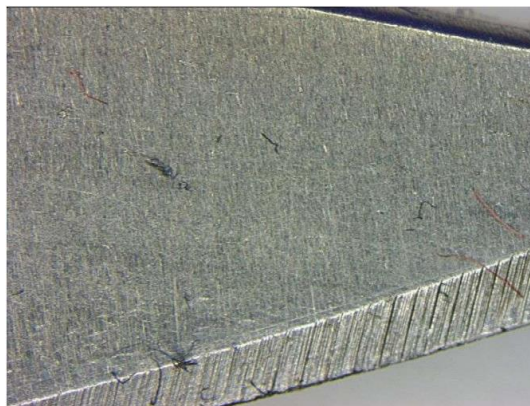
Skleněná textilní vlákna se vyrábějí ze skleněných trubiček, nebo skleněných střepů. Jsou ceněna díky jejich velké odolnosti proti ohni a chemikáliím, vysoké pevnosti v tahu a nízkému modulu pružnosti. Mezi jejich nevýhody patří vysoká křehkost a nízká pevnost vláken při navlhnutí. Tato vlákna se využívají pro výrobu ochranných oděvů, dekoračních a bytových textilií, široké uplatnění také našla v technice, kde se používají pro tepelně izolační, elektroizolační a další účely. Také se používají jako výztuže kompozit. [26][28]

Kov

Kovových vláken existuje nespočet variací, vyrábějí se jako jednokomponentní, která jsou vyrobena pouze z kovu, nebo jako vícekomponentní, která mohou být zhotovena z více složek, například z kovu a plastů. Jednokomponentní kovová vlákna jsou nejčastěji vyrobena z nerezavějící oceli a získávají tak její vlastnosti. Používají se především jako příměs do textilií (aby se zamezilo vzniku statického náboje, případně k zahřívání). Vlastnosti vícekomponentních kovových vláken se liší na základě použitého materiálu, mohou mít tak barevné efekty, kovový lesk, stálost proti různým vlivům a podobně. Své uplatnění našla pro oděvní a dekorační účely, případně k označování a signalizaci. [26][28]

3.2 Vlákno jako důkazní materiál

Tzv. Locardův princip výměny říká, že každý kontakt zanechá stopu. Pachatel se svou přítomností dostává do kontaktu s místem činu, kde stopy zanechává, ale také si je z místa činu odnáší (např. na oděvu). Tyto stopy mohou být v mnoha formách a jednou z nich jsou vlákna. Vlákna jsou důležitou kriminalistickou stopou, protože díky nim je možné poznat, co měl pachatel v době spáchání trestného činu na sobě. Patří mezi materiální stopy, které jsou charakteristické pro spáchání trestného činu. Nacházejí se jak na místě činu, tak i například v případě vraždy na místě nálezu mrtvoly, protože se může stát, že pachatel svou oběť zabil na jiném místě, než kde byla nalezena. Je však možné je najít i na zbraních (Obr. 21), ukradených předmětech, nebo také na oděvu, či těle oběti, pachatele, případně spolupachatelů. [29][30][31]



Obr. 21. Vlákna nacházející se na noži. [32]

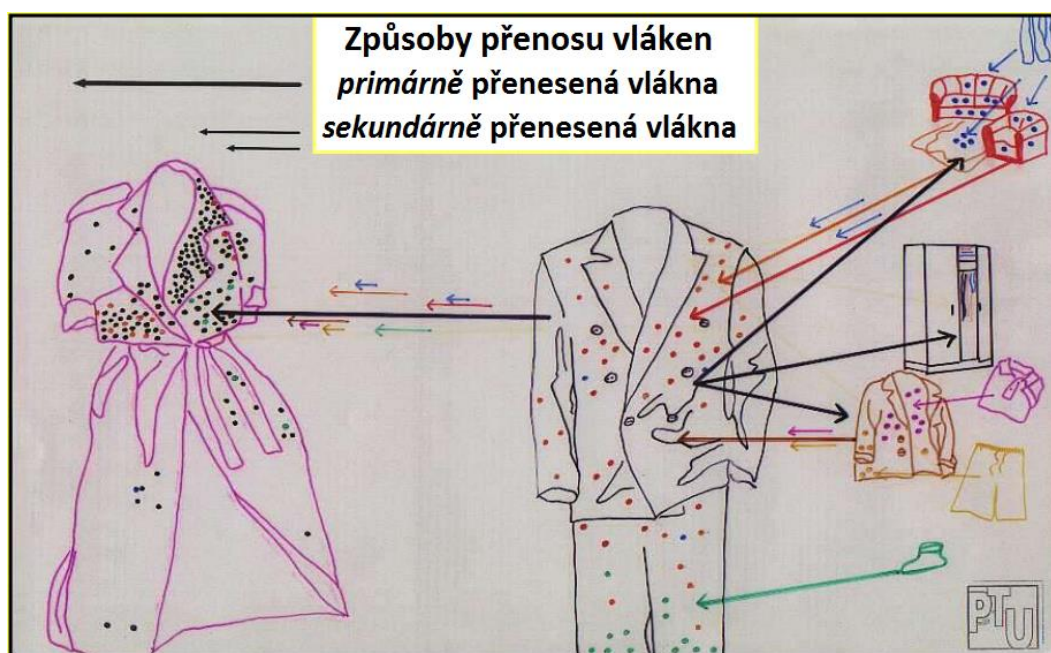
S pomocí vláken většinou nelze jednoznačně určit, kdo zločin spáchal, ale je možné prokázat, zda došlo ke kontaktu mezi dvěma jednotlivci, nebo mezi jednotlivcem a objektem. Dále také mohou odhalit, jak pachatel postupoval, například na místech, kde se pachatel dotýkal oběti, bude větší koncentrace přenesených vláken. Z vláken lze poznat povahu nošeného oblečení a v některých případech identifikovat i značku, případně výrobce. Identifikace oblečení je snadnější pokud pachatel používal vzácné, nebo speciálně vyrobené oděvy. Takové oděvy ve většině případů vyrábí pouze specializovaní výrobci, kterých není mnoho a proto je možné je po identifikaci přímo kontaktovat a vypracovat seznam podezřelých podle počtu prodaných kusů. [29][30]

Existují různé druhy trestných činů a každý z nich má svou metodiku vyšetřování a své typické stopy. Vlákna se jako kriminalistické stopy objevují například u vražd, sexuálních trestných činů, krádeží a loupeží. Souhrnně se většinou vyskytují na těle a oblečení, jak

oběti, tak i pachatele. U krádeží je navíc možné je nalézt například na nástrojích, které byly použity k vloupání, na samotném místě vloupání, případně také na oděvu okradené osoby, pokud došlo k fyzickému kontaktu mezi ní a pachatelem. U loupeží se vlákna také nacházejí na místě činu a na předmětech použitých k loupeži. U vražd je to obzvláště místo činu. U sexuálních trestných činů se často stává, že si pachatel svou oběť typuje. Na místě, kde dochází k pozorování budoucí oběti, se mnohdy nachází více stop, než na samotném místě činu. [29]

3.2.1 Přenos

K výměně textilních vláken může dojít mezi dvěma jednotlivci, mezi jednotlivcem a objektem, nebo mezi dvěma objekty. Na základě toho, jak k přenosu došlo, rozlišujeme primární (přímý) a sekundární (nepřímý) přenos. K primárnímu přenosu dochází, když je vlákno přeneseno z tkaniny přímo na oděv oběti. K sekundárnímu přenosu dochází, když již jednou přenesené vlákno na oblečení podezřelého je přeneseno na oděv oběti. Pochopení mechaniky primárního a sekundárního přenosu je důležité při rekonstrukci událostí z trestného činu. Na Obr. 22. tučné dlouhé šipky znázorňují přenos primární a štíhlé krátké šipky přenos sekundární. K primárnímu přenosu například došlo, když se červená vlákna z červené sedačky přenesla na černý oblek. K sekundárnímu, pokud byla tato červená vlákna z černého oděvu přenesena na oděv růžový. [30]



Obr. 22. Primární a sekundární přenos vláken. [32]

Při kontaktu mezi předměty, nebo jednotlivci nemusí vždy dojít k přenosu vláken. Přenos je závislý na mnoha faktorech, například na síle a době trvání kontaktu, typu, délce, způsobu spřádání, přilnavosti, konstrukci, složení vlákna a podobně. Způsob výroby tkaniny také do značné míry ovlivňuje počet a typ vláken, která mohou být přenesena při kontaktu. Hustě tkané, nebo pletené tkaniny pouštějí vlákna méně často než volně pletené a tkané tkaniny. Tkaniny složené z filamentů pouštějí vlákna méně než ty ze staplových vláken. Některé typy vláken se také přenášejí mnohem snadněji než jiné (např. bavlněné). Stáří tkaniny má též vliv na to, zda dojde k přenosu, nebo ne. Z některých typů nově vyrobených tkanin se vlákna přenášejí snadněji, protože mají větší množství volně přilnavých vláken na povrchu tkaniny. Na druhou stranu obnošené tkaniny mohou mít poškozené části, které přenášejí vlákna při kontaktu častěji. [30]

Důležitým hlediskem je také doba, mezi kterou bylo vlákno přeneseno a kdy došlo ke sběru oblečení z podezřelého, nebo oběti. Je velmi pravděpodobné, že po spáchání trestného činu přenesená vlákna zůstanou na těle oběti, která byla znehybněna, nebo usmrcena. Vlákna, která však byla přenesena na oděv pachatele, se mohou snadno ztratit, protože se může stát, že pachatel po spáchání trestného činu svůj oděv vypere, nebo vyčistí. V neposlední řadě je taky velmi důležité, jakým způsobem dochází ke sběru oděvů, případně jiných předmětů, na kterých se důkazní vlákna nachází. Nesprávným postupem může dojít k jejich zničení, nebo setření. [29][30]

3.2.2 Přidělení shody

Poté, co jsou vlákna přiřazena ke svému zdroji (např. k oblečení oběti, nebo pachatele) je spojení vlákna a zdroje přiřazena hodnota shody. Tato hodnota je závislá na mnoha faktorech, mezi ty důležité patří:

- **Počet vláken** – čím větší počet vláken nalezených na oblečení oběti, která jsou následně identifikována ke svému zdroji z oblečení pachatele, tím je větší pravděpodobnost, že došlo ke skutečnému kontaktu mezi těmito jednotlivci.
- **Místo nalezení vlákna** – hodnota shody bude o to větší, pokud dojde k nálezům vláken na různých částech těla, nebo předmětu odpovídající svému zdroji. Díky umístění vláken je také možné poznat, kde došlo ke kontaktu pachatele a oběti. To, že se některá vlákna různých lidí nacházejí na těle oběti, ještě nemusí znamenat, že všichni trestný čin spáchali.

- **Barva vlákna** – při přidělování shody se bere v potaz také to, jak byla vlákna barvena. Samotné vlákno totiž mohlo projít několika procesy barvení. Například, aby dosáhlo požadované barvy, muselo se nejdříve barvit jednou barvou a poté zase jinou. Vlákna také mohou být barvena ještě před samotným spřádáním do nití. A pak znovu barveny potom, co je z nich vytvořena tkanina. Při srovnávání je důležité, jak byla barva aplikována, nebo jakým způsobem byla délkou vlákna absorbována. Význam má též blednutí barev a zbarvení.
- **Typ vlákna** – některá speciálně vyrobená vlákna je snadnější identifikovat, jelikož jsou vyráběna menším počtem výrobců. Rozdělení a typy vláken je možné vidět v předešlé kapitole. [30]

3.2.3 Shromažďování stop

Shromažďování stop je důležitou částí vyšetřovacího procesu. S vlákny se postupuje obdobně jako například s vlasy. Nejdříve je nutné vlákna vyhledat, poté je sesbírat a odděleně zabalit. Při sbírání se používá nejčastěji několik technik, anglicky se nazývají Picking, Tape Lifting, Vacuuming. Tyto techniky se většinou provádí v kaskádové sekvenci. První v sekvenci shromažďování by měla být technika Picking, protože je nejvhodnější pro sběr stop, které jsou viditelné pouhým okem, nebo pomocí zdroje světla. Dále by to měla být technika Tape Lifting, díky níž je možné získat stopy, které jsou na věci přilnuté. Poslední v pořadí by měla být technika Vacuuming, která dokáže sesbírat i ty nejmenší části stop. [33]

Picking

U techniky Picking (sběr) se nejdříve hledají stopy na místě činu pouhými očima, případně s využitím baterky, nebo ALS (z anglického Alternate Light Source) nastaveného na bílé světlo. ALS je přístroj, který umí generovat různé vlnové délky a slouží k vyhledávání stop na místě činu. Dále se ALS postupně nastaví na různé vlnové délky (např. UV záření) a osvítlí se s ním místo činu. Na každé vlnové délce se zdůrazní jiné stopy (např. pod UV zářením mohou některá vlákna fluoreskovat). Následně jsou nalezené stopy odděleny od předmětu, na kterém byly nalezeny pomocí čistých kleštiček, případně jiných nástrojů. Vzorky jsou poté umístěny do ochranných fólií, nebo jiných ochranných nádob, aby nedošlo k jejich kontaminování, či ztracení, a označeny. [33]



Obr. 23. Picking s využitím kleštiček. [34]

Tape Lifting

Technika Tape Lifting (odlepování pásky) využívá ke sběru stop lepicí pásku. Lepicí páska se přiloží k předmětu, na kterém se nachází stopy a jež nelze snadno získat kleštičkami, nebo jinými nástroji. Po odlepení pásky na ní ulpí i stopy, které se na věci nacházely. Páska se stopami je poté umístěna do průhledného ochranného obalu, například do průhledné plastové fólie, sklíčka, nebo do plastových, případně skleněných Petriho misek, který zajistí viditelnost a zároveň ochranu stop před kontaminací. Následně je nutné stopy označit. Ne všechny druhy lepicích pásek jsou vhodné pro Tape Lifting (pro vlákna je vhodná 3 mm důkazní páska). [33]



Obr. 24. Tape Lifting na noži. [32]

Vacuuming

Při technice Vacuuming (vysávání) se využívá speciální vysavač, který v sobě obsahuje filtrační zachytávač. Filtrační zachytávač zachytává stopy, které se na věci, nebo v určité oblasti nacházejí. Po vysátí je důležité jej i s jeho obsahem ihned zabalit, aby nedošlo ke ztrátě stop. Pro další vysávání se musí umístit nový, k zabránění promíchání stop z více míst. Tato metoda se používá až nakonec, protože se může stát, že spolu se stopami dojde ke shromáždění i velkého množství cizího materiálu, který se později v laboratoři musí od toho stopového oddělit. [33]



Obr. 25. Forezní vysavač. [35]

3.3 Analýza vláken pomocí vibrační spektroskopie

Pro analýzu vláken vědci preferují nedestruktivní metody, zejména jedná-li se o stopová množství důkazů, které je vhodné podrobit více analýzám. Nejpoužívanější nedestruktivní metodou pro analýzu vláken se stala mikroskopická analýza, která však má také svá omezení a není možné pomocí ní rozlišit všechny druhy vláken, navíc je časově náročná. Existují i další metody, mezi něž patří analýza pomocí vibrační spektroskopie. [36][37]

V této kapitole se zaměřím na dvě z nich, infračervenou a Ramanovu. Obě techniky lze využít k rychlé a nedestruktivní analýze. Jak infračervená, tak i Ramanova spektroskopie nám poskytují detailní informace o molekulárních strukturách vláken. Po mnoho let byla využívána pro analýzu vláken spíše infračervená spektroskopie, avšak v dnešní době se stále častěji můžeme setkat i s Ramanovou a to díky jejím nesporným výhodám (viz kapitola 2.1.5). Vibrační spektra poskytují vysoký informační obsah, který může být snadno použit pro rozlišení různých druhů vláken a to i mezi velmi podobnými typy, u kterých obměna výrobních procesů vedla k nepatrným změnám v materiálu (např. změna molekulární orientace). Tyto změny nemusejí být pouhým okem viditelné, ale projeví se v jejich vibračních spektrech. Do forezních laboratoří se nejvíc hodí mikrospektrometry (spektrometr využívající mikroskop), které oproti normálním spektrometrům dokáží získat spektrum z velmi malých délek vláken (většinou postačí několik mikronů). [36][37]

3.3.1 Infračervená spektroskopie

Při vizuálním zkoumání nastal problém v podobě rozlišitelnosti některých druhů velmi podobných vláken (mnoho vláken, zvláště těch syntetických, vypadá velmi podobně), řešení poskytla infračervená spektroskopie, která je schopná tato vlákna rozlišit díky jejich odlišným infračerveným spektrům. Pro analýzu vláken se využívá již několik desítek let [38] a to díky její schopnosti poskytovat identifikační informace o molekulární struktuře většiny vláken. [37]

a) Infračervená mikrospektroskopie

V dnešní době je pro analýzu vláken možné využít propojení optického mikroskopu s infračerveným spektrometrem. Tyto mikroskopy v sobě obsahují reflexní optiku, pomocí níž soustředí infračervené záření. Mikroskop pracuje s nastavením aperturní clony v rozmezí 50-100 μm (pro vlákna se často využívá nastavení 20 x 100 μm). V některých případech se využívají i menší nastavení, avšak se snižováním nastavení se také snižuje odstup signál šum, který má za následek špatnou kvalitu výsledných spekter. Maximální dosažitelné rozlišení závisí na difrakčním limitu (tento limit udává rozměr nejmenších rozlišitelných objektů a poloměr nejmenších změřitelných částic), který je nejen u infračerveného mikroskopu roven zhruba $\lambda/2$ (λ je vlnová délka infračerveného záření). Maximálního rozlišení je docíleno, pokud je aperturní clona nastavena přibližně na λ . [37]

Vlákna se nejčastěji analyzují pomocí dvou režimů - transmisního režimu a režimu vnitřního odrazu - ATR (z anglického Attenuated Total Reflectance - zeslabený úplný odraz). [37]

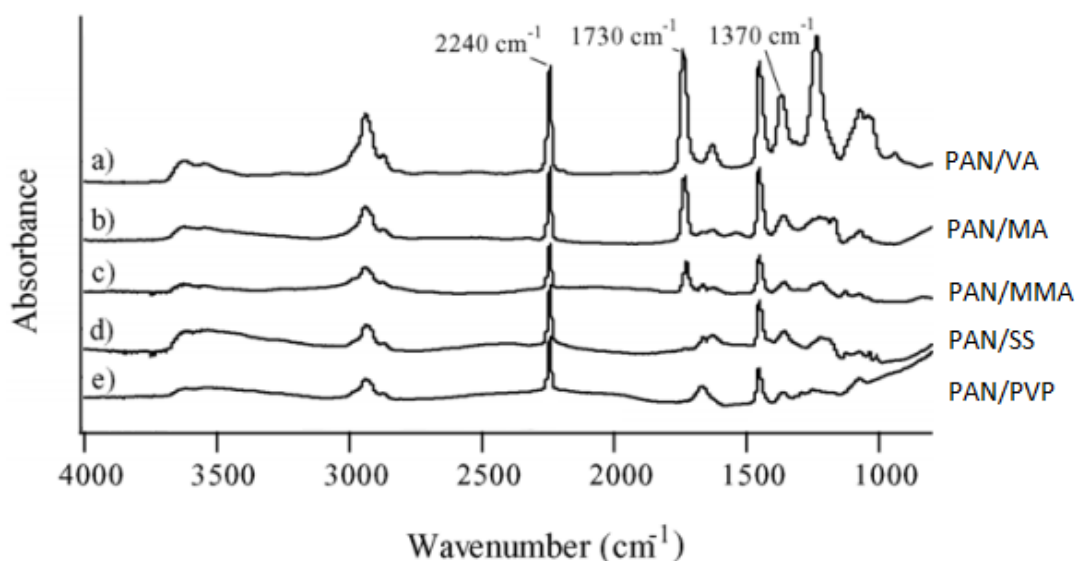
Transmisní režim

Transmisní režim zahrnuje proces průchodu infračervené energie skrze vzorek a detekce té části paprsku, která je přes vzorek přenesena. Infračervený paprsek tedy projde vzorkem a energie, která jím projde je měřena v závislosti na příslušné vlnové délce a použita pro vytvoření infračerveného spektra. [37]

V tomto režimu musí být vlákno zploštěno, aby nedocházelo k velkému spektrálnímu zkreslení, které vzniká v důsledku takzvaného lensing efektu. Lensing efekt je způsoben především kruhovou částí vlákna, která ohýbá světlo od správné optické dráhy. Ke zploštění se využívá několik metod, mezi tu nejběžnější patří využití kovového válce. Vlákno se umístí na čisté hladké mikroskopické sklíčko a pomocí válce je zploštěno. Vlákno je poté přeneseno

do držáku vzorku a následně na stolík mikroskopu. Další metodou je využití zařízení DAC (z anglického Diamond Anvil Cell), které stlačí vlákno mezi dvojicí diamantů při mírném tlaku, jedná se o neefektivnější způsob, ale také cenově náročný. [37]

Při zplošťování je nutné dávat pozor, aby nedocházelo až k přílišnému stlačení, díky čemuž může dojít k porušení morfologické struktury vlákna (v režimu přenosu stačí, aby bylo vlákno zploštěno na tloušťku 10 μm , nemusí tak nutně dojít ke zničení celé jeho morfologie). Jelikož jsou plošky DAC, mezi které se umísťuje vlákno, pouze 1 mm dlouhé, stačí, aby mezi ně byla umístěna pouze malá část vlákna. Dalším problémem, který může nastat, pokud je vlákno až příliš dobře stlačeno, je vznik interferenčních proužků. Tento jev je způsobený odrazy mezi paralelními plochami uvnitř vzorku a má za následek vznik sinusových vln, které jsou ve spektru navrstveny. Jejich přítomnost může ve spektru maskovat důležité vlastnosti a učinit tak srovnávání s jinými spektry obtížnější. Dalším problémem zploštění je, že pásy, které jsou citlivé na krystalinitu vlákna se mohou značně změnit. [37]



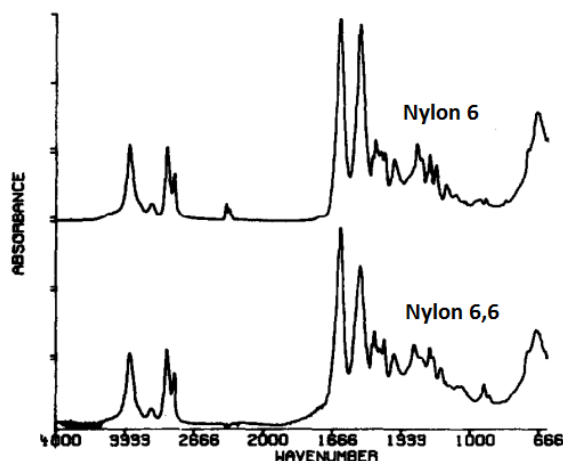
Obr. 26. Infračervená spektra polyakrylonitrilových vláken. [39]

Samotná analýza je většinou prováděna na jednom vlákně. Pomocí transmisního režimu, jenž patří mezi nejběžnější způsob měření, je možné analyzovat většinu typů vláken. Na Obr. 26. můžeme vidět infračervená spektra polyakrylonitrilových vláken s příměsí vinylacetátu (VA), methylakrylátu (MA), methylmethakrylátu (MMA), styrenulfonátu (SS) a polyvinylpyrrolidonu (PVP) naměřená v transmisním režimu. [37]

ATR režim

Pro analýzu vláken je možné použít i ATR režim, který využívá ATR objektiv [40]. Tento objektiv je tvořen ATR krystalem, jenž je umístěn do ohniska Cassegrainovy optiky. ATR režim vyžaduje, aby docházelo k dostatečnému kontaktu mezi ATR krystalem a měřeným vzorkem. Po umístění vzorku do těsného kontaktu se vzorkem, jsou vzorek a krystal ozářeny infračerveným paprskem takovým způsobem, že infračervený paprsek vstoupí do krystalu pod úhlem a je mnohonásobně odražen podél celé délky vzorku. Energie vycházející z druhé strany krystalu je měřena v závislosti na vlnové délce a použita k vytvoření infračerveného spektra. [37]

ATR krystal je vyroben z materiálu, který přenáší infračervené záření a má vysoký index lomu, nejčastěji je to křemík, nebo germanium. Kontaktní plocha ATR krystalu má velikost zhruba 100 μm v průměru, ale je možné měřit i vzorky vláken, které jsou menší než tato plocha. Při kontaktu mezi ATR krystalem a vzorkem vlákna je důležité dbát na hloubku průniku, jež je závislá na vlnové délce a ATR krystalu, odpovídá zhruba několika mikronům. Do mikroskopu je možné umístit tlakoměr, který kontroluje, zda dochází k přiměřenému kontaktu mezi ATR krystalem a vzorkem. Pokud by byl tlak na vzorek větší, mohlo by dojít k jeho poškození, či zničení. [37]

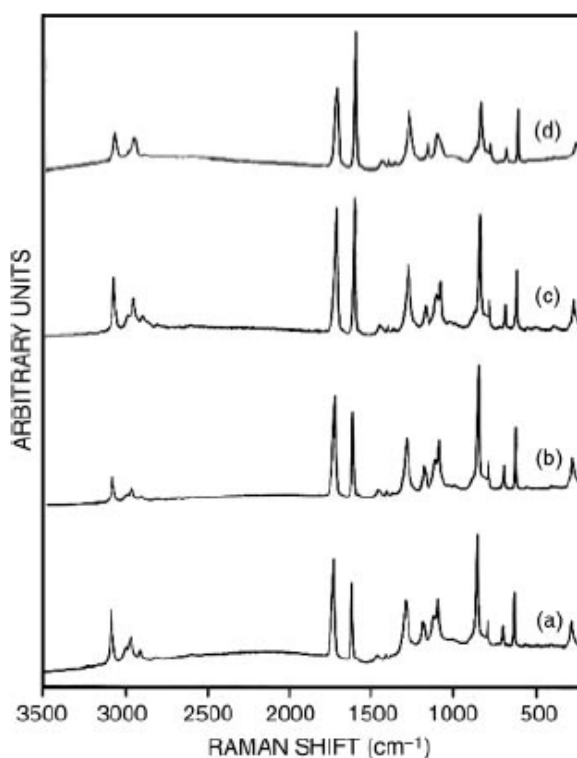


Obr. 27. ATR spektra dvou nylonových vláken. [41]

Bartick a kolektiv dokázali ve své práci [41], že tato metoda je vhodná pro měření různých druhů forenzních vzorků, včetně vláken. Analýzu provedli na dvou vláknech, jedno vlákno (nylon 6) pocházelo z koberce kamionu a druhé (nylon 6,6) z koberce v budově. Jejich spektra je možné vidět na Obr. 27. ATR režim má oproti transmisnímu režimu výhodu v tom, že nevyžaduje zdlouhavou přípravu vzorku. [37]

3.3.2 Ramanova spektroskopie

Dříve Ramanova spektroskopie zaostávala v analýze materiálů za infračervenou, která se používala mnohem více - zejména vzhledem k historii objevu a technickým možnostem přístrojového vybavení obou technik. Některé vzorky vykazovaly silnou luminiscenci, jiné podléhaly fotodisociaci a bylo tak u nich nemožné poskytnout kvalitní Ramanovo spektrum. V posledních letech však došlo k vývoji technologií, pořizovací ceny se staly přijatelnějšími a Ramanova spektroskopie se stala atraktivnější pro analytické a forenzní využití. Rozšíření také napomohl vývoj nových metod (např. Ramanova spektroskopie s Fourierovou transformací). V dnešní době se ve forenzních laboratořích nejběžněji využívá stolní Ramanův mikrospektrometr, který je často vybaven více druhy budících laserů, výběr budícího laseru do značné míry ovlivňuje i nežádoucí luminiscenci či fotodisociaci (viz dále). [36][37]



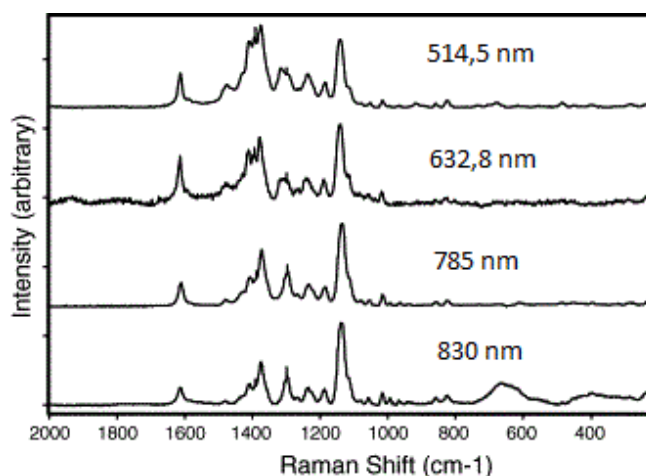
Obr. 28. Ramanova spektra polyesterových vláken od různých výrobců. [37]

Ramanovu spektroskopii je možné využít jak pro analýzu umělých, tak i přírodních vláken. Je vhodná pro identifikaci a klasifikaci téměř všech druhů vláken, kromě skelných, jejichž struktura je tvořena především Si-O vazbami, které mají malou polarizovatelnost, jež vede ke vzniku slabých Ramanových spekter. Příklad Ramanových spekter polyesterových vláken od různých výrobců je uveden na Obr. 28. Keen a kolektiv ve své práci [42] využili

Ramanovu mikrosondovou spektroskopii pro charakterizaci umělých vláken. Zjistili, že tato metoda je pro analýzu vhodná, protože vlákna o rozdílných strukturách vykazovala snadno rozlišitelná velmi rozdílná spektra. Při měření vyzkoumali, že se u některých vzorků v jejich spektru objevuje značná luminiscence. Ukázaly však, že luminiscenci je možné snížit a to při použití excitačního laseru, který využívá blízkou infračervenou oblast. Pro polovodičový laser je vlnová délka vhodná kolem 785 nm a pro Nd-YAG laser kolem 1064 nm. [36][37]

Cho ve své práci [36] analyzoval s využitím Ramanovy spektroskopie neobarvená vlákna. Výsledná Ramanova spektra poté porovnával mezi podobnými vlákny a v některých případech také s infračervenými spektry. Poukázal na to, že obě metody jsou komplementární, nepolární funkční vazby vykazují silné Ramanovy pásy a polární funkční vazby zase infračervené. Dále porovnával různé druhy vláken, například rayon s bavlnou. Bavlna má stejné složení jako rayon, protože jsou obě tvořeny celulózou. Jejich spektra jsou podobná, avšak bavlna ve svém spektru postrádá pík na 650 cm^{-1} , který může být způsoben rozdílnou výrobou. Těmito srovnáními demonstroval, že i vlákna o stejném složení mohou být rozlišitelná pomocí jejich vibračních spekter. [36]

Pomocí Ramanovy spektroskopie je možné analyzovat i barvu vlákna, protože je schopna zachytit pásy vytvořené z pigmentových molekul. Infračervená spektroskopie tuto možnost postrádá, neboť její spektra mají tendenci reprezentovat množství přítomného materiálu, který v případě barvy na vláknech je velmi malý, proto se v infračerveném spektru objevuje pouze spektrum vlákna. Na Obr. 29. je možné vidět Ramanova spektra barvy Synazol Gold-yellow, lze zde také vidět, jak vlnová délka laseru ovlivňuje kvalitu získaných spekter. [36]



Obr. 29. Ramanova spektra barvy Synazol Gold-yellow získaná za využití různých vlnových délek laseru. [44]

Massonnet a spol. aplikovali ve své studii [43] Ramanovu spektroskopii s využitím laserů o devíti vlnových délkách pohybujících se v rozmezí 458 až 1064 nm na tři obarvená vlákna, z toho dvě červená akrylová vlákna a jedno červené vlněné vlákno. Když použili červený laser (vlnové délky 633 a 685 nm) na tyto červené vzorky, zjistili, že vykazují velkou luminiscenci a ze všech ostatních laserů mají nejhorší spektrum. Pomocí zeleného laseru (vlnová délka 514 nm) a laserů využívající střední infračervenou oblast (vlnové délky 785, 830 a 1064 nm) získali průměrná spektra. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při využití modrého (vlnová délka 488 nm) a zeleného (vlnová délka 532 nm) laseru. Thomas a kolektiv ve své práci [44] taktéž zkoumali barevná vlákna pomocí Ramanovy spektroskopie. V tomto případě černá/šedá a modrá bavlněná vlákna. Využili pěti rozdílných vlnových délek laseru z dvou různých mikrosondových spektrometrů. Dostali se ke stejnému závěru, a to že vlnová délka laseru ovlivňuje kvalitu získaných spekter, pro tuto barevnou kombinaci a typ vlákna byly vhodné lasery nastavené na střední infračervenou oblast, konkrétně 785 a 830 nm. [36][37]

Zhodnocení

Na základě zmíněných prací je patrné, že s pomocí Ramanovy spektroskopie lze provést analýzu neobarvených i obarvených vláken, přírodních i umělých. Při použití Ramanova mikrospektrometru lze navíc zkoumat i velmi malé vzorky (řádově jednotky mikrometrů), které ve většině případů nevyžadují přípravu, tak jako například u infračervené spektroskopie. Nevýhodou může být možnost vzniku luminiscence ve spektrech některých typů vláken, avšak ta může být snížena, či úplně eliminována využitím různých excitačních vlnových délek laseru.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 STANOVENÍ CÍLŮ VÝZKUMU

V praktické části byly pomocí Ramanovy spektroskopie zkoumány vybrané vzorky vláken. S využitím Ramanova mikrospektrometru a softwarového vybavení byla naměřena a zpracována jejich spektra a uložena do databáze.

Cíle praktické části:

- Seznámení s Ramanovým mikroskopem inVia Basis od firmy Renishaw.
- Seznámení se softwarem WiRE 3.2.
- Výběr a příprava vzorků vláken pro měření jejich spekter.
- Měření spekter vzorků vláken.
- Zpracování naměřených spekter vláken do dvou databází.
- Testování metody Tape Lifting s identifikací vláken.
- Měření stop krve na různých látkách.
- Měření chlupů zvířat a vlasů člověka.
- Vyhodnocení získaných dat a posouzení vhodnosti Ramanovy spektrometrie pro jednotlivá měření.

5 EXPERIMENTÁLNÍ ANALÝZA

V této kapitole jsou uvedeny nástroje využívané pro měření, ať už softwarové nebo hardwarové. Popsány jsou parametry měření, za nichž byla spektra naměřena a také vybrané vzorky.

5.1 Přístrojové vybavení

Spektroskopická měření uvedená v praktické části byla měřena na Ramanovu mikrospektrometru inVia Basis od firmy Renishaw, který je vyobrazen na Obr. 30. Tento mikrospektrometr má v sobě zabudovaný mikroskop s objektivy se zvětšením 5x, 20x a 50x, díky nimž je možné zkoumat i velmi malé vzorky, které mají řádově velikosti jednotek až desítek mikrometrů. Jako excitační zdroj byl použit laser o vlnové délce 785 nm. K mikrospektrometru je připojen automatizovaný stolek pro přesnou manipulaci se vzorky v osách x, y, z.

Ovládání přístroje se provádí přes program WiRE 3.2, ve kterém je možné nastavit parametry měření. Při měření se nastavuje typ snímání, který může být static nebo extended. Při statickém snímání nastavujeme střed spektra (např. 1300 cm^{-1}), při extended snímání už je rozsah dán implicitně $100\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. Pro každé měření je nutné najít, co nejvhodnější kombinaci třech parametrů - expoziční čas (exposure time) v sekundách, počet akumulací (accumulations) a výkon laseru (laser power).



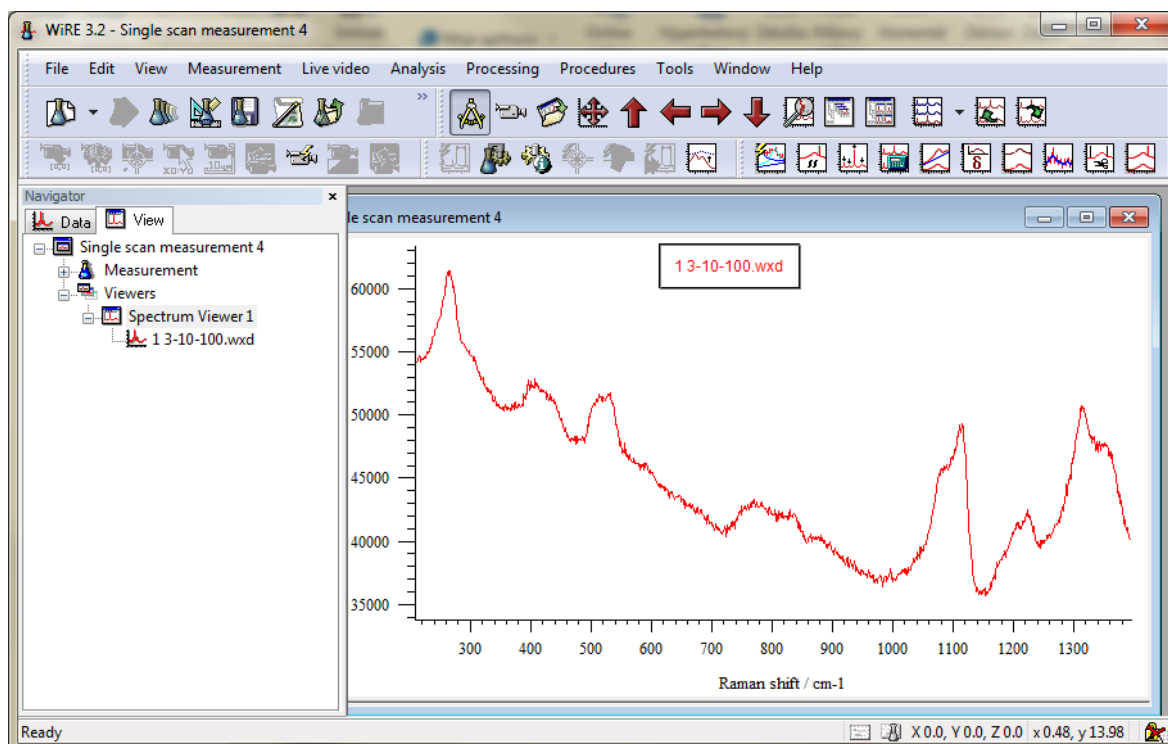
Obr. 30. Ramanův mikrospektrometr inVia od firmy Renishaw.

5.1.1 Program WiRE 3.2

WiRe 3.2 je software, který dodává firma Renishaw ke svým spektrometrům. Umožňuje ovládat a nastavovat různé parametry měření. Mimo to také slouží k zaznamenání, analýze a zpracování dat. Níže jsou zmíněny některé jeho funkce:

- **Baseline subtraction** – slouží ke srovnání spektra ze základnou. Užitečné například v případě výskytu částečné luminiscence.
- **Arithmetic functions on data** – umožňuje provádět aritmetické operace mezi spektry, což je výhodné pro potřeby odečtu spekter, (např. při měření přes obalové materiály) nebo v případě vytvoření průměru z více spekter.
- **Smoothing** – pomocí této funkce je možné zlepšit odstup signál šum. Je však nutné s ní zacházet opatrně, protože může ve spektru překrýt charakteristické píky.
- **Zap** – dovoluje uživateli odstranit ze spektra kosmické záření.
- **Peak pick** - zobrazí číselnou hodnotu pozice píků ve spektru.

Samotné měření je prováděno přes záložku Measurement -> New -> Spectral acquisition. Program WiRE 3.2, přestože není lokalizován do českého jazyka, je přehledný a uživatelsky přívětivý. Ukázkou programu je možné vidět na Obr. 31.



Obr. 31. Ukázka programu WiRE 3.2.

5.2 Charakteristika vzorků

Pro měření vláken bylo zvoleno 13 různých vzorků látek a 2 různé vzorky nití (viz Tab. 1). Látky byly získány ze dvou internetových obchodů s textiliemi a to www.latka.cz a www.sartor.cz, nitě byly zakoupeny v textilní galanterii. Látky byly v různých barevných provedeních. Všechny vzorky látek je možné vidět v příloze P I. na Obrázku 1. Pro další experimenty jsou vzorky popsány v podkapitolách 6.3, 6.4 a 6.5.

Tab. 1. Vybrané vzorky látek pro měření.

Číslo vzorku	Druh vlákna	Barva	Zdroj
<i>Látky</i>			
1	Acetát	Bílá	latka.cz
2	Bavlna	Přírodní	sartor.cz
3	Hedvábí	Světle modrá	sartor.cz
4	Len	Čistě bílá	sartor.cz
5	Lyocell	Světle modrá	latka.cz
6	Nylon	Bílá	latka.cz
7	Polyakryl	Bílá	latka.cz
8	Polyester	Bílá	latka.cz
9	Rámie	Oranžová	sartor.cz
10	Střížní vlna	Barva vlny	latka.cz
11	Viskóza	Bílá	latka.cz
12	Vlna	Tmavě béžová	sartor.cz
13	Vlna merino	Břidlicově šedá	latka.cz
<i>Nitě</i>			
14	Bavlna	Bílá	textilní galanterie
15	Polyester	Bílá	textilní galanterie

5.3 Parametry měření

Pro každé měření se nastavují tyto parametry: typ skenování, expoziční čas, počet akumulací, výkon laseru a objektiv. V této práci jsou jednotlivé parametry uváděny v následujícím formátu: expoziční čas-počet akumulací-výkon laseru objektiv střed měření, tedy například 2-15-100 20x c1300. K dosažení kvalitních spekter bylo potřeba několik měření pro každý vzorek, protože různorodé vzorky vyžadovaly různé parametry měření. Při každém měření je nutno dávat pozor na výkon laseru, aby nedošlo k poškození vzorku. Seznam parametrů měření pro jednotlivé vzorky je uveden v příloze P II. v Tabulce 1. Pro další experimenty jsou parametry uvedeny v kapitolách 6.3, 6.4 a 6.5.

6 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

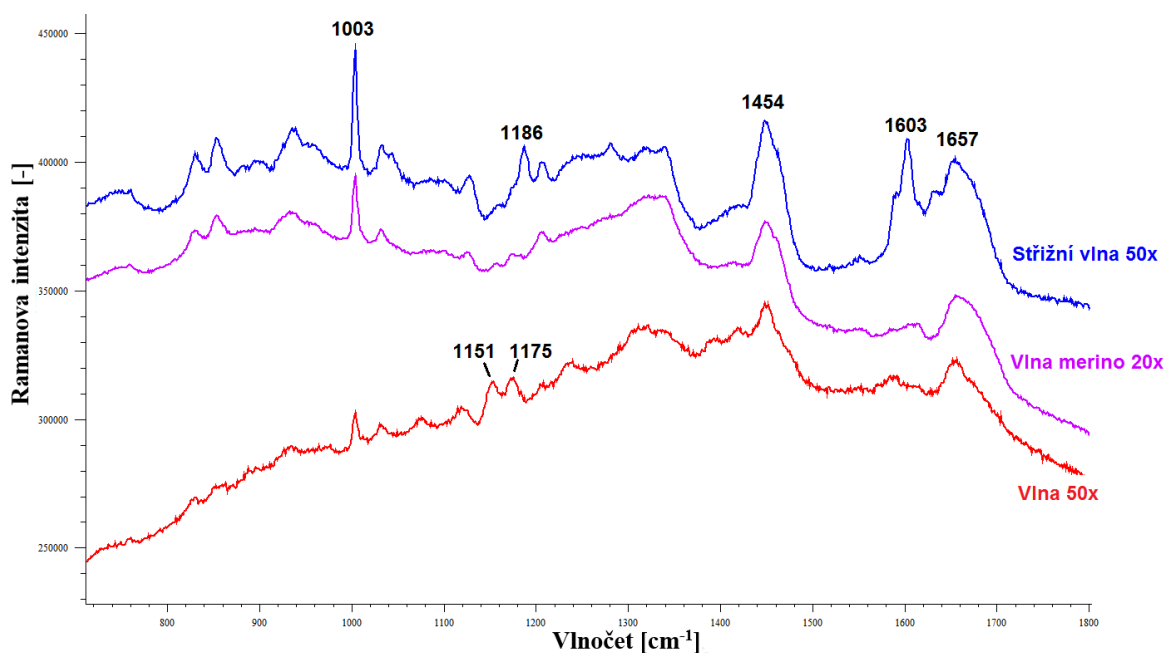
V rámci experimentální analýzy bylo naměřeno 50 Ramanových spekter, která byla následně zpracována a zhodnocena. V této kapitole jsou uvedeny nejdůležitější výsledky formou spekter a fotodokumentace. Na závěr podkapitol 6.1, 6.3, 6.4 a 6.5 je provedeno zhodnocení a diskutována vhodnost metody pro dané měření.

6.1 Měření vláken textilních tkanin

Stěžejní částí této diplomové práce bylo naměřit spektra různých typů vláken. V této části jsou prezentována jednotlivá naměřená spektra na základě podobnosti, ostatní naměřená spektra jsou uložena v databázi (viz kapitola 6.2). Jak již bylo zmíněno výše, vlákna byla měřena při různých parametrech uvedených v příloze P II.

6.1.1 Přírodní vlákna živočišná

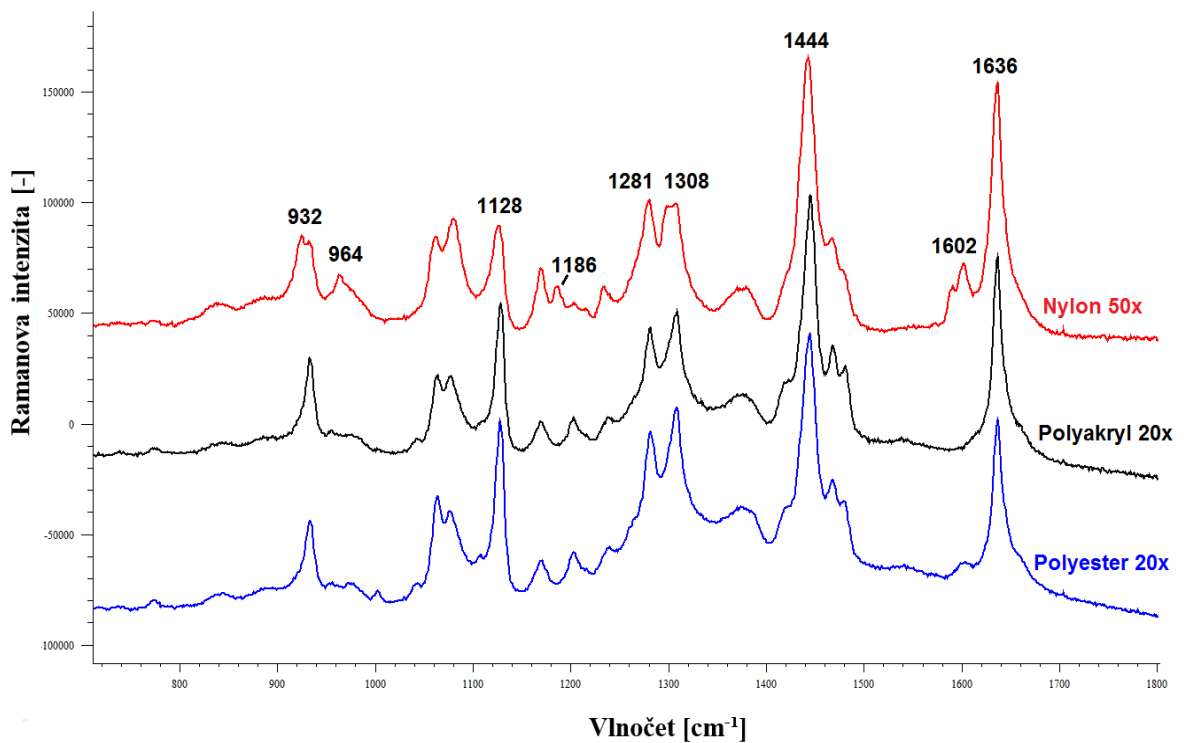
V rámci přírodních živočišných vláken byla měřena vlákna ze střížné vlny, vlny merino a vlny. Jejich Ramanova spektra jsou uvedena v Obr. 32. Průběhy všech tří spekter jsou velmi podobné, což odráží fakt, že jsou všechna tvořena keratinem, mají shodné píky převážně v oblasti 1003 , 1454 a 1657 cm^{-1} . Vlákno ze střížné vlny má své jedinečné píky v oblasti 1186 a 1603 cm^{-1} , vlákno z vlny zase v oblasti 1151 a 1175 cm^{-1} . Nejvyšší spektrum bylo naměřeno pro vlákno z vlny merino, u vláken z vlny se při různých parametrech stále vyskytoval částečný šum.



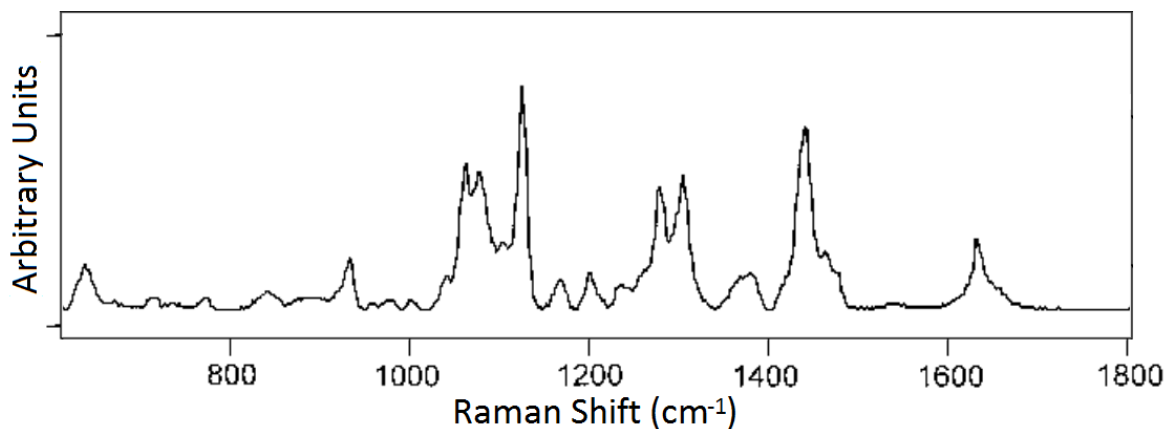
Obr. 32. Porovnání Ramanových spekter vláken z různých druhů vlny.

6.1.2 Umělá vlákna ze syntetických polymerů

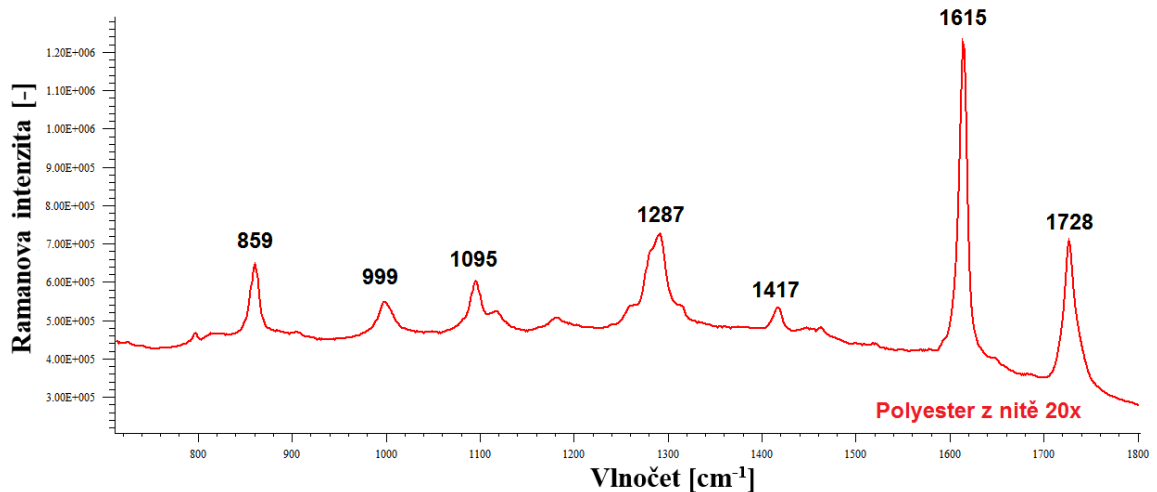
Z umělých vláken ze syntetických polymerů byla měřena vlákna nylonová, polyakrylová, polyesterová a polyesterová z nitě. Obr. 33. nám ukazuje naměřená Ramanova spektra první tří jmenovaných. Průběhy spekter vláken vycházejí velmi podobné, všechny mají shodné píky převážně v oblasti 932, 1128, 1281, 1308, 1444 a 1636 cm^{-1} . Spektrum nylonového vlákna má navíc píky v oblasti 964, 1186 a 1602 cm^{-1} . Všechna tři naměřená spektra vykazují částečnou podobnost s vláknem nylonu 6 naměřeným v práci Milera a kolektivu [45], které je zobrazeno na Obr. 34.



Obr. 33. Porovnání Ramanových spekter nylonových, polyakrylových a polyesterových vláken.



Obr. 34. Ramanovo spektrum vlákna nylonu 6. [45]

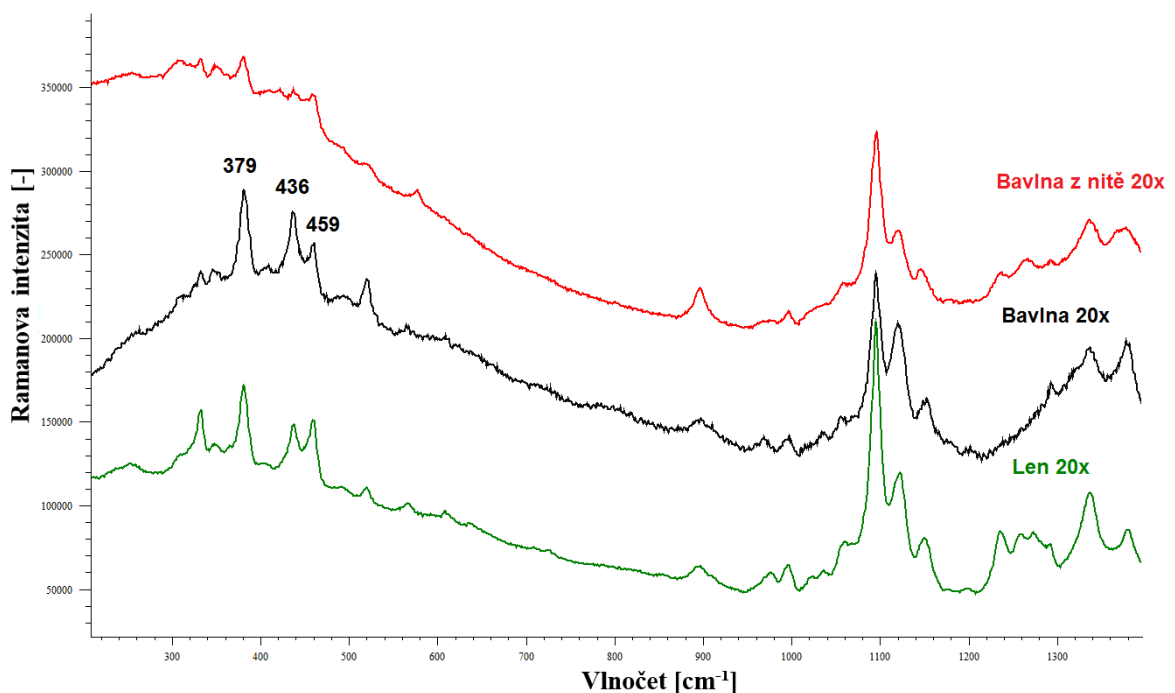


Obr. 35. Spektrum polyesterového vlákna z nitě.

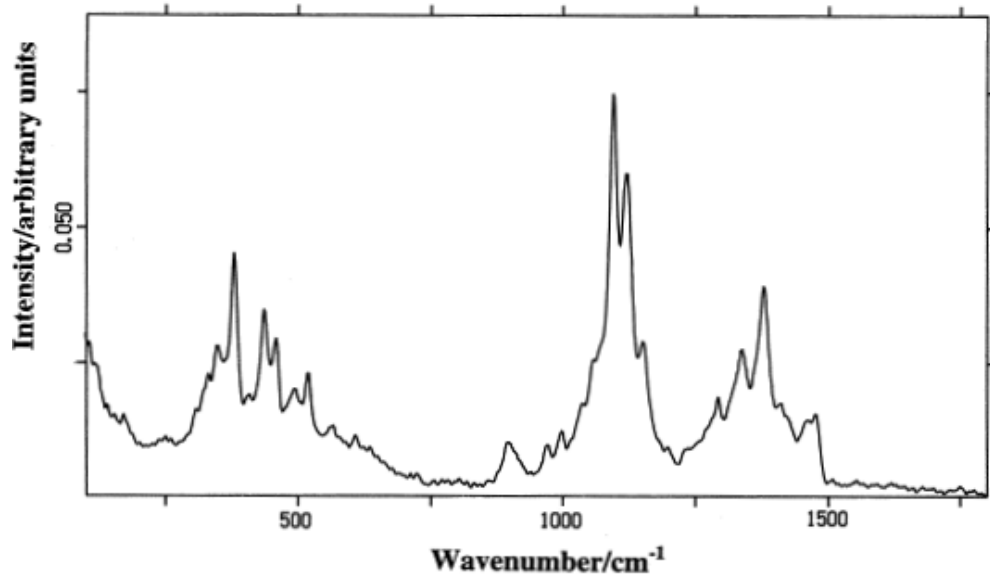
Naměřené spektrum polyesterového vlákna z nitě je uvedeno na Obr. 35. Ve spektru se objevují charakteristické píky převážně v oblasti 859, 999, 1095, 1287, 1417, 1615 a 1728 cm^{-1} . Cho [36] ve své práci naměřil velmi podobné spektrum pro polyesterové vlákno.

6.1.3 Přírodní vlákna rostlinná

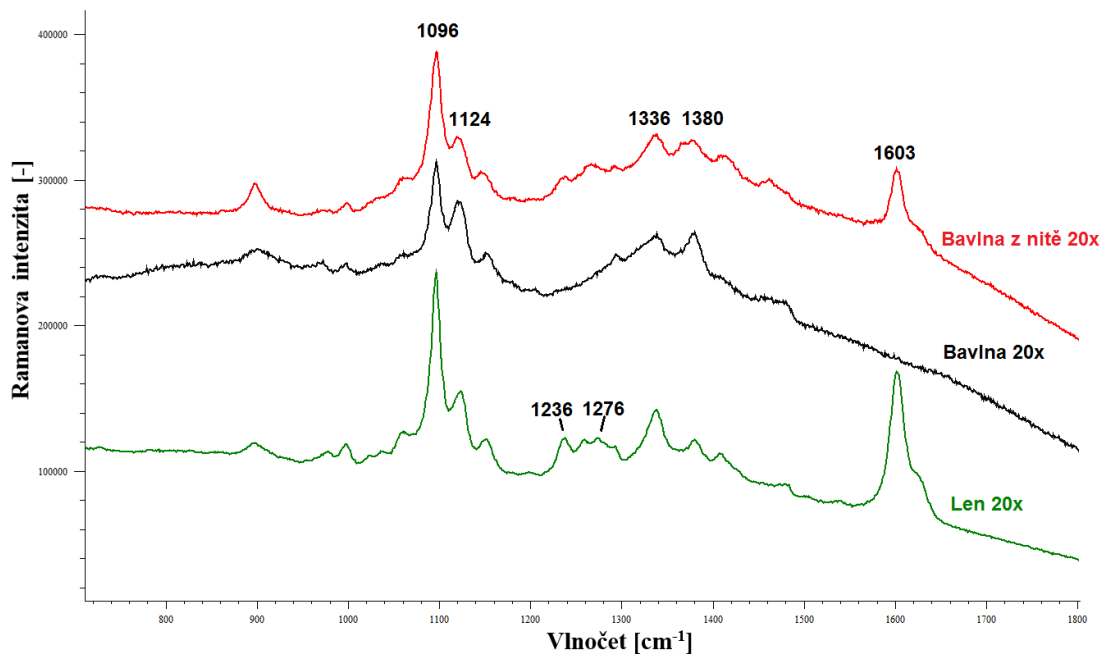
V rámci přírodních rostlinných vláken byla měřena vlákna bavlněná, bavlněná z nitě, lněná a vlákna ramie. Ramanova spektra prvních třech jmenovaných v rozsahu 210-1400 cm^{-1} je možné vidět na Obr. 36. a v rozsahu 710-1800 cm^{-1} na Obr. 38.



Obr. 36. Porovnání Ramanových spekter vláken z bavlny a lnu, rozsah měření 210-1400 cm^{-1} .

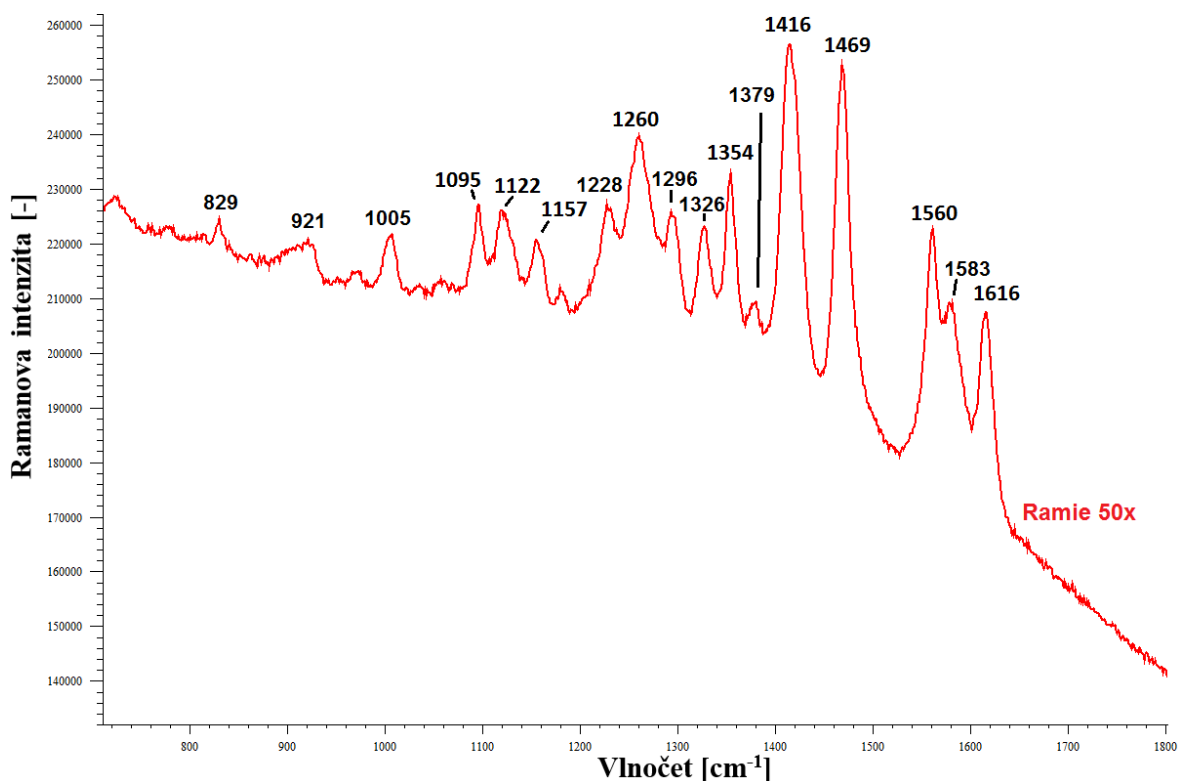


Obr. 37. Ramanovo spektrum celulózy. [46]



Obr. 38. Porovnání Ramanových spekter vláken z bavlny a lnu, rozsah měření 710-1800 cm^{-1} .

Bavlněné vlákno, bavlněné vlákno z nitě a lněné vlákno mají obdobný průběh spekter. Z části z toho důvodu, že jsou všechna tvořena celulózou (Obr. 37). Píky mají shodné v oblasti kolem 400 cm^{-1} , dále na pozici 1096 , 1124 , 1336 a 1380 cm^{-1} . Spektrum bavlněného vlákna postrádá pík 1603 cm^{-1} a to pravděpodobně z důvodu rozdílné výroby obou vláken. Nejintenzivnější a z hlediska podílu šumu nejkvalitnější spektrum podalo lněné vlákno.



Obr. 39. Ramanovo spektrum vlákna z ramie.

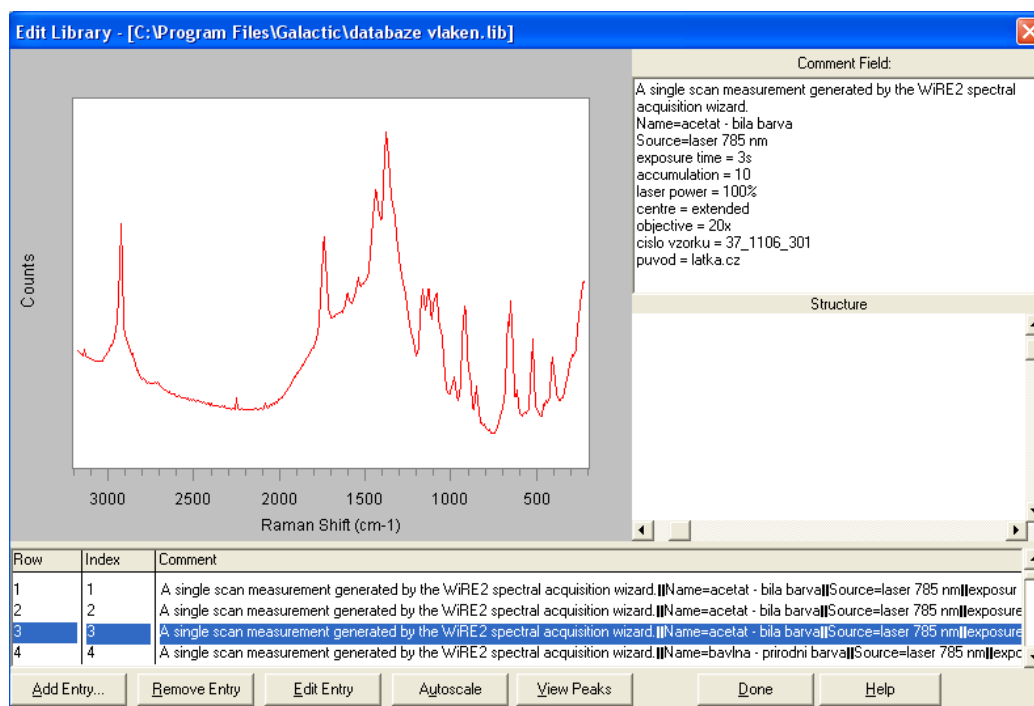
Naměřené spektrum vlákna ramie spolu s označenými píky je znázorněno na Obr. 39. Nejintenzivnější píky se objevují v oblasti 1416 a 1469 cm^{-1} .

6.1.4 Zhodnocení

Jak vyplývá z naměřených spekter i z literatury, Ramanova spektroskopie využívající excitační laser o vlnové délce 785 nm je vhodná pro měření vláken. Různé druhy vláken vykazují vzhledem k rozdílnému chemickému složení rozdílná spektra. Toho je možné s výhodou využít pro jejich identifikaci (viz podkapitola 6.3). Důležitou částí samotného měření je určení parametrů měření pro každý vzorek, aby bylo dosaženo, co nejlepšího spektra (co nejlepšího signálu a nejmenšího šumu). Tato část měření vyžaduje asi nejvíce času. Měření některých vzorků je potřeba provést několikrát při různých parametrech, dokud není dosaženo kvalitního spektra. Pro některé podobné druhy vláken je možné použít obdobné parametry. U většiny vzorků však nebylo možné získat spektrum v celém měřicím rozsahu a to vzhledem k vysoké luminiscenci, která překrývala charakteristické píky. Přesnější spektra dává tzv. static sken – tato měření už jsou velmi rychlá, řádově desítky sekund. Vzorky nebylo nutné nijak připravovat, stačilo je umístit pod mikroskop a zaostřit. Vzorky je velmi důležité si správně označit, utřídit a uložit pro případ dalších analýz. Celkovou metodu pro měření vláken tedy lze hodnotit kladně.

6.2 Databáze vláken

Pro účely identifikace vzorků pomocí Ramanovy spektroskopie se často pracuje s databázemi neboli spektrálními knihovnami Ramanových spekter pro porovnání naměřeného vzorku a známého materiálu. Naměřená spektra byla vložena do dvou databází. První databáze byla vytvořena v programu Spectral ID s názvem „databaze vláken“ (Obr. 40.), obsahuje vybraná spektra naměřená v bodu 6.1, která jsou upřesněna v podkapitole 6.2.1, a je dostupná na počítači v laboratoři C314 na Fakultě aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Dále byla tato spektra nahrána do online databáze UTB Raman Spectral Database dostupné po přihlášení na adrese <http://raman.php5.cz/www/minerals/> spolu se spektry získanými z dostupných zdrojů (viz 6.2.2.). V lokální databázi jsou spektra uložena ve formátu .spc, v online databázi pak ve formátu .txt.



Obr. 40. Ukázka uloženého spektra s informacemi o vzorku.

6.2.1 Lokální databáze vláken

Databáze vláken uložená na počítači v laboratoři C314 obsahuje spektra všech 15 vzorků vláken a to ve dvojím provedení, jednou naměřené při statickém skenování se středem 850 cm^{-1} , tj. rozsah od 210 cm^{-1} do 1400 cm^{-1} a podruhé se středem 1300 cm^{-1} , tj. rozsah od 710 cm^{-1} do 1800 cm^{-1} . Dále také obsahuje 7 spekter naměřených při extended skenování v rozmezí $100\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. Ke každému spektru jsou popsány parametry měření spolu s číslem vzorku a původem (viz Obr. 40. vpravo nahoře pole Comment Field).

Tab. 2. Spektra umístěná v lokální a online databázi.

Typ vlákna	Barva	Typ skenování	Rozsah spektra [cm ⁻¹]
Acetát	Bílá	Static; Extended	210-1400, 710-1800; 100-3200
Bavlna	Přírodní	Static	210-1400, 710-1800
Bavlna z nitě	Bílá	Static; Extended	210-1400, 710-1800; 100-3200
Hedvábí	Světle modrá	Static	210-1400, 710-1800
Len	Čistě bílá	Static; Extended	210-1400, 710-1800; 100-3200
Lyocell	Světle modrá	Static; Extended	210-1400, 710-1800; 100-3200
Nylon	Bílá	Static; Extended	210-1400, 710-1800; 100-3200
Polyakryl	Bílá	Static; Extended	210-1400, 710-1800; 100-3200
Polyester	Bílá	Static; Extended	210-1400, 710-1800; 100-3200
Polyester z nitě	Bílá	Static	210-1400, 710-1800
Rámie	Oranžová	Static	210-1400, 710-1800
Střížní vlna	Vlny	Static	210-1400, 710-1800
Viskóza	Bílá	Static	210-1400, 710-1800
Vlna	Tmavě béžová	Static	210-1400, 710-1800
Vlna merino	Břidlicově šedá	Static	210-1400, 710-1800

6.2.2 Databáze vláken online

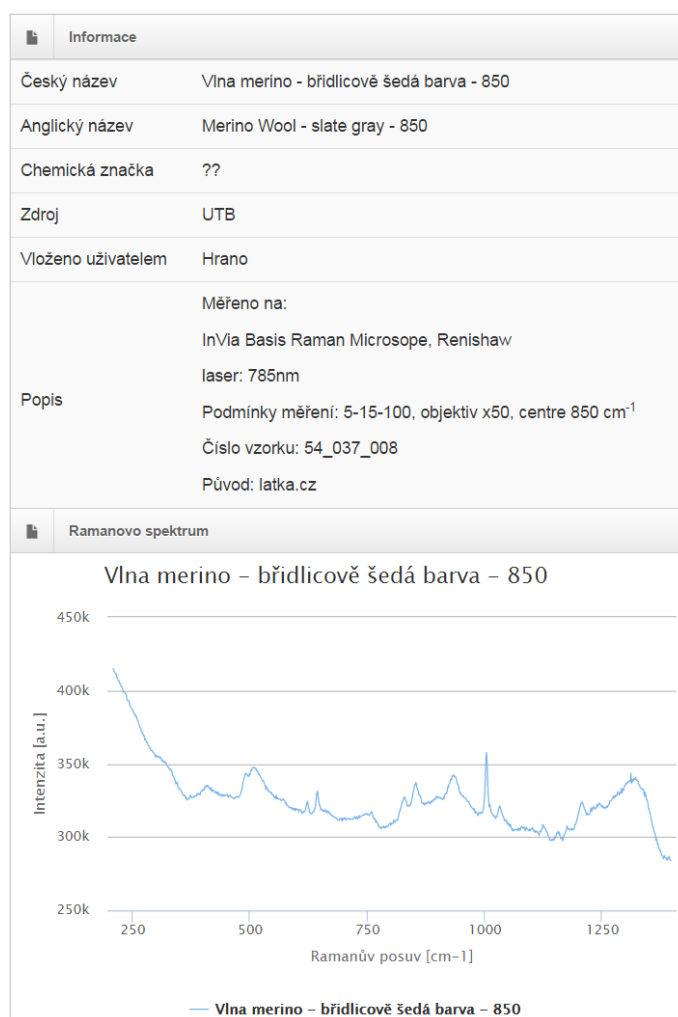
Jelikož je lokální databáze přístupná pouze z počítače v laboratoři a navíc umožňuje ukládat spektra pouze v určitém formátu, bylo potřeba naměřená spektra nahrát i do databáze online. Díky tomu se mohou uživatelé s přihlašovacími údaji přihlásit k databázi a zobrazit spektra s kteréhokoliv počítače, který má internetové připojení. Databáze obsahuje veškerá spektra jako databáze lokální (viz Tab. 2.), navíc však obsahuje čtyři spektra materiálů, které nebyly proměřeny v laboratoři, získaná z dostupných zdrojů ve formě obrázků (Tab. 3.). U všech nahraných spekter jsou taktéž popsány parametry měření, u spekter získaných z dostupných zdrojů je navíc uveden také zdroj. Na Obr. 41. můžeme vidět ukázkou online databáze. Příklad jednoho vlákna – vlny merino z databáze online je zobrazen na Obr. 42.

Tab. 3. Spektra získaná z dostupných zdrojů umístěná v online databázi.

Typ vlákna	Typ skenování	Rozsah spektra [cm ⁻¹]
Juta	Static	200–2000
Kokos	Static	250-1700
Konopí	Static	200–2000
Sisal	Static	250-1700

Viskóza - bílá barva - 850	Viscose - white - 850	??	UTB	Hrano	Vlákna
Viskóza - bílá barva - 1300	Viscose - white - 1300	??	UTB	Hrano	Vlákna
Vlna - tmavě béžová barva - 850	Wool - dark beige - 850	??	UTB	Hrano	Vlákna
Vlna - tmavě béžová barva - 1300	Wool - dark beige - 1300	??	UTB	Hrano	Vlákna
Vlna merino - břidlicově šedá barva - 850	Merino Wool - slate gray - 850	??	UTB	Hrano	Vlákna
Vlna merino - břidlicově šedá barva - 1300	Merino Wool - slate gray - 1300	??	UTB	Hrano	Vlákna
Juta - 1100	Jute - 1100	??	Examination of cellulose textile fibres in historical objects by micro-Raman spectroscopy.	Hrano	Vlákna
Konopí - 1100	Hemp - 1100	??	Examination of cellulose textile fibres in historical objects by micro-Raman spectroscopy.	Hrano	Vlákna
Kokos - 975	Coir - 975	??	FT Raman microscopy of untreated natural plant fibres.	Hrano	Vlákna
Sisal - 975	Sisal - 975	??	FT Raman microscopy of untreated natural plant fibres.	Hrano	Vlákna

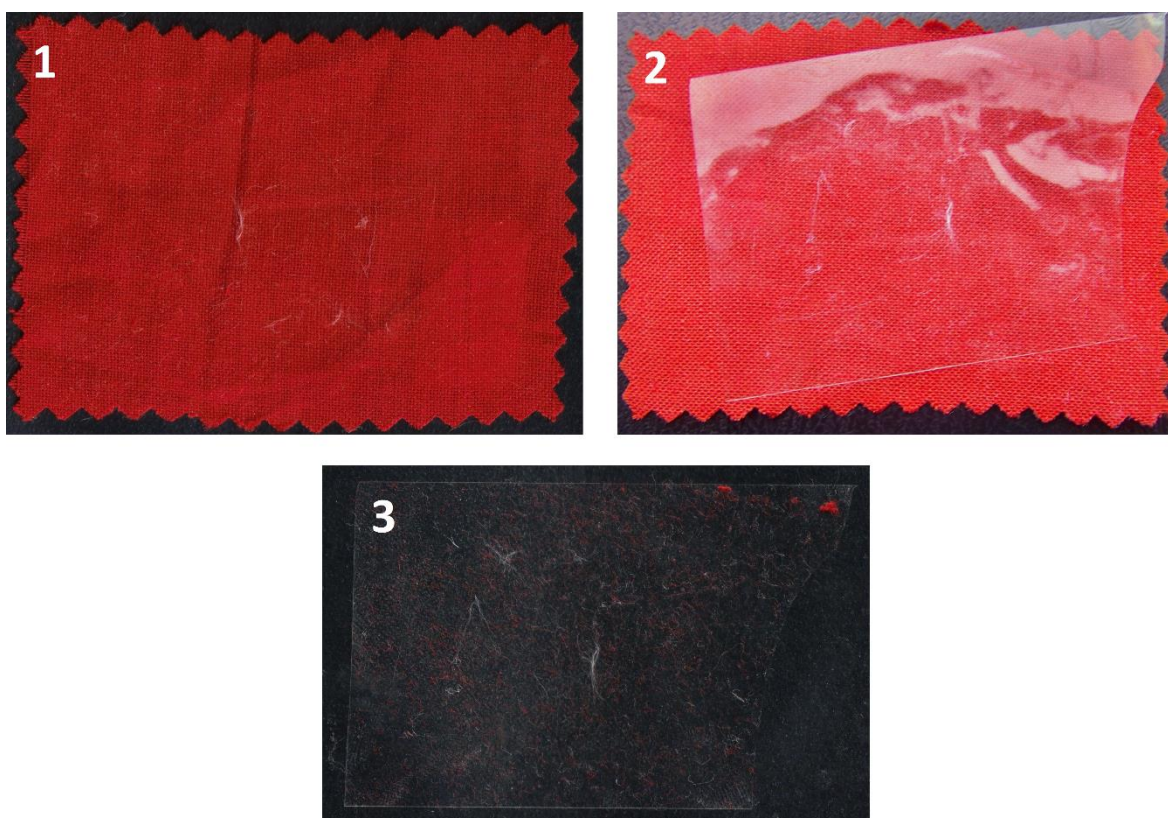
Obr. 41. Ukázka online databáze.



Obr. 42. Příklad jednoho vlákna z databáze online.

6.3 Tape Lifting a identifikace vláken

Vzhledem k bezpečnostnímu zaměření mého studia byla pozornost věnována i demonstraci metody Tape Lifting, která je popsána v kapitole 3.2.3, spolu s analýzou pomocí Ramanovy spektroskopie. Pro měření byly vybrány dvě náhodné barevné látky (oranžová a bílá) na nichž byl simulován přenos vláken uvedením do vzájemného kontaktu. Postup je zobrazen na Obr. 43., v první jeho části je vidět vlákna, která ulpěla na látce po vzájemném kontaktu, na druhé a třetí části je vidět samotný Tape lifting - přiložení lepicí pásky a ulpělá vlákna na pásce. Další fází byla Ramanovská analýza lepicí pásky a vláken na ní ulpěných. Parametry měření jsou uvedeny v Tab. 4.

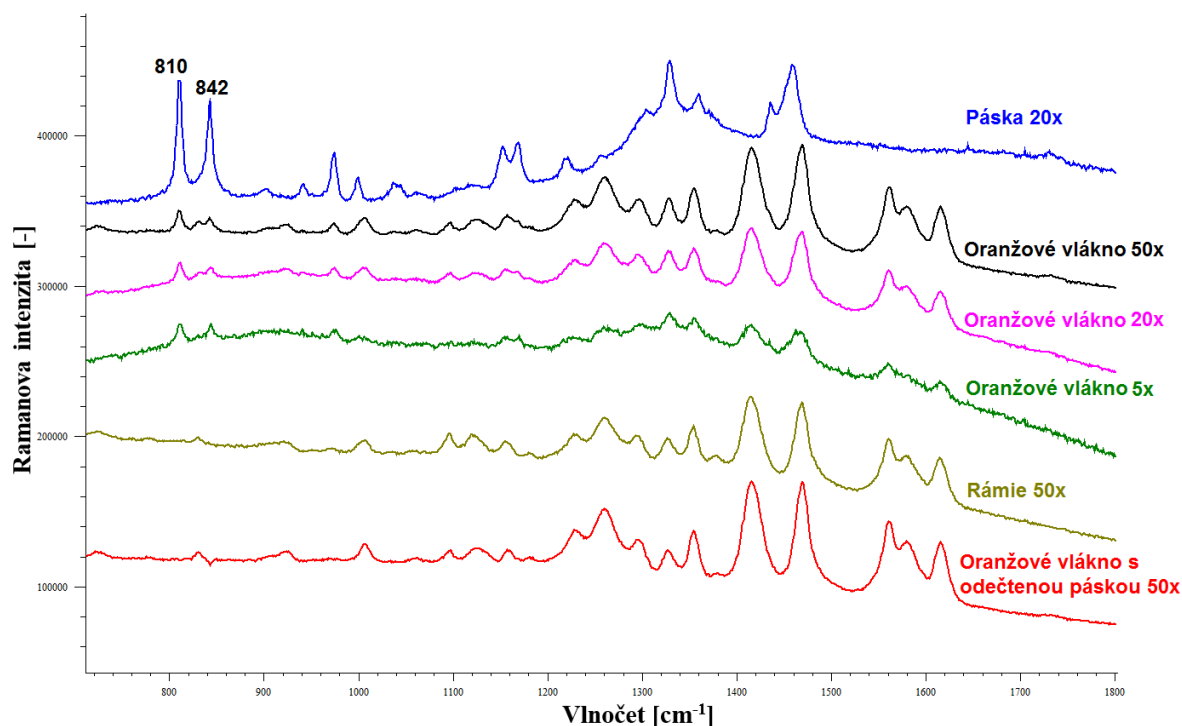


Obr. 43. Metoda Tape Lifting.

Tab. 4. Parametry měření.

Typ vlákna	Parametry měření
Len na pásce	2-15-100 20x c1300
Rámie na pásce	2-15-100 5x c1300
Rámie na pásce	2-15-100 20x c1300
Rámie na pásce	2-15-100 50x c1300
Páska	2-15-100 50x c1300

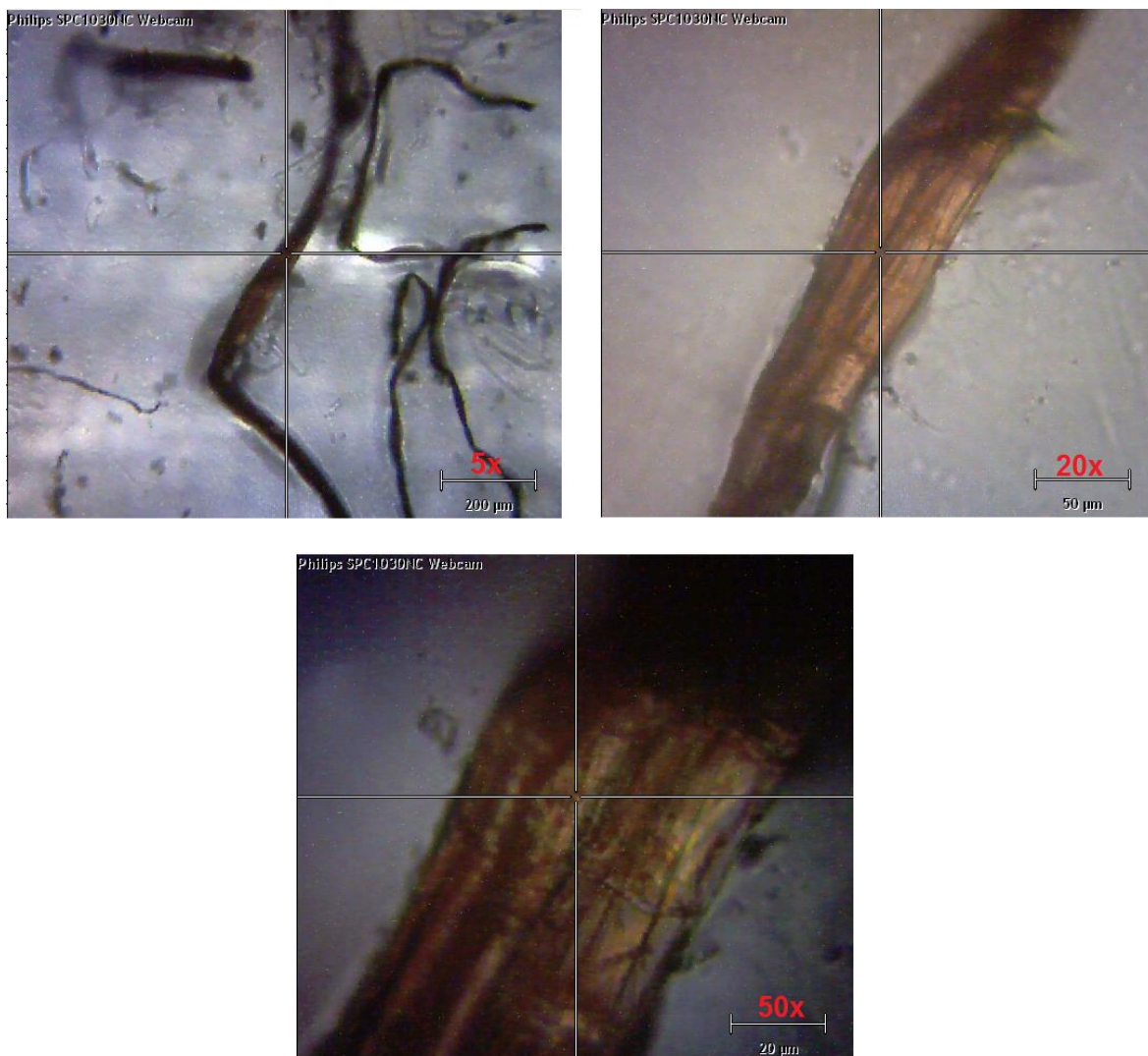
Naměřená spektra oranžového vlákna lze vidět na Obr. 44. Spektra vyšla téměř shodná se spektrem rámie (rámie 50x), proto jsou pro porovnání umístěny spolu. U spekter oranžového vlákna se v oblasti 810 a 842 cm^{-1} projevuje lepicí páska, kterou však je možné softwarově odečíst pomocí funkce Arithmetic functions on data (výsledek po odečtení - oranžové vlákno s odečtenou páskou 50x).



Obr. 44. Ramanova spektra oranžového vlákna na pásce, rámie a pásky při různých zvětšeních.

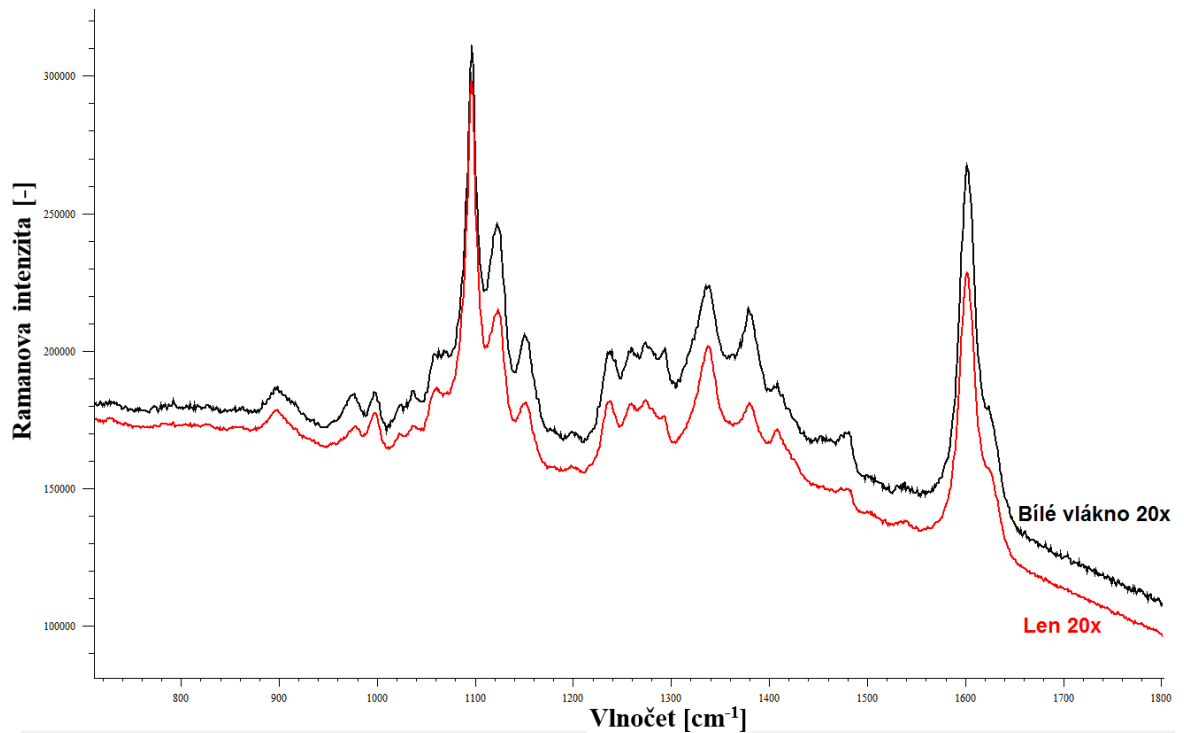
Použití různého objektivu může do značné míry ovlivňovat kvalitu získaného spektra. Tato skutečnost je patrná na spektrech oranžového vlákna naměřených objektivy se zvětšením 5x, 20x a 50x na Obr. 44. Při použití objektivu se zvětšením 5x nebylo spektrum příliš kvalitní a projevoval se značný šum. Objektiv se zvětšením 20x poskytl lepší kvalitu spektra, nejkvalitnějšího spektra bylo však dosaženo pomocí objektivu se zvětšením 50x.

Na Obr. 45. je zobrazeno vlákno rámie na pásce pod mikroskopem při různých zvětšeních. Vlevo nahoře můžeme vidět vlákno rámie pod mikroskopem s objektivem 5x, vpravo nahoře pak s objektivem 20x a dole uprostřed s objektivem 50x. Z obrázku je patrné, že při využití objektivu se zvětšením 50x je možné se zaměřit na mnohem menší části vlákna, než je tomu u předchozích dvou. Proto je například možné měřit i velmi malé ulpené částice (v řádech jednotek mikrometrů) na vláknu.

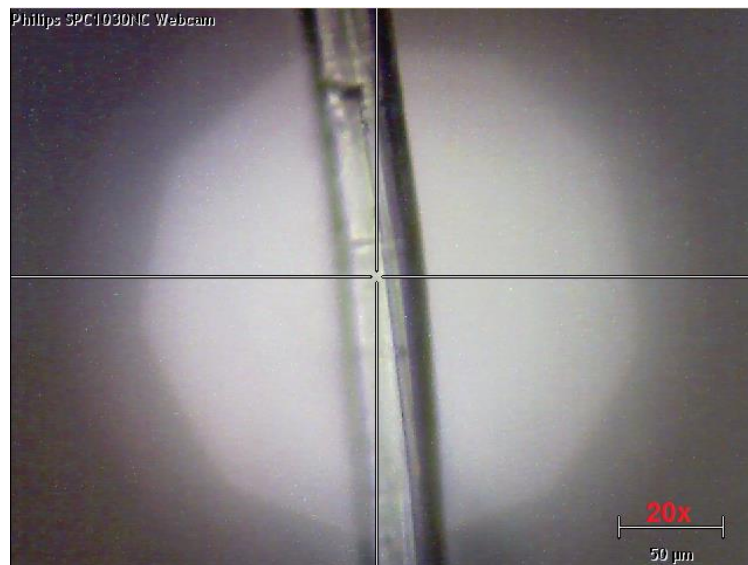


Obr. 45. Oranžové vlákno (ramie) na pásce pod mikroskopem při různých zvětšeních.

U naměřeného spektra bílého vlákna, zobrazeného na Obr. 46, se lepicí páska neprojevila, samotné spektrum vyšlo téměř shodné se spektrem lnu, proto jsou pro porovnání umístěna spolu. Obr 47. nám ukazuje, jak vypadá spektrum lnu na pásce pod mikroskopem s objektivem 20x.

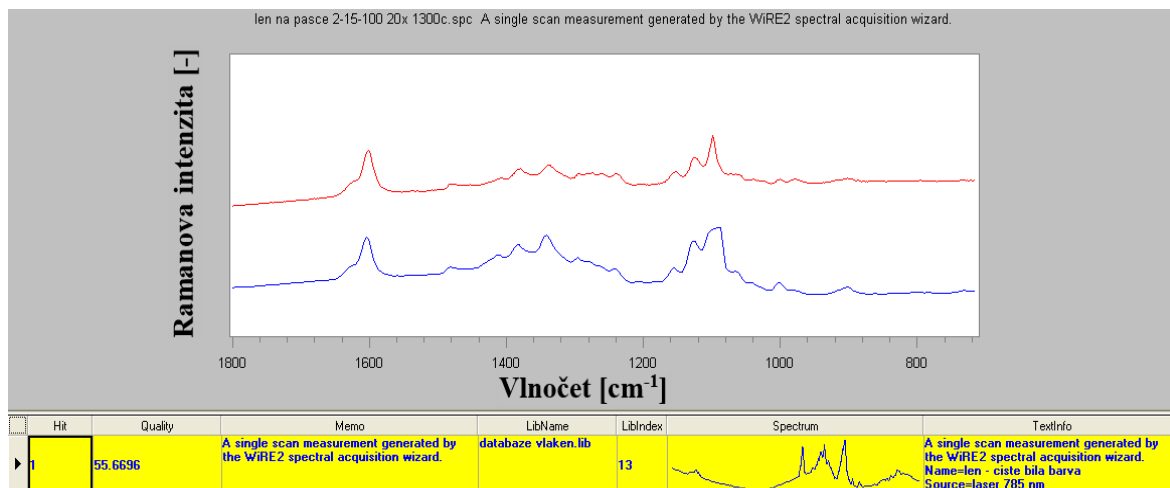


Obr. 46. Ramanova spektra lnu a lnu na pásce.

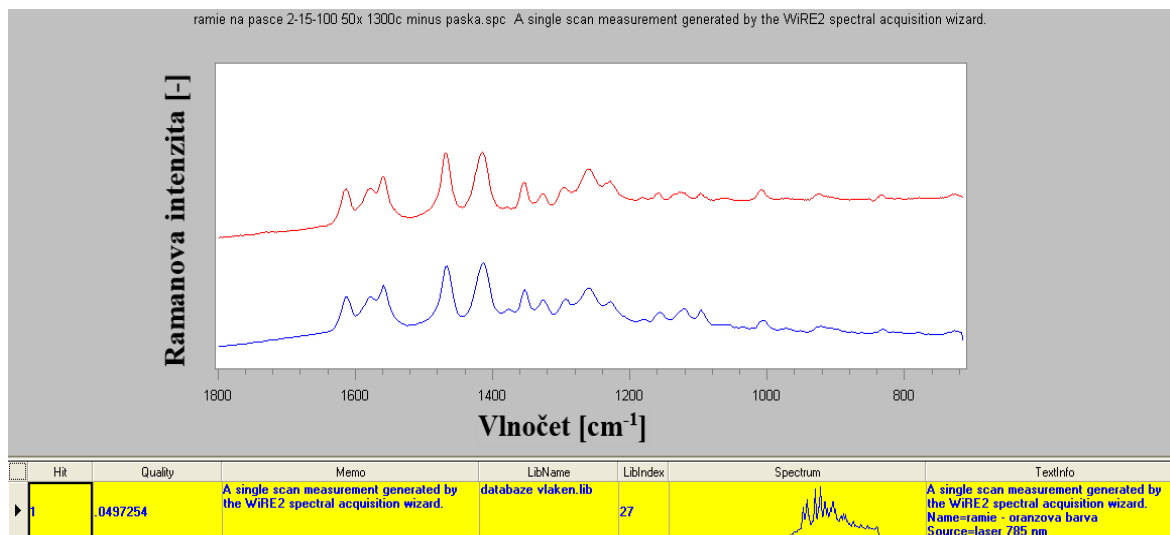


Obr. 47. Bílé vlákno (len) na pásce pod mikroskopem.

Porovnání spekter oranžového a bílého vlákna s databází vláken, vytvořenou v bodě 6.3, je možné vidět na Obr. 48 a 49. Pro spektrum oranžové vlákno vyšla shoda se spektrem vlákna rámie a pro spektrum bílého vlákna vyšla shoda se spektrem vlákna lnu.



Obr. 48. Shoda spektra bílého vlákna se spektrem Iru v databázi.



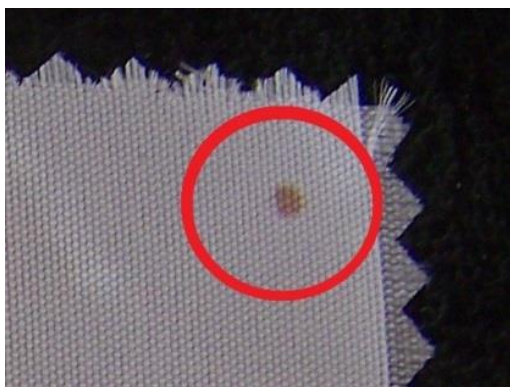
Obr. 49. Shoda spektra oranžového vlákna se spektrem ramie v databázi.

6.3.1 Zhodnocení

Tape Lifting je rychlá a snadná metoda pro získání vláken, která jsou buď příliš malá a je tedy těžké s nimi manipulovat, nebo jsou příliš přilnutá k látce. Získání spektra pomocí Ramanovy spektroskopie je snadné, stačí přiložit pásku pod mikroskop, nastavit vhodné rozlišení, zaměřit na příslušné vlákno, které chceme měřit a změřit spektrum. U menších rozlišení objektivu může docházet k tomu, že se ve spektru projeví mimo samotného spektra vlákna také spektrum lepicí pásky. Proto je vhodné vždy změřit i spektrum samotné lepicí pásky a porovnat, zda některé píky neodpovídají právě jí. Pokud se tak stane, je možné spektrum pásky odečíst a získat tak samotné spektrum vlákna. Po pořízení spektra vlákna je identifikace závislá na rozsáhlosti databáze.

6.4 Měření stop krve na textilií

Druhý z praktických experimentů demonstruje možnosti měření stop v tomto případě krve na textilním vlákne pomocí Ramanovy spektroskopie. Na dva vzorky látek, s hedvábnými vlákny a acetátovými vlákny, bylo nanášeno malé množství krve (Obr. 50 – velikost stopo krve je zhruba 1 mm). Hedvábnou látku se stopami krve zachycenými ve struktuře tkaniny pod mikroskopem je možné vidět na Obr. 51. Podstatou experimentu bylo zjistit, zda lze pomocí Ramanovy spektroskopie změřit krev na látce, případně také zjistit, zda je krev na různých látkách totožná. Parametry pro měření krve na acetátu byly 3-20-10 50x c1300 a pro krev na hedvábí 3-14-10 20x c1300. U krve na hedvábí při vyšším počtu akumulací docházelo k luminiscenci.

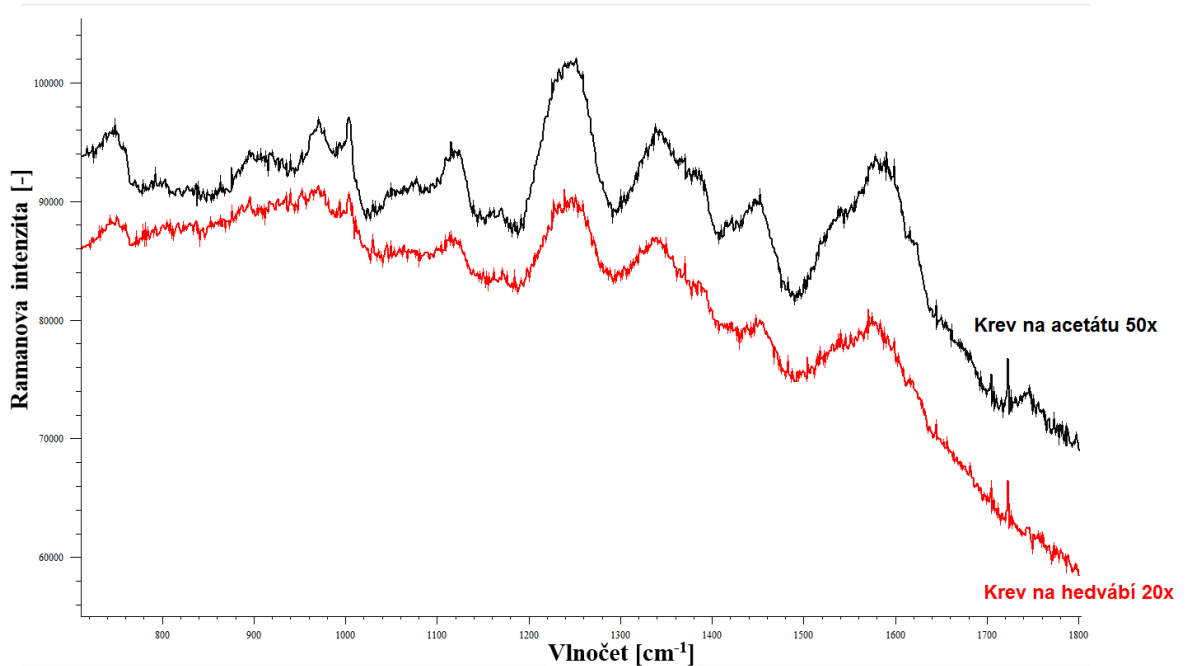


Obr. 50. Malé množství krve na acetátové látce.

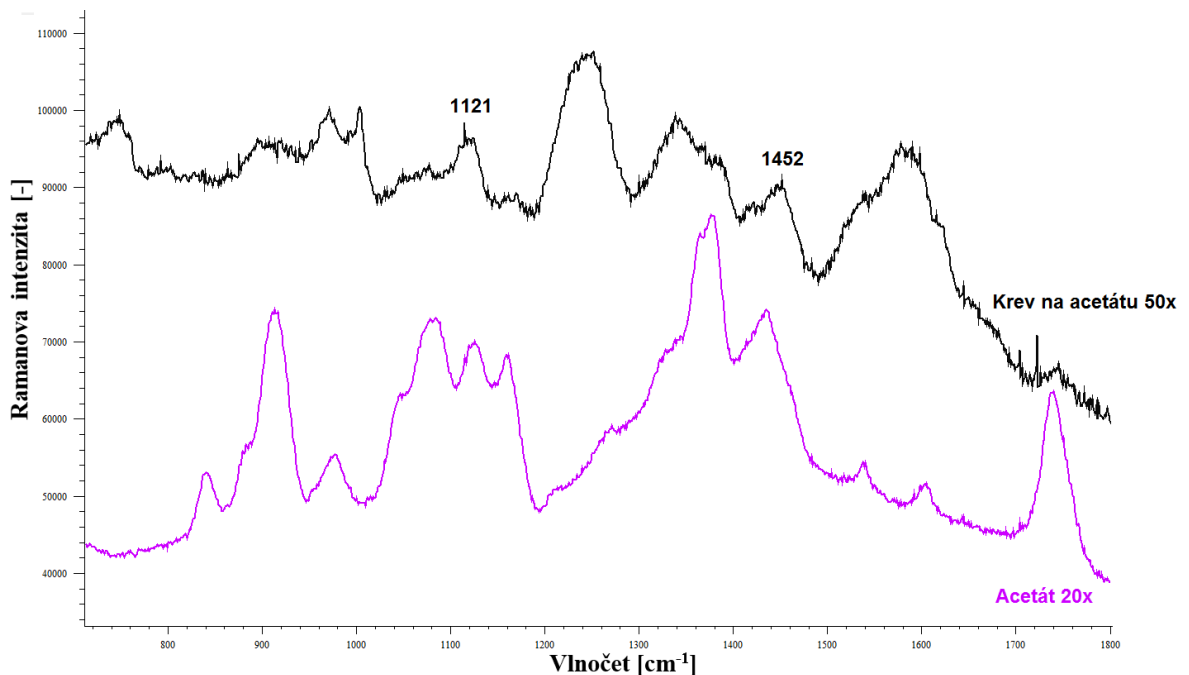


Obr. 51. Hedvábná látka se stopami krve pod mikroskopem.

Naměřená spektra krve na obou látkách jsou vyobrazena na Obr. 52. Spektra jsou velmi podobná, u spektra krve na hedvábí je však znatelnější šum, díky kterému nejsou všechny píky zcela patrné. Spektrum krve na acetátu je kvalitnější pravděpodobně díky využití většího rozlišení objektivu, které však u spektra krve na hedvábí nevykazovalo přijatelné spektrum.

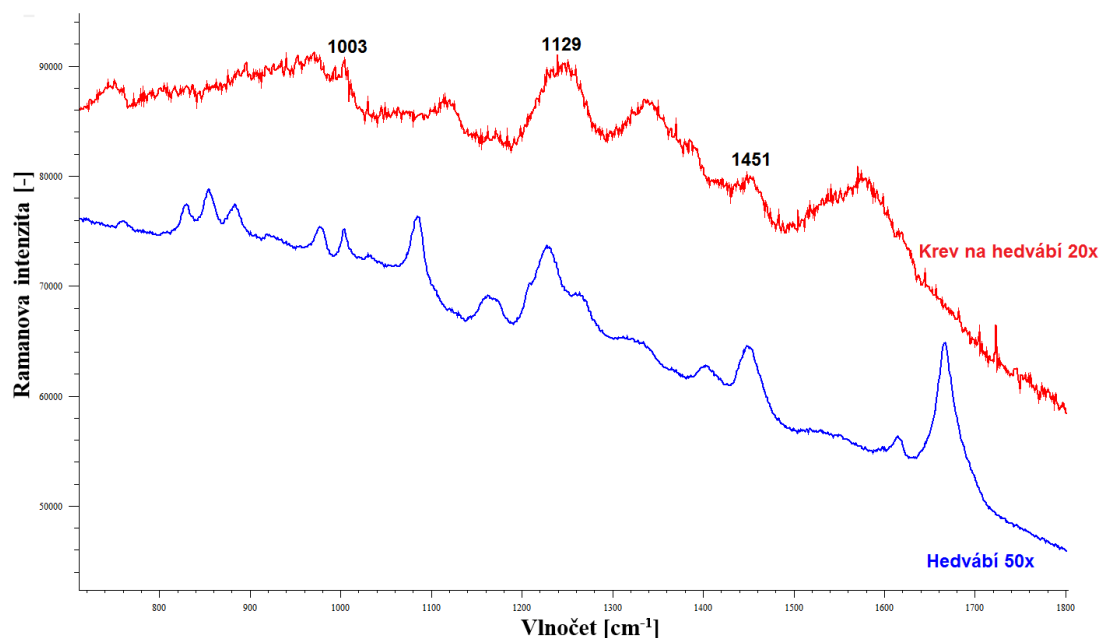


Obr. 52. Ramanova spektra krve na acetátu a krve na hedvábí.



Obr. 53. Ramanova spektra krve na acetátu a acetátu.

Ramanova spektra acetátu a krve na acetátu jsou zobrazena na Obr. 53. Z tohoto obrázku je patrné, že se vlákno ve spektru krve příliš neprojeví. Částečná podobnost se tu objevuje a to v pících na pozici 1121 a 1458 cm^{-1} .



Obr. 54. Ramanova spektra krve na hedvábí a hedvábí.

Ramanova spektra hedvábí a krve na hedvábí je možné vidět na Obr. 54. Částečná podobnost mezi těmito spektry se objevuje v pících na pozici 1003, 1129 a 1451 cm^{-1} .

6.4.1 Zhodnocení

Z naměřeného spektra je patrné, že i krev vykazuje své vlastní spektrum po ozáření excitačním laserem s vlnovou délkou 785 nm. Krev na obou látkách vykazovala velmi podobné spektrum, nelze však zcela jistě říci, zda pochází od stejného člověka. Boydová a kolektiv [47] zpracovali práci na obdobné téma. V jejich práci byly měřeny stopy krve 8 různých lidí umístěných na textilní látce, suchou zeď a plastovou vidličku. Zjistili, že vhodnou excitační vlnovou délkou pro měření krve je 532,1 nm. Dospěli k závěru, že pomocí Ramanovy spektroskopie lze identifikovat charakteristické píky hemoglobinu a fibrinu v zaschlé krvi. Zjistili také, že relativní intenzita Ramanových píků naměřených ve spektru krve závisí na jednotlivci a stáří krve. Závěrem experimentu v této práci tedy je, že krev vykazuje své vlastní spektrum a stejná krev naměřená na dvou různých látkách vykazuje velmi podobné spektrum. Pro měření Ramanovou mikrospektroskopií stačí velmi malé množství krve, což je její nespornou výhodou.

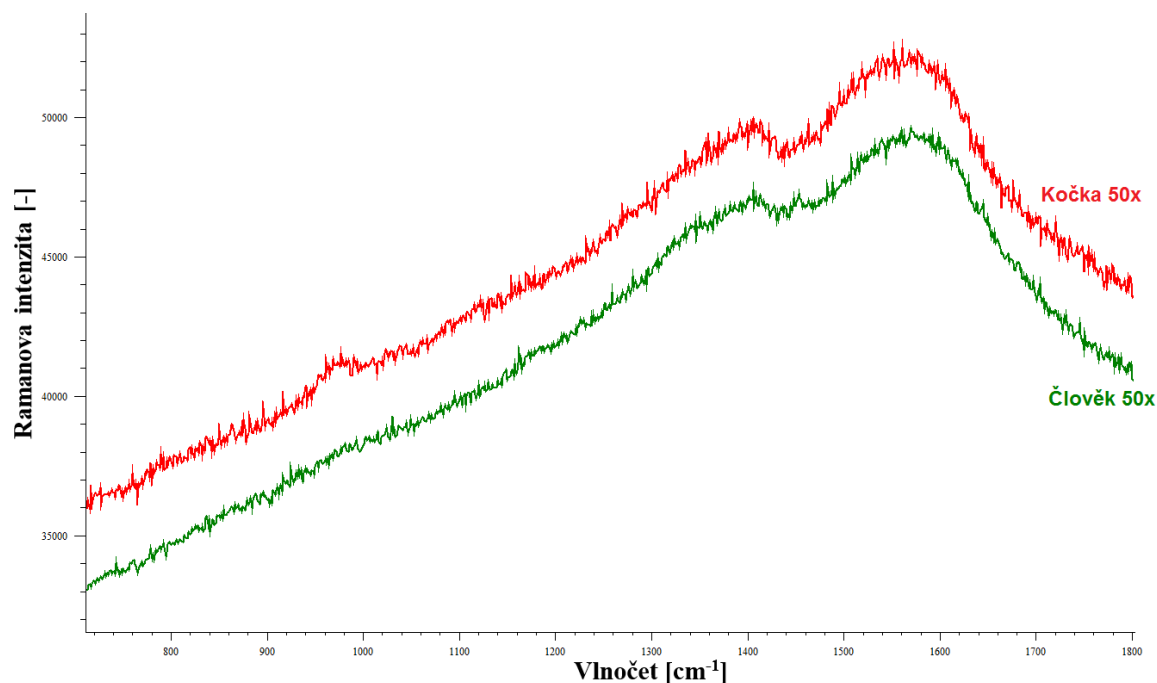
6.5 Měření zvířecích chlupů a lidských vlasů

Přestože vlasy a chlupy nebyly hlavním tématem, bylo na nich provedeno měření. Byly změřeny chlupy ze tří rozdílných zvířat – ovce, kočky, psa a vlasy pocházející ze dvou různých osob.

Byly vyzkoušeny různé kombinace parametrů pro měření, u psa se však i přes nastavení různých parametrů vyskytoval buď příliš vysoký šum, nebo luminiscence. Nejlepší výsledky pro ostatní vzorky byly dosaženy pro níže uvedená nastavení:

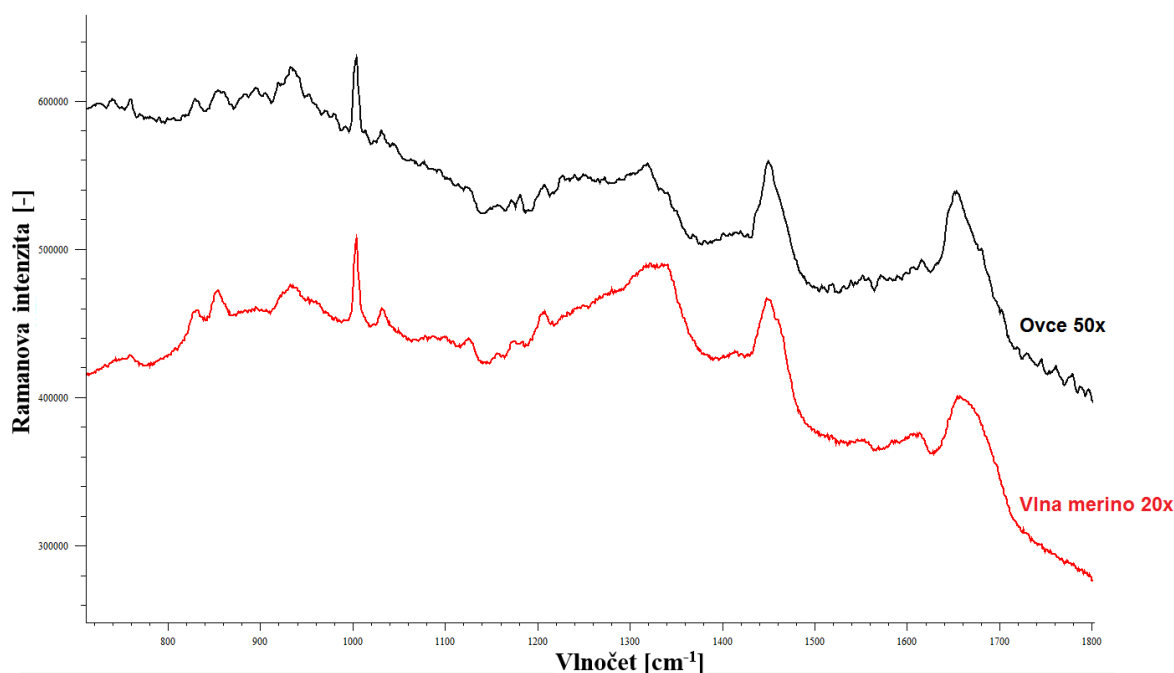
- Vlasy člověka: 3-20-1 c1300 50x.
- Chlupy kočky: 1-20-1 c1300 50x
- Chlupy ovce: 5-20-10 c1300 50x.

Je vidět, že oproti parametrům pro měření textilních vláken, byl rozdíl zejména ve výkonu laser, který byl řádově 100 krát nižší. Lidské vlasy a srst savců je tvořena převážně keratinem, přesto byly pozorovány rozdíly v získaných spektrech zejména z hlediska výskytu luminiscence. Značná luminiscence se objevuje u lidských vlasů a srsti kočky. Naměřená spektra chlupu kočky a vlasu člověka jsou vyobrazena na Obr. 55.



Obr. 55. Ramanova spektra chlupu kočky a vlasu člověka.

Na rozdíl od lidských vlasů a chlupů kočky, či psa je srst ovce poměrně dobře měřitelná (Obr. 56.). Po porovnání spektra chlupu ovce s databází vláken vychází shoda pro vlnu merino. Vlna Merino pochází ze speciálně vyšlechtěných australských ovcí a je ceněna pro svou prodyšnost a izolaci. Shoda není příliš překvapivá, protože se ze srsti ovce vyrábějí vlněná vlákna. Průběh spekter je obdobný, což je patrné na Obr. 56.

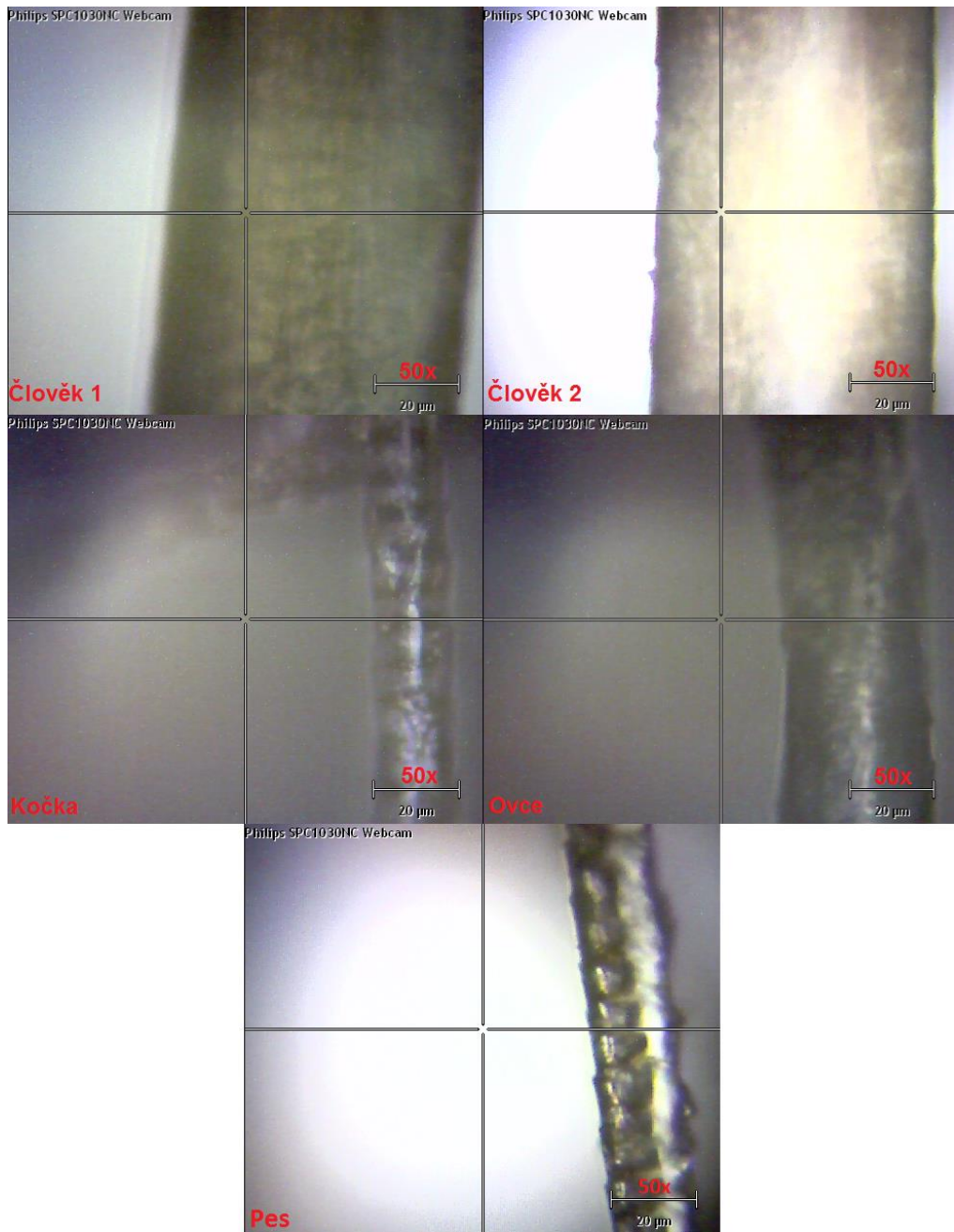


Obr. 56. Ramanova spektra chlupu ovce a látky z vlny merino.

Pomocí Ramanova mikrospektrometru lze orientačně naměřit i velikost vláken, či chlupů a vlasů. Pro demonstraci této skutečnosti byla před samotným měřením předešlých Ramanových spekter chlupů a vlasů také naměřena jejich velikost. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 5. I tloušťka vláken může být ukazatelem při identifikaci neznámých vláken. Měřené chlupy a vlákna pod mikroskopem jsou zobrazeny na Obr. 57.

Tab. 5. Velikost vlasů a chlupů naměřená pomocí Ramanova mikrospektrometru.

Typ vzorku	Velikost [μm]
Lidský vlas 1	72
Lidský vlas 2	66
Kočí chlup	20
Ovčí chlup	36
Psí chlup	20



Obr. 57. Porovnání velikosti vlasů člověka a chlupů zvířat.

6.5.1 Zhodnocení

Přestože byly změřeny chlupy pouze jedné kočky/psa a vlasy dvou rozdílných lidí, je patrné, že měření pomocí Ramanovy spektroskopie s využitím excitačního laseru o vlnové délce 785 nm není pro měření kočičích/psích chlupů a lidských vlasů příliš vhodné. Na druhou stranu je pomocí ní možné měřit chlupy ovce, které při využití této vlnové délky laseru vykazovaly kvalitní spektrum. Měření velikosti vláken, vlasů, či chlupů pomocí Ramanova mikrospektrometru není naprosto přesné, ale podává výzkumníkovi alespoň určitou představu o tom, jak dané vlákno vypadá a jakou má velikost.

ZÁVĚR

Ramanova spektroskopie je již několik let úspěšně využívána v řadě vědeckých oborů pro analýzu rozličných typů vzorků. Nejen z provedeného měření v této diplomové práci, ale i z odborných prací zmíněných v této práci je patrné, že Ramanova spektroskopie je perspektivní metodou pro analýzu vláken. Poskytuje charakteristické informace o měřených vláknech, které lze zpracovat do databáze, jenž usnadní identifikaci neznámých vzorků na základě porovnání charakteristických Ramanových spekter. Základem pro identifikaci tedy je, aby databáze vláken byla co nejobsáhlejší a spektra změřena v co nejlepší kvalitě. Vlákná naměřená v praktické části - především přírodní rostlinná (bavlna, len, ramie), živočišná (střížná vlna, vlna merino, vlna), umělá ze syntetických polymerů (nylon, polyakryl, polyester), jsou vhodná pro porovnávání. Metodou Tape Lifting lze vidět, že vlákna je možno měřit i tímto způsobem, a to i ve stopových množstvích. Tento postup je zajímavým pro prověřování např. stop z místa činu.

Na základě experimentu se stopami krve na látce zpracovaného v této práci je patrné, že s použitím byť jen dvou různých vzorků látek byly výsledky shody uspokojivé.

Pro vlasy lidí a chlupy kočky můžeme na základě měření usuzovat, že není Ramanův spektroskop využívající excitační laser o vlnové délce 785 nm příliš vhodný. A to vzhledem k výskytu luminiscence, která maskuje Ramanova spektra. S použitím laserů s jinými vlnovými délkami by mohly být získány lepší výsledky, nicméně to by bylo potřeba dále studovat. Výjimkou mezi měřenými vzorky přírodních vláken vykazovala srst ovce. Zde byla dosažena shoda s vytvořenou databází spekter.

Do budoucna by bylo rozumné, aby byla vytvořena online databáze vláken sdílená mezi jednotlivými forenzními laboratořemi vybavenými Ramanovými spektrometry. Záznamy by do ní byly vkládány v uceleném formátu, spolu s naměřenými parametry a podmínkami měření. Podobnou databázi již vlastní Univerzita Tomáš Bati ve Zlíně, do níž byla vkládána naměřená spektra vláken, prozatím obsahuje pouze několik desítek naměřených spekter, což se do budoucna určitě změní. Dle mého názoru se v budoucnosti budeme stále více setkávat s analýzou vláken pomocí Ramanovy spektroskopie. Spolu s infračervenou a mikroskopickou analýzou bude tvořit mocný nástroj pro analýzu vláken. Díky její univerzálnosti, nedestruktivnosti, rychlosti a možnosti měřit i velmi malé vzorky je perspektivní metodou zejména pro forenzní a bezpečnostní aplikace.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BALL, David W. *The basics of spectroscopy*. Bellingham, WA: SPIE- The International Society for Optical Engineering, 2001, xiii, 122 p. ISBN 081944104x.
- [2] The Cosmic Microwave Background - CMB. *The Big Bang Central* [online]. Scottdale: Four Peaks Technologies, 2012 [cit. 2016-02-08]. Dostupné z: <http://www.bigbangcentral.com/>
- [3] LUKÁŠ, Luděk. *Bezpečnostní technologie, systémy a management III*. 1. vyd. Zlín: VeRBuM, 2013, 456 s. ISBN 978-80-87500-35-4.
- [4] Lighting Discussion. *NextGenLite* [online]. United States: NextGenLite, 2016 [cit. 2016-02-11]. Dostupné z: <http://nextgenlite.com/lighting-discussio/>
- [5] NAVRÁTIL, Leoš. *Nové pohledy na neinvazivní laser*. 1. vydání. Praha: Grada Publishing, 2015, 155 stran, xii stran obrazových příloh. ISBN 978-80-247-1651-0.
- [6] CIOTTONE, Gregory R. *Disaster medicine*. Second edition. Philadelphia, PA: Elsevier, 2016. ISBN 0323286658.
- [7] *AmazingSpace* [online]. United States: Association of Universities for research in Astronomy, 2008 [cit. 2016-02-13]. Dostupné z: <http://amazingspace.org/>
- [8] DERRICK, Michele R, Dusan STULIK a James M LANDRY. *Infrared spectroscopy in conservation science*. Los Angeles: Getty Conservation Institute, c1999. ISBN 08-923-6469-6.
- [9] HOLLAS, J. *Modern spectroscopy*. 4th ed. Chichester: Wiley, c2004, xxiii, 452 s. ISBN 0-470-84416-7.
- [10] SEVERCAN, Feride a P HARIS. *Vibrational spectroscopy in diagnosis and screening*. x, 421 pages. *Advances in biomedical spectroscopy*, v. 6.
- [11] *Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line*. New York: Marcel Dekker, 2001. ISBN 0-8247-0557-2.
- [12] *Raman Spectroscopy Basics* [online]. United States, 2006 [cit. 2016-03-09]. Dostupné z: http://web.pdx.edu/~larosaa/Applied_Optics_464-564/Projects_Optics/Raman_Spectroscopy/Raman_Spectroscopy_Basics_PRINCETON-INSTRUMENTS.pdf

- [13] Ramanova spektroskopie. *LAO: Lasery a optika* [online]. Praha: LAO - průmyslové systémy, 2014 [cit. 2016-03-09]. Dostupné z: <http://www.lao.cz/aplikace-79/mereni-spektralnich-charakteristik-98/ramanova-spektroskopie-216>
- [14] RAMAN SPECTROSCOPY. *OMEGA OPTICAL: Light You Need* [online]. United States: OMEGA OPTICAL, 2014 [cit. 2016-03-10]. Dostupné z: <http://www.omegafilters.com/applications/raman-spectroscopy/>
- [15] *Renishaw* [online]. United States: Renishaw, ©2001-2016 [cit. 2016-03-10]. Dostupné z: <http://www.renishaw.com/en/renishaw-enhancing-efficiency-in-manufacturing-and-healthcare--1030>
- [16] *Raman Spectroscopy*. Science Facts [online]. United States: Science Facts, 2015 [cit. 2016-03-10]. Dostupné z: <http://www.sciencefacts.net/raman-spectroscopy.html>
- [17] *Egyptian Journal of Forensic Sciences* [online]. 2015, 5(2) [cit. 2016-03-10]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2090536X15000477>
- [18] FERRARO, John R a Kazuo NAKAMOTO. *Introductory Raman spectroscopy*. Boston: Academic Press, 1994. ISBN 0-12-253990-7.
- [19] *Introduction to infrared absorption spectroscopy* [online]. Althanstraße, 2015 [cit. 2016-03-07]. Dostupné z: http://www.univie.ac.at/Mineralogie/docs/Introduction_ir.pdf
- [20] *INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE* [online]. Praha, 2011 [cit. 2016-03-13]. Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/ftir.pdf>
- [21] SMITH, Brian C. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, c2011. ISBN 978-1-4200-6929-7.
- [22] BURNS, Donald A a Emil W CIURCZAK. *Handbook of near-infrared analysis*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, c2008. Practical spectroscopy, v. 35. ISBN 084937393X.
- [23] *Recent Pharmaceutical Applications of Raman and Terahertz Spectroscopies* [online]. New Zealand, 2008 [cit. 2016-03-14]. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jps.21340/pdf>
- [24] THz basics. *The Terahertz Laboratories* [online]. Southampton: University of Southampton, 2012 [cit. 2016-03-14]. Dostupné z: <http://www.thz.soton.ac.uk/sample-page-2/>

- [25] *Moderní spektroskopické metody ve forenzní analýze* [online]. Zlín, 2013 [cit. 2016-04-07]. Dostupné z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/25308/van%C4%8Durov%C3%A1_2013_dp.pdf?sequence=1
- [26] HOUCK, Max M. (ed.). *Identification of textile fibers*. Repr. Manchester: Textile Institute, 2009, 396 s. ISBN 978-184-5692-667.
- [27] Physical classification of Fibers. *Textile School* [online]. USA: Textile School, 2016 [cit. 2016-03-20]. Dostupné z: <http://www.textileschool.com/articles/408/physical-classification-of-fibers>
- [28] POSPÍŠIL, Z. a kol. *Příručka textilního odborníka*. 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981
- [29] JIŘÍ STRAUS A KOLEKTIV. *Kriminalistická metodika*. Plzeň: Vydavatelství a nakladatelství Aleš Čeněk, 2006, 312 s. ISBN 9788086898667.
- [30] Hairs, Fibers, Crime, and Evidence Part 2: Fiber Evidence. *The FBI: Federal Bureau of Investigation* [online]. Washington, DC: U. S. Department of Justice, 2000 [cit. 2016-04-13]. Dostupné z: <https://www.fbi.gov/about-us/lab/forensic-science-communications/fsc/july2000/deedrick.htm/deedric3.htm>
- [31] HESS, Kären M., Christine M. H. ORTHMANN a Henry Lim. CHO. *Police operations: theory and practice*. 6th ed. Andover: Cengage Learning [distributor], c2014. ISBN 1285052625.
- [32] Fibre Contact Traces - Distribution and Persistence. In: *Projects at NFSTC* [online]. Florida: National Forensic Science Technology Center, 2011 [cit. 2016-04-13]. Dostupné z: <http://projects.nfstc.org/trace/2011/presentations/Nehse-Fibre-Transfer1.pdf>
- [33] SHALER, Robert C. *Crime scene forensics: a scientific method approach*. Boca Raton, FL: CRC Press, c2012. ISBN 14-398-5995-7.
- [34] Trace Evidence: Introduction. *A Simplified Guide To Forensic Science* [online]. Florida: NFSTC, 2013 [cit. 2016-04-15]. Dostupné z: <http://www.forensicscience-simplified.org/trace/>
- [35] 3M Trace Evidence Collection Vacuum. *The Safariland Group* [online]. United States: Safariland, 2016 [cit. 2016-04-15]. Dostupné z: <https://www.safariland.com/products/forensics/evidence-collection/trace-evidence-collection/3m-trace-evidence-collection-vacuum-1005754.html>

- [36] CHO, L. L. *Identification of textile fiber by Raman microspectroscopy*. *Forensic Sci. J.*, 2007, 6.1: 55-62.
- [37] 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.
- [38] SAFERSTEIN, Richard. *Forensic science handbook*. 2nd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2010. ISBN 01-322-0715-X.
- [39] A quantitative differentiation method for acrylic fibers by infrared spectroscopy. *Forensic Science International*. 2005, **151**(2-3), 125-131.
- [40] Attenuated total reflection Fourier transform infrared microspectroscopy: Theory and application to polymer samples. *Vibrational Spectroscopy*. 1996, **11**(1), 29-36.
- [41] Forensic Analysis of Single Fibers by Raman Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 2001, **55**(12), 1729-1732.
- [42] Characterization of Fibers by Raman Microprobe Spectroscopy. *Journal of Forensic Sciences*. 1998, **43**(1), 82-89.
- [43] Evaluation of Raman Spectroscopy for the Analysis of Colored Fibers: A Collaborative Study. *Journal of Forensic Sciences*. 2005, **50**(5), 1-11.
- [44] Raman spectroscopy and the forensic analysis of black/grey and blue cotton fibres: Part 1. Investigation of the effects of varying laser wavelength. *Forensic Science International*. 2005, **152**(2-3), 189–197.
- [45] Forensic Analysis of Single Fibers by Raman Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 2001, **55**(12), 1729-1732.
- [46] Application of FT-Raman spectroscopy to the characterisation of parchment and vellum, I; novel information for paleographic and historiated manuscript studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2001, **57**(6), 1223–1234.
- [47] Raman spectroscopy of blood samples for forensic applications. *Forensic Science International*. 2011, **208**(1-3), 124–128.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CCD	Charge-coupled device.- zařízení s vázanými náboji
PMT	Photomultiplier Tube – fotonásobič.
UV	Ultrafialová
CW	Continuous wave – spojitá
IR	Infračervená
FT-IR	Fourier transform infrared - infračervená Fourierova transformace
THz	Terahertzová
THz-TDS	Terahertz-Time Domain Spectrometer
ALS	Alternate Light Source – alternativní zdroj světla
ATR	Attenuated Total Reflectance - zeslabený úplný odraz
DAC	Diamond Anvil Cell

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Vlny elektromagnetického záření. [2]</i>	11
<i>Obr. 2. Spektrum viditelného světla. [4]</i>	12
<i>Obr. 3. Spektrum elektromagnetického záření. [3]</i>	13
<i>Obr. 4. Ukázka odrazu, lomu a absorpce světelných paprsků. [7]</i>	14
<i>Obr. 5. Lineární a nelineární molekula.</i>	15
<i>Obr. 6. Stupně volnosti tříatomové molekuly SO₂. [8]</i>	16
<i>Obr. 7: Princip změny energetických stavů. [13]</i>	19
<i>Obr. 8. Znázornění jednotlivých rozptylů v Ramanově spektru. [14]</i>	20
<i>Obr. 9: Základní komponenty Ramanova spektrometru. [16]</i>	21
<i>Obr. 10. Ramanovo spektrum polystyrenu. [15]</i>	22
<i>Obr. 11. Princip vzniku emisního spektra. [3]</i>	23
<i>Obr. 12. Porovnání infračervených a Ramanově aktivních vibrací. [19]</i>	24
<i>Obr. 13. Princip FT-IR spektrometru. [21]</i>	25
<i>Obr. 14. Princip vzniku absorpčního spektra. [3]</i>	26
<i>Obr. 15. Infračervená spektra různých typů vláken. [22]</i>	26
<i>Obr. 16. Terahertzové zobrazování a příklad terahertzového spektra. [3]</i>	29
<i>Obr. 17. Základní komponenty Terahertzového spektrometru. [24]</i>	29
<i>Obr. 18. Filament a staplová vlákna. [27]</i>	32
<i>Obr. 19. Rozdělení přírodních vláken. [26]</i>	33
<i>Obr. 20. Rozdělení umělých vláken. [28]</i>	35
<i>Obr. 21. Vlákná nacházející se na noži. [32]</i>	39
<i>Obr. 22. Primární a sekundární přenos vláken. [32]</i>	40
<i>Obr. 23. Picking s využitím kleštiček. [34]</i>	43
<i>Obr. 24. Tape Lifting na noži. [32]</i>	43
<i>Obr. 25. Forenzní vysavač. [35]</i>	44
<i>Obr. 26. Infračervená spektra polyakrylonitrilových vláken. [39]</i>	46
<i>Obr. 27. ATR spektra dvou nylonových vláken. [41]</i>	47
<i>Obr. 28. Ramanova spektra polyesterových vláken od různých výrobců. [37]</i>	48
<i>Obr. 29. Ramanova spektra barvy Synazol Gold–yellow získaná za využití různých vlnových délek laseru. [44]</i>	49
<i>Obr. 30. Ramanův mikrospektrometr inVia od firmy Renishaw.</i>	53
<i>Obr. 31. Ukázka programu WiRE 3.2.</i>	54

<i>Obr. 32. Porovnání Ramanových spekter vláken z různých druhů vlny.</i>	<i>56</i>
<i>Obr. 33. Porovnání Ramanových spekter nylonových, polyakrylových a polyesterových vláken.</i>	<i>57</i>
<i>Obr. 34. Ramanovo spektrum vlákna nylonu 6. [45].</i>	<i>57</i>
<i>Obr. 35. Spektrum polyesterového vlákna z nitě.</i>	<i>58</i>
<i>Obr. 36. Porovnání Ramanových spekter vláken z bavlny a lnu, rozsah měření 210-1400 cm⁻¹.</i>	<i>58</i>
<i>Obr. 37. Ramanovo spektrum celulózy. [46]</i>	<i>59</i>
<i>Obr. 38. Porovnání Ramanových spekter vláken z bavlny a lnu, rozsah měření 710-1800 cm⁻¹.</i>	<i>59</i>
<i>Obr. 39. Ramanovo spektrum vlákna z ramie.</i>	<i>60</i>
<i>Obr. 40. Ukázka uloženého spektra s informacemi o vzorku.</i>	<i>61</i>
<i>Obr. 41. Ukázka online databáze.</i>	<i>63</i>
<i>Obr. 42. Příklad jednoho vlákna z databáze online.</i>	<i>63</i>
<i>Obr. 43. Metoda Tape Lifting.</i>	<i>64</i>
<i>Obr. 44. Ramanova spektra oranžového vlákna na pásce, rámie a pásy při různých zvětšeních.</i>	<i>65</i>
<i>Obr. 45. Oranžové vlákno (ramie) na pásce pod mikroskopem při různých zvětšeních.</i>	<i>66</i>
<i>Obr. 46. Ramanova spektra lnu a lnu na pásce.</i>	<i>67</i>
<i>Obr. 47. Bílé vlákno (len) na pásce pod mikroskopem.</i>	<i>67</i>
<i>Obr. 48. Shoda spektra bílého vlákna se spektrem lnu v databázi.</i>	<i>68</i>
<i>Obr. 49. Shoda spektra oranžového vlákna se spektrem ramie v databázi.</i>	<i>68</i>
<i>Obr. 50. Malé množství krve na acetátové látce.</i>	<i>69</i>
<i>Obr. 51. Hedvábná látka se stopami krve pod mikroskopem.</i>	<i>69</i>
<i>Obr. 52. Ramanova spektra krve na acetátu a krve na hedvábí.</i>	<i>70</i>
<i>Obr. 53. Ramanova spektra krve na acetátu a acetátu.</i>	<i>70</i>
<i>Obr. 54. Ramanova spektra krve na hedvábí a hedvábí.</i>	<i>71</i>
<i>Obr. 55. Ramanova spektra chlupu kočky a vlasu člověka.</i>	<i>72</i>
<i>Obr. 56. Ramanova spektra chlupu ovce a látky z vlny merino.</i>	<i>73</i>
<i>Obr. 57. Porovnání velikosti vlasů člověka a chlupů zvířat.</i>	<i>74</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Vybrané vzorky látek pro měření.</i>	<i>55</i>
<i>Tab. 2. Spektra umístěná v lokální a online databázi.</i>	<i>62</i>
<i>Tab. 3. Spektra získaná z dostupných zdrojů umístěná v online databázi.</i>	<i>62</i>
<i>Tab. 4. Parametry měření.</i>	<i>64</i>
<i>Tab. 5. Velikost vlasů a chlupů naměřená pomocí Ramanova mikrospektrometru. ...</i>	<i>73</i>

SEZNAM PŘÍLOH

- P I Měřené vzorky.
- P II Parametry měření pro jednotlivé vzorky.

PŘÍLOHA P I: MĚŘENÉ VZORKY.



Obrázek 1. Měřené vzorky.

PŘÍLOHA P II: PARAMETRY MĚŘENÍ PRO JEDNOTLIVÉ VZORKY.

Tabulka 1. Parametry měření pro jednotlivé vzorky.

Typ vlákna	Barva	Expoziční čas [s]	Počet akumulací	Výkon laseru [%]	Objektiv	Typ skenování	Rozsah měření [cm ⁻¹]
Acetát	Bílá	10	3	100	20x	Extended	100-3200
Acetát	Bílá	2	15	100	20x	Static	210-1400
Acetát	Bílá	2	15	100	20x	Static	710-1800
Bavlna	Přírodní	2	15	100	20x	Static	210-1400
Bavlna	Přírodní	2	15	100	20x	Static	710-1800
Bavlna z nitě	Bílá	10	2	10	20x	Extended	100-3200
Bavlna z nitě	Bílá	2	20	100	20x	Static	210-1400
Bavlna z nitě	Bílá	5	20	100	20x	Static	710-1800
Hedvábí	Světle modrá	5	15	50	50x	Static	210-1400
Hedvábí	Světle modrá	5	15	100	50x	Static	710-1800
Len	Čistě bílá	10	3	100	20x	Extended	100-3200
Len	Čistě bílá	2	15	100	20x	Static	210-1400
Len	Čistě bílá	2	15	100	20x	Static	710-1800
Lyocell	Světle modrá	10	2	100	20x	Extended	100-3200
Lyocell	Světle modrá	4	15	100	20x	Static	210-1400
Lyocell	Světle modrá	4	15	100	20x	Static	710-1800
Nylon	Bílá	10	2	100	20x	Extended	100-3200
Nylon	Bílá	2	15	100	50x	Static	210-1400
Nylon	Bílá	2	15	100	20x	Static	710-1800
Polyakryl	Bílá	10	2	100	20x	Extended	100-3200
Polyakryl	Bílá	1	15	100	20x	Static	210-1400
Polyakryl	Bílá	1	15	100	20x	Static	710-1800

Typ vlákna	Barva	Expoziční čas [s]	Počet akumulací	Výkon laseru [%]	Objektiv	Typ skenování	Rozsah měření [cm ⁻¹]
Polyester	Bílá	10	2	100	20x	Extended	100-3200
Polyester	Bílá	2	15	100	20x	Static	210-1400
Polyester	Bílá	2	15	100	20x	Static	710-1800
Polyester z nitě	Bílá	2	15	100	20x	Static	210-1400
Polyester z nitě	Bílá	2	15	100	20x	Static	710-1800
Rámie	Oranžová	2	25	100	50x	Static	210-1400
Rámie	Oranžová	2	15	100	50x	Static	710-1800
Střížní vlna	Vlny	5	15	100	50x	Static	210-1400
Střížní vlna	Vlny	2	15	100	50x	Static	710-1800
Viskóza	Bílá	5	10	100	20x	Static	210-1400
Viskóza	Bílá	5	10	100	20x	Static	710-1800
Vlna	Tmavě béžová	2	15	100	20x	Static	210-1400
Vlna	Tmavě béžová	3	20	100	50x	Static	710-1800
Vlna merino	Břidlicově šedá	5	15	100	50x	Static	210-1400
Vlna merino	Břidlicově šedá	5	15	100	20x	Static	710-1800