

Univerzita Karlova

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Hospodaření s přírodními zdroji



Jan Mráček

Sledování teplotně indukovaných změn v minerálech a dalších fázích pomocí Ramanovy
spektroskopie

Tracking of temperature-induced transformations in minerals and other phases using Raman
spectroscopy

Bakalářská práce

Vedoucí práce: Mgr. Filip Košek, Ph.D.

Konzultant práce: RNDr. Marek Tuhý, Ph.D.

Praha, 2024

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce, ani její podstatná část, nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze dne, 25.7.2024

Podpis

Poděkování:

Poděkování patří zejména mému školiteli Mgr. Filipu Koškovi, Ph.D. za výtečné vedení a vstřícnost při vypracování bakalářské práce. Velké díky patří i konzultantovi RNDr. Marku Tuhému, Ph.D. za odborné konzultace a pomoc v technických etapách práce. Také bych chtěl poděkovat RNDr. Janu Rohovcovi, Ph.D. za cenné rady a doporučení. V neposlední řadě chci poděkovat své rodině a nejbližším za neustálou podporu v celém studiu.

Abstrakt

Teplo je jedním ze základních faktorů určujících povahu látek. Ovlivňuje vnitřní strukturu i složení každého materiálu, čímž mění jeho fyzikální i chemické vlastnosti. K hlubšímu porozumění chování látek v rozdílných teplotách přispívají termické analýzy. Jednou z takových analýz je termo Ramanova spektroskopie, metoda sledující fázové změny v pevných látkách, kapalinách i plynech v závislosti na teplotě. Tato metoda ovšem obvykle vyžaduje speciální vybavení ve formě laboratorního spektrometru opatřeného vysokoteplotní zahřívací komorou. Cílem této práce bylo vyvinutí, sestavení a testování experimentální aparatury umožňující *in-situ* monitoring fázových přechodů pevných látek s využitím relativně dostupných přenosných Ramanových spektrometrů. Aparatura se skládá ze zahřívacího zařízení a přenosného spektrometru (532 nm) s upravenou optikou, umožňující měření z bezpečné vzdálenosti. K ověření funkčnosti aparatury bylo provedeno šest experimentů. Referenčními materiály byly zvoleny karbid křemíku, dusičnan draselný a čtyři hydratované sírany. Výsledky potvrdily, že spektrometr dokáže velmi dobře sledovat fázové změny a není ovlivňován tepelnou radiací. Konstrukce zahřívacího zařízení dovoluje přenos tepla pouze přes nosič, což může vést k jeho nerovnoměrné distribuci ve vzorku spojené s heterogenitou fází na nosiči. Následkem je delší čas potřebný k temperaci vzorků a dokončení fázových přechodů. U všech experimentů s hydratovanými sírany toto potvrdila následná analýza práškovou rentgenovou difrakcí, která určila přítomnost dehydratovaných i hydratovaných fází. Hlavní omezení použití aparatury pro standardní termické analýzy představuje přístup atmosférického kyslíku ke vzorku. To velmi zužuje rozsah použitelných vzorků, nepodléhajících oxidaci ani za zvýšených teplot. Při použití nereaktivních vzorků může tato alternativní metodika poskytnout cenné informace o fázích účastnících se termálního procesu. Velké využití může tato metodika nalézt při simulaci termálně aktivních oxidačních prostředí, jakými jsou například některé druhy fumarol či povrch hořících uhelných hald.

Klíčová slova: přenosné Ramanovy spektrometry, termo Ramanova spektroskopie, experimentální mineralogie, fázové přechody, dehydratace

Abstract

Heat is one of the fundamental factors determining the nature of substances. It affects the internal structure and composition of every material, changing its physical and chemical properties. Various thermal analyses contribute to a deeper understanding of the behavior of matter at different temperatures. One such analysis is thermo-Raman spectroscopy, a method that tracks phase changes in solids, liquids and gases as a function of temperature. However, this method usually requires special equipment in the form of a benchtop spectrometer equipped with a high-temperature heating cell. The aim of this thesis was to develop, construct and test an experimental apparatus enabling *in-situ* monitoring of solid-state phase transitions using relatively accessible portable Raman spectrometers. The apparatus consists of a heating device and a portable spectrometer (532 nm) with modified optics, allowing measurements from a safe distance. To verify the functionality of the apparatus, six experiments were conducted. Silicon carbide, potassium nitrate and four hydrated sulfates were chosen as reference materials. The results confirmed that the spectrometer can track phase changes very well and is not affected by thermal radiation. The design of the heating device allows heat transfer only through the sample holder, which may lead to uneven heat distribution in the sample associated with phase heterogeneity. As a result, a longer time is needed to temper the samples and complete the phase transitions. For all experiments with hydrated sulfates, this was confirmed by subsequent powder X-ray diffraction analysis, which determined the presence of both dehydrated and hydrated phases. The main limitation of using the apparatus for standard thermal analysis is the access of atmospheric oxygen to the sample. This significantly narrows the range of usable samples that do not undergo oxidation even at elevated temperatures. When using non-reactive samples, this alternative methodology can provide valuable information on the phases involved in the thermal process. This methodology can find extensive use in simulating thermally active oxidizing environments, such as certain types of fumaroles or the surface of burning-coal waste piles.

Key words: portable Raman spectrometers, thermo-Raman spectroscopy, experimental mineralogy, phase transitions, dehydration

Obsah

1	Úvod	1
2	Vliv teploty na minerály a fáze	2
2.1	FÁZOVÉ PŘECHODY	2
2.2	IZOBARICKÉ FÁZOVÉ PŘECHODY MINERÁLŮ	4
3	Druhy termických analýz	6
3.1	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA	6
3.2	DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA A DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	6
3.3	PRÁŠKOVÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE S VYSOKOTEPLTNÍ KOMOROU	7
4	Ramanova spektroskopie	7
4.1	RAMANŮV JEV	8
4.2	TERMO RAMANOVA SPEKTROSKOPIE	9
4.3	DÁLKOVÁ RAMANOVA SPEKTROSKOPIE	11
5	Metodika	12
5.1	VÝROBA ZAHŘÍVACÍ APARATURY	12
5.1.1	<i>Korundová keramika</i>	12
5.1.2	<i>Odporová spirála</i>	12
5.1.3	<i>Termočlánky</i>	13
5.1.4	<i>Nosič</i>	14
5.1.5	<i>Zdroj napětí</i>	14
5.1.6	<i>Kalibrace</i>	15
5.2	MODIFIKACE RAMANOVA SPEKTROMETRU	16
5.2.1	<i>Přídavná optika</i>	17
5.3	MĚŘENÍ A POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	19
6	Výsledky	21
7	Diskuze	28
7.1	KARBID KŘEMÍKU	28
7.2	DUSIČNAN DRASELNÝ	28
7.3	SÍRAN HOŘEČNATÝ HEPTAHYDRÁT	29
7.4	SÍRAN HLINITÝ HEPTADEKAHYDRÁT	30
7.5	SÍRAN HLINITO-AMONNÝ DODEKAHYDRÁT	31
7.6	SÍRAN DRASELNO-HLINITÝ DODEKAHYDRÁT	32
7.7	FUNKČNOST EXPERIMENTÁLNÍ APARATURY	33
7.8	PERSPEKTIVY	34
8	Závěr	35

9	Seznam použité literatury	36
10	Přílohy	42

Seznam obrázků

Obr. 1. Náčrtek fázového diagramu H_2O	4
Obr. 2. Zjednodušené schéma energetických změn po dopadu fotonu	9
Obr. 3. Detaily těla zahřívací aparatury.....	13
Obr. 4. Spuštěná experimentální zahřívací aparatura	15
Obr. 5. Graf přesnosti teplotní rampy aparatury	16
Obr. 6. Adaptér Ramanova spektrometru.....	17
Obr. 7. Přídavná optika přenosného Ramanova spektrometru	18
Obr. 8. Schéma spektrometru a přídavné optiky.....	18
Obr. 9. Světelný štít blokující okolní záření	19
Obr. 10. Finální podoba experimentální aparatury	20
Obr. 11. Ramanovská spektra SiC	21
Obr. 12. Ramanovská spektra KNO_3	22
Obr. 13. Ramanovská spektra zobrazující termální hysterezi KNO_3	23
Obr. 14. Ramanovská spektra syntetického epsomitu	24
Obr. 15. Ramanovská spektra syntetického alunogenu	25
Obr. 16. Ramanovská spektra syntetického čermíkity	26
Obr. 17. Ramanovská spektra syntetického alumu-(K).....	27

Seznam použitých zkratk

IUPAC – Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii

TGA – termogravimetrická analýza

DTG – derivativní termogravimetrie

DTA – diferenční termická analýza

DSC – diferenční skenovací kalorimetrie

PXRD – prášková rentgenová difrakce

TRI – termo Ramanovská intenzita

DTRI – diferenční termo Ramanovská intenzita

(H)DAC – (hydrotermální) diamantová kovadlina

SNR – poměr signálu a šumu

RTG – rentgenové záření

IR – infračervené záření

T – teplota

m – hmotnost

min. – minimální

max. – maximální

SD – směrodatná odchylka

synt. – syntetický

monokl. – monoklinická krystalová soustava

trikl. – triklinická krystalová soustava

ortoromb. – ortorombická krystalová soustava

tetrag. – tetragonální krystalová soustava

trig. – trigonální krystalová soustava

hex. – hexagonální krystalová soustava

kub. – kubická krystalová soustava

1 Úvod

Růst teploty vyvolává v látkách četné strukturální i kompoziční změny. Studium těchto změn je velmi důležité pro široké spektrum disciplín, včetně materiálových a geologických věd. Běžně užívané metody termických analýz, jako jsou termogravimetrická analýza, diferenční termická analýza a diferenční skenovací kalorimetrie, nám odhalí, za jakých teplot dochází ke kompozičním a strukturálním změnám, ale nedovedou fáze přítomné v tomto procesu přesně určit. K tomu může účinně sloužit Ramanova spektroskopie, která dokáže dynamicky detekovat a identifikovat fázové změny *in-situ*, a to v téměř reálném čase. Často se tak stává dodatečnou metodou k výše zmíněným termickým analýzám. Tato metoda obvykle využívá laboratorní spektrometr opatřený speciální komorou, ve které na studovaný vzorek působí teplotně tlakové faktory (Chang and Huang, 2001; Ghule et al., 2001; Heal, 2002; Laye, 2002).

Vybavení nutné k takovým experimentům může mít vysokou pořizovací cenu a komplexní provozní nároky. Z toho důvodu se v této bakalářské práci budeme zabývat návrhem nové metodiky studia teplotně indukovaných změn, využívající dostupnější přenosné Ramanovy spektrometry a sestavením experimentální zahřívací aparatury. Ověříme funkčnost a přesnost této metodiky na referenčních materiálech, mezi nimiž budou mimo jiné i syntetické analogy minerálů ze skupiny síranů, které představují ukázkový příklad teplotně indukovaných změn probíhajících v přírodě (Košek et al., 2018; Marszałek and Gaweł, 2023).

2 Vliv teploty na minerály a fáze

2.1 Fázové přechody

Fáze je Mezinárodní unií pro čistou a užitou chemii (IUPAC) definována jako složka materiálu o jednotném chemickém složení a fyzikálních vlastnostech. Při změně okolních podmínek, jako je teplota, tlak, nebo vystavení elektrickému či magnetickému poli, může dojít k fázovému přechodu. Termínem fázový přechod označuje IUPAC širokou paletu fázových změn v látkách. Nejvýraznějšími fázovými přechody jsou změny stavu hmoty – přechody mezi pevným, kapalným a plynným skupenstvím. Dále tento termín označuje strukturní změny pevných látek, přechody vázané na změnu chemického složení, metalurgické přechody, přechody vázané na změny elektronových struktur krystalů, přechody vedoucí k změnám termodynamických vlastností materiálu a přechody kapalných krystalů (Clark et al., 1994).

V následujících odstavcích budou charakterizovány vybrané fázové přechody dle definic IUPAC z publikace Clarka et al. (1994), často diskutované v geologických vědách.

Krystalizace je fázový přechod, při němž vzniká krystalická látka z roztoku, taveniny, plynu, nebo jiné pevné fáze. Vratný přechod je takový, kdy látka přechází do původní fáze po obrácení procesu, který změnu způsobil. U nevratných přechodů se látka nedokáže vrátit do původní fáze, například anatas (TiO_2 , tetrag., prostorová grupa $I4_1/amd$) nedokáže přejít na rutil (TiO_2 , tetrag., prostorová grupa $P4_2/mnm$) bez opětovné krystalizace z taveniny. Metastabilita je termín popisující fázi, která musí překonat energetickou bariéru podstatně vyšší než kT (kde k je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota), aby se mohla přeměnit na fázi s nižší molární Gibbsovou energií. Hystereze je změna teploty či tlaku, při kterých dochází k fázovému přechodu v opačných směrech reakce.

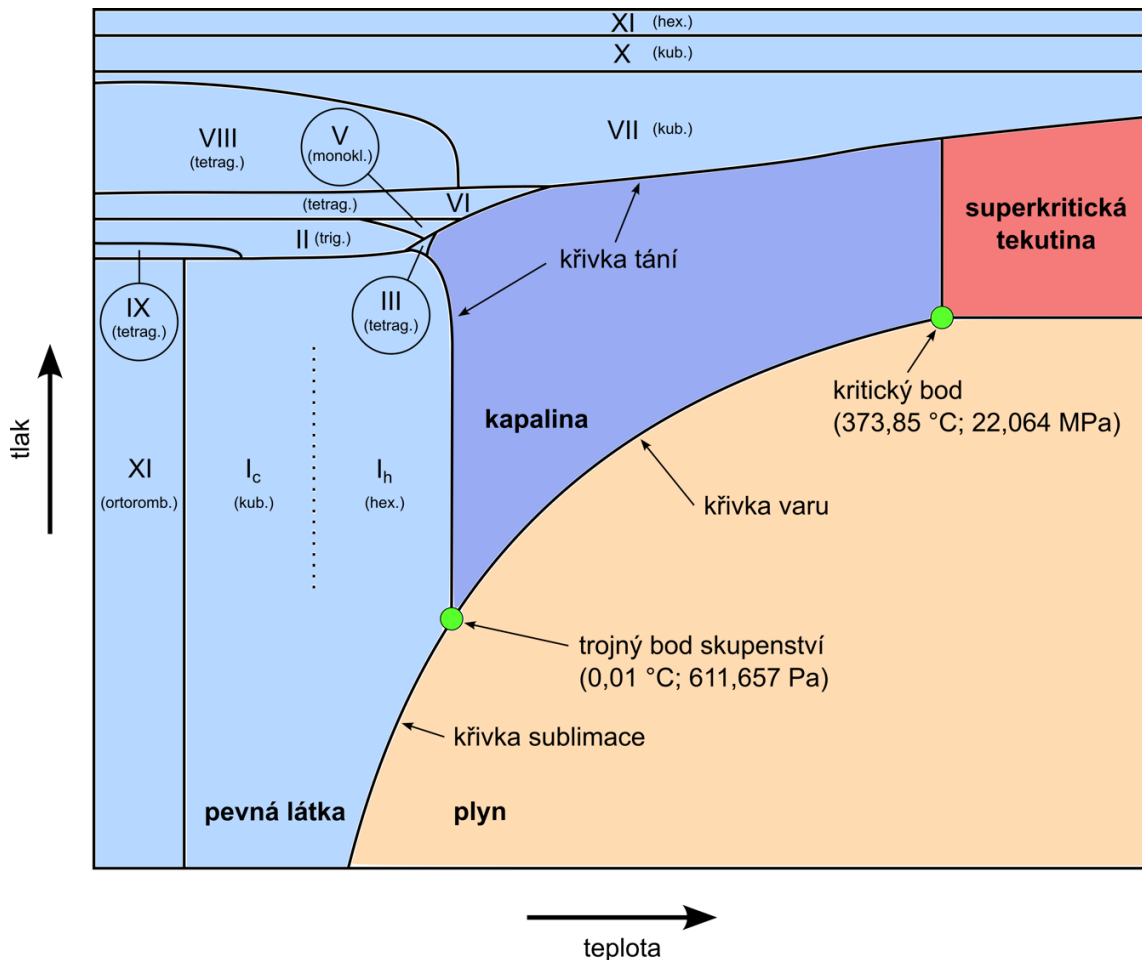
Polymorfie je schopnost sloučeniny existovat ve více krystalových strukturách, například polymorfy Al_2SiO_5 kyanit (trikl.), andalusit (ortoromb., prostorová grupa $Pnmm$) a sillimanit (ortoromb., prostorová grupa $Pbnm$). U prvků se tato schopnost nazývá alotropie, například síra (S, ortoromb.) a rosickýit (S, monokl.). Polymorfnní přechod je vždy vratný fázový přechod chemické sloučeniny z jedné krystalové struktury do druhé, například změna α -křemene (trig.) na α -tridymit (ortoromb.). Monotropní přechod je naopak nevratný fázový přechod z metastabilního na stabilní polymorf.

Rekonstruktivní přechod představuje výrazný přechod struktury, během kterého jsou zpřetrhány a zcela rekonstruovány primární vazby do takové míry, že výsledná struktura se od původní zcela liší. Příkladem rekonstruktivního přechodu je přechod diamantu na grafit. Displacivní přechod je charakterizován změnou rozmístění atomů nebo iontů ve struktuře, jež ovlivní délku a/nebo prostorovou orientaci primárních vazeb, ale neporuší je. Takovým přechodem je například přechod α -křemene (trig.) na β -křemen (hex.).

Fázový přechod prvního řádu je charakterizován jako přechod, ve kterém jsou molární Gibbsovy energie dvou fází (nebo chemické potenciály všech složek ve dvou fázích) stejné při teplotě přechodu, ale jejich první derivace s ohledem na teplotu a tlak (např. entalpie přechodu a specifický objem) jsou v bodě přechodu diskontinuální, jako u dvou odlišných fází, které koexistují a které se mohou vzájemně transformovat změnou proměnné, jako je tlak, teplota, magnetické nebo elektrické pole.

Fázový přechod druhého řádu je takový, kde krystalová struktura prochází kontinuální změnou a ve kterém jsou první derivace Gibbsových energií (nebo chemických potenciálů) kontinuální, ale druhé derivace jsou s ohledem na teplotu a tlak (tj. tepelná kapacita, tepelná roztažnost, stlačitelnost) diskontinuální.

K jednoduchému znázornění fázových přechodů využíváme fázové diagramy (obr. 1). Každý polygon v diagramu zobrazuje pole stability dané fáze. Křivky mezi jednotlivými poli se nazývají křivky koexistence, zde může látka existovat v obou fázích. Přechod z pevného do kapalného skupenství je definován křivkou tání, z kapalného do plynného křivkou varu a z pevného do plynného křivkou sublimace. V místě setkání tří křivek je takzvaný trojný bod. Látka může při dosažení trojného bodu koexistovat ve všech třech fázích pospolu. Při překonání kritického bodu látka přejde do superkritické fáze. V takovém stavu již nepodléhá standardním fázovým přechodům, namísto toho má zároveň vlastnosti kapaliny i plynu (Clark et al., 1994; Kondepudi, 2008; Stanley, 1971).



Obr. 1. Náčrtek fázového diagramu H₂O (není v měřítku). Fáze v pevném skupenství jsou zobrazeny světle modrou barvou. Mimo jejich označení (I_h, I_c, led II až XI) je také zobrazena krystalová soustava, ve které krystalizují (monokl. = monoklinická; ortoromb. = ortorombická; tetrag. = tetragonální; trig. = trigonální; hex. = hexagonální; kub. = kubická). Kapalná fáze je zobrazena fialovou, plynná béžovou a superkritická červenou barvou. Zeleně je označen trojný bod umožňující koexistenci tří skupenství a kritický bod, po jehož překročení se látka stává superkritickou. Upraveno dle Chaplina (2021).

2.2 Izobarické fázové přechody minerálů

V Zemské kůře a plášti dochází k nespočetnému množství fázových přechodů minerálů, primárně řízených teplotně-tlakovými faktory dynamických endogenních procesů. V této podkapitole se budeme věnovat pouze vybraným ukázkám minerálních fázových přechodů, které probíhají na povrchu, či v malých hloubkách, a nejsou faktorem změny tlaku ovlivněny.

Leucit (KAlSi₂O₆), minerál ze skupiny foidů, vyskytující se primárně v alkalických vulkanitech, krystalizuje v přírodě vždy v kubické formě při teplotách přesahujících 900 °C. Tato kubická fáze ovšem při standardních teplotách na povrchu Země není stabilní. Ve starších

publikacích se setkáváme s informací o fázovém přechodu mezi vysokoteplotní kubickou fází a nízkoteplotní tetragonální fází v 605 °C (Bernard et al., 1992). Moderní analytické metody jako diferenční skenovací kalorimetrie, neutronová rentgenová difrakce či transmisní elektronová mikroskopie však prokázaly přítomnost dalšího přechodu do intermediální fáze, stabilní pouze v malém teplotním úseku. Při chladnutí leucitu tedy dochází ke dvěma fázovým přechodům: vysokoteplotní kubická fáze se symetrií $Ia\bar{3}d$ přechází do intermediální tetragonální fáze se symetrií $I4_1/acd$, ta přechází do konečné tetragonální fáze se symetrií $I4_1/a$, stabilní v teplotách pod 600 °C. Tyto fázové přechody byly charakterizovány jako vratné, displacivní přechody druhého řádu a dochází k nim v rozpětí teplot 600 – 700 °C (Gatta et al., 2008; Heaney and Veblen, 1990; Henderson, 2021; Lange et al., 1986; Newton et al., 2008; Palmer et al., 1997).

Sádrovec, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, vůbec nejzastoupenější síran na Zemském povrchu, často přechází do fázi s jiným obsahem vody – bassanitu ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) a anhydritu (CaSO_4). S dehydratací je spjata i změna struktury, od monoklického dihydrátu přes trigonální hemihydrát na ortorombický anhydrát. Samotná krystalizace a rekrystalizace těchto minerálů není ovlivněna pouze teplotou a tlakem, ale i relativní vlhkostí vzduchu, obsahem rozpuštěných elektrolytů či organických látek v roztoku a okolní přítomností stejných, či jiných minerálů. Pospolu můžeme tyto minerály nalézt například na evaporitových ložiscích, kde sádrovec obvykle krystalizuje jako první a následně podléhá dehydrataci. Fumaroly Vesuvu jsou také prostředím, kde můžeme tyto fáze nalézt společně (Bernard et al., 1992; Freyer and Voigt, 2003; Schmid et al., 2020).

Metastabilní efremovit $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, který se již v řádu dnů mění na boussingaultit $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, millosevičit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ přecházející na alunogen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, sabieit $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ měnící se na loncreekit $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ jsou jen hrstkou z obsáhlé skupiny síranů, podléhajících (de)hydratačním fázovým změnám. Kromě hydratace z bezvodých ekvivalentů vznikají zmíněné hydratované sírany také zvětráváním pyritu a markazitu při nízkém pH (například v kyzových břidlicích) a v jílových polohách uhelných pánví. Dále mohou krystalizovat sublimací z horkých plynů fumarol, solfatar či hořících uhelných hald, nebo výsledkem interakcí těchto plynů s ostatními pevnými fázemi. Podobně nemusí bezvodé fáze nutně vznikat dehydratací, ale opět mohou krystalizovat jako produkt sublimace na vulkánech a hořících haldách (Balić-Žunić et al., 2016; Bernard et al., 1992; Košek et al., 2018; Witzke et al., 2015; Žáček and Skála, 2015). Koexistence různě hydratovaných hořečnatých síranů byla objevena i na Marsu (Phua et al., 2024).

3 Druhy termických analýz

3.1 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) je metoda, při níž se detekuje změna hmotnosti studované látky jako funkce teploty. K úbytku hmotnosti dochází pouze při uvolnění volatilní komponenty studované látky. Tato metoda je tedy omezena právě na studium těch látek, které volatilité obsahují. Experiment se může provádět na vzduchu, hrozí ovšem riziko oxidace či shoření vzorku. Většina experimentů je prováděna v kontrolované atmosféře, a to za použití inertního plynu (dusík, argon), nebo vhodně zvoleného reaktivního plynu, jako například vodíku, kterým je možné zredukovat oxid na čistý kov. Typickým výstupem této metody je graf hmotnosti (m) proti teplotě (T). Alternativní prezentací výsledků může být graf, kde osa y zobrazuje podíl derivací hmotnosti a teploty (dm/dT) a osa x teplotu. V tomto případě se metoda označuje jako DTG – derivativní termogravimetrie (Heal, 2002; Mackenzie, 1974).

3.2 Diferenční termická analýza a diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční termická analýza (DTA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) jsou vůbec nejčastěji používané metody termických analýz. Princip obou metod stojí na porovnání získaných informací o tepelně indukovaných změnách ve vzorku a referenčním standardu. Tyto informace můžeme získat při zahřívání či ochlazování. DTA je metoda, ve které je analyzována změna rozdílu teplot vzorku a standardu při jejich společném vystavení měnící se okolní teplotě. DSC je metoda, ve které je analyzována změna rozdílu toku tepla do vzorku a do standardu, když jsou společně vystaveny změnám teploty. Obě metody jsou všestranné jak do počtu materiálů vhodných k analýze, tak do množství informací, které jsme schopni z dat interpretovat. Mezi běžně studované materiály patří polymery, skla, keramika, oleje, tuky, vosky, farmaceutika, biologické materiály, uhlí, kovy, slitiny a také minerály. Výsledky jsou prezentovány jako graf, kde osa x představuje teplotu a osa y pro DTA představuje rozdíl teplot, pro DSC rozdíl tepelných toků. Dle charakteru křivky můžeme velmi přesně určit například teplotu amorfizace, krystalizace nebo tání. DSC navíc dokáže kvantitativně měřit veličiny jako tepelná kapacita, tepelná vodivost, chemická čistota, chemická kinetika či entalpie přechodů a transformací látek (Hemminger a Sarge, 1998; Laye, 2002).

3.3 Prášková rentgenová difrakce s vysokoteplotní komorou

Jednou z nejpoužívanějších analytických metod dnešních geověd je prášková rentgenová difrakce (PXR). Tato metoda využívá speciální interakce rentgenového záření (RTG) s krystalickým materiálem, kterou nazýváme difrakce. Jedná se o elastický rozptyl elektromagnetického vlnění a jeho následnou interferenci. Existenci difrakce podmiňuje existence vlnění (= RTG), objekt s rozptylovými centry (= elektronové obaly atomů v krystalech) a vhodné geometrické podmínky pro pozitivní interferenci [= Braggova rovnice (1), kde n je řád difrakce, λ je vlnová délka, d_{hkl} je mezivířinná vzdálenost a Θ je difrakční úhel].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\Theta) \quad (1)$$

Při použití této metody známe vlnovou délku, měříme difrakční úhel a dopočteme mezivířinnou vzdálenost, ze které získáme přímou informaci o struktuře studovaného vzorku. Mezi základní aplikace této metody se řadí identifikace krystalických látek, kvantitativní fázová analýza, výpočet mřížkových parametrů, řešení krystalových struktur, výzkum defektů a při použití teplotní komory i sledování teplotně indukovaných fázových přechodů. V takové konfiguraci dokáže *in-situ* detekovat strukturní změny a identifikovat krystalické fáze bez prodlev, jako je například vytažení vzorku z pece. Výstupem této metody je difraktogram, který na ose y zobrazuje intenzitu a na ose x úhel 2Θ (Laufek, 2022).

4 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je nedestruktivní analytická metoda hojně využívaná ve forenzních vědách, materiálových vědách, chemii, farmacii, exobiologii a v posledních desetiletích roste její použití i v gemologii a mineralogii. Je založena na Ramanově jevu, objevu indických fyziků C. V. Ramana a K. S. Krishnana z roku 1928, za nějž přijal Raman v roce 1930 Nobelovu cenu za fyziku. Při analýze je vzorek, pevná látka, kapalina či plyn, osvětlen monochromatickým elektromagnetickým zářením, vzniklé rozptýlené záření je pak zaznamenáno detektorem.

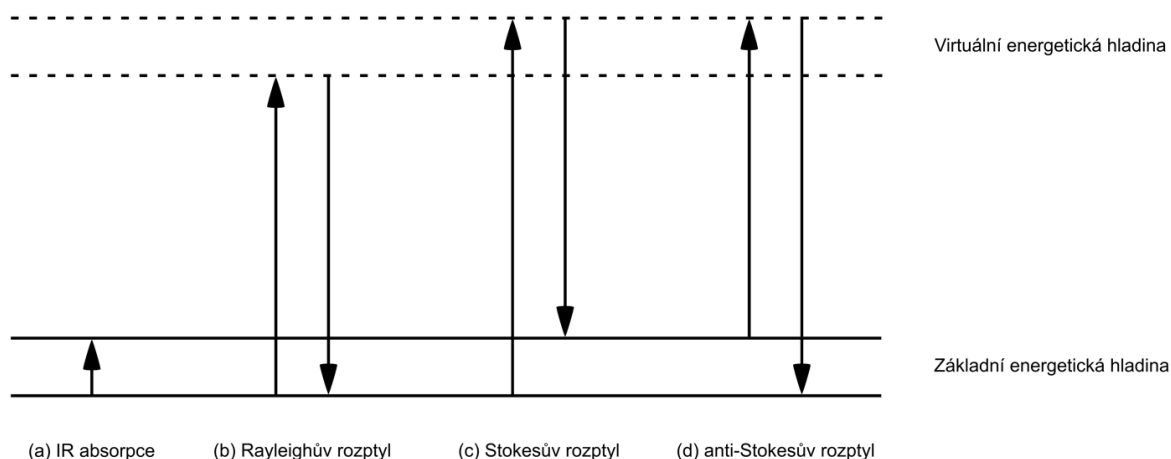
I přes to, že Ramanův rozptyl byl úspěšně pozorován na mineralogických vzorcích již v druhé vydané publikaci zabývající se Ramanovým jevem (Landsberg a Mandelstam, 1928), tato metoda byla v geovědách využívána až do 80. let minulého století jen velmi málo. Přírodní vzorky minerálů mají na rozdíl od syntetických fází velké množství chemických nečistot, inkluzí a strukturních defektů. To v minulosti silně komplikovalo jejich studium pomocí

Ramanovy spektroskopie, a i proto existovalo jen omezené množství geovědních laboratoří využívajících tento typ spektrální analýzy. V dnešní době jsme schopni tyto problémy řešit pomocí výkonných spektrometrů a velmi citlivých detektorů (Nasdala et al., 2004).

4.1 Ramanův jev

Z pohledu kvantové mechaniky můžeme Ramanův jev popsat pomocí kvantování hmoty spjatého s vibračními stavy molekul. Podobně jako energetické hladiny elektronů v obalu atomu nemohou mít vibrační úrovně molekul náhodné energetické hodnoty, ale vyznačují se pouze omezeným počtem diskrétních energetických hodnot. Nejmenší možná vibrační kvanta se v pevných látkách nazývají fonony. Po ozáření může být molekula převedena do vyššího energetického stavu příčinou absorbování energie světelného fotonu a excitace vibračního fononu. K tomu však může dojít pouze tehdy, pokud je energie dopadajícího fotonu ($E = h\nu_0$; kde h je Planckova konstanta a ν_0 je frekvence fotonu) rovna rozdílu energií dvou povolených vibračních stavů osvětlené molekuly. Takové energie fotonů nacházíme v infračervené (IR) části spektra (Nasdala et al., 2004).

Oproti tomu ve viditelné, ultrafialové a blízké infračervené části spektra jsou energie fotonů výrazně vyšší než rozdíl energií vibračních stavů molekul. Namísto absorpce spojené s excitací fononu v tomto případě ozáření dojde k excitaci systému na virtuální energetickou hladinu. Z tohoto stavu se systém ihned vrátí zpět na původní energetickou hladinu a při tom rozptýlí světlo o stejné energii (tedy i frekvenci) jako světlo dopadající. Tento jev nazýváme Rayleighův (elastický) rozptyl a dochází k němu v naprosté většině případů. Ovšem zhruba v jednom z milionu případů se systém z virtuální energetické hladiny vrátí do energetické hladiny vyšší či nižší, než byla hladina původní. V takovém případě mluvíme o Ramanově (neelastickém) rozptylu. Při získání energie dopadajícím fotonem (návratem do vyšší než původní energetické hladiny) bude mít rozptýlený foton energii nižší [$E = h(\nu_0 - \nu_1)$; kde ν_1 je frekvence molekuly], mluvíme o Stokesově rozptylu. Naopak je možné, že již dříve excitovaný systém po dopadu fotonu část své energie předá fotonu rozptýlenému [$E = h(\nu_0 + \nu_1)$], tehdy mluvíme o anti-Stokesově rozptylu (Nasdala et al., 2004). Tyto interakce hmoty se světlem jsou zjednodušeně znázorněny v obrázku 2.



Obr. 2. Zjednodušené schéma energetických změn po dopadu fotonu: (a) k IR absorpci může dojít jen pokud se energie dopadajícího fotonu rovná rozdílu energií mezi dvěma energetickými hladinami; (b) při Rayleighově rozptylu dochází k excitaci do virtuální energetické hladiny, okamžitému navrácení zpět a emisi fotonu o stejné energii; (c) pokud se systém z virtuální energetické hladiny vrátí do vyšší než původní hladiny, rozptýlený foton bude mít nižší energii, označujeme jako Stokesův rozptyl; (d) při anti-Stokesově rozptylu se systém vrátí do nižší než původní energetické hladiny a rozptýlený foton bude mít vyšší energii. Upraveno dle (Fadini a Schnepel, 1989).

4.2 Termo Ramanova spektroskopie

Běžně používané metody termických analýz jako výše zmíněné TGA, DTA a DSC podávají širokou škálu informací o fázových přechodech při termálních procesech. Tyto metody ovšem nedovedou podat přímou informaci o tom, jaké fáze se těchto procesů účastní. Ramanova spektroskopie dokáže rozpoznat a identifikovat fáze procházející termálním procesem skrze vznik nových, zánik původních či posun existujících vibračních pásů. Tato metoda měření Ramanovských spekter v dynamickém termálním procesu se označuje jako termo Ramanova spektroskopie (thermo-Raman spectroscopy). Termo Ramanova spektroskopie dokáže poskytnout zásadní informace o fázových přechodech měřením *in-situ*, tedy bez nutnosti se vzorkem manipulovat (například ho přemístit z pece, tedy *ex-situ*), při čemž by mohlo dojít k ochlazení a dalším nežádoucím fázovým přechodům. Kromě kvalitativní informace, tedy samotné identifikace fází, je možné z Ramanovských spekter získat i semi-kvantitativní informaci, tedy informaci o vzájemném zastoupení jednotlivých fází v průběhu termálního procesu. To může být provedeno porovnáním intenzit charakteristických pásů obou fází v závislosti na teplotě. Výsledný graf označujeme jako termogram termo Ramanovské intenzity (TRI). Derivaci TRI označujeme jako termogram diferenční termo Ramanovské intenzity (DTRI). DTRI zobrazuje teploty, v nichž dochází k nejvýraznějším změnám zastoupení fází.

Termogramy TRI a DTRI se prokázaly být porovnatelnými s termogramy metod TGA a DSC, navíc mohou poskytnout kvalitativní informaci o každé jednotlivé fázi (Bhongale et al., 2001; Chang and Huang, 2001, 1998; Murugan et al., 2000).

Metoda termo Ramanovy spektroskopie obvykle využívá laboratorní Ramanův spektrometr vybavený nízko/vysoko teplotní komorou. Současné teplotní komory předního výrobce Linkam umožňují měřit v rozsahu od -195 °C do 600 °C či od laboratorní teploty po 1500 °C (Linkam Scientific Instruments, 2024). Specializované komory vybavené (hydrotermální) diamantovou kovadlinou [(H)DAC] dovedou kromě vysoké teploty vyvinout i extrémně vysoké tlaky (až desítky GPa při teplotách až 1200 °C). Takové experimenty umožňují napodobit prostředí v hloubkách stovek kilometrů pod povrchem Země a dovolují *in-situ* zkoumat ultravysokotlaké fáze (Bassett et al., 1993; Reynard et al., 1997; Schmidt and Ziemann, 2000).

Zásadní výhodou termo Ramanovy spektroskopie je provádění měření *in-situ* v malých teplotních intervalech (až pod 1 °C), což umožňuje zaznamenat celý teplotní průběh studované látky. Metoda je velice efektivní díky vysoké rychlosti měření, která se pohybuje v řádu desítek sekund. Kromě vytiženosti přístroje a technika toto může ovlivnit i přesnost samotného zahřívacího zařízení, pro které je (bez použití regulátoru) výrazně snazší přesně udržet svou teplotu po dobu desítek sekund než desítek minut. Ramanova spektroskopie je schopna identifikovat amorfni fáze, které se při teplotních procesech mohou objevit. Intenzity charakteristických pásů v Ramanovském spektru mohou nést kvantitativní informaci o zastoupení jednotlivých fází srovnatelnou s metodami TGA a DSC (Chang and Huang, 2001).

Problémem experimentů při vysokých teplotách se může stát záření černého tělesa, které se projeví i ve vlnových délkách viditelného světla. Tím se sníží poměr signálu a šumu (SNR). Toto může určit horní limit teplot použitelných pro termo Ramanovu spektroskopii. Následující negativa se vztahují spíše na Ramanovu spektroskopii obecně nežli přímo na její termo variantu, i tak je s nimi při experimentech nutno počítat. Ramanův jev je obecně velmi slabý, pokud má vzorek po ozáření vysoké pozadí, může být získání kvalitních spekter obtížné až nemožné. Vzorky tmavé barvy mohou pohlcovat světlo excitačního laseru a rozptylovat ho jen velmi slabě. Signál zachycený detektorem spektrometru bude v takovém případě taktéž velmi slabý. Zaostření excitačního laseru na malou plochu vzorku může vyvolat jeho zahřívání a s ním spojené nechtěné fázové přechody. Pokud bude vzorek heterogenní, úzké zaostření způsobí, že naměřená spektra nebudou reprezentovat celý vzorek (Chang and Huang, 2001).

4.3 Dálková Ramanova spektroskopie

Dálková Ramanova spektroskopie (Remote Raman spectroscopy či Stand-off Raman spectroscopy) je metoda, ve které se studovaná látka nenachází v těsné blízkosti spektrometru, respektive jeho optických prvků, například objektivu mikroskopu. Její aplikace jsou například v průzkumu Marsu (Gasda et al., 2015), detekci nebezpečných látek, výbušnin a jejich prekurzorů (Pettersson et al., 2010) či vulkanologii (Giordano et al., 2020). Spektrometr je osazen přídatnými optickými členy, které prodlouží jeho pracovní vzdálenost. Dle řady autorů (například Acosta-Maeda et al., 2016; Berlanga et al., 2019; Sharma et al., 2011) lze s přídatnou optikou prodloužit pracovní vzdálenost Ramanových spektrometrů až na vzdálenosti stovek metrů. Tyto optické členy mohou představovat například jednoduché spojky, soustavy čoček ve formě fotografických objektivů či astronomické zrcadlové dalekohledy. Použití takové konfigurace spektrometru v našem výzkumu eliminuje riziko poškození vlivem tepelné radiace aparatury.

5 Metodika

Metodická část této práce se zabývá návrhem, výrobou a kalibrací zahřívací aparatury a úpravami nutnými ke správnému fungování Ramanova spektrometru v dané konfiguraci. Zahřívací aparatura byla vyvíjena a vyráběna s konzultantem práce RNDr. Markem Tuhým, Ph.D. v prostorách laboratoře experimentální mineralogie České geologické služby na pražském Barrandově. Následné kalibrační experimenty, úpravy spektrometru a samotné měření byly prováděny se školitelem Mgr. Filipem Koškem, Ph.D. v laboratořích Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy.

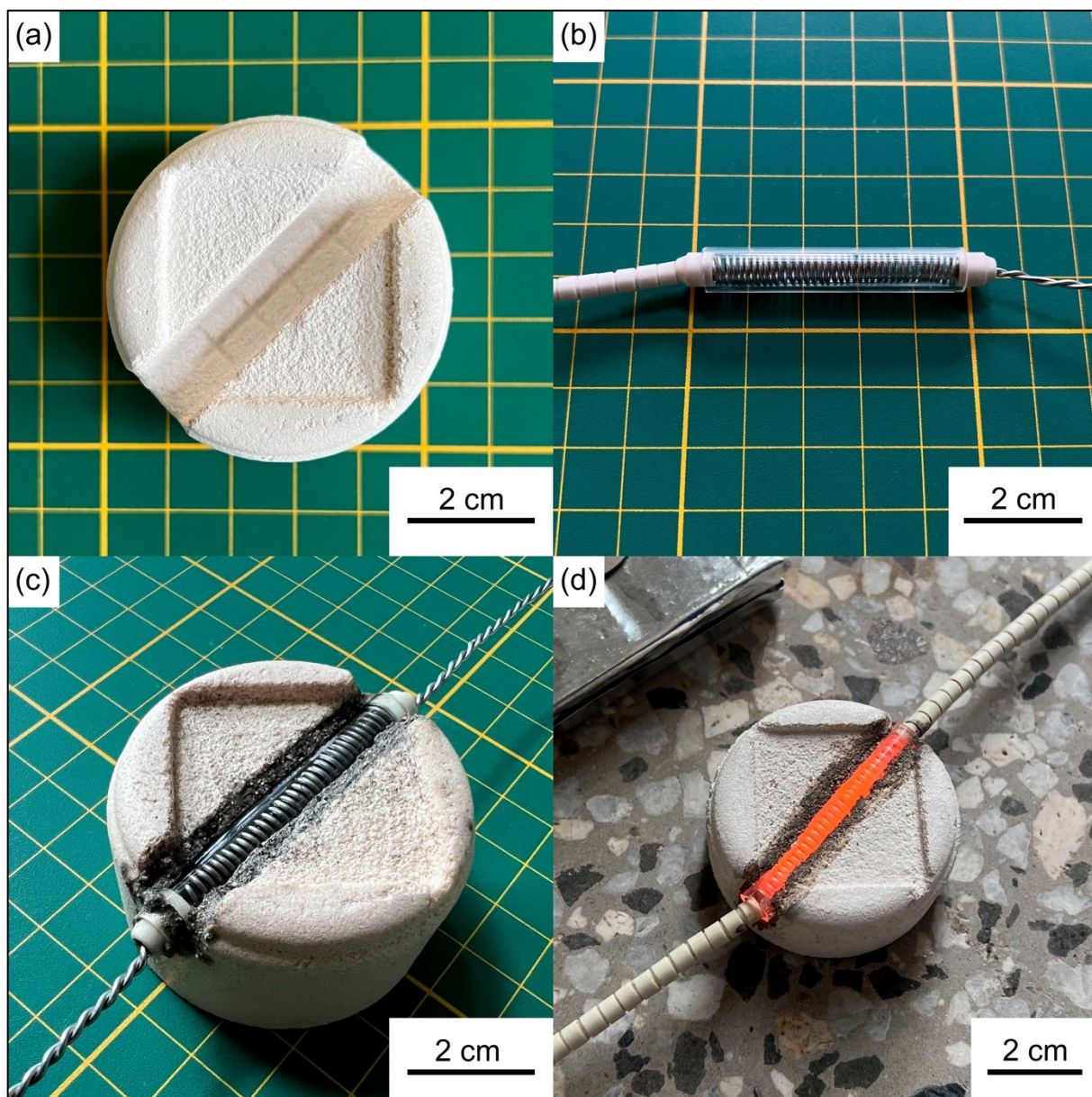
5.1 Výroba zahřívací aparatury

5.1.1 Korundová keramika

Tělo zahřívacího zařízení bylo vyrobeno ze směsi práškového Al_2O_3 a jemně mletého kaolinu (Sedlecký Kaolin a.s.). Tyto přísady byly smíchány v poměru 1 díl Al_2O_3 na 3 díly kaolinu. Do suché směsi byla po malých dílech přidávána voda až do bodu, kdy bylo možné z polotekuté směsi vyklepat zadržené bubliny. Tato směs byla vpravena do formy a bubliny z ní byly pečlivě vyklepány. Pokud by tak nebylo učiněno, bubliny by narušily celkovou pevnost a odlitek by mohl popraskat. Takto naplněná forma následně vysychala za pokojové teploty po dobu dvou týdnů. Poté byl odlitek vypálen v komorové vysokoteplotní peci L06V od firmy LAC při teplotě $800\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 4 hodin. Do vypáleného odlitku byly pomocí pilníků vyryty drážky pro topnou spirálu a nosič vzorku.

5.1.2 Odporová spirála

Topné těleso bylo zhotoveno z odporového drátu Kanthal A (Bulten – Kanthal AB) o průměru 0,9 mm, který byl namotán do spirály o vnějším průměru 4,9 mm a délce odpovídající drážce v odlitku. Všechny 36 závitů spirály bylo vloženo do stejně dlouhé trubice z křemenného skla o vnějším průměru 7 mm a tloušťce stěny 1 mm. Vyčnívající okraje kanthalového drátu byly ohnuty zpět ke spirále a spleteny do sebe pro zmenšení měrného odporu. Kvůli zvýšení bezpečnosti zařízení byly tyto svazky poté překryty komerčními keramickými korálky. Topné těleso bylo přitmeleno do drážky odlitku pomocí žáruvzdorného tmelu Rudokitt profi od firmy Kittfort (viz obr. 3).



Obr. 3. Detaily těla zahřívací aparatury: (a) výpalek s vyrytými drážkami; (b) topná spirála v křemenné trubici, vlevo osazení korundovými korálky, vpravo ukázka spletení odporového drátu; (c) připevnění žáruvzdorným tmelem; (d) ukázka dokončené funkční aparatury při 850 °C.

5.1.3 Termočlánky

Nepostradatelnou součástí celé aparatury je možnost neustálého sledování teploty vzorku. K tomu účinně slouží termočlánky typu K, které byly taktéž vyrobeny v prostorách laboratoře experimentální mineralogie na České geologické službě. Termočlánky typu K se řadí mezi vůbec nejrozšířenější a pracují v teplotách od -270 °C do 1372 °C (Ferguson, 2001), ale dle Tuckera et al. (2022) může jejich přesnost nelineárně klesat při překonání 500 °C . K jejich

výrobě byly použity dva druhy termočlánekových drátů, jeden ze slitiny CrNi, druhý z Ni, které byly na jednom konci spojeny vzájemným spletením. Tento svazek byl poté za současného přidání boraxu staven do kuličky v kyslíkovodíkovém plameni. Volné konce drátů byly připojeny ke komerčním konektorům pro tento typ termočlátku. Pro čtení teploty byl použit termočlánekový teploměr Greisinger GMH 3200 Series.

5.1.4 Nosič

Jako nosič vzorku musí být zvolen materiál, který při zvýšených teplotách nebude reagovat se vzorkem, nebude produkovat výrazné Ramanovské spektrum a bude dobře vést teplo. Nejprve byl použit bezdifrakční křemík, běžně používaný v metodice práškové rentgenové difrakce, který se ovšem později ukázal jako nevyhovující tepelný vodič. Místo něj byla použita hliníková destička o rozměrech 30 x 30 x 1 mm, která je v běžných, námi provozovaných teplotách velmi dobrým tepelným vodičem (Woodcraft, 2005). Povrch destičky byl vyleštěn brusným prachem. Do nosiče byla diamantovým pilníkem vyryta drážka pro termočlánek.

5.1.5 Zdroj napětí

Poslední součástí zahřívací aparatury je zdroj napětí. Laboratorní zdroj MANSION HCS-3200-000G nám umožňuje relativně přesně a jednoduše ovládat teplotu nosiče i bez použití regulátoru. Jedná se o poloautomatický zdroj – manuálně ovládáme napětí, odpor se mění s teplotou topné spirály a zdroj si na základě těchto dvou parametrů automaticky dopočítá proud. Všechny části zahřívací aparatury jsou zobrazeny v obrázku 4.



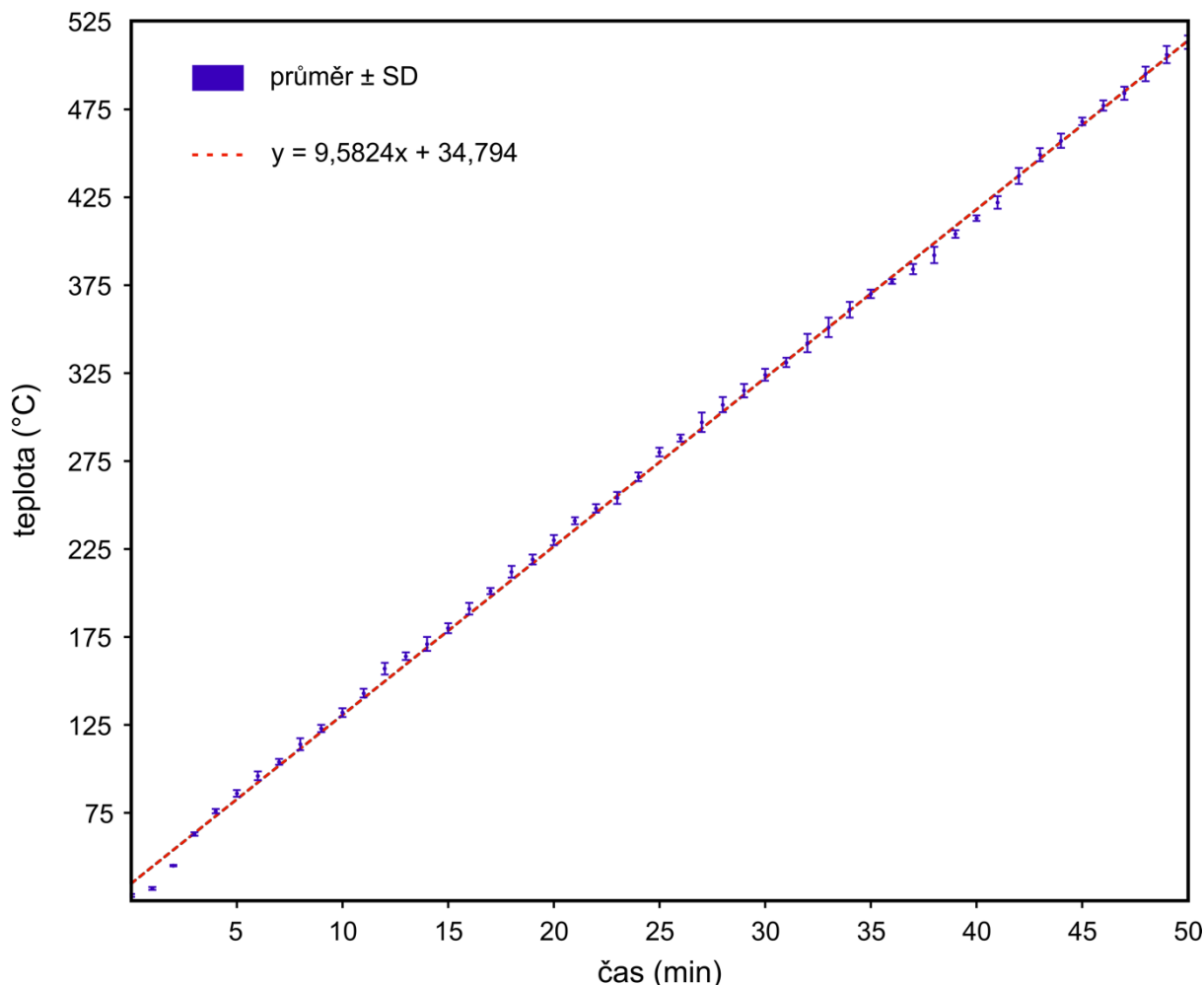
Obr. 4. Spuštěná experimentální zahřívací aparatura: (a) poloautomatický zdroj napětí; (b) hliníkový nosič vzorku s drážkou pro termočlánek (503 °C); (c) termočlánekový teploměr.

5.1.6 Kalibrace

Pro zajištění chodu aparatury bylo nutné ověřit správnost zobrazovaných teplot. Toto ověření bylo provedeno experimentem s bodem tání dichromanu draselného. Při tlaku 1 atm tato látka přechází z pevného do kapalného skupenství v 398 °C (CAS Common Chemistry, 2024). Tato teplota byla při fázové změně opakovaně naměřena. Pokud vezmeme v potaz prodlevu v měření způsobenou umístěním termočláneku ke kraji nosiče, celková odchylka nebude přesahovat 5 °C.

Pro přesné naplánování experimentů a jejich hladký průběh je nutné nejprve určit, a poté se řídit teplotní rampou aparatury, tedy rychlostí, s níž stoupá teplota nosiče v čase. V plánu bylo zajistit stoupaní 10 °C za minutu. Pro dosažení takové rampy byla provedena řada kalibračních experimentů, při kterých bylo na zdroji postupně, v minutových intervalech, přidáváno napětí. Tyto hodnoty byly zaznamenávány společně s teplotou na nosiči a dopočítaným proudem. Kalibrační experimenty probíhaly od laboratorní teploty do 500 °C. Po nalezení vhodných hodnot napětí, při kterých je stoupaní teploty lineární, byl experiment pro ověření dvakrát zopakován. Z dat byly vypočteny minimální a maximální hodnoty teplot ($T_{\min.}$, $T_{\max.}$), jejich

průměry, mediány a směrodatné odchytky (SD) (viz příloha 1). Obrázek 5 zobrazuje data těchto kalibračních měření v grafu. Stoupání vykazuje lineární trend, spojnice trendu má parametry $y = 9,5576x + 35,963$. Největší směrodatná odchytky 5,6 °C se nachází v průměrných teplotách 297 °C a 351 °C.



Obr. 5. Graf přesnosti teplotní rampy aparatury. Modře je znázorněn průměr teplot experimentů ± směrodatná odchytky. Červenou přerušovanou přímkou je znázorněna lineární spojnice trendu.

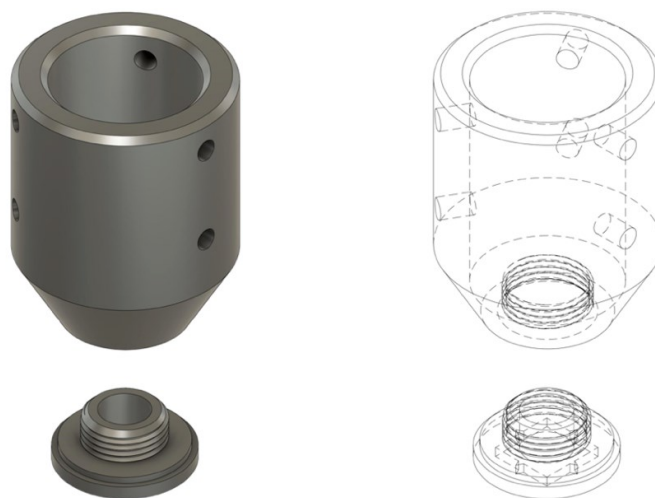
5.2 Modifikace Ramanova spektrometru

Pro *in-situ* měření byl využit přenosný Ramanův spektrometr EnSpectr RaPort společnosti Enhanced Spectrometry, Inc., který využívá pro excitaci Nd:YAG laser o vlnové délce 532 nm. Vyznačuje se svou nízkou váhou pouhých 1,25 kg, relativně velkým rozsahem měření 140 až 4180 cm^{-1} a maximálním spektrálním rozlišením 7 cm^{-1} . Je možné jej ovládat skrze tablet, rozhraní Bluetooth, či propojením s počítačem skrze USB 2.0 kabel. Poslední možnost ovládání se ukázala jako nejjednodušší a nejspolehlivější. Spektrometr byl umístěn do robustního

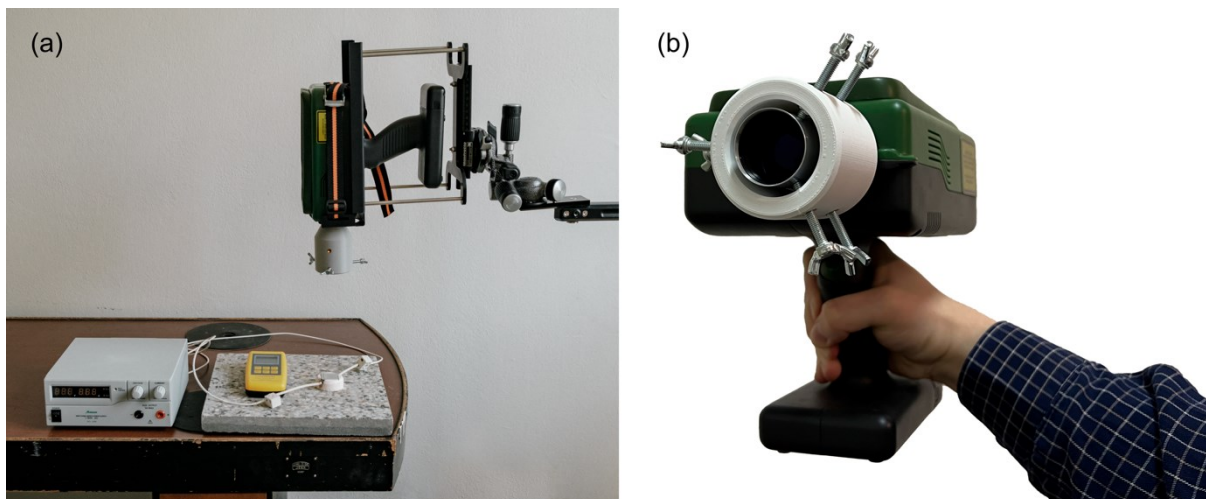
stojanu, který navíc umožňuje doostřit mikroposuvem. Spektrometr byl ve stojanu orientován tak, aby na vzorek dopadal paprsek laseru pod úhlem 90° .

5.2.1 Přídavná optika

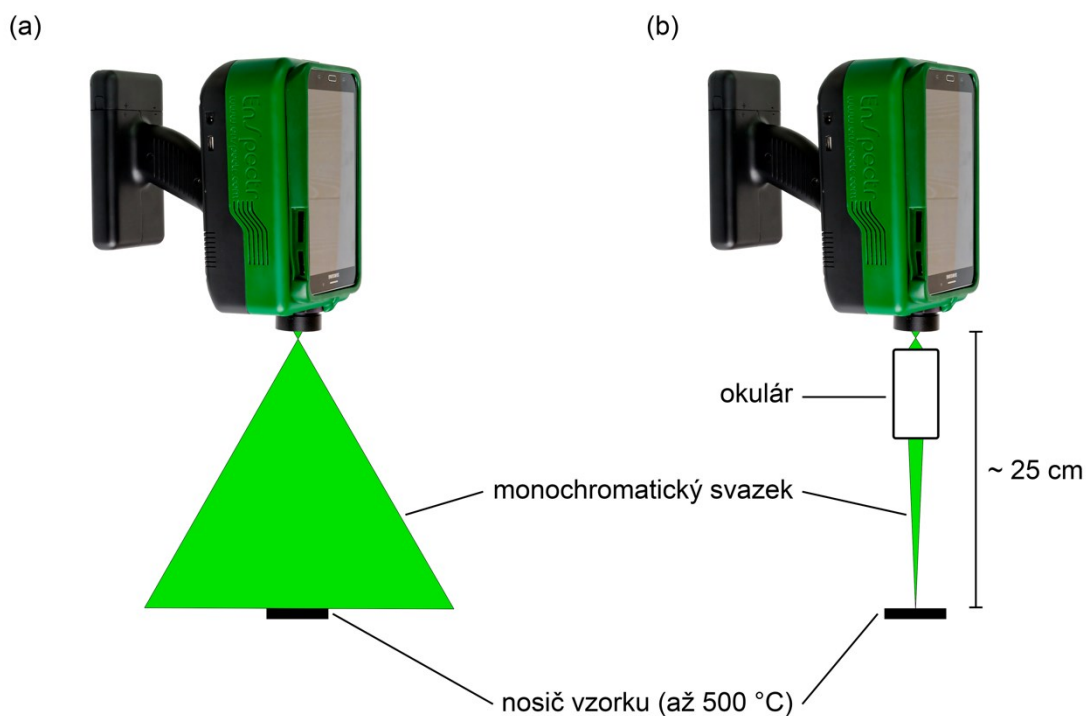
Použitý spektrometr dokáže ve své základní konfiguraci měřit pouze na vzdálenosti prvních milimetrů. Vzhledem k vysoké teplotě zahřívací aparatury bylo nutné tuto pracovní vzdálenost prodloužit, aby nedošlo k poškození spektrometru. Jako optický člen byl použit mikroskopový okulár Carl Zeiss Jena. Jeho přesné umístění a vycentrování v optické dráze monochromatického svazku spektrometru bylo umožněno použitím speciálního adaptéru (viz obr. 6 a 7). Tento adaptér byl navržen v programu Autodesk Fusion 360 (verze 2.0.19.) na míru danému typu spektrometru a okuláru. Následně byl vytištěn na 3D tiskárně Prusa i3 MK3S s uzavřenou komorou. Jako materiál byl zvolen polykarbonátový filament Prusament PC blend s vysokou teplotou tepelné deformace 113°C při $0,45\text{ MPa}$ (Prusa Research, 2022). Tištění proběhlo s pomocí RNDr. Lud'ka Míky Ph.D. na katedře učitelství a didaktiky chemie Přírodovědecké Fakulty Univerzity Karlovy. Do adaptéru byly tepelně vpraveny mosazné závitové vložky M5 firmy CNC Kitchen. Výkres adaptéru je přiložen jako příloha 2. Adaptér se skládá ze dvou částí kvůli omezeným prostorovým možnostem připojení k čelu spektrometru. Okulár se nejprve připevní a vycentruje ve větší části adaptéru pomocí šestice křídlových šroubů M5. Následně se druhá, menší část adaptéru připevní k čelní části spektrometru. Až poté se obě části adaptéru připevní k sobě (obr. 7). V této konfiguraci je svazek laseru zaostřen ve vzdálenosti až 25 cm od čela spektrometru, což je více než dostatečné pro jeho bezpečný provoz (obr. 8).



Obr. 6. Adaptér Ramanova spektrometru. Detailní technický výkres je přiložen jako příloha 2.



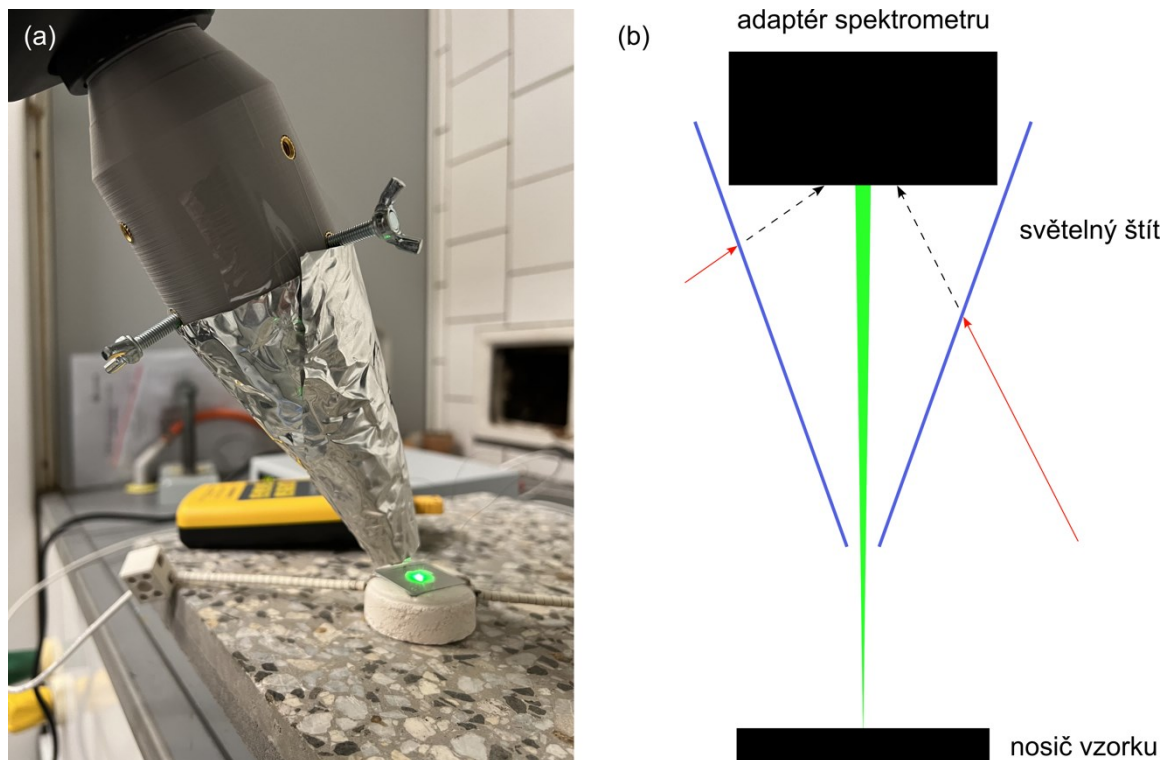
Obr. 7. Přídavná optika přenosného Ramanova spektrometru: (a) se zbytkem aparatury v pozici připravené k měření; (b) ve zkušební ruce školitele.



Obr. 8. Schéma spektrometru a přídavné optiky: (a) spektrometr v základní konfiguraci ostří svazek ve své těsné blízkosti, při dodržení bezpečné vzdálenosti je svazek značně rozostřený; (b) po přidání okuláru do optické dráhy se pracovní vzdálenost prodlouží až na 25 cm, což zajistí kvalitní měření i bezpečnost experimentu. Schéma není v reálném měřítku.

Z důvodů horší než očekávané kvality měřených spekter a interpretování problému jako ztráta SNR díky efektům okolního světla byl ke konci adaptéru připevněn hliníkový kornout, fungující jako světelný štít (obr. 9). Ten má na svém konci relativně malý otvor, umožňující

přechod svazku laseru, ale zabraňující okolnímu světlu dopadnout na poměrně velkou plochu optického členu okuláru. Toto řešení se ukázalo být účinné, SNR se po instalaci světelného štítu zvýšilo. Celá aparatura je ve své finální podobě zachycena na obrázku 10.



Obr. 9. Světelný štít blokující okolní záření: (a) fotografie zobrazující připevnění světelného štítu; (b) zjednodušené schéma principu fungování štítu, modře znázorněn štít, zeleně svazek laseru, červeně rušivé záření, černě přerušovaně postup záření, pokud bychom štít nenainstalovali. Schéma není v reálném měřítku.

5.3 Měření a použité chemikálie

Jako chemikálie v čistotě p.a. byly k experimentům použity syntetické analogy minerálů, jmenovitě epsomit (síran hořečnatý heptahydrát značky Sigma – Aldrich), alunogen (síran hlinitý heptadekahydrát značky Penta), čermíkit (síran hlinito-amonný dodekahydrát značky Carl Roth) a alum-(K) (síran draselno-hlinitý dodekahydrát značky Penta). Dále pak dusičnan draselný značky Penta a karbid křemíku. Karbid byl zvolen jako reference pro svou neměnnost při použitých teplotách. Dusičnan draselný naopak pro vícero dobře zdokumentovaných fázových přechodů. Alum-(K), čermíkit i alunogen jsou relativně běžnými minerály v prostředích, kde je teplo důležitým činitelem. Epsomit je zástupce hořečnatých síranů, jedné z vůbec nejvýznamnějších polyhydratovaných síranových skupin. Chemikálie byly ve všech případech kromě karbidu křemíku předemlety v achátové misce a následně nanoseny a stlačeny

do tenké vrstvy na nosič. Všechna měření probíhala s expozičním časem 40 x 1 s. Výkon laseru byl nastaven na nejvyšší možnou hodnotu 30 mW pro kompenzování ztrát při měření na dálku.



Obr. 10. Finální podoba experimentální aparatury.

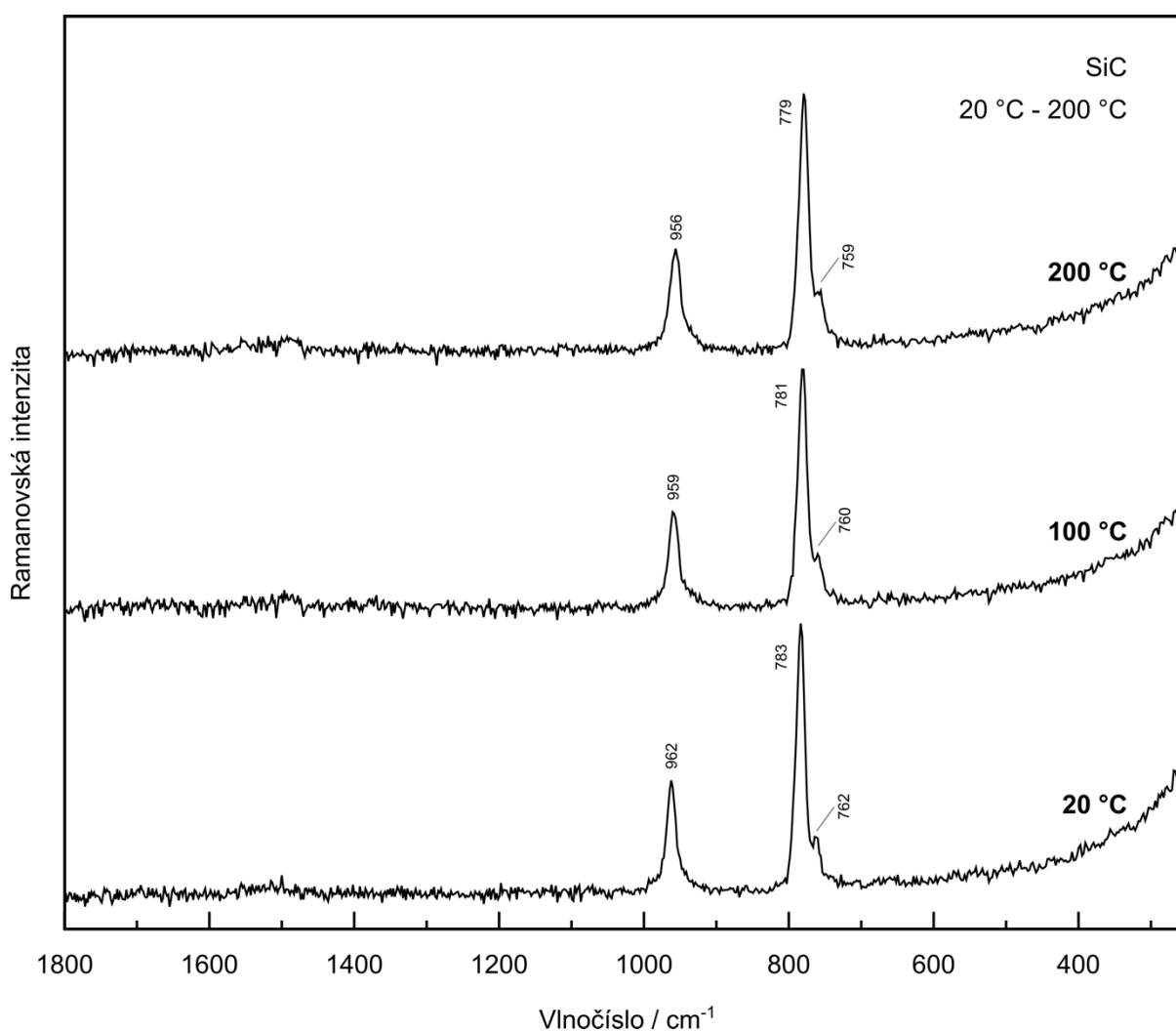
Při zpracování dat experimentu s dusičnanem draselným byla použita binomická vyhlazovací metoda s faktorem 2. Úprava byla provedena v programu GRAMS 9.3. Bylo tak učiněno pro lepší zobrazení pásů při větším přiblížení spekter (při zobrazení rozsahu 1310 – 1460 cm^{-1}). Spektra všech ostatních experimentů jsou ponechána v nedotčené podobě.

Ověření experimentů bylo provedeno metodou PXRD v ústavní laboratoři disponující difraktometrem PANalytical X'Pert Pro ($\text{Cu K}\alpha$, 40 keV, 30 mA, 0,05°/200 s, rozsah 3-70°). Za obsluhu děkuji operátorovi doc. Mgr. Petru Drahotovi Ph.D.

6 Výsledky

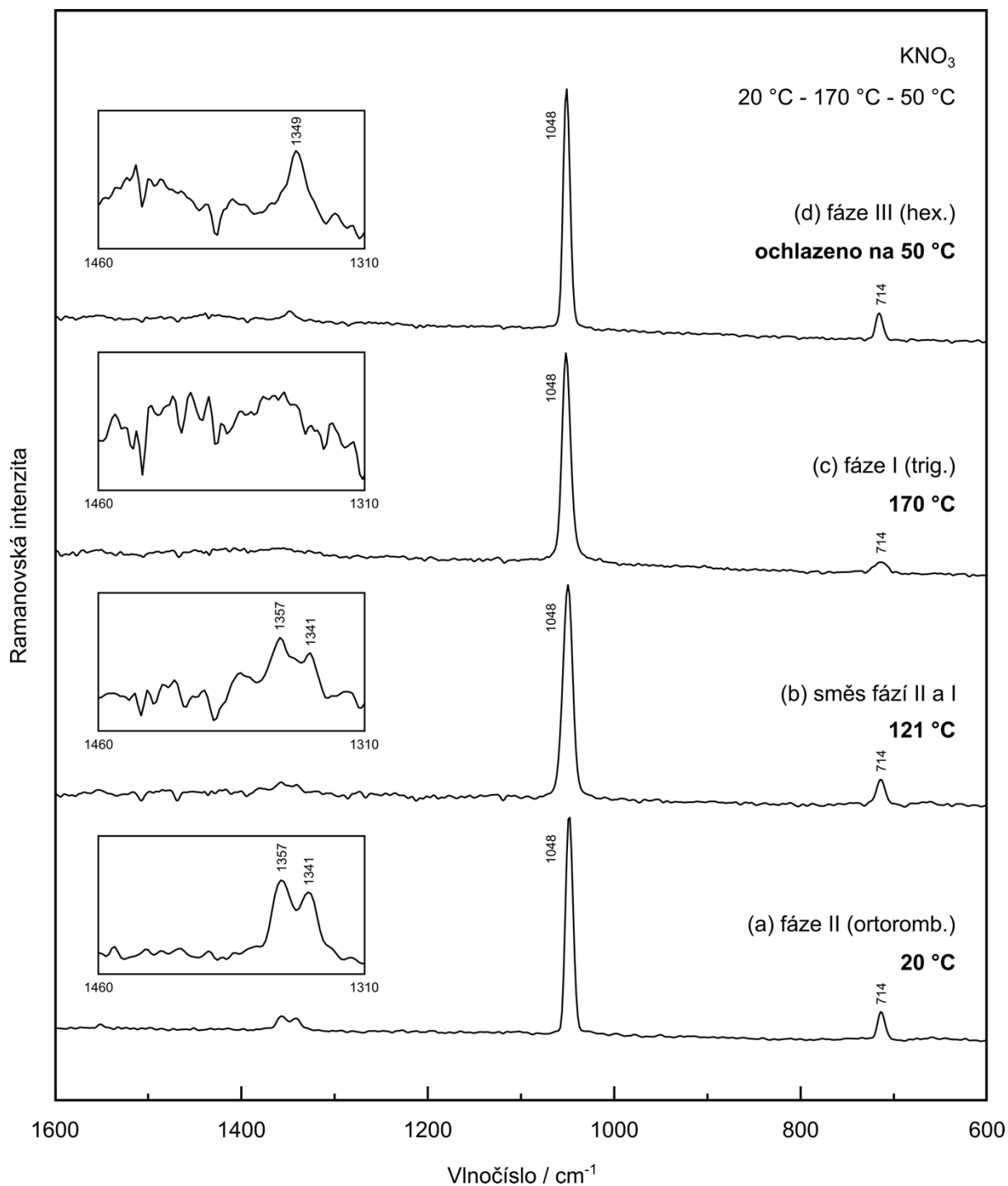
V této kapitole je přibliženo 6 experimentů, při nichž bylo naměřeno 108 Ramanovských spekter. Všechna data jsou naměřena přenosným spektrometrem EnSpectr RaPort s excitačním laserem o vlnové délce 532 nm. U každého z následujících obrázků je na ose x vyneseno vlnočíslo (Ramanovský posun) v recipročných centimetrech a na ose y relativní Ramanovská intenzita. U každého spektra je zobrazena teplota, při které bylo naměřeno. Každý vibrační pás je označen svou pozicí v recipročných centimetrech.

Při prvním experimentu (obr. 11) byl měřen karbid křemíku při zahřívání v teplotách 20, 100 a 200 °C. Během experimentu se neprojevily žádné negativní jevy ve formě zvýšeného pozadí.

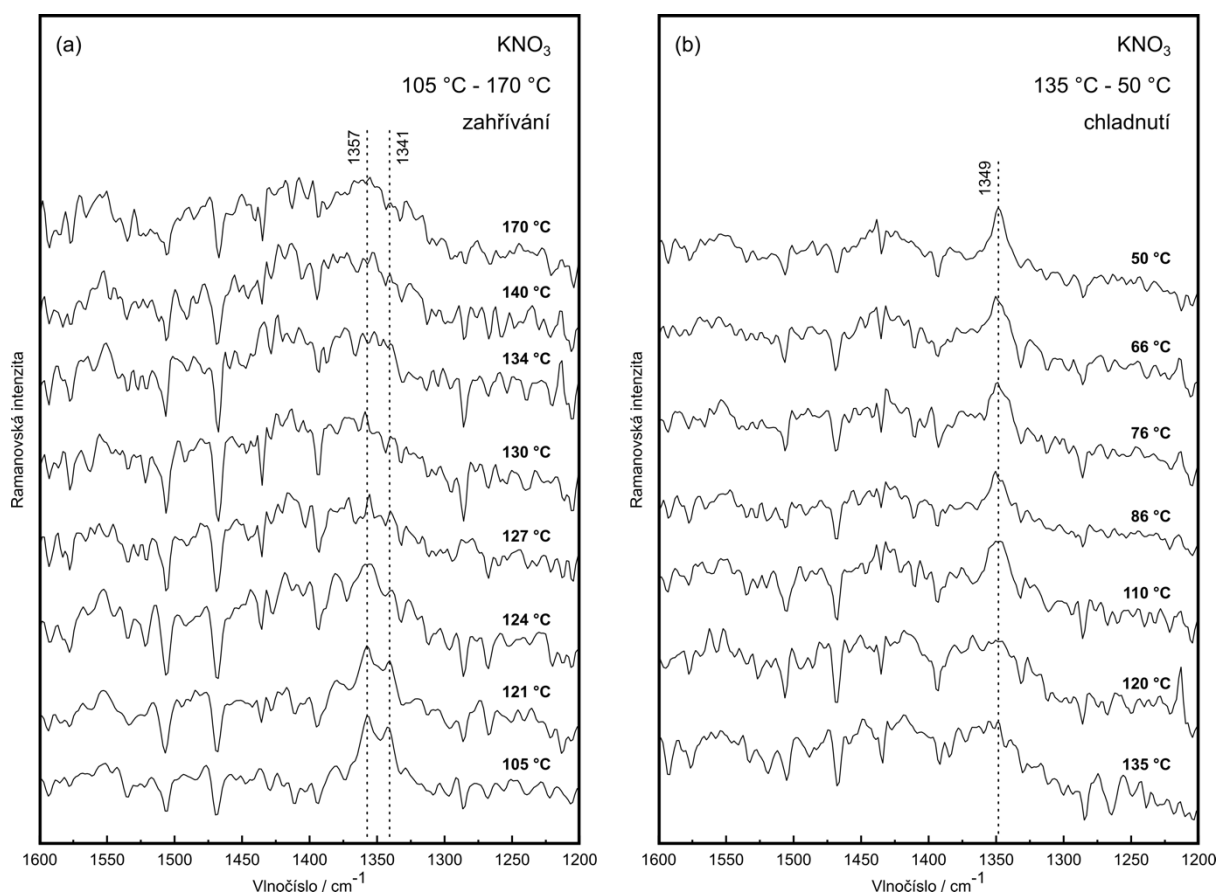


Obr. 11. Ramanovská spektra SiC, naměřena při teplotách 20, 100 a 200 °C. Nejsilnější pás s hodnotami 783 – 779 cm^{-1} je způsoben planárním optickým vibračním módem E_2 . Tomuto módu také náleží ramínko (shoulder) s hodnotami 762 – 759 cm^{-1} . Pás s hodnotami 962 – 956 cm^{-1} náleží axiálnímu optickému vibračnímu módu A_1 .

Obrázky 12 a 13 zobrazují teplotní průběh dusičnanu draselného. Fáze byla měřena při zahřívání i chlazení v rozsahu 20 – 170 – 50 °C. Kvalita spekter byla během ohřevu neměnná.

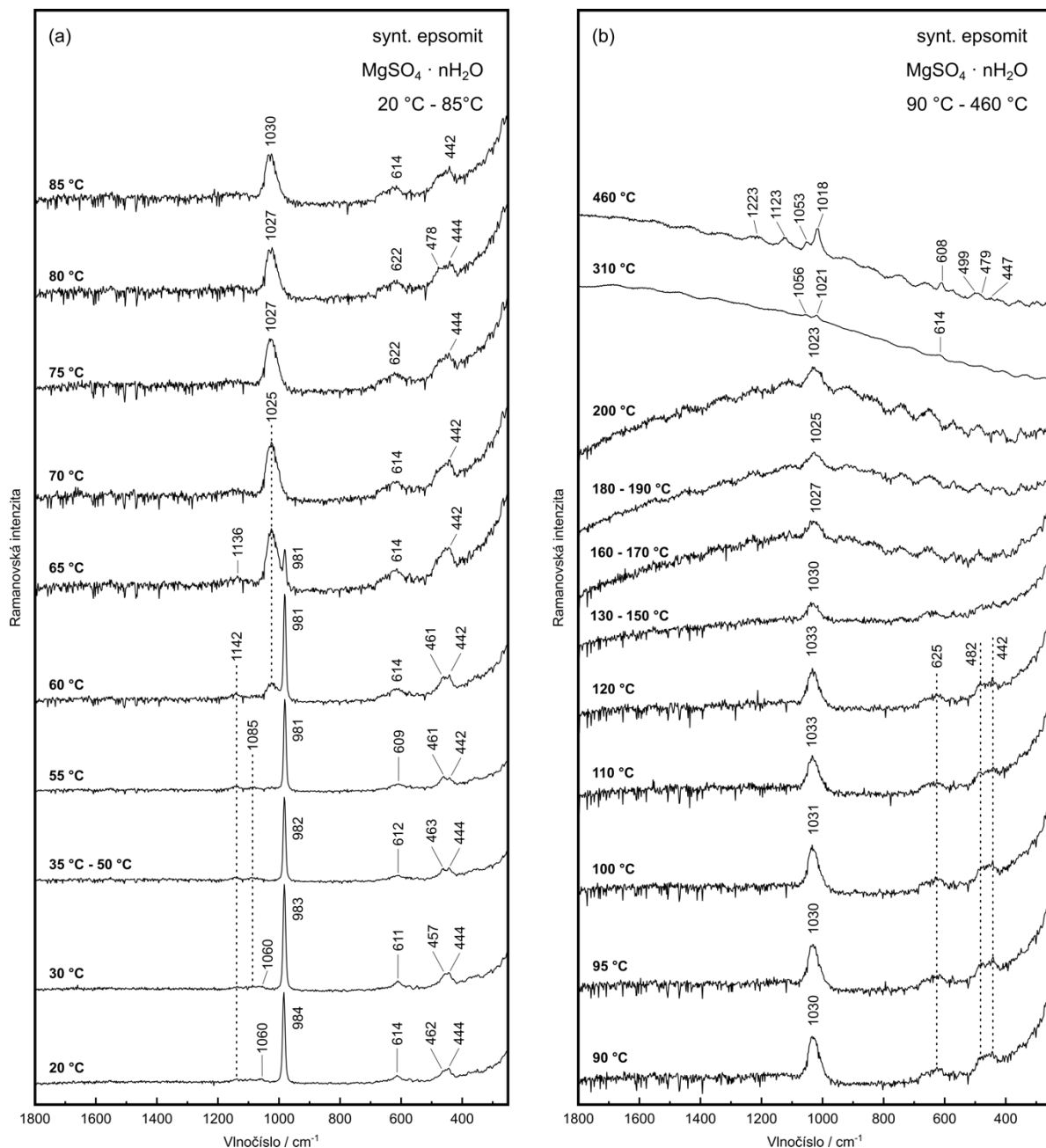


Obr. 12. Ramanovská spektra KNO₃ v rozsahu 600 – 1600 cm⁻¹: (a) fáze II při 20 °C; (b) směs fází II a I při 121 °C; (c) fáze I při 170 °C, (d) fáze III při ochlazení na 50 °C. Spektra jsou pro lepší zobrazení vyhlazena binomickou metodou s faktorem 2. Nejvyšší pás ν_1 má hodnotu 1048 cm⁻¹, pás ν_4 714 cm⁻¹. Změny se projevují ve vibračním módu ν_3 a jsou přiblíženy v oknech zobrazujících rozsah 1310 – 1460 cm⁻¹.



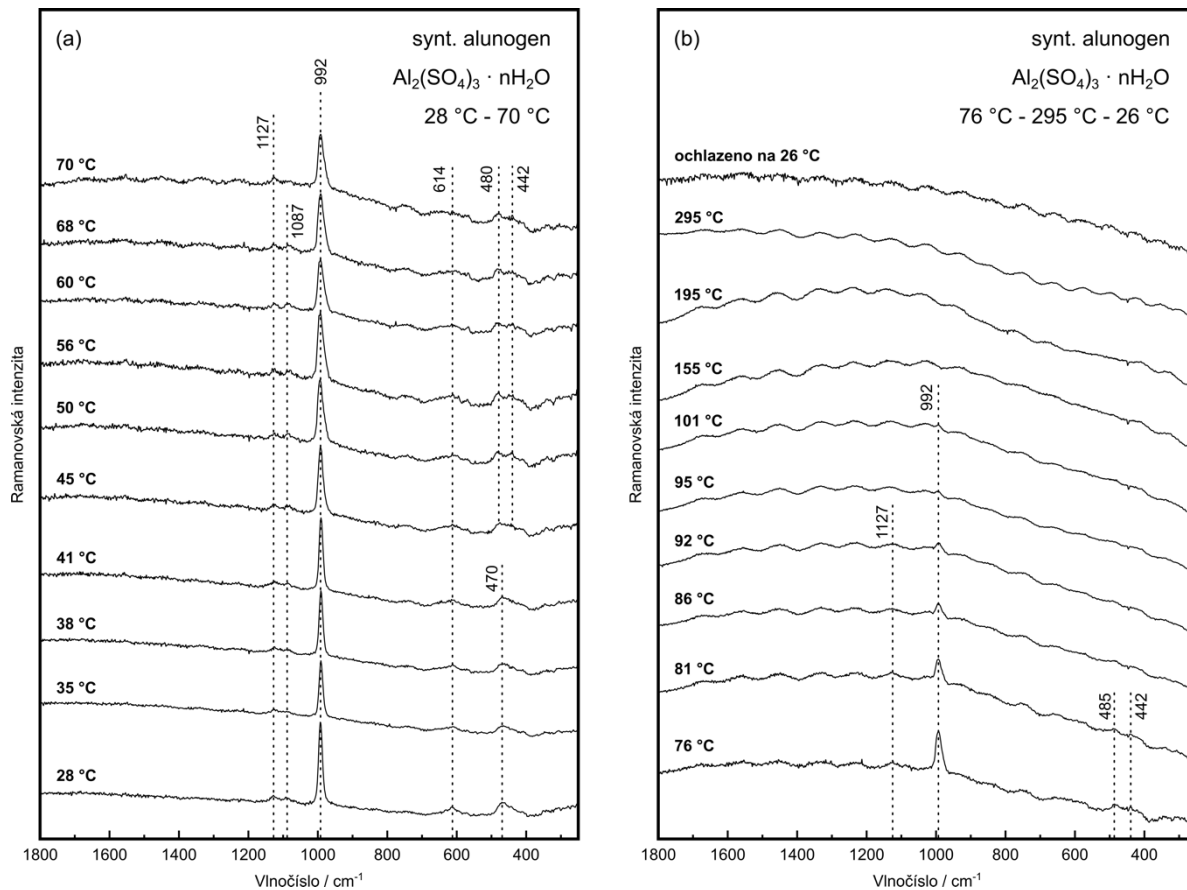
Obr 13. Ramanovská spektra zobrazující termální hysterezi KNO_3 v rozsahu 1200 – 1600 cm^{-1} : (a) zahřívání v rozmezí 105 – 170 °C; chladnutí v rozmezí 135 – 50 °C. Spektra jsou pro lepší zobrazení vyhlazena binomickou metodou s faktorem 2. Počátek přeměny fáze II na fázi I je v teplotě 121 °C. Přeměna je dokončena v teplotě 134 °C. Fáze III se začíná objevovat při chladnutí v teplotě 110 °C, v koexistenci s fází I je až do teploty 60 °C. Přerušované čáry zobrazují pozice pásů fáze II (1341 cm^{-1} a 1357 cm^{-1}) a fáze III (1349 cm^{-1}).

Teplotní průběh syntetického epsomitu od 20 do 460 °C je zobrazen na obrázku 14. Od teploty 65 °C je znatelné zhoršení kvality spekter z důvodů rozšíření pásů a současného snižování SNR. Při teplotě 160 °C se začíná projevovat vlnitý vzor pozadí, který nereprezentuje vibrační pásy. Vlnění ustává při dosažení 310 °C. Při zvýšení teploty na 460 °C a temperování po dobu 90 minut se znatelně zvedá SNR a objevují se vibrační pásy.



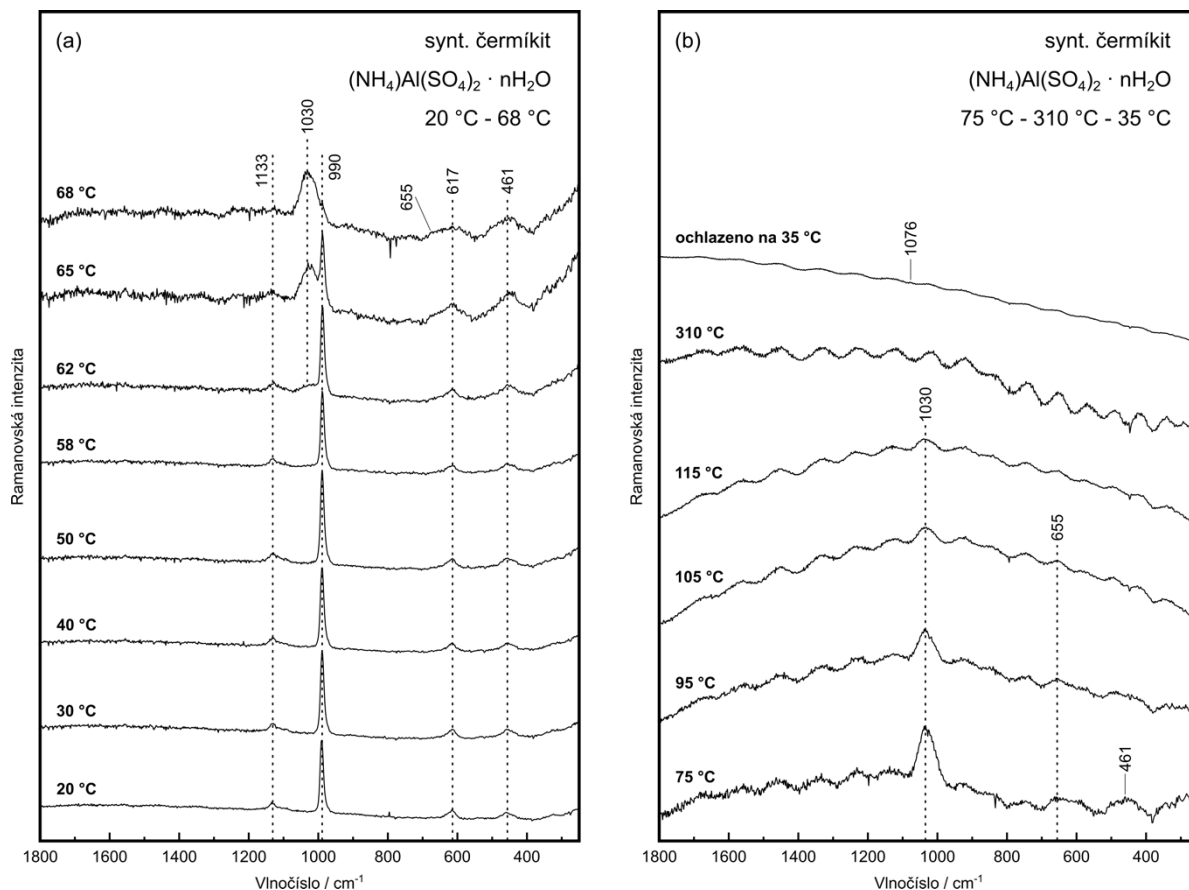
Obr. 14. Ramanovská spektra syntetického epsomitu v rozsahu 250 – 1800 cm⁻¹ zobrazující: (a) zahřívání v rozsahu 20 – 85 °C; (b) zahřívání v rozsahu 90 – 460 °C. Změna z heptahydátu na hexahydrát se odehrává při 35 °C. Amorfizaci můžeme začít pozorovat při 60 °C. V teplotě 70 °C je dokončen přechod na amorfní trihydrát, který v teplotě 85 °C přechází na amorfní dihydrát. Při dosažení teploty 110 °C je chemismus amorfní fáze odhadován na MgSO₄ · 1,5H₂O. Od teploty 130 °C se začíná objevovat amorfní monohydrát. V teplotě 310 °C ustupuje vlnění pozadí a je v malém množství přítomen anhydrát. Při 460 °C dochází k značnému zvýšení SNR a zvýšení koncentrace anhydrátu. Přerušované čáry spojují neměnné pozice pásů.

Syntetický alunogen byl měřen v rozpětí teplot 28 – 295 °C (obr. 15). Při 28 °C je kvalita spektra relativně vysoká, od teploty 76 °C dochází k jejímu zhoršení. Objevuje se již zmíněné vlnění pozadí a klesá SNR. Spektrum je nečitelné i po temperování v teplotě 295 °C po dobu 35 minut. Stejně je tomu i po vychladnutí na 26 °C.



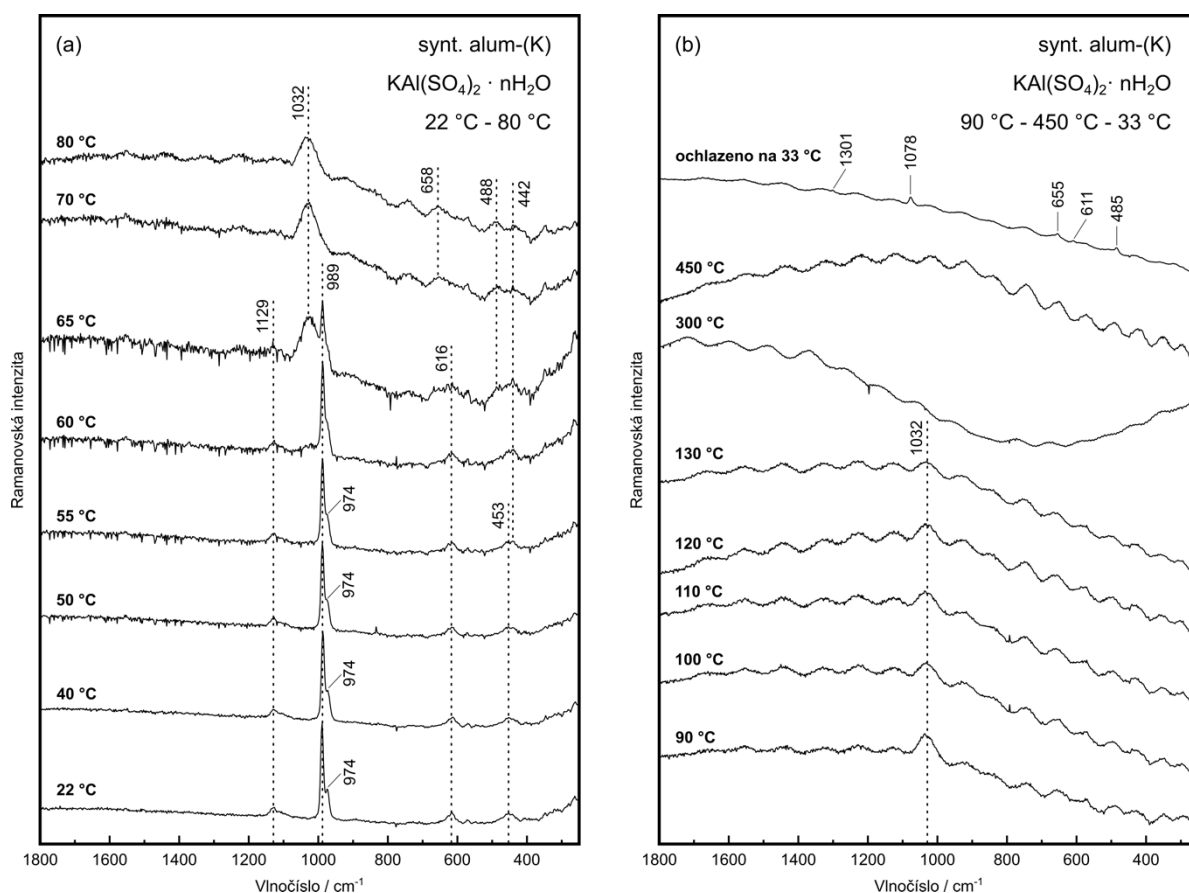
Obr. 15. Ramanovská spektra syntetického alunogenu v rozsahu 250 – 1800 cm^{-1} zobrazující: (a) zahřívání v rozsahu 28 – 70 °C; (b) zahřívání v rozsahu 76 – 295 °C, následné ochlazení na 26 °C. Při teplotě 45 °C dochází k přeměně na meta-alunogen. Při teplotě 76 °C se začíná projevovat amorfizace a s ní spojená ztráta SNR. Přerušované čáry spojují neměnné pozice pásů.

Ramanovská spektra syntetického čermíkitu zobrazují zahřívání od 20 do 310 °C a následné vychladnutí na 35 °C (obr. 16). Zpočátku dobrá kvalita spekter upadá při dosažení 65 °C. Zde se rozšiřují pásy a začíná klesat SNR. Vlnění pozadí je při tomto experimentu ještě výraznější než v předchozích experimentech. Od 115 °C je spektrum nečitelné. Vzorek byl temperován při teplotě 300 °C po dobu 140 minut, pásy se však neobjevily. Po ochlazení na 35 °C zmizela velká část vlnění a SNR se jemně zvýšilo do takové míry, kdy bylo možné rozeznat alespoň jeden vibrační pás.



Obr. 16. Ramanovská spektra syntetického čermíkitu v rozsahu 250 – 1800 cm^{-1} zobrazující: (a) zahřívání v rozsahu 20 – 68 °C; (b) zahřívání v rozsahu 75 – 310 °C, následné ochlazení na 35 °C. Amorfizace indikovaná vznikem pásu 1030 cm^{-1} nastává v 62 °C a je plně dokončena v 75 °C. Další změny nejsou přesně zachyceny z důvodu snižování SNR. Po ochlazení na 35 °C je možné určit pás na pozici 1076 cm^{-1} , odpovídající anhydrátu. Pro velmi nízké SNR není ve spektru možné určit pozice ostatních pásů. Přerušované čáry spojují neměnné pozice pásů.

K poslednímu experimentu byl použit syntetický analog alumu-(K). Byl zahříván od 22 do 450 °C a následně ochlazen na 33 °C. (obr. 17). Od teploty 65 °C dochází k rozšíření pásů, snižování SNR a zhoršení celkové kvality spekter. Při 90 °C se začíná výrazně projevovat vlnění pozadí. Při teplotě 140 °C je již spektrum nečitelné. To přetrvává i po temperování při 450 °C po dobu 130 minut. Až při vychladnutí vzorku se SNR opět zvyšuje, a i přes stále vysoký podíl šumu je možné rozeznat charakteristické pásy.



Obr. 17. Ramanovská spektra syntetického alumu-(K) v rozsahu 250 – 1800 cm^{-1} zobrazující: (a) zahřívání v rozsahu 22 – 80 °C; (b) zahřívání v rozsahu 90 – 450 °C, následné ochlazení na 33 °C. První změna spojená s amorfizací se odehrává mezi teplotami 55 a 70 °C. Od teploty 70 °C dochází k snižování SNR, při dalším zahřívání dochází k tvorbě vlnitého vzoru pozadí. Vzorek byl zahříván až do teploty 450 °C, spektrum ovšem neobsahuje žádné charakteristické pásy. Po ochlazení na 33 °C jsou i přes malé SNR viditelné pásy indikující změnu fáze na plně dehydratovaný síran draselno-hlinitý. Přerušované čáry spojují neměnné pozice pásů.

7 Diskuze

7.1 Karbid křemíku

Pro neznámost přesného polytypu sloučeniny byl karbid křemíku zvolen pouze pro ověření funkčnosti a citlivosti aparatury. Bylo porovnáváno pouze SNR, tedy poměr intenzity pásů a pozadí, v teplotách 20 – 200 °C. Na obr. 11 vidíme, že při zahřátí vzorku se spektrum téměř nemění. Toto indikuje, že v těchto teplotách není detektor spektrometru ovlivněn tepelným vyzařováním. Jedinou změnou je nepatrný posun vibračních pásů E_2 (762 cm^{-1} a 783 cm^{-1}) a pásu A_1 (962 cm^{-1}) (Bauer et al., 2009) do nižších hodnot Ramanovského posunu.

7.2 Dusičnan draselný

Strukturní změny při zahřívání a chladnutí dusičnanu draselného byly detailně prostudovány metodou termo Ramanovy spektroskopie v publikaci Murugana et al. (2000). V našem experimentu jsme se pokusili tyto výsledky replikovat. Sloučenina KNO_3 podléhá jednomu fázovému přechodu v průběhu zahřívání od laboratorní teploty do 170 °C, a dalším dvěma fázovým přechodům při zpětném ochlazení. Fáze II, stabilní při laboratorní teplotě, krystalizuje v ortorombické soustavě. Při zahřívání přechází okolo 130 °C do fáze I, která je trigonální. Při chladnutí z ještě vyšší teploty, jako 170 °C, se fáze I mění do feroelektrické hexagonální fáze III, která se poté pomalu mění zpět ve fázi II (Freney et al., 2009; Murugan et al., 2000).

Obrázek 12 zobrazuje námi naměřená spektra těchto změn a tří fází, které se tohoto procesu účastní. V Ramanovském spektru se tyto změny projevují ve vibračním módu ν_3 ($1310 - 1460\text{ cm}^{-1}$) skupiny NO_3^- . Vibrační pás ν_1 (1048 cm^{-1}) se v termálním procesu nemění, pás ν_4 (714 cm^{-1}) nemění svou pozici, ale při zahřátí na 170 °C dochází k poklesu intenzity.

Termální hystereze KNO_3 je přiblížena v obrázku 13, který zachycuje průběh fázových přechodů v relativně nízkých teplotních intervalech. Fáze II se začíná měnit ve fázi I v 121 °C. Až do teploty 130 °C jsou fáze II a I v koexistenci, pak se v teplotě 134 °C pásy 1341 cm^{-1} a 1357 cm^{-1} slijí do jednoho, což indikuje zánik fáze II. Během ochlazení se začíná formovat pás 1349 cm^{-1} při 110 °C. Tento pás indikuje přítomnost fáze III, ovšem až do 60 °C je v koexistenci s fází I. V 50 °C je izolovaná fáze III. Druhý pás fáze III (1414 cm^{-1}) pozorovaný Muruganem et al. (2000) se v našem experimentu neprojevil. Přechod zpět na původní fázi II je pomalý, tudíž nebyl součástí experimentu.

7.3 Síran hořečnatý heptahydrát

Proces dehydratace síranu hořečnatého heptahydrátu (syntetického epsomitu) byl detailně zkoumán metodami TGA, DSC a PXRD (Emons et al., 1990; Ruiz-Agudo et al., 2007). Dehydrataci rozdělil Ruiz-Agudo et al. (2007) do dvou hlavních kroků, krok I probíhá v teplotách od ~25 do ~200 °C a postupně se v něm ztrácí 6 skupin H₂O. Krok II probíhá od ~200 do 325 °C, během něj dochází k ztrátě poslední skupiny H₂O a vzniku anhydrátu. Jako krystalické fáze byly v tomto procesu detekovány jen heptahydrát (20 – 38 °C), hexahydrát (24 – 48 °C) a anhydrát (~300 °C), všechny ostatní fáze byly amorfí. Tato amorfizace je způsobena rychlou dehydratací z heptahydrátu či hexahydrátu a následnému kolapsu struktury (Wang et al., 2006). I takové fáze ovšem nesou charakteristické Ramanovské spektrum, vyznačující se širokým pásem okolo pozice 1030 cm⁻¹. Přesná pozice pásu nám může odhalit, kolik skupin H₂O amorfí fáze obsahuje (Wang et al., 2006). Sakuntala et al. (2000) navrhl, že široký pás okolo pozice 1035 cm⁻¹ je u vysokotlakých amorfizací hydratovaného síranu draselno-hlinitého způsoben sdílením atomu vodíku skupiny H₂O s iontem SO₄²⁻ za vzniku skupiny HSO₄⁻. Je proto možné, že se tak děje i při termálně vyvolaných amorfizacích u dalších hydratovaných síranů.

Krystalické analogy fází v tomto termálním procesu jsou popsány *ex-situ* Ramanovou spektroskopií v publikaci Wang et al. (2006), která zajistila Ramanovská spektra samostatně syntetizovaného hepta-, hexa-, penta-, tetra-, tri-, di-, mono- i anhydrátu. Tyto fáze se liší hlavně posunem pozice pásu symetrické valenční vibrace ν_1 . Právě dle těchto posunů hlavního pásu u krystalických fází můžeme porovnat obsah vody ve fázích amorfích.

Na obrázku 14 jsou vynesena námi naměřená Ramanovská spektra syntetického analogu epsomitu při zahřívání od 20 do 460 °C. Při laboratorní teplotě můžeme pozorovat mód symetrické valenční vibrace tetraedru SO₄²⁻ ν_1 na pozici 984 cm⁻¹, mód antisymetrické valenční vibrace ν_3 na pozicích 1060 a 1142 cm⁻¹ a módy deformačních vibrací ν_2 , ν_4 na pozicích, 444 a 462 cm⁻¹, 614 cm⁻¹ (Nakamoto, 2008). Tyto hodnoty potvrzují přítomnost epsomitu (Wang et al., 2006). Od teploty 30 °C se objevuje pás 1085 cm⁻¹. Při teplotě 35 °C zaniká pás 1060 cm⁻¹, dochází k posunu pásu ν_1 na pozici 992 cm⁻¹ a nastávají nepatrné změny deformačních vibrací ν_2 a ν_4 . To indikuje fázový přechod na hexahydrát, MgSO₄ · 6H₂O (Wang et al., 2006). Následně nastávají až do 55 °C jen nepatrné změny vibrací ν_2 a ν_4 , zánik pásu 1085 cm⁻¹ společně s postupným posunem nejsilnějšího pásu ν_1 do pozice 981 cm⁻¹. Od teploty

60 °C začíná klesat SNR a objevuje se nový pás na pozici 1025 cm⁻¹, což indikuje počátek amorfizace. Při teplotě 70 °C je tento přechod dokončen. Dle pozice pásu 1025 cm⁻¹ můžeme odhadnout chemické složení amorfni fáze na MgSO₄ · 3H₂O (Wang et al., 2006). Od teploty 75 °C začíná amorfni trihydrát přecházet na amorfni MgSO₄ · 2H₂O. Tento přechod je dokončen po přesunu pásu ν_1 na pozici 1030 cm⁻¹ v 85 °C (Wang et al., 2006). Při dalším zahřívání se amorfni dihydrát mění na amorfni fáze MgSO₄ · 1,5H₂O (Ruiz-Agudo et al., 2007), která se vyznačuje posunem pásu na pozici 1033 cm⁻¹. Tato přeměna je dokončena v teplotě 110 °C. Poté se díky nízkému SNR ztrácí všechny pásy kromě ν_1 . Při teplotě 130 °C se objevuje amorfni monohydrát (Ruiz-Agudo et al., 2007). Od teploty 160 °C se v pozadí objevuje vlnitý vzor, tento jev při rostoucí teplotě dále zesiluje. Do teploty 200 °C vypadají spektra podobně, s pouze drobnými změnami pozice pásu ν_1 , proto byla teplota zvýšena na 310 °C. Zde do jisté míry ustupuje vlnění pozadí a začínají se slabě projevovat pásy 1021 a 1056 cm⁻¹ (ν_1) a 614 cm⁻¹ (ν_4), patřící plně dehydratované fázi (Wang et al., 2006). Po zahřátí na 460 °C a temperování po dobu 90 minut je naměřeno spektrum se zdatelně vyšším SNR. Zde jsou jasné rozlišitelné pásy 1018 a 1053 cm⁻¹ (ν_1), 447, 479 a 499 cm⁻¹ (ν_2), 1123 a 1223 cm⁻¹ (ν_3) a 608 cm⁻¹ (ν_4), což zřetelně potvrzuje přítomnost anhydrátu (Wang et al., 2006). Výsledky našeho měření korelují s daty TGA, DSC a PXRD (Ruiz-Agudo et al., 2007) a spektra krystalických fází odpovídají výsledkům Wang et al. (2006).

7.4 Síran hlinitý heptadekahydrát

Průběh dekompozice syntetického analogu alunogenu Al₂(SO₄)₃ · 17H₂O, byl v práci Kahlenberga et al. (2017) studován metodami TGA a PXRD. Alunogen se již při 40 °C začíná měnit na meta-alunogen, fázi obsahující 13,8 skupin H₂O. Meta-alunogen, stabilní od 50 do 90 °C, následně přechází do amorfni fází v různých stavech hydratace. Od 90 do 175 °C se dle TGA křivky vytrácí dalších 9,7 molekul H₂O. Další ztráta 2,3 molekul H₂O se odehrává do teploty 290 °C. Poslední krok dehydratace se odehrává od 290 do 370 °C a vytratí se při něm 1,9 molekuly H₂O. PXRD potvrzuje přítomnost meta-alunogenu a detekuje píky odpovídající krystalickému anhydrátu již v 170 °C, ovšem ve velmi malé koncentraci (Kahlenberg et al., 2017). Toto indikuje postupný přechod různě hydratovaných amorfni fází na krystalický anhydrát (millosevič) v rozpětí 170 – 370 °C.

Obrázek 15 zobrazuje námi naměřená Ramanovská spektra syntetického alunogenu v teplotách 28 – 295 °C. Při teplotě 28 °C se nejsilnější pás ν_1 nachází na pozici 992 cm⁻¹. Pás ν_2 se nachází

na pozici 470 cm^{-1} , pásy ν_3 na pozicích 1087 a 1127 cm^{-1} a pás ν_4 na pozici 614 cm^{-1} (Košek et al., 2022). První změna nastává při zahřátí na teplotu 45 °C , kdy se pás 470 cm^{-1} (ν_2) rozdělí na dva s pozicemi 442 a 480 cm^{-1} . To potvrzuje změnu alunogenu na meta-alunogen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 13,8\text{H}_2\text{O}$ (Cao et al., 2019). Při teplotě 70 °C zaniká pás 1087 cm^{-1} , začíná docházet ke snižování SNR a začíná se objevovat vlnitý vzor pozadí, který dále roste. Tyto jevy indikují počátek termální amorfizace. Při teplotě 76 °C se pás 480 cm^{-1} posouvá na pozici 485 cm^{-1} . Teplota 81 °C je poslední, při níž lze rozeznat pásy ν_2 . Pás 1127 cm^{-1} (ν_3) lze pozorovat až do teploty 92 °C . Pás symetrické valenční vibrace ν_1 je díky snižování SNR rozeznatelný pouze do teploty 101 °C . Vzorek byl poté zahříván až do teploty 295 °C , ve které byl temperován po dobu 35 minut. V následně ochlazeném vzorku nebyly pozorovány žádné charakteristické Ramanovské pásy. To může být způsobeno krátkou dobou temperování. Vzorek byl poté zanalyzován metodou PXRD, jejíž výsledky odhalily směs alunogenu a millosevičitu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

7.5 Síran hliníto-amonný dodekahydrát

Dynamika dehydratace syntetického analogu čermíkity $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ byla studována v práci Mause et al. (1996). Experimenty autora proběhly v kontrolovaných atmosférách vodní páry a argonu při různých tlacích. Bylo tak učiněno z důvodu, že tlak vodní páry je dalším důležitým faktorem při dehydrataci čermíkity. Dle výsledků metod TGA, DSC a PXRD je dehydratace čermíkity (při všech zkoumaných tlacích) rozdělena do dvou kroků. První krok probíhá v teplotách $20 - 270\text{ °C}$ a dochází v něm ke ztrátě hmotnosti o $46,8\%$, což stechiometricky odpovídá vzniku fáze $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$. V druhém kroku dehydratace ($270 - 340\text{ °C}$) dochází ke ztrátě zbytku vody a vzniku anhydrátu. PXRD také popisuje, že mezifáze účastníci se dehydratace jsou amorfni a až výsledný anhydrát, který jako minerál nese jméno godovíkovit, je krystalický. Krystalizaci potvrzuje také endotermický pík na termogramu DSC při teplotě 285 °C (Mauss et al., 1996).

Obrázek 16 zachycuje výsledky vlastního měření syntetického čermíkity v teplotním rozmezí $20 - 310\text{ °C}$. Při laboratorní teplotě spektru dominuje vibrační pás ν_1 na pozici 990 cm^{-1} . Vibrace ν_2 , ν_3 , ν_4 se nacházejí na pozicích 461 cm^{-1} , 1133 cm^{-1} , 617 cm^{-1} (Nakamoto, 2008). První změna přichází až při 62 °C , kdy se začíná objevovat široký pás 1030 cm^{-1} , který indikuje počátek amorfizace. Při teplotě 65 °C tento pás dál roste, zároveň se začínají rozšiřovat pásy deformačních vibrací ν_2 a ν_4 , což také poukazuje na silící amorfizaci. Při teplotě 68 °C se dříve

dominantní pás 990 cm^{-1} mění na ramínko pásu 1030 cm^{-1} . Také se objevuje nový pás vibrace ν_4 na pozici 655 cm^{-1} . Při teplotě $75\text{ }^\circ\text{C}$ se začíná projevovat vlnění pozadí známé z předchozích experimentů. Od této teploty se také začíná snižovat SNR. Při teplotě $95\text{ }^\circ\text{C}$ jsou rozpoznatelné už jen vibrace ν_1 a ν_4 . Teplota $115\text{ }^\circ\text{C}$ je nejvyšší, ve které bylo možné identifikovat pás ν_1 . Vzorek byl následně zahříván do teploty $310\text{ }^\circ\text{C}$ a temperován 140 minut. Po ochlazení na $35\text{ }^\circ\text{C}$ bylo možné identifikovat velmi slabý signál pásu 1076 cm^{-1} , patřící vibraci ν_1 plně dehydratovaného síranu hlinito-amonného (Košek et al., 2018). Vzorek byl poté zanalyzován metodou PXRD, která prokázala, že jde o směs čermíkity a godovíkovitu $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2$.

7.6 Síran draselno-hlinitý dodekahydrát

Termální chování alumu-(K), $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, bylo popsáno metodami TGA, DSC a *in-situ* PXRD (Abdulwahab et al., 2019; Ballirano, 2015; Souza et al., 2019). Autoři se shodují na přechodu do amorfni fáze okolo $80\text{ }^\circ\text{C}$. Dehydratace začíná dle výsledků TGA až poté, co fáze přejde na amorfni, v teplotách $100 - 137\text{ }^\circ\text{C}$. Dehydratace následně probíhá až do teplot $250\text{ }^\circ\text{C}$. Teplotně indukované změny této sloučeniny byly popsány i *ex-situ* Ramanovou spektroskopií (Kishimura et al., 2015; Košek et al., 2018). Tyto experimenty byly provedeny zahřátím dodekahydrátu v elektrických pecích na teploty $55, 75, 100, 170, 180, 200, 250$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu dvou hodin v případě Kishimury et al. (2015). V experimentu Koška et al. (2018) byl vzorek temperován při teplotě $300\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 hodin. Kishimura et al. (2015) pozoroval počátky amorfizace již v $55\text{ }^\circ\text{C}$, přičemž dokončená byla v $70\text{ }^\circ\text{C}$. Amorfizace byla spojena se vznikem širokého pásu okolo pozice 1035 cm^{-1} a rozšířením všech ostatních pásů. Spektra byla podobná, pouze s drobnými změnami pozice novotvořeného pásu až do teploty $170\text{ }^\circ\text{C}$. Spektra vzorků temperovaných při teplotách $180\text{ }^\circ\text{C}$ a vyšších obsahovala pásy výrazně užší, patřící plně dehydratované fázi $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. Při ověření metodou PXRD se plně dehydratovaná fáze objevila u vzorků vyhříváných na teplotu 250 a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Při teplotě $180\text{ }^\circ\text{C}$ v difraktogramu dominovala amorfni fáze nad krystalickou. Výsledky Koška et al. (2018) dokládají přítomnost zcela dehydratované krystalické fáze (v přírodě označované jako minerál steklit) v Ramanovském spektru i difrakčním záznamu.

Obrázek 17 zachycuje výsledky vlastního měření syntetického alumu-(K) v rozpětí teplot $22 - 450\text{ }^\circ\text{C}$. Při laboratorní teplotě tvoří nejvýraznější pás symetrická valenční vibrace (ν_1) na pozici 989 cm^{-1} s ramínkem na pozici 974 cm^{-1} . Pásky vibrací ν_2, ν_3, ν_4 nalezneme na pozicích $453\text{ cm}^{-1}, 1129\text{ cm}^{-1}, 616\text{ cm}^{-1}$ (Nakamoto, 2008). První změna se odehrává při dosažení $55\text{ }^\circ\text{C}$,

kdy se změní pozice pásu 453 cm^{-1} na 442 cm^{-1} (ν_2). Další změna přichází v 65 °C , kdy začne zanikat nejsilnější pás 989 cm^{-1} (ν_1) a objevovat se pás 1032 cm^{-1} . Také se objevuje pás 488 cm^{-1} (ν_2). Toto je již zmíněná amorfizace, kterou detekoval Kishimura et al. (2015) již v teplotě 55 °C . Při teplotě 70 °C zcela zaniká pás 989 cm^{-1} , pás 616 cm^{-1} se přemístí na pozici 658 cm^{-1} . Od této teploty nám také začíná výrazně klesat SNR. Při teplotě 90 °C zanikají všechny vibrační pásy mimo ν_1 na pozici 1032 cm^{-1} . Při této teplotě se také objevuje vlnění pozadí. Teplota 130 °C je nejvyšší, ve které lze pás ν_1 identifikovat, díky stále se zvyšujícímu pozadí. Vzorek byl zahříván až na teplotu 450 °C a při ní byl temperován po dobu 130 minut. Naměřené spektrum ani po této době nepřineslo žádnou informaci. Po ochlazení na 33 °C jsme byli schopni identifikovat pásy patřící zcela dehydratovanému $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ (Košek et al., 2018), ovšem s velmi nízkým SNR. Pásy jsou na pozicích 1078 cm^{-1} (ν_1), 485 cm^{-1} (ν_2), 1301 cm^{-1} (ν_3), 611 a 655 cm^{-1} (ν_4). Následná analýza metodou PXRD potvrdila směs alumu-(K) a steklitu $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$.

7.7 Funkčnost experimentální aparatury

Výsledek experimentu s karbidem křemíku neprokázal žádné negativní efekty zvýšené teploty na měřená spektra, což potvrzuje základní předpoklad pro fungování aparatury. Měření teplotního průběhu dusičnanu draselného proběhlo v souladu s výsledky Murugana et al. (2000). Výsledky experimentů s hydratovanými sírany částečně korelují s referencemi, ovšem vysokoteplotní změny jako krystalizace anhydrátů nastávají později / při vyšších teplotách. To může být ovlivněno distribucí tepla v aparatuře, která vede teplo pouze kontaktně přes nosič. Při vyšší vrstvě vzorku tedy nemusí k fázovým přechodům docházet v celém vzorku současně. Oproti tomu v referenčních experimentech (u metod TGA, DSC, *in-situ* PXRD a Ramanovy spektroskopie s vysokoteplotní komorou, či *ex-situ* Ramanovy spektroskopie) působí teplo radiací ze všech stran, což umožňuje jeho homogenní distribuci v celém vzorku. Je tedy pravděpodobné, že při prodloužení doby temperování vzorků na daných teplotách by se výsledky referencím přiblížily.

Omezujícím faktorem aparatury je kromě způsobu přenosu tepla i její základní konstrukce, vynucující si měření na vzduchu. To zásadně ovlivňuje rozsah použitelných vzorků, které při zvýšených teplotách nepodléhají oxidaci. Díky dobré ovladatelnosti zdroje napětí a naplánování teplotní rampy se absence regulátoru neukázala být problémem při procesu zahřívání a

chladnutí. Ovšem při temperování za stálé teploty bylo obtížné nastavit napětí tak, aby teplota neoscillovala. Bylo proto nutné aparaturu pravidelně kontrolovat a napětí vhodně upravovat.

7.8 Perspektivy

Pro upřesnění limitací experimentální aparatury bude třeba provést více experimentů, popsaných metodou termo Ramanovy spektroskopie v literatuře, což kvůli faktoru času a omezenému rozsahu práce nebylo možné. I přes to, že je aparatura schopna podat informace o fázových změnách v termálním procesu, svou kvalitou spektra nedosahují úrovně laboratorního spektrometru s vysokoteplotní komorou. Pro svá omezení, jako zmíněné vedení tepla a limitace měření vzorků reaktivních s atmosférickým kyslíkem, není aparatura vhodná pro značnou část standardních termických experimentů. Mohla by ale být využita pro experimenty simulující prostředí na hořících uhelných haldách, konkrétně oxidační prostředí na jejich povrchu a v malých hloubkách. Při takové simulaci je prezenze atmosférického kyslíku dokonce vítaná (Kruszewski, 2013).

Budoucí vylepšení aparatury by mohlo zahrnovat náhradu poloautomatického zdroje napětí za plně automatický regulátor, což by usnadnilo průběh experimentů. Regulátor by zároveň umožnil přesnější a delší temperování vzorků i bez nutnosti dohledu obsluhy (například přes noc), což by mohlo zmírnit výše popsané problémy s heterogenním přenosem tepla.

8 Závěr

Termo Ramanova spektroskopie je účinným nástrojem pro *in-situ* fázovou analýzu během dynamických termálních procesů. Na rozdíl od běžně používaných termických analýz, jako jsou termogravimetrická analýza, diferenční termická analýza a diferenční skenovací kalorimetrie dokáže termo Ramanova spektroskopie poskytnout informace kvalitativní i semi-kvantitativní, tedy rozpoznat jednotlivé fáze a určit jejich vzájemné zastoupení v průběhu termálního procesu.

V praktické části této práce byla navržena, sestrojena a testována experimentální aparatura umožňující *in-situ* monitoring fázových přechodů při použití přenosných Ramanových spektrometrů. Tato alternativní metodika se ukázala být funkčním řešením pro termické experimenty bez nutnosti použití laboratorního spektrometru a vysokoteplotní komory. Kvalita naměřených spekter umožnila detekovat fázové přechody u pěti testovaných vzorků. Experiment zkoumající termální chování dusičnanu draselného proběhl v souladu s referenční prací využívající laboratorní spektrometr a vysokoteplotní komoru. Experimenty soustředící se na dehydratační procesy síranů byly přesné v teplotách do zhruba 100 °C. Ve vyšších teplotách docházelo k přechodům z amorfních do krystalických fází později a při vyšších teplotách, než bylo popsáno v referenční literatuře. Žádná z dehydratací navíc neproběhla kompletně, v ochlazených vzorcích byla metodou práškové rentgenové difrakce vždy detekována směs dehydratované i hydratované fáze. Nutné je ale dodat, že termální průběhy těchto látek v literatuře nejsou popsány metodou *in-situ* termo Ramanovy spektroskopie.

Hlavním omezením navržené metodiky je nutnost měření za přístupu vzduchu, jelikož aparatura nenabízí možnosti kontrolované atmosféry. To výrazně snižuje rozsah látek vhodných pro standardní termickou analýzu. Navzdory svým limitacím je aparatura plně funkční a pro vybrané vzorky může poskytnout cenné informace o fázích účastnících se termálního procesu. Považujeme ji proto za perspektivní, s možným uplatněním při simulaci prostředí hořících uhelných hald, kde přítomnost atmosférického kyslíku nepředstavuje problém.

9 Seznam použité literatury

- Abdulwahab, A.M., Al-magdashi, Y.A.A., Meftah, A., Al-Eryani, D.A., Qaid, A.A., 2019. Growth, structure, thermal, electrical and optical properties of potassium aluminum sulfate dodecahydrate (potash alum) single crystal. *Chinese J. Phys.* 60, 510-521.
- Acosta-Maeda, T.E., Misra, A.K., Muzangwa, L.G., Berlanga, G., Muchow, D., Porter, J., Sharma, S.K., 2016. Remote Raman measurements of minerals, organics, and inorganics at 430 m range. *Appl. Opt.* 55, 10283-10289.
- Balić-Žunić, T., Garavelli, A., Jakobsson, S.P., Jonasson, K., Katerinopoulos, A., Kyriakopoulos, K., Acquafredda, P., 2016. Fumarolic Minerals: An Overview of Active European Volcanoes, in: Nemeth K. (Ed.), *Updates in Volcanology - From Volcano Modelling to Volcano Geology*. InTechOpen, pp. 267-322.
- Ballirano, P., 2015. Thermal behaviour of alum-(K) $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ from in situ laboratory high-temperature powder X-ray diffraction data: thermal expansion and modelling of the sulfate orientational disorder. *Mineral. Mag.* 79, 157-170.
- Bassett, W.A., Shen, A.H., Bucknum, M., Chou, I.-M., 1993. Hydrothermal Studies in a New Diamond Anvil Cell up to 10 GPa and from $-190\text{ }^\circ\text{C}$ to $1200\text{ }^\circ\text{C}$, in: Liebermann, R.C., Sondergeld, C.H. (Eds.), *Experimental Techniques in Mineral and Rock Physics*. Birkhäuser, Basel, pp 487–495.
- Bauer, M., Gigler, A.M., Huber, A.J., Hillenbrand, R., Stark, R.W., 2009. Temperature-depending Raman line-shift of silicon carbide. *J. Raman Spectrosc.* 40, 1867-1874.
- Berlanga, G., Acosta-Maeda, T.E., Sharma, S.K., Porter, J.N., Dera, P., Shelton, H., Taylor, G.J., Misra, A.K., 2019. Remote Raman spectroscopy of natural rocks. *Appl. Opt.* 58, 8971-8980.
- Bernard, J.H., Rost, R., Bernardová, E., Breiter, K., Kašpar, P., Lang, M., Melka, K., Novák, F., Rost, J., Řídkošil, T., Slivka, D., Ulrych, J., Vrána, S., 1992. *Encyklopedický přehled minerálů*. Academia, Praha. 701 p.
- Bhongale, C., Ghule, A., Murugan, R., Chang, H., 2001. Thermo-Raman studies on dehydration of $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ and phase transformations of $Na_4P_2O_7$. *J. Therm. Anal. Calorim.* 65, 891-905.
- Cao, H., Chen, J., Ling, Z., 2019. Laboratory synthesis and spectroscopic studies of hydrated Al-sulfates relevant to Mars. *Icarus* 333, 283-293.

- CAS Common Chemistry 2024, *Potassium dichromate*, [online]. [cit. 9.4.2024]. Dostupné z: https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=7778-50-9
- Chang, H., Huang, P.J., 2001. Thermo-Raman Spectroscopy. *Rev. Anal. Chem.* 20, 207-238.
- Chang, H., Huang, P.J., 1998. Dehydration of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Studied by Thermo-Raman Spectroscopy. *J. Chin. Chem. Soc-Taip.* 45, 59-66.
- Chaplin, M., 2021, *The phase diagram of water*, [online]. [cit. 12.7.2024] Dostupné z: https://water.lsbu.ac.uk/water/water_phase_diagram.html#r1521
- Clark, J.B., Hastie, J.W., Kihlberg, L.H.E., Metselaar, R., Thackeray, M.M., 1994. Definitions of terms relating to phase transitions of the solid state (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* 66, 577-594.
- Emons, H.H., Ziegenbalg, G., Naumann, R., Paulik, F., 1990. Thermal decomposition of the magnesium sulphate hydrates under quasi-isothermal and quasi-isobaric conditions. *J. Therm. Anal.* 36, 1265–1279.
- Fadini, A., Schnepel, F.M., 1989. *Vibrational Spectroscopy: Methods and Applications*, Ellis Horwood series in analytical chemistry. E. Horwood, New York. 205 p.
- Ferguson, T., 2001. *Measuring Temperature with Thermocouples – a Tutorial*. National Instruments. 340524D-01.
- Freney, E.J., Garvie, L.A.J., Groy, T.L., Buseck, P.R., 2009. Growth and single-crystal refinement of phase-III potassium nitrate, KNO_3 . *Acta. Crystallogr. B.* 65, 659-663.
- Freyer, D., Voigt, W., 2003. Crystallization and Phase Stability of CaSO_4 and CaSO_4 - Based Salts. *Monatsh. Chem.* 134, 693–719.
- Gasda, P.J., Acosta-Maeda, T.E., Lucey, P.G., Misra, A.K., Sharma, S.K., Taylor, G.J., 2015. Next generation laser-based standoff spectroscopy techniques for Mars exploration. *Appl. Spectrosc.* 69, 173-192.
- Gatta, G.D., Rotiroti, N., Ballaran, T.B., Pavese, A., 2008. Leucite at high pressure: Elastic behavior, phase stability, and petrological implications. *Am. Mineral.* 93, 1588-1596.
- Ghule, A., Murugan, R., Chang, H., 2001. Thermo-Raman studies on dehydration of $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. *Thermochim. Acta* 371, 127-135.

- Giordano, D., Russell, J.K., González-García, D., Bersani, D., Dingwell, D.B., Del Negro, C., 2020. Raman spectroscopy from laboratory and proximal to remote sensing: A tool for the volcanological sciences. *Remote Sens.* 12, 805.
- Heal, G.R., 2002. Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry, in: Haines, P. (Ed.), *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 10-54.
- Heaney, P.J., Veblen, D.R., 1990. A high-temperature study of the low-high leucite phase transition using the transmission electron microscope. *Am. Mineral.* 75, 464-476.
- Hemminger, W., Sarge, S.M., 1998. Chapter 1 Definitions, Nomenclature, Terms and Literature, in: Brown, M.E. (Ed.), *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. Elsevier Science B.V., Amsterdam, pp. 1-73.
- Henderson, C.M.B., 2021. Composition, Thermal Expansion and Phase Transitions in Framework Silicates: Revisitation and Review of Natural and Synthetic Analogues of Nepheline-, Feldspar- and Leucite-Mineral Groups. *Solids.* 2, 1-49.
- Kahlenberg, V., Braun, D.E., Krüger, H., Schmidmair, D., Orlova, M., 2017. Temperature- and moisture-dependent studies on alunogen and the crystal structure of meta-alunogen determined from laboratory powder diffraction data. *Phys. Chem. Miner.* 44, 95-107.
- Kishimura, H., Imasu, Y., Matsumoto, H., 2015. Thermal dehydration of potash alum studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction analysis. *Mater. Chem. Phys.* 149, 99-104.
- Kondepudi, D., 2008. *Introduction to Modern Thermodynamics*. Wiley, West Sussex. 500 p.
- Košek, F., Culka, A., Jehlička, J., 2018. Raman spectroscopic study of six synthetic anhydrous sulfates relevant to the mineralogy of fumaroles. *J. Raman Spectrosc.* 49, 1205-1216.
- Košek, F., Culka, A., Rousaki, A., Vandenabeele, P., Jehlička, J., 2022. Raman spectroscopy of anhydrous and hydrated aluminum sulfates: Experience from burning coal heaps. *J. Raman Spectrosc.* 53, 1959-1973.
- Kruszewski, Ł., 2013. Supergene sulphate minerals from the burning coal mining dumps in the Upper Silesian Coal Basin, South Poland. *Int. J. Coal. Geol.* 105, 91-109.
- Landsberg, G., Mandelstam, L., 1928. Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen. *Naturwissenschaften* 16, 557–558.

- Lange, R.A., Carmichael, I.S.E., Stebbins, J.F., 1986. Phase transitions in leucite (KAlSi_2O_6), orthorhombic KAlSiO_4 , and their iron analogues (KFeSi_2O_6 , KFeSiO_4). *Am. Mineral.* 71, 937-945.
- Laufek, F., 2022, vedoucí odboru geochemie horninového prostředí, Česká geologická služba. *Mineralogická krystalografie 1*, [přednáška]. Praha, 2022.
- Laye, P.G., 2002. Differential thermal analysis and differential Scanning Calorimetry, in: Haines P. (Ed.), *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 55–93.
- Linkam Scientific Instruments 2024, [online]. [cit. 13.7.2024] Dostupné z: <https://www.linkam.co.uk>
- Mackenzie, R.C., 1974. Nomenclature in thermal analysis. *J. Polym. Sci. Pol. Lett.* 12, 523-527.
- Marszałek, M., Gaweł, A., 2023. Alunogen from the sulfate efflorescence of the Stone Town Nature Reserve in Ciężkowice (the Outer Carpathian Mountains, Poland). *Geol. Geophys. Environ.* 49, 139–156.
- Mauss, F., Murat, M., Missiaen, J.M., Guilhot, B., 1996. Deshydratation de l'alun d'ammonium. *J. Therm. Anal.* 47, 799–813.
- Murugan, R., Huang, P.J., Ghule, A., Chang, H., 2000. Studies on thermal hysteresis of KNO_3 by thermo-Raman spectroscopy. *Thermochim. Acta.* 346, 83–90.
- Nakamoto, K., 2008. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry: Sixth Edition*. Wiley, New Jersey. 419 p.
- Nasdala, L., Smith, D.C., Kaindl, R., Ziemann, M.A., 2004. Raman spectroscopy, in: Beran, A., Libowitzky, E. (Eds.), *Spectroscopic Methods in Mineralogy*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, Germany, pp. 281-343.
- Newton, H., Hayward, S.A., Redfern, S.A.T., 2008. Order parameter coupling in leucite: a calorimetric study. *Phys. Chem. Miner.* 35, 11-16.
- Palmer, D.C., Dove, M.T., Ibberson, R.M., Powell, B.M., 1997. Structural behavior, crystal chemistry, and phase transitions in substituted leucite: High-resolution neutron powder diffraction studies. *Am. Mineral.* 82, 16–29.

- Pettersson, A., Wallin, S., Östmark, H., Ehlerding, A., Johansson, I., Nordberg, M., Ellis, H., Al-Khalili, A., 2010. Explosives standoff detection using Raman spectroscopy: from bulk towards trace detection. In: *Proceedings SPIE 7664, Detection and Sensing of Mines, Explosive Objects, and Obscured Targets XV*, Orlando (USA), April 29, 2010, 76641K.
- Phua, Y.Y., Ehlmann, B.L., Siljeström, S., Czaja, A.D., Beck, P., Connell, S., Wiens, R.C., Jakubek, R.S., Williams, R.M.E., Zorzano, M., Minitti, M.E., Pascuzzo, A.C., Hand, K.P., Bhartia, R., Kah, L.C., Mandon, L., Razzell Hollis, J., Scheller, E.L., Sharma, S., Steele, A., Uckert, K., Williford, K.H., Yanchilina, A.G., 2024. Characterizing Hydrated Sulfates and Altered Phases in Jezero Crater Fan and Floor Geologic Units With SHERLOC on Mars 2020. *J. Geophys. Res. Planets.* 129, e2023JE008251.
- Prusa Research 2022, *Technický list Prusament_PCBlend*, [online]. [cit. 15.4.2024]. Dostupné z: <https://www.prusa3d.com/cs/produkt/prusament-pc-blend-urban-grey-970g/>
- Reynard, B., Remy, C., Takir, F., 1997. High-pressure Raman spectroscopic study of Mn_2GeO_4 , Ca_2GeO_4 , Ca_2SiO_4 , and $CaMgGeO_4$ olivines. *Phys. Chem. Miner.* 24, 77–84.
- Ruiz-Agudo, E., Martín-Ramos, J.D., Rodriguez-Navarro, C., 2007. Mechanism and kinetics of dehydration of epsomite crystals formed in the presence of organic additives. *J. Phys. Chem. B* 111, 41–52.
- Sakuntala, T., Arora, A.K., Shekar, N.V.C., Sahu, P.C., 2000. Pressure-induced amorphization and orientational disorder in potash alum. *J. Phys. Condens. Matter* 12, 4417-4432.
- Schmid, T., Jungnickel, R., Dariz, P., 2020. Insights into the $CaSO_4-H_2O$ system: A Raman-spectroscopic study. *Minerals* 10, 115.
- Schmidt, C., Ziemann, M.A., 2000. In-situ Raman spectroscopy of quartz: A pressure sensor for hydrothermal diamond-anvil cell experiments at elevated temperatures. *Am. Mineral.* 85, 1725-1734.
- Sharma, S.K., Misra, A.K., Clegg, S.M., Barefield, J.E., Wiens, R.C., Acosta, T.E., Bates, D.E., 2011. Remote-Raman spectroscopic study of minerals under supercritical CO_2 relevant to Venus exploration. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 80, 75–81.
- Souza, R., Navarro, R., Grillo, A.V., Brocchi, E., 2019. Potassium alum thermal decomposition study under non-reductive and reductive conditions. *J. Mater. Res. Technol.* 8, 745-751.

- Stanley, H.E., 1971. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford University Press, London. 308 p.
- Tucker, D.J.L., Edler, F., Žužek, V., Bojkovski, J., Garcia-Izquierdo, C., Parrondo, M., Šindelářová, L., Arifovic, N., 2022. Thermoelectric stability of dual-wall and conventional type K and N thermocouples. *Meas. Sci. Technol.* 33, 075003.
- Wang, A., Freeman, J.J., Jolliff, B.L., Chou, I.M., 2006. Sulfates on Mars: A systematic Raman spectroscopic study of hydration states of magnesium sulfates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 6118-6135.
- Witzke, T., Wit, F., Kolitsch, U., Blass, G., 2015. Chapter 7 - Mineralogy of the Burning Anna I Coal Mine Dump, Alsdorf, Germany, in: Stracher, G.B., Prakash, A., Sokol, E. V (Eds.), *Coal and Peat Fires: A Global Perspective*. Elsevier, Boston, pp. 203-240.
- Woodcraft, A.L., 2005. Recommended values for the thermal conductivity of aluminium of different purities in the cryogenic to room temperature range, and a comparison with copper. *Cryogenics* 45, 626-636.
- Žáček, V., Skála, R., 2015. Chapter 5 - Mineralogy of Burning-Coal Waste Piles in Collieries of the Czech Republic, in: Stracher, G.B., Prakash, A., Sokol, E. V (Eds.), *Coal and Peat Fires: A Global Perspective*. Elsevier, Boston, pp. 109-159.

10 Přílohy

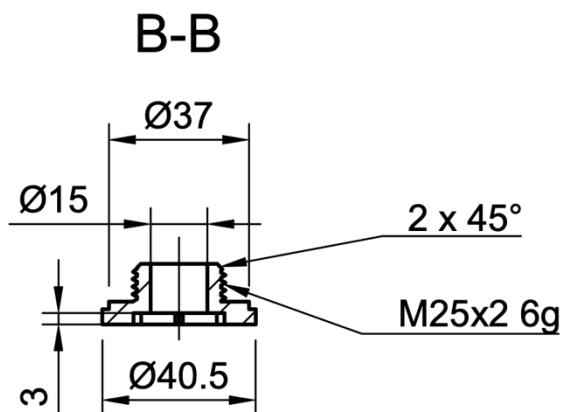
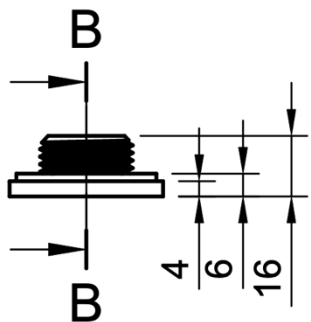
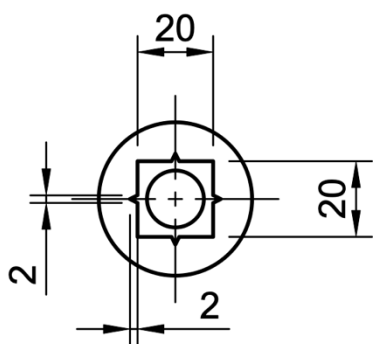
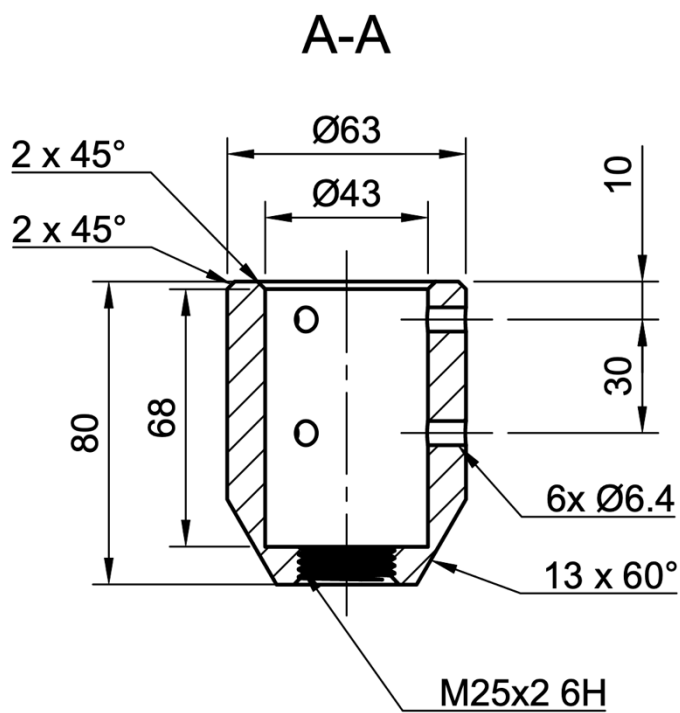
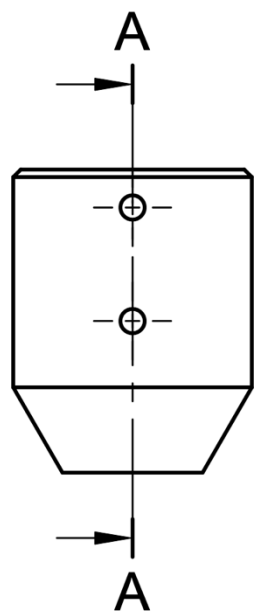
Příloha 1. Tabulka dat kalibračních experimentů zobrazující průběh teplotní rampy a její základní statistiku.

čas (min)	napětí (V)	Exp. 1 (11.7.2023)		Exp. 2 (18.7.2023)		Exp. 3 (27.7.2023)		T min.	T max.	SD	průměr T	medián T
		teplota (°C)	proud (A)	teplota (°C)	proud (A)	teplota (°C)	proud (A)					
0	2,5	28	1,8	29	1,8	27	1,9	27	29	0,8	28	28
1	4	32	2,9	33	2,9	31	3	31	33	0,8	32	32
2	4	45	2,9	45	2,9	46	3	45	46	0,5	45	45
3	4	62	2,9	62	2,9	64	3	62	64	0,9	63	62
4	4	75	2,9	76	2,9	78	3	75	78	1,2	76	76
5	4	85	2,9	85	2,9	89	3	85	89	1,9	86	85
6	4,3	93	3,1	95	3,1	99	3,2	93	99	2,5	96	95
7	4,5	102	3,2	105	3,2	106	3,3	102	106	1,7	104	105
8	4,5	111	3,2	113	3,2	119	3,3	111	119	3,4	114	113
9	4,8	120	3,4	123	3,4	125	3,6	120	125	2,1	123	123
10	5,2	129	3,7	131	3,8	135	3,8	129	135	2,5	132	131
11	5,2	140	3,7	142	3,8	146	3,8	140	146	2,5	143	142
12	5,2	153	3,7	156	3,8	161	3,8	153	161	3,3	157	156
13	5,2	162	3,7	163	3,8	167	3,8	162	167	2,2	164	163
14	5,6	168	4	169	4	177	4,1	168	177	4,0	171	169
15	5,6	178	4	178	4	184	4,1	178	184	2,8	180	178
16	6	187	4,3	190	4,3	195	4,4	187	195	3,3	191	190
17	6	200	4,3	199	4,3	203	4,4	199	203	1,7	201	200
18	6	210	4,3	210	4,3	217	4,4	210	217	3,3	212	210
19	6,4	217	4,6	217	4,6	223	4,7	217	223	2,8	219	217
20	6,4	227	4,6	230	4,6	234	4,7	227	234	2,9	230	230
21	6,4	239	4,6	241	4,6	244	4,7	239	244	2,1	241	241
22	6,4	248	4,6	245	4,6	251	4,7	245	251	2,4	248	248
23	7	253	5,1	251	5,1	259	5,1	251	259	3,4	254	253
24	7	265	5,1	263	5,1	269	5,1	263	269	2,5	266	265
25	7	277	5,1	279	5	283	5,1	277	283	2,5	280	279
26	7,3	285	5,3	288	5,3	290	5,3	285	290	2,1	288	288
27	7,3	295	5,3	292	5,3	305	5,3	292	305	5,6	297	295
28	7,3	305	5,3	303	5,3	313	5,3	303	313	4,3	307	305
29	7,6	312	5,5	312	5,5	320	5,5	312	320	3,8	315	312
30	7,6	321	5,5	323	5,5	329	5,5	321	329	3,4	324	323
31	7,8	330	5,6	329	5,6	335	5,7	329	335	2,6	331	330
32	8	339	5,8	337	5,8	349	5,8	337	349	5,2	342	339
33	8	349	5,8	346	5,8	359	5,8	346	359	5,6	351	349
34	8	361	5,8	356	5,8	367	5,8	356	367	4,5	361	361
35	8,2	368	5,9	368	5,9	373	6	368	373	2,4	370	368
36	8,2	377	5,9	375	5,9	378	6	375	378	1,2	377	377
37	8,6	384	6,2	380	6,2	387	6,2	380	387	2,9	384	384
38	8,6	394	6,2	386	6,2	397	6,2	386	397	4,6	392	394
39	8,6	405	6,2	401	6,2	406	6,2	401	406	2,2	404	405
40	8,9	413	6,4	411	6,4	415	6,4	411	415	1,6	413	413
41	9,3	419	6,7	420	6,7	427	6,7	419	427	3,6	422	420
42	9,3	437	6,7	431	6,7	442	6,7	431	442	4,5	437	437
43	9,3	450	6,7	444	6,7	453	6,7	444	453	3,7	449	450
44	9,5	458	6,9	452	6,8	462	6,9	452	462	4,1	457	458
45	9,5	469	6,9	465	6,8	470	6,9	465	470	2,2	468	469
46	9,7	477	7	473	7	480	7	473	480	2,9	477	477

Příloha 1 pokračování.

47	10	484	7,3	479	7,2	488	7,2	479	488	3,7	484	484
48	10	496	7,3	490	7,2	500	7,2	490	500	4,1	495	496
49	10	507	7,3	500	7,2	512	7,2	500	512	4,9	506	507
50	10	515	7,3	508	7,2	517	7,2	508	517	3,9	513	515

Příloha 2. Technický výkres adaptéru spektrometru (na další straně).



Jednotky	mm	Vypracoval:	Jan Mráček
Formát	A4	Název:	Adaptér Ramanova spektrometru
Měřítko	1:2		