

# اسپکتروسکوپی رامان تکنیکی غیر مخرب و منحصر به فرد در بررسی آثار هنری

امان الله امین زاده  
دانشیار دانشکده شیمی  
دانشگاه صنعتی اصفهان

## مقدمه

تخریب آثار هنری تحت تأثیر عوامل محیطی، مسئله تازه‌ای نیست. آثار با ارزش به جای مانده هنری اعم از تابلوهای نقاشی، کتابهای باستانی و ابنیه تاریخی به تدریج و بر اثر عوامل فیزیکی و شیمیایی محیط، مورد تخریب قرار می‌گیرد. شاید هنرمندان خالق چنین آثاری خود نگران تخریب این آثار در آینده بوده و در زمان خلق آثار مزبور به فکر چاره‌اندیشی در این زمینه بوده‌اند.

تابلوهای نقاشی در طول زمان تغییر رنگ پیدا می‌کند. این گونه تغییر رنگ ممکن است به دلایل زیر باشد:

۱. رنگ پایه که حامل ذرات رنگدانه است به مرور زمان تغییر ضریب شکست می‌دهد و به صورت شفاف در می‌آید. در این صورت رنگ لایه‌های زیرین تابلو آشکار می‌شود.
۲. بعضی مواد اولیه رنگها، از جمله روغن جلا، به مرور زمان تغییر کیفیت می‌دهد و در نتیجه تغییر رنگ ایجاد می‌شود.
۳. برخی رنگدانه‌ها، مانند ترکیبات مس، در اثر گذشت زمان تغییر حالت شیمیایی می‌دهد. این تغییرات تحت تأثیر نور و به ویژه امواج فرا بنفش سریعتر صورت می‌گیرد. بنابراین راه حفظ این آثار نگهداری آنها در تاریکی است که در این صورت از دید مشتاقان مخفی می‌مانند.

ابنیه تاریخی و به ویژه آثار سنگی و از جمله مجسمه‌ها در اثر هجوم گل‌سنگها خراب می‌شود. گل‌سنگها شبیه قارچ و خزه، روی این آثار قرار می‌گیرند و به گونه‌ای انبوه تکثیر می‌شوند. با گذشت زمان و در اثر واکنشهای شیمیایی بر روی سطح این آثار نشانه‌های تخریب نمودار می‌شود و تغییر رنگ به وجود می‌آید و به دنبال آن رنگهایی همچون خاکستری، نارنجی و سیاه بر جای می‌ماند. ترمیم خسارات وارده، که در برخی نقاط ممکن است عمقی نیز باشد، اگر غیر ممکن نباشد، بسیار دشوار خواهد بود.

گل‌سنگ علاوه بر سطوح سنگی بر روی آثار نقاشی و تابلوهای گچی دیواری نیز تأثیر می‌گذارد و گاهی تا عمق گچ زیر نقاشی نیز نفوذ می‌کنند؛ نمونه‌هایی از این گونه تخریب، در آثار هنری دنیا دیده شده است. کتابها و نوشته‌های کهن نیز از تخریب زمان مصون نیست. اما حفاظت این آثار بسیار آسانتر از نگهداری از تابلوهای نقاشی و ابنیه تاریخی است.

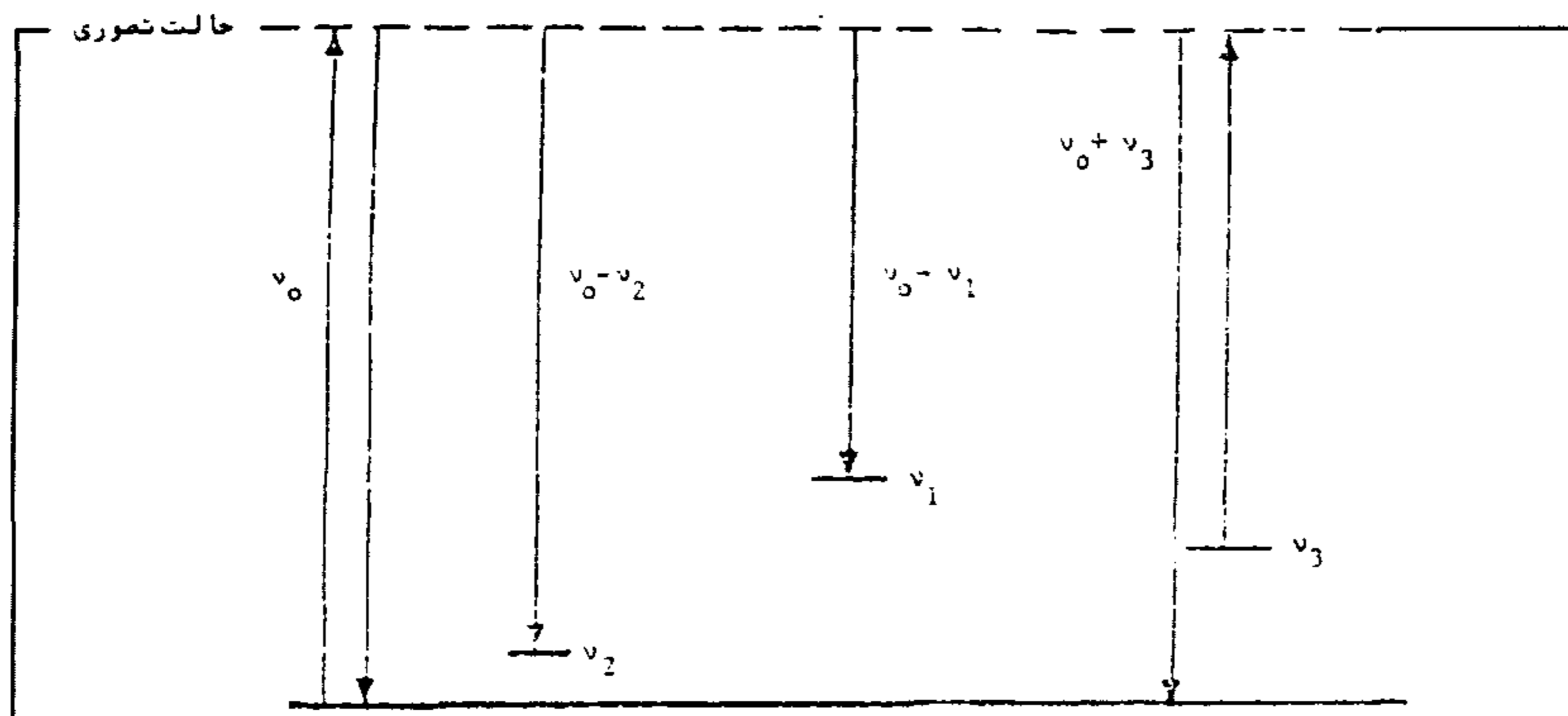
در تمام این موارد از یک سو برای شناخت و پیش‌گیری تخریب و از سوی دیگر برای تشخیص مواد اولیه به کار رفته و همچنین بررسی قدمت این آثار هنری نیاز به تکنیک شناسایی ویژه‌ای است که اولاً غیر مخرب باشد (بدین معنی که نمونه مورد نظر به همان صورت که هست مورد تجزیه و تحلیل قرار گیرد و هیچ‌گونه خساراتی بدان وارد نیاید) و ثانیاً به اندازه کافی مؤثر و مورد اطمینان باشد تا امکان دسترسی به نتایج دقیق را امکان‌پذیر سازد.

در این مقاله تکنیک اسپکتروسکوپی رامان و نقش آن در تعیین نوع مواد به کار رفته و شناسایی رنگدانه‌ها و تشخیص نوع تخریب مورد بحث قرار می‌گیرد.

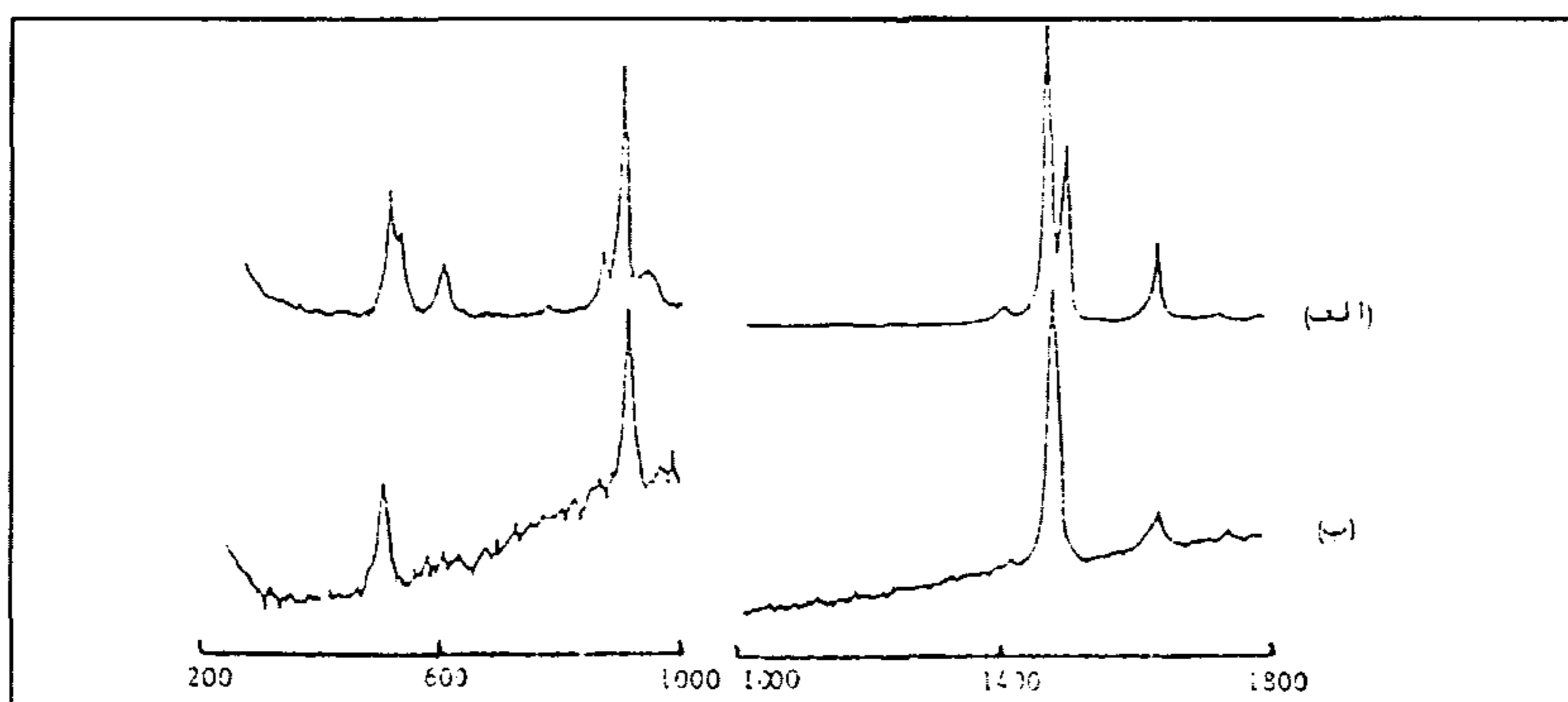
## تکنیک رامان

پدیده رامان از دیدگاه تئوری بر اساس پدیده پخش نور<sup>۱</sup> است که طی آن فرکانس نور ورودی در اثر برهم کنش با انرژیهای ملکولی تغییر یافته و طیف رامان را تشکیل می دهد. از نظر دستگاهی، تکنیک رامان همانند دیگر انواع اسپکتروسکوپی های ملکولی است، با این تفاوت که در آن نور لیزر استفاده می شود. نوع تکامل یافته این تکنیک که به ویژه در بررسی آثار هنری مورد استفاده قرار می گیرد میکروسکوپ رامان یا رامان میکروپروب نامیده می شود که بررسیهای غیر مخرب را تا حد پیکوگرم مقدور می سازد.

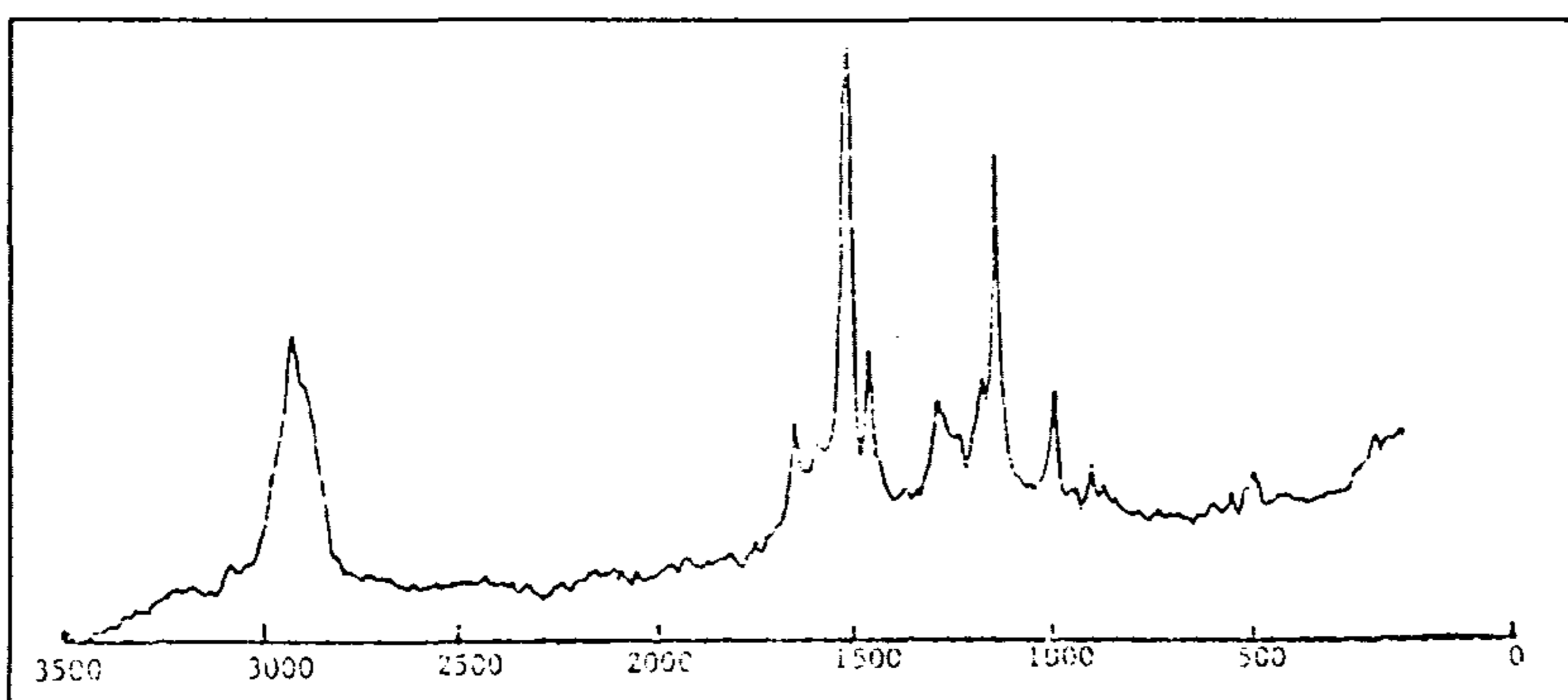
بیان ساده تکنیک فوق را می توان از طریق رسم یک دیاگرام انرژی همانند نمودار شماره ۱ تفسیر کرد. نور لیزر با انرژی  $h\nu_0$  و فرکانس  $\nu_0$  با ملکولی که دارای فرکانس ارتعاشی (در طیف چرخشی)  $\nu_1, \nu_2, \dots$  است برخورد کرده و بخش عظیم آن بدون تغییر فرکانس خارج می شود (پخش ریلی). بخش کوچکی از انرژی فوتون لیزری در اثر برخورد با ملکول و تبادل انرژی با آن (Rayleigh Scattering) یا (Raman Scattering)، تغییر فرکانس داده، به صورت  $\nu_0 - \nu_1, \nu_0 - \nu_2, \nu_0 + \nu_3$  یا  $\nu_0 + \nu_3$  و غیره تحت عنوان پخش رامان با فرکانس جدید ظاهر می شود. بسته به نوع تبادل انرژی، همان گونه که در نمودار شماره ۱ مشخص شده است، طیف رامان حاوی فرکانسهای استوکس  $\nu_0 - \nu_1, \nu_0 - \nu_2$  و آنتی استوکس  $(\nu_2)(Stokes)$  و  $(\nu_3)(Anti-Stokes)$  است. سپس طیف رامان حاصل بر اساس فرکانسهای ارتعاشی، تعبیر و تفسیر می شود و نوع ملکولهای مورد تجزیه از نظر کیفی و کمی مورد شناسایی قرار می گیرد.



نمودار شماره ۱- دیاگرام تراز انرژی مربوط به انتقالات پخش رامان



نمودار شماره ۲- طیف رامان اگزالات کلسیم: (الف) با یک ملکول آب هیدراته (ب) با دو ملکول آب هیدراته در ناحیه  $1800-200 \text{ cm}^{-1}$



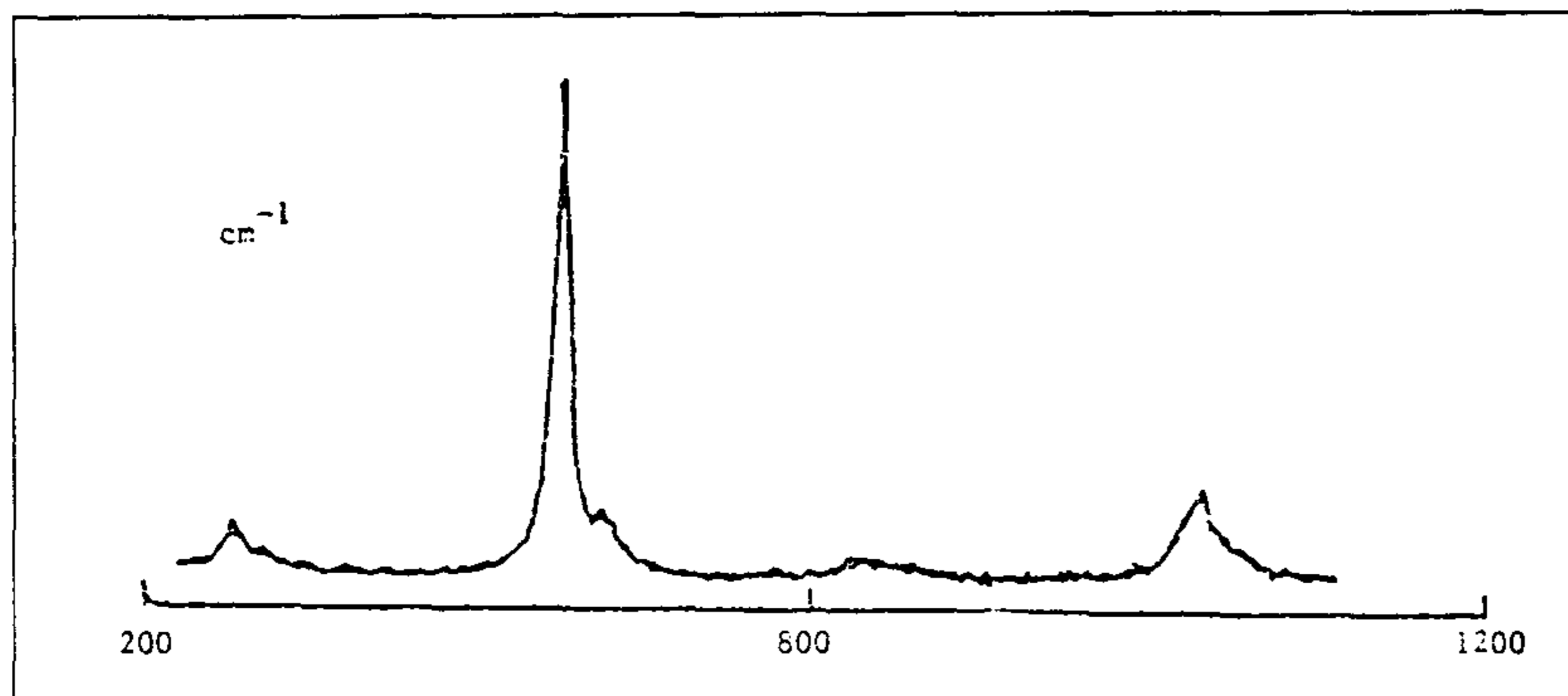
نمودار شماره ۳- طیف رامان باقیمانده پیکره کلسنگ در ناحیه  $2500-3500 \text{ cm}^{-1}$

## کاربرد اسپکتروسکوپی رامان در آثار هنری مطالعه تخریب حاصل از کلسنگها

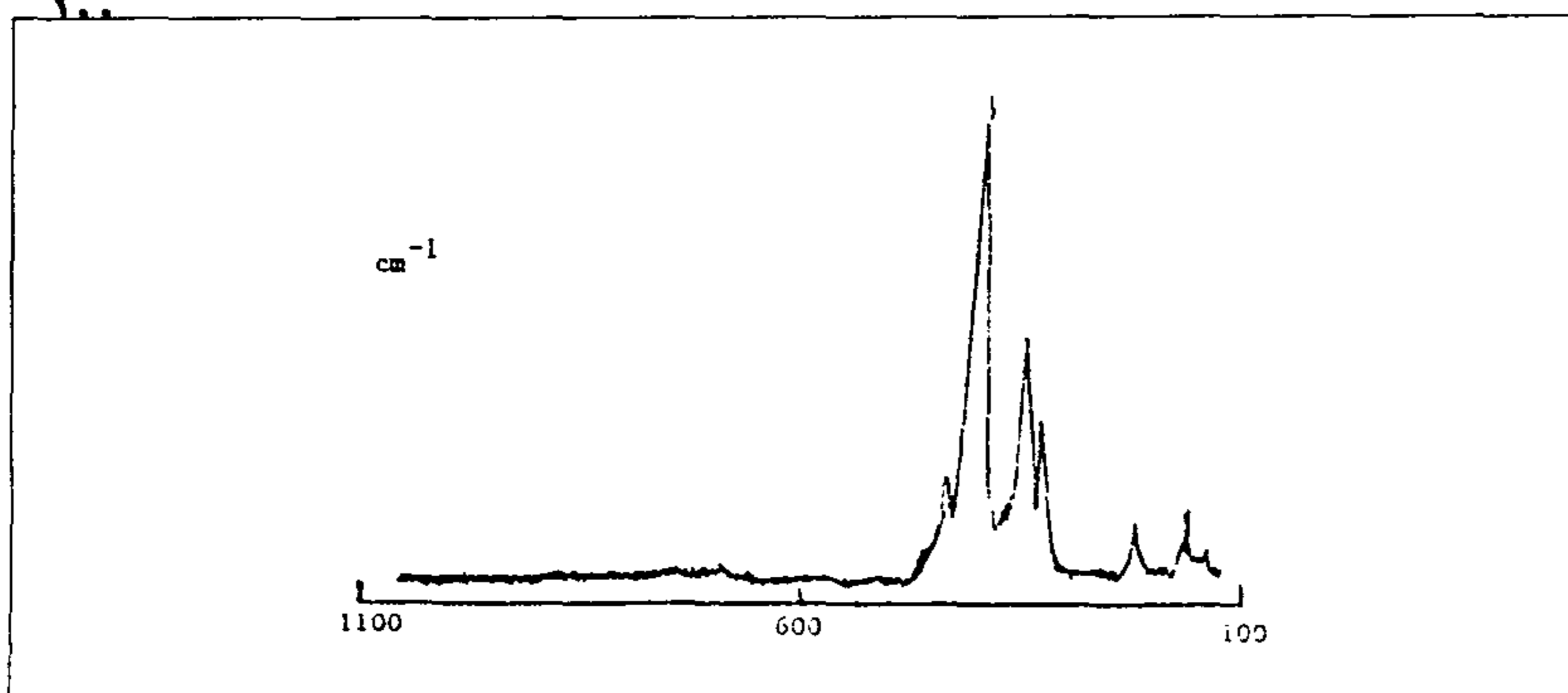
مطالعات اولیه روی نمونه های آثار تخریب شده در اثر کلسنگها نشان می دهد که در آنها مقادیر قابل توجهی اگزالات کلسیم انباشته شده است. ۲ نمودار شماره ۲ طیف رامان اگزالات کلسیم هیدراته را با یک ملکول آب هیدراته (الف) و با دو ملکول آب هیدراته (ب) نشان می دهد. باندهای

رامان در  $1472 \text{ cm}^{-1}$ ،  $908 \text{ cm}^{-1}$  و  $504 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به یون اگزالات است.

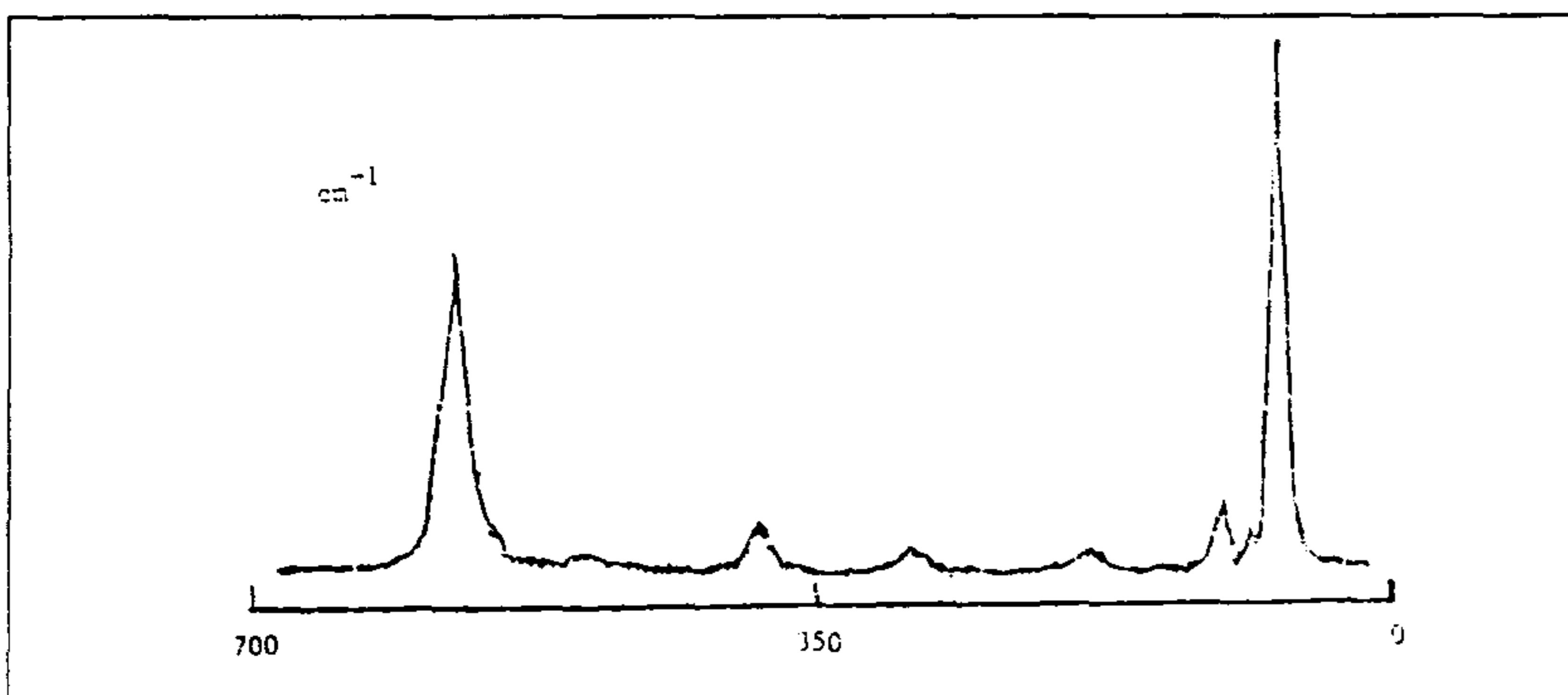
به نظر می رسد که کلسنگ در مکانیزم حیاتی خود مقداری اسید اگزالیکی تولید می کند که با کلسیم موجود در سنگها (و بویژه سنگ مرمر) تشکیل اگزالات کلسیم می دهد. این موضوع را می توان در نمودار شماره ۲ که مستقیماً در باقیمانده لایه های پیکره کلسنگ طیف نگاری شده مشاهده کرد. علاوه بر



نمودار شماره ۴- طیف رامان رنگ آبی لاپیس لازولی (لاجورد) در ناحیه ۱۷۰۰-۲۰۰  $\text{cm}^{-1}$ .



نمودار شماره ۵- طیف رامان رنگ اورپیمنت (زرنیخ زرد) در ناحیه ۱۱۰۰-۱۰۰  $\text{cm}^{-1}$ .



نمودار شماره ۶- طیف رامان سرب سرخ رنگ در ناحیه ۷۰۰-۱۰۰  $\text{cm}^{-1}$ .

این، مطالعات رامان نشان داده است که سلولز موجود در گل‌سنگ تا عمق قابل توجهی در سنگ نفوذ کرده و شاید این مسئله نیز در بروز خوردگی شدید این آثار موثر بوده است.<sup>۴</sup>

## بررسی رنگها در آثار هنری نقاشی

در آثار هنری نقاشی شده به صورت تابلو یا بر روی دیوار و نیز در رنگهای به کار رفته در کتابهای تاریخی، تشخیص رنگدانه های آلی و معدنی، از موارد مورد پژوهش است. اینگونه بررسی ها از یک سو ضمن تشخیص رنگدانه، نحوه حفاظت از آن را مورد توجه قرار می دهد و از سوی دیگر تا حدودی در تشخیص قدمت آثار هنری مورد استفاده قرار می گیرد.

نمواد شماره ۴ طیف رامان نمونه ای را به اندازه ۵ میکرون از یک تابلو نقاشی در کلیسای آبی (Abbey) پاریس نشان می دهد.<sup>۵</sup> بر اساس این طیف رنگدانه به کار رفته در نقاشی مزبور «لاجورد» (Lapis Lazuli) است که در زمانهای گذشته از مناطق کوهستانی کوههای هندوکش افغانستان تهیه می شده است. با توجه به تاریخ ورود این رنگ به اروپا، می توان تاریخ ترسیم تابلو را مشخص کرد.

نمودار شماره ۵ طیف رامان رنگدانه ای به نام زرنیخ زرد (Orpiment) و نمودار شماره ۶ طیف رامان رنگدانه سرب سرخ (Red Lead) را نشان می دهد. این طیفها از رنگ به کار رفته حاشیه کتاب انجیل مربوط به قرن ۱۲ که در پاریس به رشته تحریر درآمده ثبت شده است. تحلیل طیفهای بالا نشان می دهد که رنگ بکار رفته در این کتاب از رنگدانه زرنیخ زرد با فرمول  $\text{As}_2\text{S}_3$  و سرب سرخ با فرمول  $\text{Pb} = 3\text{O} = 4$  است.<sup>۶</sup>

## نتیجه گیری

با توجه به مطالعات انجام شده فوق می توان به صراحت اظهار نظر کرد که تکنیک رامان علاوه بر کاربردهای ویژه در علوم و صنایع مختلف، در بررسی آثار هنری نیز روشی فوق العاده و در برخی موارد منحصر به فرد است. مضافاً اینکه تکنیک فوق بر خلاف اکثر تکنیکها، یک روش غیر مخرب است و می توان با اطمینان خاطر نمونه های آثار هنری با ارزش را به وسیله آن مورد مطالعه قرار داد.

## پی نوشتها و مراجع

1. Aminzadeh, A. IR. J. Poly. Sci. Tech. No 6, 125, 1993.
2. Aminzadeh, A. In Preparation for Publication.
3. Edwards, H. G.M. etal. Int. Bio-det. No 25, 49, 1991.
4. Edwards, H.G.M. Personal Communication.
5. Delhay, M, etal. Mesures. No 50, 119, 1985.
6. Vigoreux, J. B, etal. Spectrochim. Acta. No. 38, 393, 1982.