Investigating Raman Spectroscopy for Studies in the Field of Cultural Heritage

Nazli Darkhal

Master of Nuclear Physics, Reserch Center for Conservation of Cultural Relics, Research Institute of Cultural Heritage & Tourism, Tehran, Iran.

Abstract

Raman microscopy is a powerful, rapid, and non-destructive technique that enables chemical microanalysis and chemical imaging (chemical mapping). These features make Raman microscope an ideal and widely used tool in research and analytical laboratories. Raman analysis is based on the interaction of light with the chemical bonds of the sample and measures the spectrum corresponding to each point of the sample. The Raman signature is obviously dependent on the wavelengths of the excitation and reaction with the substrates. Therefore, each chemical compound has its own characteristic Raman spectrum, and in this way, qualitative and quantitative information can be obtained for each material. This instrumental analysis method, which is also considered non-destructive, can be perform the necessary study on an object without the need for sampling. Therefore, it is a very suitable method for studying exquisite historical artifacts that are practically impossible to sampling, and today it is of great interest to art and history researchers. The use of this method in the field of cultural heritage (such as restoration, archaeology, and architecture) is generally for identifying and analysis of the constituent materials of art and historical artifacts. Like other methods, it also has its drawbacks and limitations, along with its numerous advantages. Investigating and evaluating the characteristics of historical artifacts and their constituent components with regard to the fields of structure, technology, and pathology using non-destructive analysis (NDT) is one of the most important and considered aspects in archaeometry. In this article, the application of Raman in identifying ancient artifacts, including minerals, stones, patinas and corrosive products, glass, pottery, mortar, paint, adhesives, resin, paper, parchment, ink, and human remains, is examined. Examples of laboratory studies using the micro-Raman spectrometer of the Research Center for Conservation of Cultural Relics are also provided. Microspectrometry and SERS testing can be considered appropriate answer to archaeometric and conservation questions for each category of objects, using specific spectral parameters along with the latest advancements.

Keywords: Raman spectroscopy, historical artifacts, instrumental analysis.

Knowledge of Conservation and Restoration

Vol. 3(2) No.4
September 2020

https://kcr.richt.ir

Pages: 55 to 74

Corresponding Author

Nazli Darkhal

Master of Nuclear Physics, Reserch Center for Conservation of Cultural Relics, Research Institute of Cultural Heritage & Tourism, Tehran, Iran.

Email
n.darkhal@gmail

Copyright © 2020,Knowledge of Conservation and Restoration. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-noncommercial 4.0. International License which permits copy and redistribute the material just in noncommercial usages, provided the original work is properly cited.

بررسی طیف‌سنجی رامان جهت انجام مطالعات در حوزه میراث فرهنگی

نازلی دارخال

پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی–فرهنگی، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، تهران، ایران.

چگیده

آنالیز توسط میکروسکوپ رامان، یک روش قدرتمند، سریع و غیر مخرب است که امکان میکرو آنالیز شیمیایی و تصویربرداری شیمیایی (تهیه نقشه شیمیایی) را فراهم می‌کند. این ویژگی‌ها میکروسکوپ رامان را به یک ابزار ایدئال و پر کاربرد در تحقیقات و آزمایشگاه‌های آنالیز تبدیل کرده است. آنالیز رامان بر اساس برهمکنش نور با پیوندهای شیمیایی نمونه کار می‌کند و طیف متناظر با هر نقطه از نمونه را اندازه‌گیری می‌کند. نشانهٔ رامان به‌طور بدیهی وابسته به طول‌موج‌های برانگیخته و درگیر واکنش با زیرلایه‌ها است؛ بنابراین، هر ترکیب شیمیایی طیف رامان مشخصه خود را دارد و بدین‌صورت، می‌توان اطلاعات کیفی و کمی هر ماده را به دست آورد این روش آنالیز دستگاهی که جزء روش‌های غیر مخرب نیز محسوب می‌شود می‌تواند بدون نیاز به نمونه‌برداری از شیء مطالعه لازم را بر روی آن انجام دهد. ازاین‌رو روشی بسیار مناسب برای مطالعه روی آثار تاریخی نفیس که امکان نمونه‌برداری از آن‌ها عملاً وجود ندارد بوده و امروزه موردتوجه بسیار پژوهشگران هنر و تاریخ است. استفاده از این روش در حوزه میراث فرهنگی (همچون مرمت، باستان‌شناسی و معماری) عموماً جهت شناسایی و بررسی مواد متشکله آثار هنری و تاریخی است و همچون دیگر روش‌ها در کنار مزایای متعدد دارای نواقص و مشکلاتی نیز هست. بررسی و ارزیابی ویژگی‌های آثار تاریخی و اجزای تشکیل‌دهندهٔ آن‌ها با توجه به زمینه‌های ساختارشناسی، فن‌شناسی و آسیب‌شناسی به کمک آنالیزهای غیرمخرب، ازجمله جنبه‌های موردتوجه و حائز اهمیت در باستان‌سنجی به شمار می‌رود. در این مقاله کاربرد رامان در شناسایی آثار باستانی ازجمله: مواد معدنی، انواع سنگ‌ها به‌خصوص سنگ‌های قیمتی، پاتیناها و محصولات خورنده، شیشه، سفال، ملاط، رنگ، باند، رزین، کاغذ، پوست کاغذ، جوهر و بقایای انسانی مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین نمونه‌هایی از بررسی مطالعات آزمایشگاهی به‌وسیله دستگاه طیف سنجی میکرورامان پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار آورده شده است. آزمون میکروطیف‌سنجی و SERS را می‌توان پاسخی مناسب به سؤالات باستان‌سنجی و حفاظتی هر دسته از اشیاء، توسط پارامترهای طیفی اختصاصی همراه با به‌روزترین پیشرفت‌های موجود دانست.

واژگان کلیدی: طیف‌سنجی رامان، آثار تاریخی، آنالیز دستگاهی.

فصل‌نامه دانش حفاظت و مرمت

سال سوم، شماره ۲

شماره پیاپی ۴ ، تابستان ۱۳۹۹

https://kcr.richt.ir

صفحات: ۵۵ تا ۷۴

نویسنده مسئول

نازلی دارخال

پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی–فرهنگی، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، تهران، ایران.

رایانامه

n.darkhal@gmail

مقاله منتخب سیزدهمین همایش دو سالانه حفاظت و مرمت اشیاء تاریخی – فرهنگی و آرایه های معماری.

دسترسی به این مقاله برای همگان آزاد است. هرگونه استفاده غیرتجاری از آن در صورت ارجاع مناسب، مجاز شناخته می‌شود.

مقدمه

زمانی که نور با ماده برخورد می‌کند، در اثر برهمکنش نور با مولکول‌های ماده حالت‌های مختلفی برای فوتون‌های تابشی پیش می‌آید. به دلیل برهمکنش ممکن است فوتون‌ها جذب یا پراکنده شوند و یا اینکه اصلاً با ماده تداخلی نداشته باشند و مستقیماً از آن عبور کنند. در زمانی که فوتون با مولکول برخورد کند و پراکنده شود، در این صورت لزوماً انرژی فوتون مطابق اختلاف ترازهای انرژی مولکول نیست. فوتون‌های پراکنده را می‌توان با جمع‌آوری نور در زاویه‌ای از پرتو نور فرودی مشاهده کرد. پراکندگی یک روش متداول است. به‌عنوان‌مثال، از آن به‌طور گسترده‌ای برای سنجش اندازه ذره و توزیع آن‌ها استفاده می‌شود. بااین‌حال، اصلی‌ترین روش پراکندگی مورداستفاده برای شناسایی مولکولی، پراکندگی رامان است. لیزرهای هلیم- نئون، با طول‌موج ۶۳۲/۸ نانومتر یا یک لیزر آرگون با طول‌موج ۵۱۴/۵ نانومتر، به‌عنوان منبع تهییج به کار می‌روند. در انتخاب منبع موردنظر، باید دقت شود؛ چرا که تأثیر مستقیمی روی فلورسانس تولید شده توسط نمونه یا ناخالصی‌هایی که می‌توانند طیف موردنظر را تحت‌تأثیر قرار دهند، دارد. بااین‌حال، اثر فلورسانس با به کار بردن منبع مادون‌قرمز نزدیک با طول‌موج‌های بالاتر، می‌تواند به حداقل برسد. برای این کار، یک منبع لیزر لعل نئودیم- ایتریم آلومینیم (Nd-YGA)، در طول‌موج ۱۰۶۴ نانومتر، به همراه طیف‌سنج تبدیل فوریه رامان قابل‌استفاده است (Hendra et al, 1991). همچنین لیزرهایی با طول‌موج ۵۳۲ و ۷۸۵ نانومتر، طول‌موج‌هایی رایج جهت طیف‌سنجی رامان هستند.

میکروسکوپی رامان، یک روش شناسایی مهم برای بسیاری از سؤالات مربوط به مرمّت است. این روش با تولید طیف رامان با بزرگ‌نمایی فضایی یک میکرومتر، امکان بررسی نمونه‌هایی در مقادیر گرم را فراهم می‌سازد (Smith and Clark, 2004; Ferraro, 2003; Corset et al, 1989).

شیوه‌های متعدد خاص طیف‌سنجی رامان وجود دارند که جهت ثبت طیف از آن‌ها استفاده می‌شود. طیف‌سنجی رزونانس رامان (RRS)، از تشعشع تصادمی بهره می‌برد که تقریباً منطبق با فرکانس یک انتقال الکترونی در نمونه است (Edwaeds and Rull Perez, 2004). در این فرآیند، یک الکترون به یک حالت برانگیخته الکترونی ارتقا می‌یابد که بلافاصله به یک سطح ارتعاشی حالت پایه الکترونی برمی‌گردد. روش RRS، دارای مشخصه شدت بسیار بزرگ‌تر از یک تابش پخش شده است. طیف‌سنجی سطوح گسترده رامان [1](SERS)، شامل ایجاد طیف رامان جذب شده روی سطوح نمونه‌های فلزی، نظیر طلا و نقره است. در اینجا نیز شدت باندهای خاصی برای یک مولکول در یک سطح فلزی افزایش می‌یابد (Edwards and Rull Perez, 2004; Long 2005; Ferraro, 2003,2004).

قابلیت شناسایی طیف گسترده‌ای از نمونه‌ها، با حداقل مراحل آماده‌سازی از مزیت‌های طیف‌سنجی رامان است. (Ferraro, 2003) پلیمرهای جامد به شکل پودر، لایه‌نازک یا الیاف، با توجه به در دسترس بودن طیف گسترده‌ای از سل‌های جامد تجاری، قابل‌شناسایی‌اند. مایعات نیز توسط لوله‌های موئین یا سرنگ‌های مخصوص که جهت مقادیر مختلف نمونه انتخاب می‌شوند، شناسایی می‌گردند. سل‌های دمایی نیز در دسترس هستند. اگر احتمال خطر ناشی از گرم‌شدن بیش از حد نمونه توسط تابش لیزر وجود داشته است، امکان سردکردن نمونه یا استفاده از یک سل چرخان وجود دارد. به دلیل امکان انتقال تابش نور مرئی یا مادون‌قرمز نزدیک در مسافت‌های طولانی توسط فیبرهای نوری، نمونه‌برداری فیبر نوری میسر است که این امر، امکان شناسایی نمونه‌های حجیم و مشکل را فراهم می‌کند (Edwards and Rull Perez, 2004).

شناخت و تحلیل مواد به کار رفته در آثار هنری از این حیث بسیار پیچیده و دشوار است که به هیچ وجه نباید تغییری در ساختار اثر هنری اتفاق بیفتد. این قید زمانی اهمیت بیشتری پیدا می‌کند که اثر، هنری-تاریخی و ارزش آن برای یک ملت و یا کل دنیا بسیار حیاتی باشد. روش‌های طیف‌سنجی اکثراً روی ماده تخریب ایجاد نمی‌کنند و ماهیت آن را تغییر نمی‌دهند. به همین دلیل موزه‌ها و پژوهشکده‌های هنری از این روش‌ها برای شناسایی رنگ‌دانه‌های

نقاشی یا سفال‌ها، تشخیص قدمت رنگ به‌کاررفته در اثر هنری، تمییز رنگ‌های مصنوعی و طبیعی، بررسی ماندگاری رنگ‌ها و ... استفاده می‌کنند. طیف‌سنجی رامان در زمینه میراث فرهنگی به دلیل قابلیت حمل آن به طور فزاینده‌ای مورد توجه قرار می‌گیرد و امکان انجام تجزیه‌وتحلیل درجا را نه تنها در گالری‌های موزه و امکانات ذخیره‌سازی بلکه در مکان‌های باستان‌شناسی از جمله در فضای باز در کاربردهایی مانند تجزیه‌وتحلیل نقاشی‌های دیواری یا غار فراهم می‌کند.

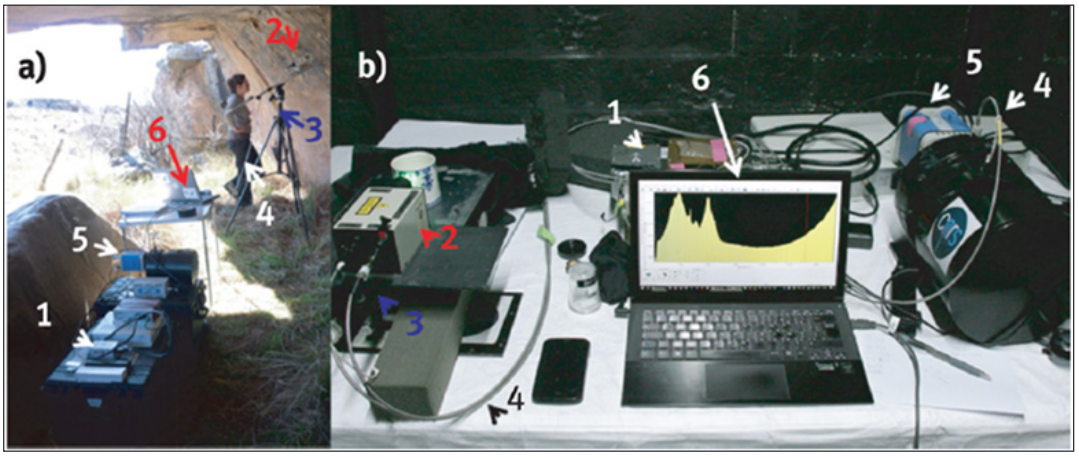
انتخاب نوع طیف‌سنج رامان

۱. ابزارهای رومیزی که معمولاً با دو لیزر تحریک می‌شوند، گاهی اوقات بیشتر (منابع ۲۵۵ UV یا ۳۲۵ نانومتر) تا ۷۸۵ nIR نانومتر) و به‌ندرت ۱۰۶۴ نانومتر). یک هد از راه دور را می‌توان با فیبرهای نوری به هم متصل کرد تا تجزیه‌وتحلیل آثار باستانی بسیار بزرگ را تسهیل کند که نمی‌توان آن‌ها را زیر میکروسکوپ استاندارد عمودی قرار داد. در موارد نادر، ابزار با میکروسکوپ افقی به‌منظور مطالعه سطوح عمودی مجسمه‌ها و غیره همراه می‌شود. عملکرد چنین ابزارهایی می‌تواند بسیار خوب باشد: پس‌زمینه صاف، وضوح بالا (~۰.۵ سانتی‌متر تا ۱)، دسترسی به سطوح پایین محدوده عدد موج (۱۰۰–۱۰ cm^{-1}) و حساسیت بالا.

۲. تنظیمات رامان از راه دور (پرتابل) که یک منبع لیزر (معمولاً ۵۳۲ یا ۷۸۵ نانومتر) متصل شده توسط فیبرهای نوری (تا ۳۰ متر) را به یک سر از راه دور و به طیف‌سنج مرتبط می‌کند (شکل۱). CCD در ۲۰۰ K خنک می‌شود. به‌طورکلی، این ابزارها بالاتر از ۳۲۰۰ سانتی‌متر تا ۱ کار نمی‌کنند. وضوح متوسط است (~۵ cm^{-1})؛ یک پالت بزرگ از اپتیک در دسترس است و یک لپ تاپ برای تجسم و مدیریت ابزار کافی است.

۳. ابزارهای دستی با لیزر ۵۳۲، ۷۸۵ یا ۱۰۲۴ نانومتر تحریک می‌شوند. وضوح پایین (~10 cm^{-1}) و عدم قطعیت پس‌زمینه (محاسبه‌شده) مانع از تشخیص/اندازه‌گیری نوارهای گسترده می‌شود و فقط نوری با بزرگنمایی (بسیار) کم امکان‌پذیر است. همچنین تصویرسازی روی نمایشگر بزرگ و نیز بررسی داده‌ها امکان‌پذیر نیست.

همان‌طور که در بالا اشاره کردیم، شدت اثر رامان برای عملکرد ترکیب و پیوند، بسیار متغیر است و بنابراین فقط وسایل با حساسیت بالا قادر به شناسایی اکثر فازها هستند. برخی قله‌های منحصربه‌فرد بسیار



شکل ۱: مثال‌هایی از اندازه‌گیری محلی: (a) تحلیل‌های خارجی رنگ‌دانه‌ها و لایه‌ها در پناهگاه هنری سنگ[۲] (جنوب آفریقا) و (b) تحقیق در مورد خمیر نرم ظروف چینی در انبار یک موزه:
۱: لیزر؛ ۲: سر پرتابل؛ ۳: پشتیبانی؛ ۴: فیبرهای نوری؛ ۵: شناساگر CCD و طیف‌سنج؛ ۶: لپتاپ.

بـه یکدیگـر نزدیک‌انـد (مثـل سـولفات‌ها، نیترات‌هـا و کربنات‌هـا) و یـک رزولوشـن خـوب بـرای مقایسـه و تشـخیص فازهـای متفـاوت آن‌ها، نیـاز اسـت(Colomban et al.,2012).

بـرخی سـؤالات اصـلی نـاشی از تحقیقـات بین‌رشـته‌ای اسـت کـه در آن باستان‌سـنجی – متشـکل از تعامـل بیـن علـوم انسـانی و رشـته‌های علـمی – بـرای پاسـخ بـه سـؤالات «چگونـه؟»، «چـه کـسی؟»، «چـه زمـانی؟» و «کجـا؟» بـه کار می‌آیـد. میکـرو طیف‌سـنجی رامـان معمـولاً می‌توانـد پاسـخ بـرخی از ایـن سـؤالات را بدهـد زیـرا می‌توانـد اطلاعـات مربـوط بـه ویژگی‌هـا و بـررسی صحـت و تاریـخ نسـبی و منشـأ را به‌دسـت آورد. تعییـن مشـخصات می‌توانـد بـرای بـررسی سـاختار ترکیب‌هـای طبیـعی از جملـه سـنگ‌های قیمـتی و کانی‌هـا یـا بـرای کشـف مـواد شیمیـایی خـام و تولیـد فنـاوری استفاده‌شـده در سـاخت مـواد مصنـوعی، بـه کار رود. مـواد شیمیـایی خـام در بـرخی مـوارد می‌توانـد نـور را از منبعـش سـاطع کنـد، امـا بایـد در نظـر داشـت کـه بـرای مـواد مشـخصی، مـکان منبـع، کار و فـروش الزامـاً یکسـان نیسـتند. سیـر تکامـلی و انتشـار تولیـد فنّاوری معمولا سـبب منحصـر بـه فـرد شـدن پیشـرفت‌های یـک فرهنـگ یـا تبـادل فـوت و فـن گروه‌هـای انسـانی متفـاوت می‌شـود؛ بـرای مثـال در سـفال‌های لعـاب‌دار. میکـرو طیف‌سـنجی در ایـن رشـته ممکـن اسـت بـرای شناسـایی کانی‌هـای بسیاری در سـفال یـا اجسـام پورسـلین[3]، لعـاب یـا رابـط آن‌هـا (Colomban et al.,2001; and Tanevska et al., 2009) و ترکیـب بنـدی لعـاب (Colomban et al.,2001) (Tanevska et al., 2009، شیشـه (Caggiani et al.,2017)، مینـا (Caggiani et al.,2013) مفیـد واقـع شـود.

رویکردها

امـکان بیشـتر و گسـترده‌تر پویـش اندازه‌گیـری رامـان بـرای میـراث فرهنـگی، به‌طـور عمـده بـه دلیـل افزایـش دسـترسی لیزرهـای کوچک‌سـازی شناسـاگرها و الکترونیک آن‌هـا و همچنیـن کامپیوتـر لپ‌تـاپ، از سـال ۲۰۰۰ شـروع شـد کـه اسـتفاده از ابـزار دقیـق قابل‌حمـل را امکان‌پذیـر سـاخت؛ یـک بـررسی ایـن تحـول را بـه همـراه مزایـا و مشـکلاتش ثبـت می‌کنـد (Colomban et al.,2012). ایـن رویکـرد امـروزه در تمـام رشـته‌های پژوهـشی باستان‌شـناسی بـه کار گرفتـه می‌شـود کـه شـامل گروه‌هـای داخـلی و خـارجی می‌شـود؛ بـرخی از ایـن مثال‌هـا در ادامـه آورده شـده اسـت.

طیف‌هـای خـام به‌دسـت‌آمده می‌توانـد در عملکردهـای ریـاضی بـرای پشـتیبانی تفسیـر و مقایسـه‌کردن آن‌هـا بـا یکدیگـر، مورداسـتفاده قـرار گیـرد. پاک‌کـردن نوسـانات ناگهـانی نـاشی از عوامـل خـارجی[4] و تصحیـح پس‌زمینـه توسـط ابـزار تفریـق پایـه، قـدم اول اسـت. در صـورت نیـاز، طیف‌هـا می‌تواننـد تحـت رفتارهـای مختلـف مثـل عادی‌سـازی یـا تجزیـهٔ پیوندهـا قـرار گیرنـد (Colomban et al.,2008). شـدت‌های پیونـد (سیگنال‌هـای تجزیه‌شـده) می‌تواننـد بـا یکدیگـر از لحـاظ نسـبت‌های محاسـباتی مرتبـط باشـند کـه شـاخص‌های طیف‌سـنجی آن‌هـا بـرای بـرخی ویژگی‌هـای مـواد اختصاصی‌انـد. پارامترهـای طیف‌سـنجی مثـل موقعیـت، شـدت و عـرض (عـرض کامـل در نصـف ارتفـاع FWHM)، می‌تواننـد مشـابه متغیرهـا رفتـار کننـد و در معـرض رفتارهـای آمـاری مثـل تجزیه‌وتحلیـل خوشـه‌ای و عناصـر اصـلی بـا هـدف دسـته–بندی گروه‌هـای ابـزار قـرار گیرنـد (Colomban et al.,2017) کـه روش بسیـار اسـتفاده شـده‌ای در مسـائل پیـش روسـت.

پاسخ به سؤالات باستان‌شناسی

تعییـن زمـانی اساسـاً پاسـخ بـه نیـاز قیمت‌گـذاری یـک شیء اسـت کـه می‌توانـد از راه غیرمسـتقیم نیـز بـرای تعییـن زمـان نسـبی (نـه دقیـق) انجـام پذیـرد: یـک مثـال رایـج آن، شناسـایی رامـان در رنگ‌دانه‌هـا و ترکیبـات شیشـه‌ای اسـت کـه بعـد از یـک تاریخ مشـخص[5] اسـتفاده یـا ترکیـب می‌شـود. تلاش‌هـایی بـرای انتسـاب می‌توانـد مبتـنی بـر تشـخیص مـواد و مصنوعـات معمـولی هنرمندان یـا کارگاه‌هـای خـاصی باشـد (Caggiani et al.,2014). در مـورد سـؤال مربـوط بـه منشـأ، جـدا از اطلاعـاتی کـه می–توانیـم از بـرخی مـوارد توسـط مـواد خـام بـه دسـت آوریـم، یـک رویکـرد بسیـار کاربـردی دیگـر در رابطـه بـا طیف‌سـنجی رامـان، تحلیل‌هـای آمـاری چنـد متغیـره اسـت. ایـن رویکـرد بـرای دسـته‌بندی گـروهی اشیـایی کـه توسـط تفاوت‌هـا و شباهت‌هایشـان شـناخته می‌شـوند،

مفید است و می‌تواند متناسب با منشأ آن‌ها باشد مخصوصاً در مورد منابع زمین‌شناسی مواد طبیعی مثل ابسیدین[۶] (Carter et al.,2009) یا رزین‌های طبیعی (Daher et al.,2013 و Teodor et al.,2005). یا روند سوختن (Colomban et al.,2005). جدا از مشکلات باستان‌شناسی، مشارکت مهم و رو به افزایش دیگر طیف‌سنجی رامان را در میراث فرهنگی باید به یاد آورد که شامل تمام مسائل حفاظتی از جمله بررسی همه‌ی دلایل تغییر و تخریب (Colomban et al.,2007 و Caggiani et al.,2011). و حفاظت متعاقب و توصیه‌های ترمیم، است (Badea et al.,2015).

نقاشی‌ها

طیف‌سنجی رامان، شیوه‌ای عالی جهت شناسایی نقاشی‌ها، شامل نقاشی‌های دیواری و سه‌پایه‌ای، تابلوهای نقاشی و هنر صخره‌ای مربوط به دوره‌های مختلف است. درحالی‌که به نقاشی‌های مشخصی که دارای ابعادی هستند که امکان بررسی مستقیم با استفاده از طیف‌سنجی رامان را می‌دهد، نمونه‌های بزرگ‌تر با ایجاد تراشه‌های کوچک مورد بررسی قرار می‌گیرند. با پیشرفت‌های متعدد در زمینه تولید طیف‌سنج‌های رامان قابل‌حمل، با استفاده از حسگرهای فیبر نوری، امکان بررسی‌های مستقیم در محل نقاشی‌ها فراهم شده است (Vandenabeele et al., 2001a). در انجام آزمایش‌های رامان روی نمونه‌ها، باید به‌احتمال آسیب‌شناسی از قدرت بالای لیزر استفاده شده، توجه خاصی داشت.

طیف‌سنجی رامان، کاربرد فراوانی در شناسایی رنگ‌دانه‌های نقاشی‌ها دارد و مطالعات زیادی در این زمینه صورت‌گرفته است (Edwards, Burgio and Clark, 2001; Bell et al, 1997 T; Rull Perez, 2001; Perardi et al., 2000; Otieno-Alego,2000;2005a, 2000; Vandenabeele and Moens, 2005 و منابع موجود در آن). رنگ‌دانه‌های معدنی، طیف‌های رامانی باکیفیت بالا تولید می‌کنند. این امر ناشی از این واقعیت است که چنین مواد بلورینی، پیک‌های رامان تیزی، به همراه ارتعاش‌های شبکه‌ای ایجاد می‌کنند که در نواحی طول‌موج‌های پایین‌تر طیف ظاهر می‌شوند. بااین‌حال، رنگ‌دانه‌ها اغلب اثر فلورسانس قابل‌توجهی تولید می‌کنند که امکان دارد طیف رامان را بپوشانند که این مشکل، با به‌کاربردن طول‌موج‌های تهییج بالاتر، قابل‌حل است.

مطالعه طیف رامان رنگ‌دانه‌های آلی سنتزی مشکل‌تر است. نمونه‌های متعددی از رنگ‌دانه‌های آلی مربوط به قرن بیستم وجود دارند که اثر فلورسانس شدیدی تولید می‌کنند و اغلب، طیف به مراتب ضعیف‌تری از همتاهای معدنی خود تولید می‌کنند. با این حال، بانک اطلاعاتی مناسبی جهت شناسایی رنگ‌دانه‌های به کار رفته در نقاشی‌های معاصر، در دسترس است (Vadenabeele et al. 2001a, 2000a). مجموعهٔ طیف‌های رامان رنگ‌دانه‌هایی که به وفور مورد استفاده قرار می‌گیرند، منتشر شده و مجموعه‌ای از این طیف‌ها نیز به‌صورت آنلاین در دسترس است (Burgion and; Bell er al,1997; Castro et al, 2005; Burrafato et al, 2004; Clark,2001). تخریب رنگ‌دانه‌ها نیز، با روش طیف‌سنجی رامان قابل‌مطالعه است، به‌عنوان‌مثال پارارلگار (زرد)، به‌عنوان پلی مورف که محصول تخریب نوری زرنیخ (نارنجی)، شناسایی شده است. (Clark and Gibbs, 1997a, 1998). لیزر بکار رفته در مطالعه رنگ‌دانه‌های مورداستفاده در نقاشی‌ها معمولاً با طول‌موج ۶۲۳، ۱۰۶۴، ۷۸۰ و ۵۱۴ نانومتر است.

آثار مکتوب

طیف‌سنجی رامان، یک روش بسیار مهم جهت مطالعهٔ دست‌نوشته‌ها، به‌ویژه دست‌نوشته‌های مربوط به قرون‌وسطی است. (Vendenabeele and Moens, 2004; Otieno-Alego, 2000). با پیشرفت‌های صورت‌گرفته در نمونه‌برداری رامان، با استفاده از روش‌های غیر تخریبی و میدانی، تعداد مطالعات مربوط به آثار مکتوب، به‌خصوص دست‌نوشته‌های مصور قرون‌وسطی افزایش‌یافته است. اگر سکّوی یک میکروسکوپ رامان، به اندازهٔ کافی بزرگ باشد، یک شیء می‌تواند به‌طور مستقیم تحت تابش اشعهٔ لیزر قرار گیرد. در اغلب موارد، صفحه‌ای شیشه‌ای، به‌طور مستقیم روی دست‌نوشته قرار می‌گیرد تا

احتمال آسیب ناشی از شدّت بیش از حدّ لیزر تابانده شده، کاهش یابد.

طیف‌سنج رامان، به‌عنوان مؤثرترین روش برای مطالعهٔ رنگ‌دانه‌ها و رنگ‌زاهای مورداستفاده در دست‌نوشته‌های مصوّر شناخته‌شده است و گزارش‌های متعددی دربارهٔ مطالعهٔ دست‌نوشته‌های مصوّر قرون‌وسطی انتشاریافته‌اند. (Clark, 1995a,; Bicchieri et al., 2000; Best et al., 1993Vandenabeele and Moens, 2004; 1995b, 1999, 2002, 2005 و ارجاعات موجود در آن).به‌عنوان‌مثال در مطالعهٔ یک کتاب گروه کُر قرن سیزدهم که مربوط به شمال ایتالیاست، در یک نامهٔ تاریخی لایه‌هایی از رنگ لاجوردی روی آزوریت، توسط میکروسکوپ شناسایی شد (Clark, Best et al,. 1992, 1995b). این رنگ‌دانه‌های آبی، به‌راحتی با بررسی طیف رامان آن‌ها از هم تشخیص داده می‌شوند. چنین یافته‌هایی، سیر تحول استفاده از رنگ‌دانه‌ها را به تصویر می‌کشند. لاجورد و آزوریت، هر دو از رنگ‌دانه‌های مهم مورداستفاده در قرون‌وسطی هستند، اما لاجورد به دلیل فرایندهای پیچیده و زمان‌گیر تولید، از سنگ‌های نیمه گران‌بهایی که در افغانستان امروزی یافت می‌شدند، کمیاب‌تر بود. ازاین‌رو، فرایند لایه‌گذاری به این معنا بود که لاجورد گران‌بهاتر، طول عمر بیشتری داشته باشد. لیزر بکار رفته در مطالعه رنگ‌دانه‌های مورداستفاده در دست‌نوشته‌ها معمولاً با طول‌موج ۷۸۰ نانومتر و تعداد کمی با ۱۰۶۴ نانومتر است.

سفال‌ها

طیف رامان بدنهٔ سفال‌ها، لعاب‌ها و رنگ‌دانه‌ها، اطلاعات مفیدی در خصوص شناسایی و فن‌آوری تولید آن‌ها ارائه می‌کند. (Colomban and Treppoz, 2001; Colomban, 2004, 2005; Clark et al,. 1997a, 1997b; Colomban et al,. 2001) بانک‌های اطلاعاتی متعدّدی وجود دارند که حاوی طیف‌های رامانی کانی‌های شناسایی شده در مطالعات سفال هستند (Colomban et Wang et al., 1994, Clark et al., 1997b, al,1999) یک مثال از طبقه‌بندی اطلاعات حاصل از مطالعهٔ بدنهٔ سفال‌ها با استفاده از طیف‌سنجی رامان، فرق‌گذاری بین سفال‌های گل نرم و گل سفت است (Colomban et al., 2001 Colomban, 2005;). سفال‌های خمیری نرم، باندهای ویژه‌ای در ۶۷۰ و ۶۳۵ cm^{-1}، به دلیل وجود بتا ولاستونیت ($CaSiO_6$) و باندهای ۹۷۰ و ۴۱۵ cm^{-1} را به دلیل وجود تری کلسین فسفات (β-$Ca_3(PO_4)_2$) نشان می‌دهند. این باندها در سفال گل سفت وجود ندارند و به جای آن‌ها، باندهای مولیت ($3Al_2O_3+2SiO_2$) یا فاز شیشه‌ای شبه مولیت در ۴۸۰، ۹۰ و ۱۱۳۰ cm^{-1}، ظاهر می‌شوند. طیف‌سنجی رامان همچنین، جهت تأیید فرایند تولید و منبع موادّ خام مورداستفاده در سفال، به کار می‌رود. به‌عنوان‌مثال در یک بررسی رامان سفال‌های قرن پانزدهم ویتنامی، آناتاز موجود در فضاهای خالی تشکیل‌شده در داخل لعاب شناسایی شد (Liern et al., 2002; Colomban,2005).

شیشه

از آنجا که تغییرات ساختار سیلیسی شیشه، به دلیل افزودنی، تغییراتی در باندهای رامان چنین موادّی ایجاد می‌کند، شیشه‌ها را می‌توان با استفاده از طیف‌سنجی رامان مورد تجزیه‌وتحلیل قرارداد (Colomban, ۲۰۰۵). بر اساس باندهای خمشی و کششی Si-O که به ترتیب، حوالی ۱۰۰۰ و ۵۰۰ cm^{-1} در طیف ظاهر می‌شوند، می‌توان شیشه‌ها را طبقه‌بندی نمود. برای شیشه‌های حاوی مقادیر زیاد فلزات قلیایی خاکی، سرب یا روی که مخلّ پیوندهای سیلیسی‌اند ،شدّت باندها در ناحیه 1000 cm^{-1}، قوی‌تر می‌باشند. طیف رامان کانی‌هایی که جهت ایجاد رنگ در شیشه‌های رنگی به کار می‌روند، گزارش شده‌اند که در شناسایی چنین موادّی از آن‌ها کمک گرفته می‌شود (Bouchard (Edwards and Tait, 1998 ; and smith, 2003, 2005). به‌عنوان‌مثال یک مطالعهٔ IT-Raman شیشه رنگی انگلیسی مربوط به قرن دوازدهم و نوزدهم، با موفقیت قرمز اُکر را به‌عنوان رنگ‌دانه قرمز به‌کار رفته در این شیشه شناسایی کرد.

سنگ‌ها

طیف‌سنجی رامان، به‌طور گسترده جهت مطالعات سنگ‌های قیمتی به‌کاررفته است.(Chen et al.,

2004 ; Calligaro et al., 2002; Kiefert et al., 2005 ; 1986Smith, 2005a, 2005b ; Smallwood et al., 1997 ; Reiche et al., 2004). شیوه‌های نمونه‌برداری رامان، نظیر حسگرهای فیبر نوری و میکروسکوپی، امکان مطالعهٔ سنگ‌های قیمتی، حتّی در مکان‌های نصب‌شدهٔ آن‌ها را می‌دهد. علاوه‌برآن، سنگ‌ها در پشت شیشه و یا پلاستیک نیز قابل بررسی‌اند. از آنجا که بیشتر سنگ‌های قیمتی رنگی‌اند، احتمال دارد اثر فلورسانس مشکل‌ساز باشد. با این وجود، انتخاب درست طول‌موج تحریک‌کننده می‌تواند مشکل را به حدّاقل رساند. مجموعه طیف‌های رامان که جهت شناسایی سنگ‌های قیمتی مناسب‌اند، در دسترس هستند (Pinet et al.m 1992). میکروسکوپی رامان، امکان شناسایی ناخالصی‌ها را در سنگ‌های طبیعی می‌دهد و از این رو امکان منشأ یابی آن‌ها و در موارد خاصی، امکان تشخیص طبیعی یا مصنوعی بودن آن‌ها را می‌دهد. به‌عنوان‌مثال یک مطالعهٔ رامان روی ناخالصی موجود در یک نمونهٔ زمرّد انجام شد که ناخالصی مورد نظر کربن تشخیص داده شده و در نتیجه، منشأ این نمونه به یک معدن خاص در کلمبیا نسبت داده شد (Sodo et al., 2003). علاوه بر آن، زمرّد اصل از نوع بدل آن نظیر توپاز، با استفاده از مطالعهٔ رامان آن‌ها قابل تمایز است. شیوه‌های متعدّدی برای پرداخت سنگ‌های قیمتی وجود دارد که جهت بهبود ظاهر آن‌ها اعمال می‌شوند که چنین پرداخت‌هایی با استفاده از طیف‌سنجی رامان قابل ردیابی‌اند (Kiefert et al., 2001, Smith, 2005a 2005). به‌عنوان‌مثال سالیان متمادی در تلاش برای ساخت مروارید سیاه کمیاب، مرواریدها را در محلول نیترات نقره شناور می‌ساختند. چنین دست‌کاری‌هایی، به‌سادگی با طیف‌سنجی رامان قابل‌شناسایی‌اند. چراکه مروارید رنگ‌شده با نیترات نقره، یک باند مشخّصه در cm^{-1} ۲۴۰ نشان می‌دهد، در حالی که این باند در مروارید سیاه طبیعی وجود ندارد. (Kiefert et al., 2001) طیف سنجی رامان ، همچنین شیوهٔ مناسبی جهت مطالعهٔ سنگ‌های ساختمانی، به‌ویژه تخریب‌های به وجود آمده در سطح آن‌هاست (Potgieter , erez-Alonso et al., 2004, Vermaak et al., 2005).

مواد طبیعی

طیف‌سنجی رامان، برای شناسایی عاج بسیار مفید است این روش، قابلیت تشخیص آثار هنری ساخته شده با عاج فیل و عاجِ تقلبی را دارد (Edwards and Farwell, 1995 ;Edwards and Munshi, 2005 ; Edwards, 2000 ; 1998a).

ازآنجاکه ترکیب نسبی پروتئین و هیدروکسی آپاتیت، در عاج کاملاً مشخص است، باندهای رامان این ترکیبات می‌توانند به‌عنوان وسیله‌ای جهت شناسایی آثار هنری ساخته شده از عاج مورداستفاده قرار گیرند. طیف‌سنجی رامان، همچنین وسیله‌ای مناسب جهت شناسایی گونه‌های مختلف عاج است. ازآنجاکه مقدار ترکیبات معدنی و آلی گونه‌های مختلف متفاوت است، شدّت نسبی باندها نیز متفاوت خواهد بود. بااین‌حال تحلیل‌های چندمتغیره، در شناسایی تغییرات اندک در طیف‌ها بسیار موفق‌اند (Edwards et al., 1995 ; Edwards and Farwell, 1995).

طیف‌سنجی رامان یک روش غیر تخریبی جالب برای شناسایی بسیاری از رزین‌ها و صمغ‌هاست. جزئیات دقیق باندهای رامان کهربا، کوپال، سزوس، شلاک، رزین، کلوفان، کاج، ماستیک، کندر، مر و تعدادی از صمغ‌ها شناسایی شده‌اند (Brody et al., Brody et al., 2002 ; Edwards, 2005b, ; Edwards and Falk, Edwards and Farwell, 1996 ; 2000b Vandenabeele et al., 2003 ; Edwards and Munshi, 2005 ; Edwards et al,. 1998b). طیف‌سنجی رامان، در مطالعهٔ کهربا نیز کاربرد داشته است. به‌طوری‌که منشأ جغرافیایی جواهرات حاوی کهربا، از طریق اندازه‌گیری مقدار اسید سکسینیک تعیین شده و نیز تقلب‌های معاصر صورت‌گرفته بر اساس رزین‌های فنولی، شناسایی شدند (Edwards and Farwell, 1996 ; Brody et al., 2001b).

اگرچه نسبت باندهای رامان در نواحی cm^{-1}۱۵۴۳– ۱۷۷۱ و ۱۵۱۰–۱۴۰۰ cm^{-1} طیف رامان و شدّت نسبی باندهای ۱۶۴۶ cm^{-1}/ ۱۴۵۰ cm^{-1} ، رابطهٔ مستقیمی با سن زمین‌شناسی کهربا ندارند ، نسبت I^{1450} / I^{1646} می‌تواند تا حدّ زیادی نشان دهندهٔ بلوغ نمونه

باشد، به‌عنوان‌مثال جایی که یک نمونهٔ کهربا و یا کوپال، حاوی ترکیبات دی ترپنوئید باشد، این نسبت برای نمونه‌های نابالغ، حدوداً ۱/۵ است ، امّا بری نمونه‌های بالغ ، این نسب ۰/۴ خواهد بود.

منسوجات

طیف‌سنجی رامان، با موفّقیّت جهت مطالعهٔ منسوجات تاریخی، شامل شناسایی الیاف و نیز بررسی رنگ آن‌ها، مورد بهره‌برداری قرار گرفته است. مطالعات متعدّدی طیف‌های رامان مربوط به الیاف تاریخی، شامل کتان، پشم و ابریشم را گزارش کرده‌اند که در آن‌ها باندهای رامان مشخصهٔ هر کدام معرفی شده و طیف مرجع شناسایی این‌گونه موادّ تهیه شده است (Edwards and Wyeth, 2005 ; Edwards and Falk, 1997b ; Edwards et al., 1996b, Edwards et al., 1997b).

میزان تخریب الیاف نیز، با استفاده از بررسی طیف رامان آن‌ها امکان‌پذیر است. به‌عنوان‌مثال به دلیل اینکه سلولز مستعد شکافتگی پیوندهای C-O-C است، باندهای رامان این ترکیب را می‌توان پایش نمود. تغییرات باندهای اتر نسبت به باندهای گروه‌های CH_2، جهت پایش تخریب مورد استفاده قرار می‌گیرد. طیف‌سنجی رامان، روش معمولی جهت مطالعهٔ رنگ منسوجات بوده است. (Burgeois and Shadi et ; Schrader et al., 2000; Keen et al., 1998; Coupry 1997 ; Church, 1990 Withnall et al., 2005 ; al., 2003). کروموفورهای بسیاری از رنگ‌زاها، اثرات رزونانسی رامان تولید می‌کنند و ازاین‌رو، مقادیر بسیار کم رنگ‌زاها روی الیاف نساجی قابل‌شناسایی است. رنگ‌زاهایی از قبیل نیل، پورپورین، آلیزارین و روناس، با موفّقیّت توسّط روش‌های رامان شناسایی شده‌اند. همچنین، امکان شناسایی نیل که از منابع مختلف به‌دست‌آمده است نیز، وجود دارد (Withnall at al., 2005 ; Shadi et al., 2003 ; Coupry et al., 1997).

فلزات

درحالی‌که فلزات خالص و آلیاژهای آن‌ها طیف رامان ایجاد نمی‌کنند، اکسیدهای فلزات و دیگر محصولات خوردگی، طیف‌های مشخّصی ایجاد می‌کنند. (Bouchard and Smith, 2003 ; Robinet and Thickett, 2005 ; Bouchard and Smith, 2005). مجموعه‌های حاوی طیف‌های رامان محصولات بالقوّه خوردگی منتشر شده‌اند که در شناسایی چنین ترکیباتی کمک شایانی می‌کنند (Hayez al., 2004 ; Bouchard and Smith, 2005 ; Bouchard and Smith, 2003). مزیّت میکروسکوپی رامان، مطالعهٔ لایهٔ خوردگی، بدون هیچ مزاحمتی است. این روش اطلاعات تکمیلی نسبت به آنچه با استفاده از XRD به‌دست‌آمده، ارائه می‌کند. به‌عنوان‌مثال از طیف‌سنجی رامان می‌توان جهت تشخیص تفاوت بین محصولات خوردگی آهن، مگنتیت (Fe_3O_4) و ماگرنیت ($Y\text{-}Fe_2O_3$) استفاده کرد، درحالی‌که با استفاده از XRD، تنها تفاوت‌های جزئی در این دو شبکهٔ بلوری قابل‌ردیابی است.

مطالعات آزمایشگاهی رامان در پژوهشکده حفاظت و مرمت

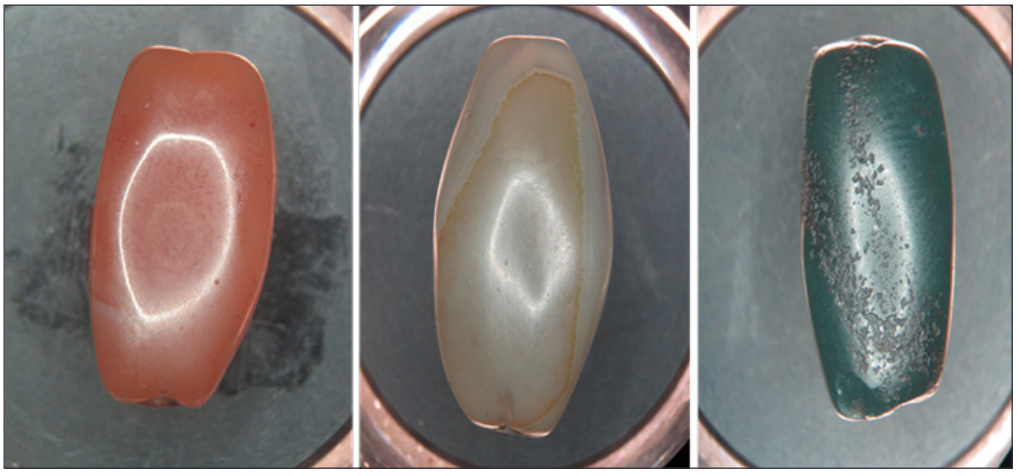
دستگاه طیف‌سنجی رامان موجود در پژوهشکده حفاظت و مرمت مدل آ پوس از شرکت دانش‌بنیان تکسان است که مجهز به یک لیزر سبزرنگ با طول‌موج ۵۳۲ نانومتر است و برای کانونی کردن پرتو بر روی نقاط مختلف نمونه از لنزهای شیئی (4X، 10X، 40X و 60X) استفاده شد. میکروسکوپ رامان آ پوس دارای وضوح و تفکیک‌پذیری طیفی 10 (cm^{-1}) است. این میکروسکوپ همچنین دارای یک سطح نگهدارنده است که امکان چرخش و جابه‌جایی نمونه‌ها را در سه محور X، Y و Z فراهم می‌کند.

سنگ‌های قیمتی و نیمه قیمتی

شناسایی گوهرسنگ‌ها از مواردی هستند که به‌وسیله طیف‌سنجی میکرو رامان می‌توان به بررسی آن‌ها پرداخت.

تعداد بالایی از نمونه گوهرسنگ‌های تاریخی مورد آزمون قرار گرفتند که نتایج برخی از آن‌ها به شرح زیر است: (موارد بررسی‌شده حدود ۷۰ سنگ منسوب به عقیق مربوط به شهر سوخته سیستان شکل ۲ و ارگ تاریخی بم شکل ۳).

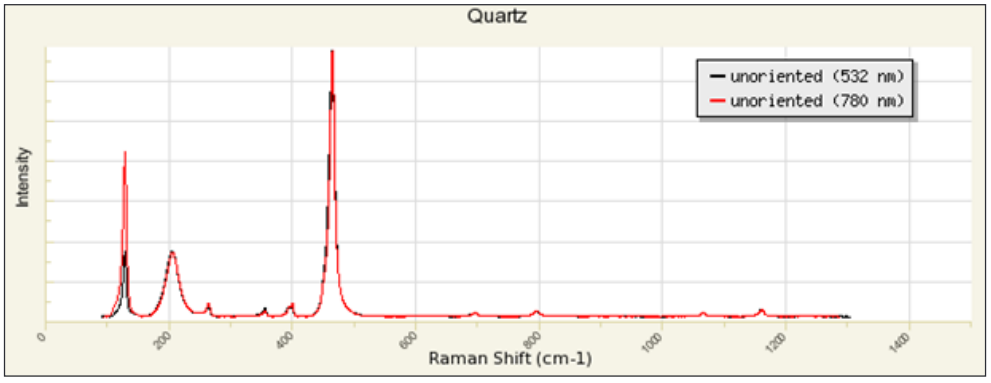
شکل۲. مجموعه زیورآلات ساخته شده از جنس عقیق، فیروزه، لاجورد، کلسیت، آراگونیت، گل پخته مربوط به شهر سوخته (موزه ملی ایران) (راست) مجموعه زیورآلات ساخته شده از جنس لاجورد، فیروزه، عقیق، آراگونیت،عقیق سلیمانی مربوط به شهر سوخته (موزه ملی ایران) (چپ).



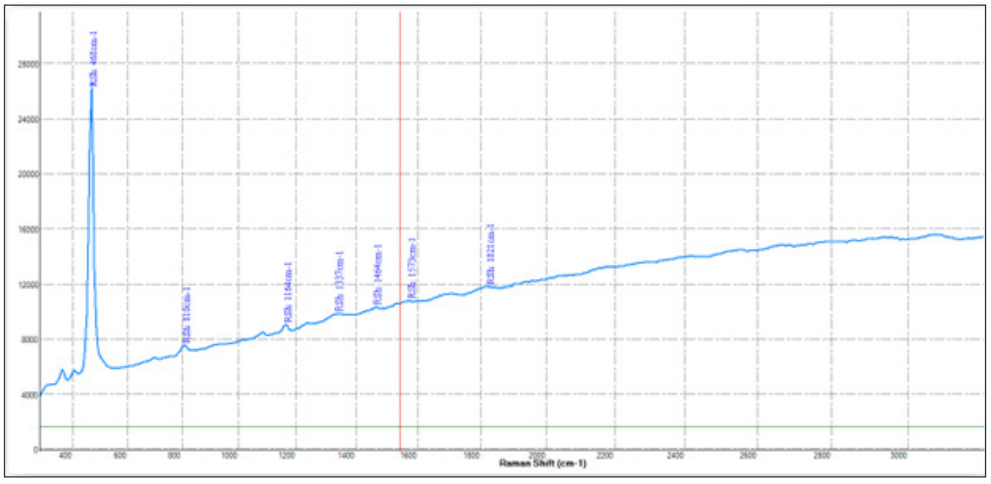
شکل ۳. تصویر مربوط به مهره سنگ‌های ارگ تاریخی بم.

طیف سنگ کوارتز (عقیق)

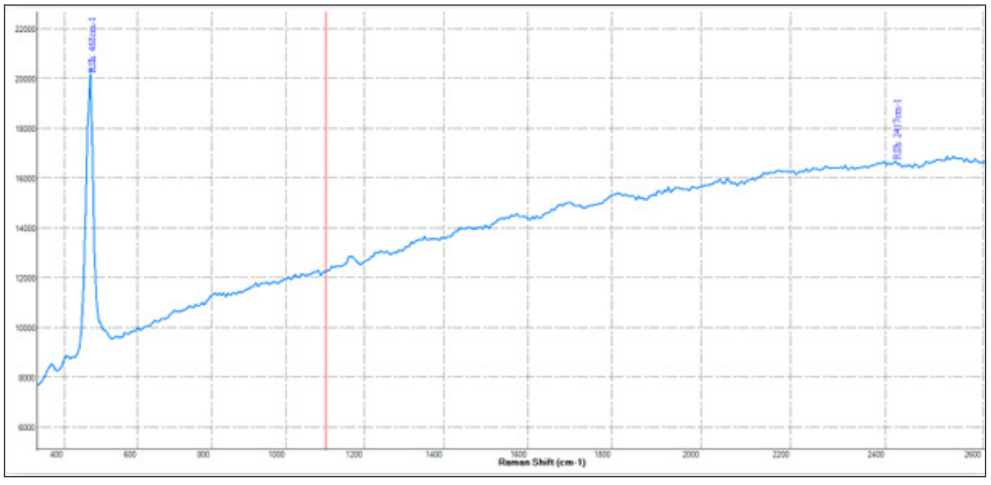
تطبیق طیف‌های مربوط به نمونه سنگ‌های شهر سوخته در محدوده ۴۰۰ تا ۵۰۰ cm^{-1} با طیف مرجع کوارتز (شکل ۴)، در سایت http://www.rruff.org نشان می‌دهد که در ساختار سنگ موجود SIO_2 در محدوده ۴۶۵ cm^{-1} و ۱۹۹ cm^{-1} و ۵۰۲ cm^{-1} طیف رامان وجود دارد. که شدت طیف در محدوده ۴۶۵ cm^{-1} بالا است و طیف اصلی حساب می‌شود. شکل ۵ مربوط به طیف نمونه عقیق شهر سوخته، شکل ۶ مربوط به طیف نمونه عقیق‌رنگی ارگ بم است.



شکل ۴. طیف مرجع کوارتز (عقیق) در سایت rruff.



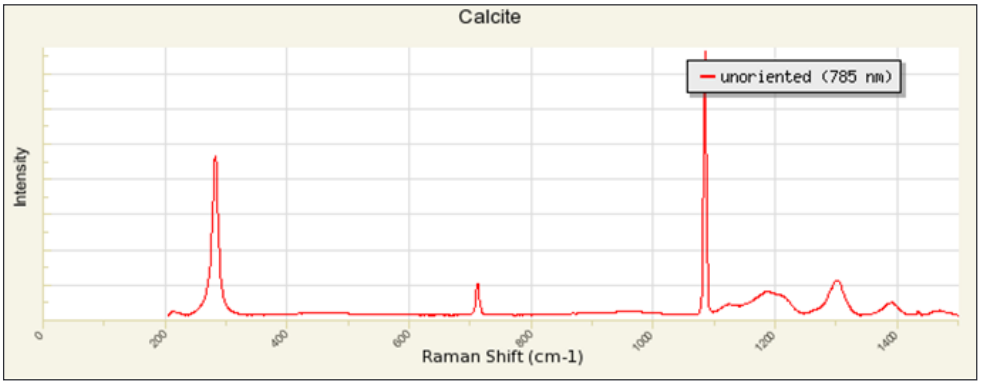
شکل ۵. طیف نمونه عقیق سنگ شهر سوخته (دستگاه میکرو رامان مدل آ پوس).



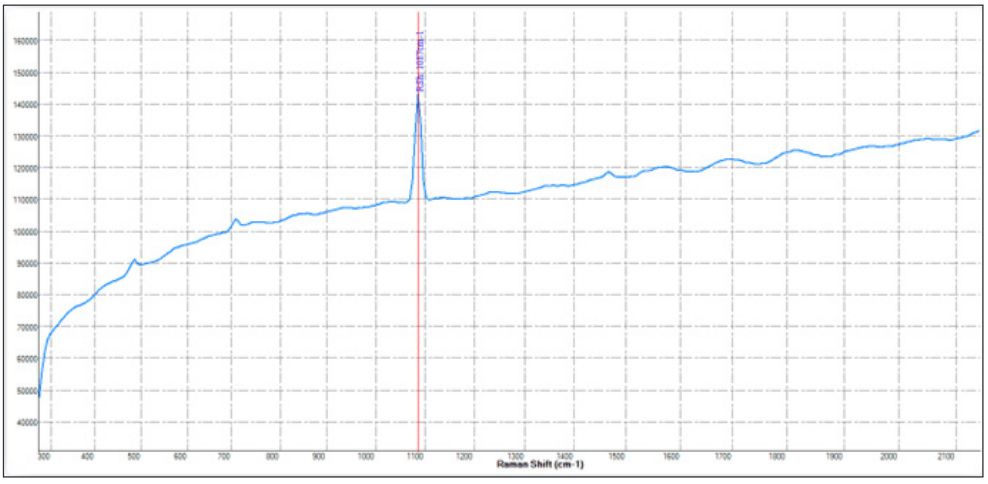
شکل ۶. طیف نمونه سنگ ارگ تاریخی بم (دستگاه میکرو رامان مدل آ پوس).

طیف سنگ کلسیت

تطبیق طیف‌های مربوط به نمونه سنگ‌های شهر سوخته در محدوده ۱۰۸۵ cm^{-1} و ۲۸۲ cm^{-1} و ۷۱۰ cm^{-1} ، مرجع کلسیت، شکل ۷ در سایت http://www.rruff.org نشان می‌دهد که در ساختار سنگ موجود $CaCO_3$ (سنگ Calcite) وجود دارد. که شدت طیف در محدوده ۱۰۸۵ cm^{-1} بالاست و طیف اصلی حساب می‌شود. شکل ۸ طیف نمونه سنگ شهر سوخته است.



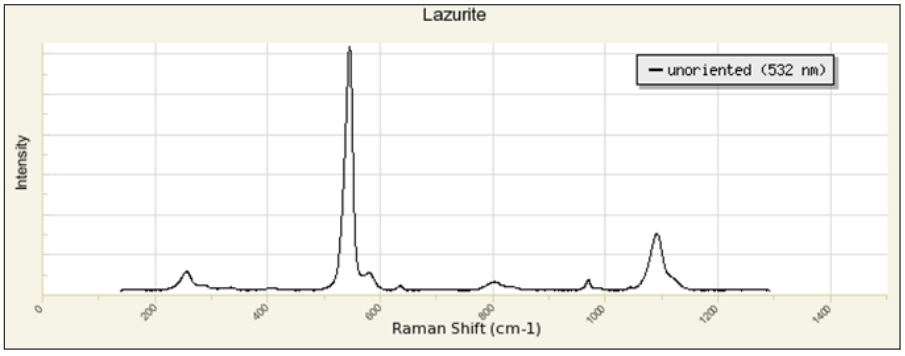
شکل ۷. طیف مرجع کلسیت در سایت rruff.



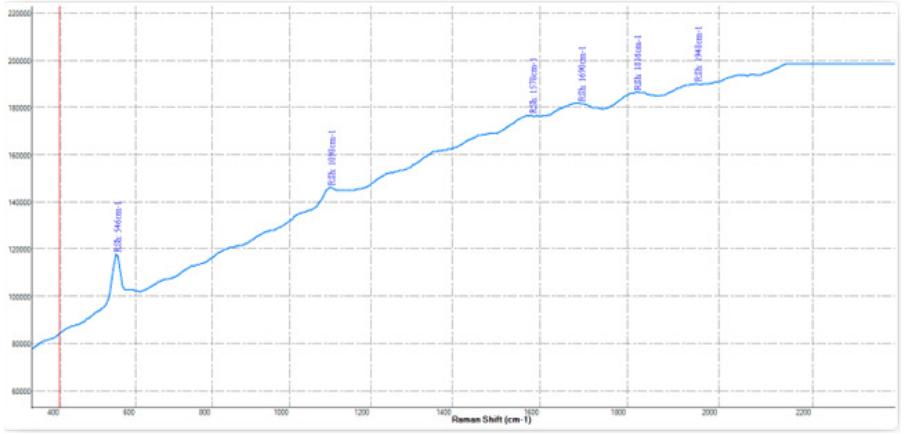
شکل ۸. نمونه سنگ شهر سوخته (دستگاه میکرو رامان مدل آ پوس).

طیف سنگ لازوریت (لاجورد)

تطبیق طیف‌های مربوط به نمونه سنگ‌های شهر سوخته در محدوده ۵۴۶ cm^{-1} و ۱۰۹۲ cm^{-1} و ۲۵۴ cm^{-1}، با طیف مرجع لازوریت، شکل ۹ در سایت http:// www.rruff.org نشان می‌دهد که در ساختار سنگ موجود $Na_3Ca(Si_3Al_3)O_{12}S$ وجود دارد. که شدت طیف در محدوده ۱۰۹۲ cm^{-1} بالاست و طیف اصلی حساب می‌شود. شکل ۱۰ مربوط به طیف نمونه سنگ شهر سوخته (دستگاه میکرو رامان مدل آ پوس) است.



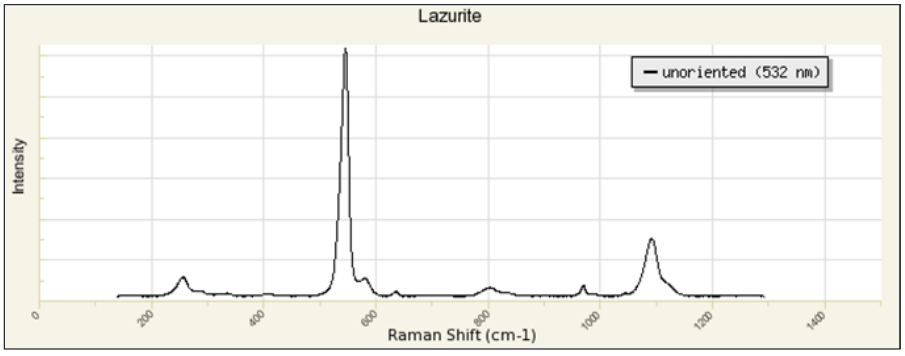
شکل ۹. طیف مرجع لازوریت در سایت rruff.



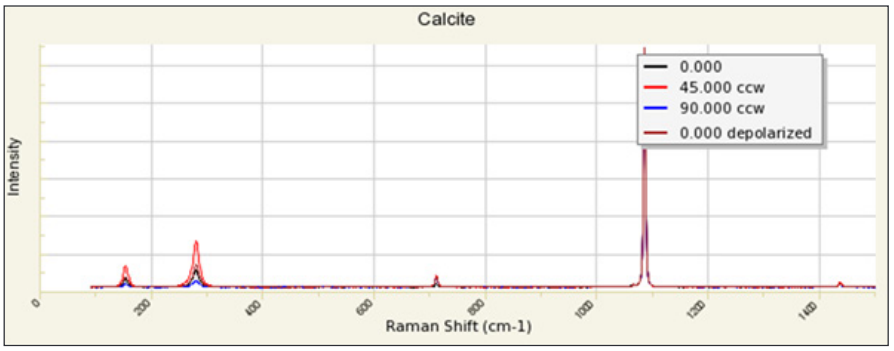
شکل۱۰. طیف نمونه سنگ شهر سوخته (دستگاه میکرو رامان مدل آ پوس).

صدف و مروارید

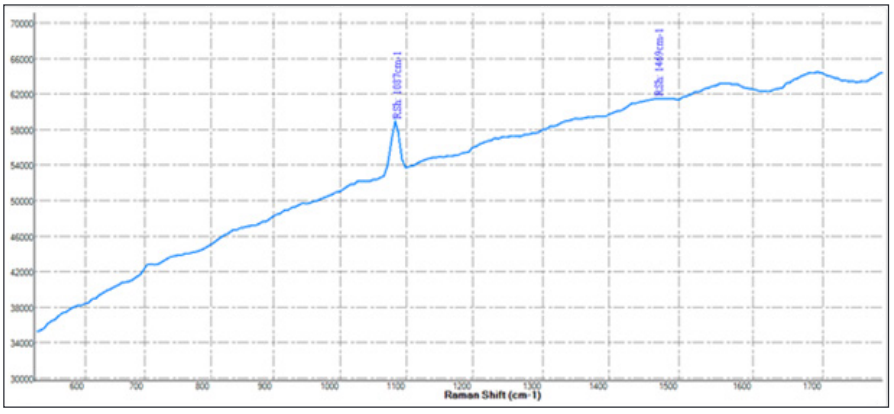
سه مورد مروارید و یک عدد صدف از محل نامعلوم مورد بررسی قرار گرفتند. تطبیق طیف‌های مربوط به نمونه‌ها در محدوده ۱۰۸۵ cm^{-1} و ۲۸۲ cm^{-1} و ۷۱۰ cm^{-1}، با طیف مرجع کلسیت، شکل ۱۱ در سایت http://www.rruff.org نشان می‌دهد که در ساختار نمونه موجود Calcite ($CaCO_3$) وجود دارد. که شدت طیف در محدوده ۱۰۸۵ cm^{-1} بالا است و طیف اصلی حساب می‌شود. شکل ۱۲ و شکل ۱۳ طیف‌های مربوط به نمونه مروارید و صدف (دستگاه میکرو رامان مدل آ پوس) است.



شکل ۱۱. طیف مرجع کلسیت در سایت rruff.



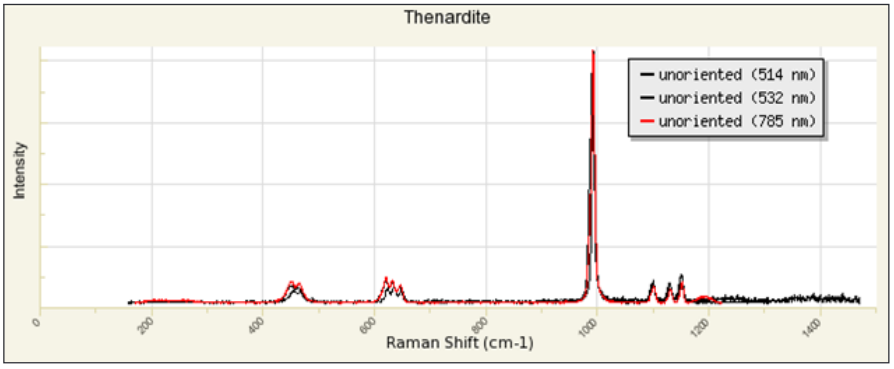
شکل ۱۲. طیف نمونه مروارید (دستگاه میکرو رامان مدل آ پوس).



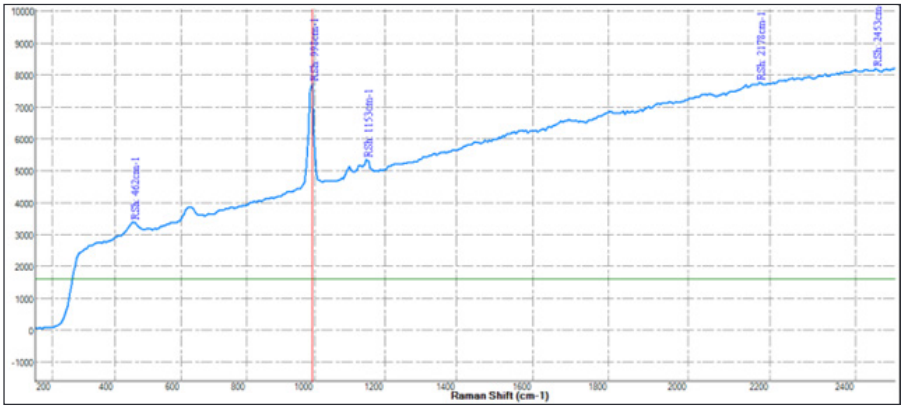
شکل ۱۳. طیف نمونه صدف (دستگاه میکرو رامان مدل آ پوس).

۳-۳- شوره روی آثار سفالی

نمونه از شوره‌های روی سفال در مناطق مختلف مورد بررسی قرار گرفتند. تطبیق طیف‌های مربوط به نمونه‌ها در محدوده ۱۰۲۸ cm^{-1} تا ۹۸۲، طیف به‌دست‌آمده از نمونه شباهت زیادی با طیف مرجع سولفات سدیم $Na_2(SO_4)$ دارد که شدت طیف در محدوده ۹۹۸ cm^{-1} بالا است و طیف اصلی حساب می‌شود (شکل ۱۴ و ۱۵).



شکل ۱۴. طیف مرجع سولفات سدیم در سایت rruff.



شکل ۱۵. طیف نمونه شوره سفال (دستگاه میکرو رامان مدل آ پوس).

بحث و نتیجه‌گیری

به طور خلاصه، در اثر رامان، نور توسط سطوح الکترونی جذب شده و تحریک نهایی سبب انتقال بین سطوح ارتعاش می‌شود؛ بنابراین طیف رامان بسیار مشابه جذب به‌دست‌آمده از فروسرخ (IR) است، هر دوی آن‌ها توسط بررسی گروه‌های عملکردی مواد و تناسب حالت‌های نرمال، قابل پیش‌بینی‌اند. این فرایند بسیار سریع و در مقیاس فمتوثانیه ($1fs=10^{-15}s$) رخ می‌دهد. برخلاف طیف‌های فروسرخ، قله‌های رامان به دلیل فقدان جفت قطبی قوی، عموماً محدودند. اگر ماده بی‌رنگ باشد یا پرتوی نور برانگیخته شده را جذب نکند، فعل‌وانفعالات سطوح الکترونی مجازی است. طیف‌های رامان همانند فروسرخ معمولاً در مقیاس cm^{-1} بیان می‌شود؛ اما واحدهای THz یا meV نیز قابل استفاده‌اند. انتقال ارتعاش می‌تواند ناشی از سطح بنیادی (طیف موجود رامان که حساسیت زیادی به دما ندارد؛ زیرا سطوح بنیادی همواره اشغال شده‌اند) یا سطح برانگیخته (طیف ناموجود رامان) باشد. طیف رامان یک حداکثر اختصاصی را نشان می‌دهد که با سیگنال پراکندگی الاستیک (ریلی) قرار گرفته در انرژی یا عدد موج مشابه لیزر متناسب است. شدت قلهٔ ناموجود[۷] همان قدر که فاصله‌اش از پیک ریلی بیشتر شود، به همان سرعت‌کاهش می‌یابد؛ زیرا جمعیت سطح ارتعاش فوقانی به صفر کاهش می‌یابد. معمولاً، فقط طرف موجود در نظر گرفته شده و مقیاس cm^{-1} باتوجه به انرژی برانگیختگی محاسبه می‌شود.

درک طیف رامان نیازمند شناسایی واحد ارتعاش و تناسب آن با وقتی است که شناسایی سلول توسط کریستالوگرافی انجام می‌شود و برای ترکیبات مولکولی (روش‌های فروسرخ و رامان، طیف‌سنجی مولکولی نامیده می‌شود) معمولاً برخلاف جامدات واضح است.

در ۱۰ سال گذشته، کوچک‌سازی منابع لیزری و افزایش عملکرد آشکارساز CCD و فیلترهای نوری توسعه و استفاده از روش‌ها را به‌ویژه در حوزه میراث فرهنگی تقویت کرده است. که به این دلایل می‌باشند: (۱) نوعی روش نوری است که تخصص کسب‌شده توسط آزمایش بصری آثار باستانی را افزایش داده و استفاده‌ی پیشرفته از وسایل نوری (میکروسکوپ و در فاصله‌ی زیاد (WD) و غیره) را مقدر می‌سازد؛ (۲) نوعی روش پراکندگی است؛ به‌عبارت‌دیگر در اکثر موارد به هیچ آماده‌سازی ای برای تحلیل آثار نیازی نیست؛ (۳) فعل و انفعالات اولیه در سطوح الکترونی رخ می‌دهد که سبب پدیده‌ی اختصاصی رامان می‌شود و زمانی که ماده رنگی است، اثر تشدید رامان شناسایی آثار کروموفور را امکان‌پذیر می‌کند؛ علاوه بر این، واکنش‌ها بین ذرات یا سطوح فلزی ممکن است سیگنال رامان را افزایش دهد که به اصطلاح طیف رامان افزایش سطح (SERS) نامیده می‌شود.

باوجود امکان به دست آوردن اطلاعات بیشتر از ترکیب طیف‌سنجی رامان و شیمی‌سنجی، ازآنجایی‌که اشیای میراث فرهنگی پیچیده بوده و سؤالات مرتبط بسیاری

وجـود دارد، یـک روش چنـد روشی، ترکیـب طیف‌سـنجی ارتعـاشی بـا مشـاهدات مقدماتی/میکروسـکوپی اسـت کـه تقریبـاً همیشـه بـرای مطالعـه کامـل میـراث فرهنـگی ارجحیـت دارد.

طیف‌سـنجی رامـان در حـوزه میـراث فرهنـگی در ایـران را می‌تـوان در رده فناوری‌هـای نویـن دانسـت. بـه دلیـل گسـتردگی آثـار تاریـخی نیـاز مبـرم بـه اسـتفاده از انـواع طیف‌سـنج رامـان بـا طول‌موج‌هـای متفـاوت هسـتیم از طـرفی مراکـز آزمایشـگاهی بـه دلایـل مختلـف از قبیـل خـرابی دسـتگاه‌ها (بـه علـت تحریم‌هـا قـادر بـه تعمیـرات اسـاسی آن نیسـتند)، نداشـتن اپراتـور، فقـدان دیتابیـس نتوانسـتند به‌صـورت مفیـد و جـدی همکاری‌هـای لازم را داشـته باشـند. عمـده تحقیقـات به‌صـورت کتابخانـه‌ای و اسـتفاده از نتایـج بررسی‌هـا در خـارج از کشـور ثبـت گردیـد. همچنیـن دسـتگاه موجـود در پژوهشـکده حفاظـت و مرمـت بـا طول‌مـوج ۵۳۲ نانومتـر قـادر بـه شناسـایی بخـشی از مـواد در ایـن حـوزه اسـت.

سپاسگزاری

بدین‌وسیلـه از حمایـت و پشـتیبانی ریـس پژوهشـکده حفاظـت و مرمـت آثـار تاریـخی فرهنـگی جنـاب آقـای دکتـر رازانی و جنـاب آقـای نوکنـده ریـس مـوزه مـلی ایران و جنـاب آقـای دکتـر ابراهیـمی ریس وقـت پایـگاه تاریخی ارگ بـم بـه سـبب در اختیـار قـراردادن نمونـه سـنگ‌های مـورد اسـتفاده در ایـن مقالـه تشـکر و قـدردانی می‌نمایـم.

حامیان مادی و معنوی

پژوهشـکده حفاظـت و مرمـت آثـار تاریـخی فرهنـگی حـامی مـادی و معنـوی ایـن پژوهـش بـوده اسـت.

پی‌نوشت‌ها

1. Surface Enhanced Raman Spectroscopy.
2. Rock Art.
3. Porcelain Body.
4. Cosmic Spikes.
5. Terminus Ante Quem.
6. Obsidian.
7. Anti-Stoke.

منابع

Badea, G. I., Caggiani, M. C., Colomban, P., Mangone, A., Teodor, E. D., & Teodor, E. S. (2015). FT-Raman and statistical analysis on thermally altered samples of amber. Applied Spectroscopy, 69(12), 1457–1463.

Brody, R. H., Edwards, H. G., & Pollard, A. M. (2002). Fourier transform-Raman spectroscopic study of natural resins of archaeological interest. Biopolymers: Original Research on Biomolecules, 67(2), 129-141.

Brown, S. D. (2000). Chemometrics. In R. A. Meyers (Ed.), Encyclopedia of Analytical Chemistry (Vol. 1, pp. 9671–9678). John Wiley & Sons Ltd.

Caggiani, M. C., & Colomban, P. (2011). Testing of Raman spectroscopy as a non-invasive tool for the investigation of glass-protected pastels. Journal of Raman Spectroscopy, 42(4), 790-798.

Caggiani, M. C., Colomban, P., Valotteau, C., Mangone, A., & Cambon, P. (2013). Mobile Raman spectroscopy analysis of ancient enamelled glass masterpieces. Analytical Methods, 5, 4345–4354.

Caggiani, M. C., Mangone, A., Mastrorocco, F., Taccogna, C., Laviano, R., & Giannossa, L. C. (2017). The tetris game of scientific investigation: Increase the score embedding analytical techniques. Raw materials and production technology of Roman glasses from Pompeii. Microchemical Journal, 131, 21–30.

Caggiani, M. C., Valotteau, C., & Colomban, P. (2014). Inside the glassmaker technology: search of Raman criteria to discriminate between Emile Gallé and Philippe-Joseph Brocard enamels and pigment signatures. Journal of Raman Spectroscopy, 45(6), 456-464.

Carter, E. A., Hargreaves, M. D., Kononenko, N., Graham, I., Edwards, H. G. M., Swarbrick, B., et al. (2009). Raman spectroscopy applied to understanding prehistoric obsidian trade in the Pacific region. Vibrational Spectroscopy, 50, 116–124.

Castro, K., Pérez, M., Rodríguez-Laso, M. D., & Madariaga, J. M. (2003). Peer reviewed: FTIR spectra database of inorganic art materials.

Castro, K., Pérez-Alonso, M., Rodríguez-Laso, M. D., Fernández, L. A., & Madariaga, J. M. (2005). On-line FT-Raman and dispersive Raman spectra database of artists' materials (e-VISART database). Analytical and Bioanalytical Chemistry, 382, 248-258.

Chen, T. H., Calligaro, T., Pages-Camagna, S., & Menu, M. (2004). Investigation of Chinese archaic jade by PIXE and pRaman spectrometry. Applied Physics A, 79, 177–180.

Clark, R. H., & Gibbs, P. (1997a). Identification of lead (II) sulfide and pararealgar on a 13th century manuscript by Raman microscopy. Chemical communications, (11), 1003-1004.

Clark, R. J. (1995a). Pigment identification on medieval manuscripts by Raman microscopy. Journal of Molecular Structure, 347, 417-427.

Clark, R. J. (1995b). Raman microscopy: application to the identification of pigments on medieval manuscripts. Chemical Society Reviews, 24(3), 187-196.

Clark, R. J. (1999). Raman microscopy: sensitive probe of pigments on manuscripts, paintings and other artefacts. Journal of Molecular Structure, 480, 15-20.

Clark, R. J. (2002). Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface. Comptes Rendus Chimie, 5(1), 7-20.

Clark, R. J. (2005). Raman microscopy in the identification of pigments on manuscripts and other artwork. Scientific Examination of Art: Modern Techniques in Conservation and Analysis, 19-21.

Clark, R. J., & Gibbs, P. J. (1997b). Non–Destructive In Situ Study of Ancient Egyptian Faience by Raman Microscopy. Journal of Raman Spectroscopy, 28(2–3), 99-103.

Clark, R. J., & Gibbs, P. J. (1998). Peer reviewed: Raman microscopy of a 13th-century illuminated text. Analytical Chemistry, 70(3), 99A-104A.

Clark, R. J., Curri, L., Henshaw, G. S., & Laganara, C. (1997d). Characterization of brown–black and blue pigments in glazed pottery fragments from castel fiorentino (Foggia, Italy) by Raman Microscopy, X–Ray Powder Diffractometry and x–Ray photoelectron spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy, 28(2–3), 105-109.

Clark, R. J., Curri, M. L., & Laganara, C. (1997c). Raman microscopy: The identification of lapis lazuli on medieval pottery fragments from the south of Italy. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 53(4), 597-603.

Colomban, P. (2004). Raman spectrometry, a unique tool to analyze and classify ancient ceramics and glasses. Applied Physics A, 79, 167-170.

Colomban, P. (2005). Case study: Glasses, glazes and ceramics—Recognition of ancient technology from the Raman spectra. Raman spectroscopy in archaeology and art history, 192-206.

Colomban, P. (2005). On-site Raman identification and dating of ancient glasses: Procedures and tools. Journal of Cultural Heritage,

9(e55–60).

Colomban, P. (2008). On-site Raman analysis of antique and modern European porcelains by Raman macro- and micro-spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy, 32, 93–102.

Colomban, P. (2012a). The on-site/remote Raman analysis with portable instruments: A review of drawbacks and success in cultural heritage studies and other associated fields. Journal of Raman Spectroscopy, 43, 1529–1535.

Colomban, P., & Tournié, A. (2007). On-site Raman identification and dating of ancient/modern stained glasses at the Sainte-Chapelle, Paris. Journal of Cultural Heritage, 8(3), 242-256.

Colomban, P., & Treppoz, F. (2001b). Identification and differentiation of ancient and modern European porcelains by Raman macro–and micro–spectroscopy. Journal of Raman spectroscopy, 32(2), 93-102.

Colomban, P., De Laveaucoupet, R., & Milande, V. (2005). On–site Raman spectroscopic analysis of Kütahya fritwares. Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering, 36(9), 857-863.

Colomban, P., Sagon, G., & Faurel, X. (2001a). Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their coloured glazes and paintings. Journal of Raman Spectroscopy, 32(5), 351-360.

Colomban, P., Tournié, A., Meynard, P., & Maucuer, M. (2012b). On-site Raman and XRF analysis of Japanese/Chinese Bronze/Brass Patina - the search for specific Raman signatures. Journal of Raman Spectroscopy, 43, 799–808.

Daher, C., Paris, C., Le Hô, A.-S., Bellot-Gurlet, L., & Reggert, M. (2013). Advanced discriminating criteria for natural organic substances of cultural heritage interest: Spectral decomposition and multivariate analyses of FT-Raman and FT-IR signatures. Talanta, 115, 540–547.

Edwards, H. G. (2005b). Case study: Prehistoric art. Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History, HGM EDWARDS, JM CHALMERS (Eds), Royal Society of Chemistry, 84.

Edwards, H. G. (2005c). Overview: biological materials and degradation (p. 231). The Royal Society of Chemistry: Cambridge.

Edwards, H. G. M., & Rull Perez, F. (2004). Application of Fourier transform Raman spectroscopy to the characterization of parchment and vellum: II - Effect of biodeterioration and chemical deterioration on spectral interpretation. Journal of Raman Spectroscopy, 35, 754–760.

Edwards, H. G. M., Chalmers, J. M., & de Faria, D. L. A. (2004). Infrared, Raman microscopy and fibre-optic Raman spectroscopy (FORS). In S. K. Janssens & R. van Grieken (Eds.), Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials (pp. 359–395). Elsevier.

Edwards, H. G. M., Farwell, D. W., Rull Perez, F., & Medina Garcia, J. (2001). Medieval cantorals in the Valladolid Biblioteca: FT-Raman spectroscopic study. Analyst, 126, 255–261.

Edwards, H. G. M., Farwell, D. W., Seddon, T., & Tait, J. K. F. (1995). Scrimshaw - real or fake - a Transform Raman diagnostic study. Spectrochimica Acta Part A, 51, 2073–3081.

Edwards, H. G., & Chalmers, J. M. (Eds.). (2005a). Raman spectroscopy in archaeology and art history (Vol. 9). Royal Society of Chemistry.

Edwards, H. G., & Wyeth, P. A. U. L. (2005d). Case study: ancient textile fibres (p. 304). The Royal Society of Chemistry: Cambridge.

Edwards, H. G., Gniadecka, M., Petersen, S., Hansen, J. P. H., Nielsen, O. F., Christensen, D. H., & Wulf, H. C. (2002). NIR-FT Raman spectroscopy as a diagnostic probe for mummified skin and nails. Vibrational spectroscopy, 28(1), 3-15.

Ferraro, J. R., Nakamoto, K., & Brown, C. W. (2003). Introductory Raman Spectroscopy (2nd ed.). Academic Press.

Ferrer, N., & Sistach, M. C. (2005). Characterization by FTIR spectroscopy of ink components in ancient manuscripts. Restaurator, 26, 105–117.

Hayez, V., Gillaume, J., Hubin, A., & Terryn, H. (2004). Micro-Raman spectroscopy for the study of corrosion products on copper alloys: setting up a reference database and studying works of art. Journal of Raman Spectroscopy, 35, 732–738.

Hendra, P., Jones, C., & Warnes, H. (1991). Fourier Transform Raman Spectroscopy: Introduction and Chemical Applications. Ellis Horwood.

JEG.M. Edwards, Raman microscopy in art and archaeology: illumination of historical mysteries in rock art and frescoes, Spectroscopy, 17 (2002), 16-40.

Middleton, A. & Ambers, J. (2005). Case study: analysis of nephrite jade using Raman microscopy and X-ray fluoresce spectroscopy. In H. G. M. Edwards & I. M. Chalmers (Eds.), Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History (pp. 403–411). Chemistry, Cambridge.

Moroz, M., Roth, M., Boudeulle, M., & Panczer, G. (2000). Raman microspectroscopy and fluorescence of emeralds from various deposits. Journal of Raman Spectroscopy, 31, 485–490.

Ortega-Aviles, M., Vandenabeele, P., Tenorio, D., et al. (2005). Spectroscopic investigation of a Virgin of Sorrows canvas painting: a multi-method approach. Analytica Chimica Acta, 550, 164–172.

Otieno-Alego, V. (2000). Raman microscopy: a useful tool for the archaeometric analysis of pigments. In D. C. Creagh & D. A. Bradley (Eds.), Radiation in Art and Archaeometry (pp. 76–100). Elsevier.

Perardi, A., Zoppi, A., & Castellucci, E. (2000). Micro-Raman spectroscopy for standard and in situ characterization of painting materials. Journal of Cultural Heritage, 1, 5269-5272.

Pérez-Alonso, M., Castro, K., Martinez-Arkarazo, I., Angulo, M., Olazabal, M. A., & Madariaga, J. M. (2004). Analysis of bulk and inorganic degradation products of stones, mortars and wall paintings by portable Raman microprobe spectroscopy. Analytical and bioanalytical chemistry, 379, 42-50.

Pinet, M., Smith, D., & Lasnier, B. (1992). Utilité de la microsonde Raman pour l'identification non destructive des gemmes. In La Microsonde Ruman en Gemmologie, Revue Française de Gemmologie, No. Hors Série, 11–61.

Polikreti, K., & Maniatis, Y. (2002). A new methodology for the provenance of marble based on EPR spectroscopy. Archaeometry, 44, 1–21.

Potgieter-Vermaak, S. S., Godoi, R. H. M., Van Grieken, R., Potgieter, J. H., Oujja, M., & Castillejo, M. (2005). Micro-structural characterization of black crust and laser cleaning of building stones by micro-Raman and SEM techniques. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 61(11-12), 2460-2467.

Poulet, H., & Mathieu, J. P. (1970). Spectres de vibration et symétrie des cristaux. CRC Press.

Reiche, S., Pages-Campagna, L., & Lambacher, M. (2007). In situ investigations of archaeological materials by laser micro-Raman spectroscopy. In R. A. Meyer (Ed.), Encyclopedia of Analytical Chemistry (Vol. 11, pp. 5325–5340). John Wiley & Sons Ltd.

Schrader, B., Schulz, H., Adreev, G. N., et al. (2000). Non-destructive NIR-FF-Raman spectroscopy of plant and animal tissues, food, and works of art. Talanta, 53, 35–45.

Smith, D. C. (2005). Case study: Meso-American jade. In H. G. M. Edwards & I. M. Chalmers (Eds.), Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History (pp. 335–378). Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Smith, G. D., & Clark, R. J. H. (2004). Raman microscopy in archaeological science. Journal of Archaeological Science, 31, 137–160.

Sodo, M. Nardone, D. Ajo, G. Pozza and M. Bicchieri, Optical and structural Argentino gehological materials used in works of art and handicrafts, Journal of Cultural Heritage, 4 (2003), 3078-3208.

Tanevska, V., Colomban, P., Minceva-Sukarova, B., & Grupce, O. (2009). Characterization of pottery from the Republic of Macedonia I: Raman analyses of Byzantine glazed pottery excavated from Prilep and Skopje (12th–14th century). Journal of Raman Spectroscopy, 40, 1240–1248.

Teodor, E. S., Teodor, E. D., Virgolici, M., Manea, M. M., Truică, G., & Lițescu, S. C. (2010). Non-destructive analysis of amber artefacts from the prehistoric Cioclovina hoard (Romania). Journal of Archaeological Science, 37(10), 2386-2396.

Vandenabeele, P., & Moens, L. (2004). Pigment identification in illuminated manuscripts. In K. Janssens & R. van Grieken (Eds.), Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials (pp. 635–662). Elsevier.

Vandenabeele, P., Verpoort, F., & Moens, L. (2001). Non–destructive analysis of paintings using Fourier transform Raman spectroscopy with fibre optics. Journal of Raman Spectroscopy, 32(4), 263-269.

Vandenabeele, P., Weis, T. L., Grant, E. R., & Moens, L. J. (2004). A new instrument adapted to in situ Raman analysis of objects of art. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 379, 137–142.

Withnall, L. T., Shadi, B. Z., & Chowdhry, B. Z. (2005). Case study: the analysis of dyes by SERRS. In H. G. M. Edwards & J. M. Chalmers (Eds.), Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History (pp. 152–166). Royal Society of Chemistry, Cambridge.