



Zastosowanie spektroskopii Ramana w analizie i konserwacji dzieł sztuki

Beata Brożek-Pluska, J. Surmacki, Halina Abramczyk

*Politechnika Łódzka, Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej, Laboratorium
Laserowej Spektroskopii Molekularnej, 93-590 Łódź, Polska*

W roku 1928 Raman zaobserwował w widmie rozproszenia światła linie o przesuniętej częstości. Wielkość tego przesunięcia względem częstości światła pierwotnego odpowiadała częstościom oscylacji i rotacji cząsteczek rozpraszających. Zjawisko to, noszące nazwę zjawiska Ramana zostało teoretycznie przewidziane przez Smekala w roku 1925 i jest podstawą spektroskopii ramanowskiej. Rozpraszanie Ramana, w przeciwieństwie do rozpraszania Rayleigha, nie jest spójne z promieniowaniem pierwotnym. Obserwuje się przesunięcie częstości zarówno w stronę mniejszych energii – linie stokesowskie jak i w stronę większych energii – linie antystokesowskie, a wielkość obserwowanego przesunięcia koresponduje do własności cząsteczek rozpraszających.

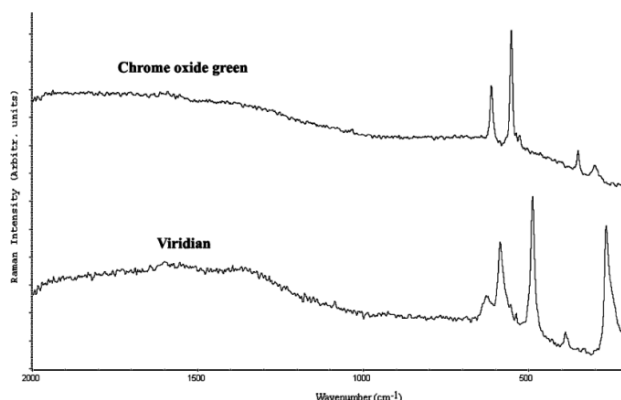
Mimo, iż spektroskopia Ramana znana jest już od prawie 100 lat dopiero w ostatnich latach dzięki rozwojowi mikroelektroniki oraz informatyki staje się coraz szerzej wykorzystywanym narzędziem badawczym. Główne zalety spektroskopii ramanowskiej, w porównaniu do innych metod spektroskopowych, to m.in.: możliwość przeprowadzania analizy w warunkach otoczenia oraz znikoma inwazyjność.

Szczególnie cennym z punktu widzenia zastosowań spektroskopii Ramana w analizie dzieł sztuki jest połączenie metod spektroskopii Ramana z mikroskopem konfokalnym. Połączenie takie pozwala m.in. na przedstawienie trójwymiarowej mapy rozkładu substancji w całej masie badanej próbki z ekstremalnie wysoką rozdzielczością, czyli wykonanie tak zwanego obrazowania Ramana. W technice tej nie jest wymagane żadne wstępne przygotowanie próbek. Konfokalna mikroskopia Ramana reprezentuje niewątpliwie nową generację obrazowania molekularnego. Chemiczna informacja otrzymana metodą obrazowania Ramana może być dodatkowo wzmocniona poprzez bezpośrednie sprzężenie z mikroskopem ATM o wysokiej rozdzielczości przestrzennej i topograficznej. Mikroskopowa technika Ramana stwarza ogromne możliwości również w dziedzinie konserwacji, renowacji i identyfikacji obrazów czy druków średniowiecznych. Identyfikacja materiałów użytych w manuskryptach o historycznej wartości, obrazach, drukach znajdowała się od dawna w centrum zainteresowania historyków sztuki. Niejednokrotnie odkrycia dotyczące zastosowanych materiałów prowadziły do rozszerzenia stanu naszej wiedzy o technologii chemicznej, sposobach przenoszenia wpływów kulturowych, szlakach handlowych w minionych czasach. Techniki chemii analitycznej były przez lata wykorzystywane w badaniu obiektów sztuki, jednak duża grupa tych technik to metody destruktywne zastosowanie, których wymaga: zdrapywania, zrywania, odłamywania i rozpuszczania badanego obiektu, aby wnioskować o jego naturze, niemożliwe było bowiem przeprowadzenie pomiaru *in situ*. Analiza różnych technik stosowanych w analizie np.: barwników porównując: mikroskopię skaningową, fluorescencję promieniowania X, dyfrakcję promieniowania X, IR, UV/VIS oraz spektroskopię Ramana,

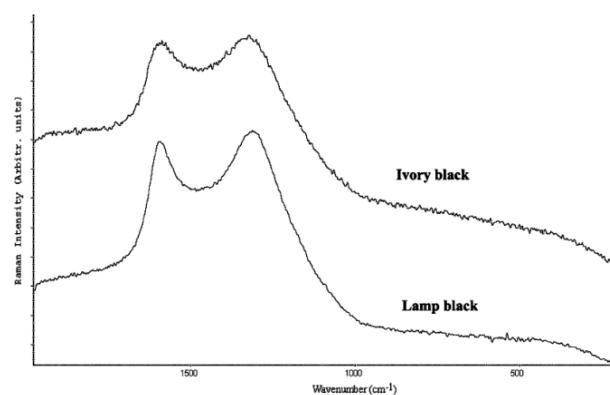
wskazuje, że technika Ramana oddaje największe usługi w analizie tej grupy związków. Mikroskopowa technika Ramana jest wręcz idealną metodą analityczną: czułą, niedestruktywną, selektywną oraz możliwą do zastosowania *in situ*. Dzięki wysokiej rozdzielczości przestrzennej, przestrajalności laserów, optymalizacji układów optycznych i elektronicznych można już otrzymywać w analizie dzieł sztuki silne sygnały Ramana czy też sygnały rezonansowego efektu Ramana. Charakterystyka pigmentów polega zazwyczaj na określeniu czy użyto pigmentów pojedynczych, czy też zastosowano mieszaniny do osiągnięcia optycznie tego samego lub podobnego koloru, czy efekt końcowy osiągnięto przez budowanie warstw farby o różnym składzie pigmentów, czy poprzez warstwy o różnych rozmiarach pigmentów.

Charakterystyka pigmentów pomaga w: renowacji – aby naprawiać zniszczone obrazy trzeba dopasować się do oryginalnych pigmentów, konserwacji – aby opiekować się dziełem sztuki trzeba znać wpływ ciepła, światła i zanieczyszczenia środowiska na obiekt i aby to było możliwe, konieczna jest pełna identyfikacja materiałów, w tym określenie daty ich powstania.

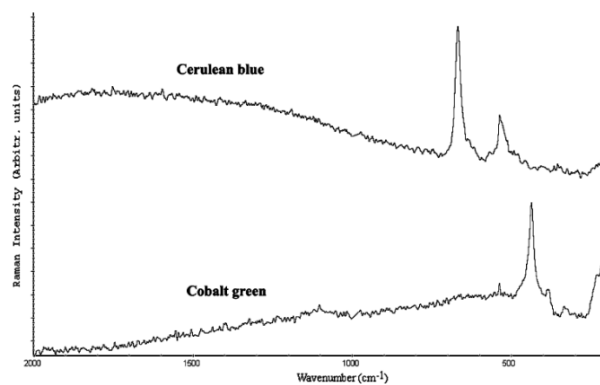
Znajomość struktury chemicznej pigmentów pozwala również na określenie autentyczności dzieła sztuki. Ultramaryna, wyprodukowana w 1828 r. jako syntetyczna wersja lazurytu, nie dziwi na obrazie Renoira „Les Parapluies” czy Moneta „Gare Saint Lazare”, ale zdziwiłaby na inicjałach śpiewnika z XIII. Żółty pigment siarczek kadmu używany od 1818 r. nie dziwi na obrazach impresjonistów, ale dziwiłaby na obrazie „Death of Acteon” Tycjana znajdującym się w National Gallery do malowania którego użyto cynianu ołowiu. Jeżeli możliwym w badanym dziele jest zidentyfikowanie błękitu egipskiego to dzieło może być datowane nawet na 3 tysiąclecie p.n.e., ale gdyby w obrazie uznanym za średniowieczny zidentyfikowano ftalocyjaninę, to falsyfikat nie może być wcześniejszy niż 1936 r., kiedy to zsyntetyzowano po raz pierwszy ten barwnik. Rysunki 1-4 przedstawiają widma Raman kilku wybranych pigmentów.



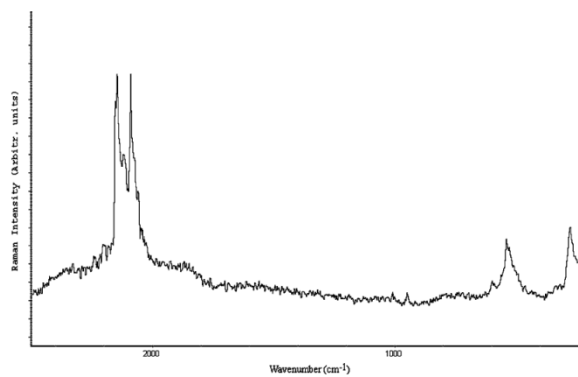
Rys. 1. Widma FT-Ramana dwóch pigmentów zawierających chrom.
(Anal Bioanal Chem 2005, 382, 248)



Rys. 2. Widma FT-Ramana dwóch pigmentów czarnych
(Anal Bioanal Chem 2005, 382, 248)



Rys. 3. Widma FT-Ramana dwóch pigmentów kobaltowych: niebieskiego
i zielonego (Anal Bioanal Chem 2005, 382, 248)



Rys. 4. Widmo FT-Ramana błękitu pruskiego
(Anal Bioanal Chem 2005, 382, 248)