ISSN 1512-1461

ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით იმ ბუნებრივი მინერალების გამოკვლევა, რომელთა საფუძველზეც მზადდებოდა წითელი და ოქროსფერი საღებრები უძველესი და შუასაუკუნოვანი ხელოვნების ნიმუშების მოსახატად

სერგო გოთოშია, ლამარა გოთოშია
რ. აგლაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი, თბილისი 0186, მინდელის 11, sergotoshia@yahoo.com

ანოტაცია:
სამუშაოში შესწავლილია ბუნებრივი მინერალების კინოვარის, რეალგარისა და აურიპიგმენტის ფონონური სპექტრები ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიის გამოყენებით. ბუნებრივი მინერალები მოპოვებული იყო სხვადასხვა ქვეყნის გეოლოგიური საბადოებიდან. პარამაგნიტური რეზონანსისა და რენტგენოფაზური ანალიზით განსაზღვრული იყო ამ მინერალებში მინარევების შემცველობა. დავადგინეთ სუფთა მინერალების ფონონური რამან-სპექტრები; აღმოვაჩინეთ იზომორფული მინარევის, სელენის, შესაბამისი ხვრელისმიერი ლოკალური რხევა. განვსაზღვრეთ ლოკალური რხევების შესაბამისი რამან-სიხშირეები. რამან-სპექტრების გამოკვლევის მეთოდით შემოთავაზებულია გეოლოგიურ საბადოთა იდენტიფიკაციის ალბათური მეთოდი. განხილულია შედეგების გამოყენება ანტიკური და შუასაუკუნოვანი ხელოვნების ნიმუშების შესწავლის მიზნით.

საკვანძო სიტყვები: *ლაზერული რამან-სპექტროსკოპია, ბუნებრივი მინერალები, პიგმენტური საღებრები, ნახევარგამტარები, კინოვარი, რეალგარი, აურიპიგმენტი, ფონონები, ლოკალური რხევები, ხელოვნების ნიმუშები*

შესავალი

ბოლო დროს რამან-სპექტროსკოპიის ტექნიკის განვითარებამ შესაძლებელი გახადა მისი გამოყენება ანტიკური და შუასაუკუნოვანი ეპოქების ხელოვნების ნიმუშების შესწავლის მიზნით. მაგალითად, სამუშაოებში [1-3] რგ (რამანის გაბნევა) შესწავლილ იქნა ეგვიპტური, იტალიური, ესპანური, ჩინური ფაიფურის, ფერწერული, და სასულიერო ხელოვნების ნიმუშები. ამ შრომებში რამან-ტექნიკით იდენტიფიცირებულ იქნა იმდროინდელი საღებრების პიგმენტები. გაშიფრულ იქნა ფერთა გამების შექმნის ტექნიკის ზოგიერთი საიდუმლოება. აღმოჩნდა, რომ ამ ფერების უმეტესი ნაწილი მიღებულია ბუნებრივი მინერალების საფუძველზე წარმოებული პიგმენტების საშუალებით. ამ პიგმენტებიდან კინოვარი გამოყენებულია, როგორც ერთერთი მთავარი საშუალება წითელი ფერების მისაღებად. ოქროსფერი შეფერილობისათვის კი ძალიან ხშირადაა გამოყენებული მინერალი აურიპიგმენტი As_2S_3. დროთა განმავლობაში წითელი კინოვარის პიგმენტმა შეიძლება განიცადოს დეგრადაცია, გადავიდეს მეტაცინაბარიტის ფაზურ მდგომარეობაში და ადრე არსებული ნათელი წითელი ფერები გამუქდეს, გადავიდეს შავ ფერებში. ჩვენ აქ წინასწარ დავსძენთ, რომ წითელი კინოვარის ფერი მკვეთრად იცვლება სელენის მინარევის დამატებითაც და

ISSN 1512-1461

მისი კონცენტრაციის გაზრდით უფრო და უფრო მუქდება. როდესაც კონცენტრაცია 1% და მეტია, კინოვარი ხდება გაუმჭვირვალე. 0.36%-მდე სელენის მინარევის შემცველობა არ იწვევს კინოვარის წითელი ფერის დაკარგვას. ამ თვალსაზრისით მნიშვნელოვანია HgS-ის ყველა ალოტროპიული მდგომარეობისა და დაბინძურების რამან-სპექტრებით იდენტიფიკაცია. ეს მნიშვნელოვანია ხელოვნების ნიმუშების რამან-სპექტრებით ანალიზის დროსაც პიგმენტების კლასიფიკაციის მიზნით.

შემდეგი მიზანია, დავადგინოთ, შესაძლებელია თუ არა ბუნებრივი მინერალის, კინოვარის, რამან-სპექტრები გამოყენებულ იქნას საბადოების ალბათური იდენტიფიკაციის ერთერთ საშუალებად. მაგალითად, შრომაში [2] შესწავლილი იყო ხელოვნების ნიმუშის, მეფე ჰეროდეს სასახლის კედლების მოხატულობათა ფერები. ანალიზი შესრულდა SEM მიკროსკოპისა და რამან-სპექტროსკოპიის საშუალებებით და იდენტიფიცირებულ იქნა კინოვარის პიგმენტი. სპექტრების ინფორმაციაზე დაყრდნობით გაირკვა, რომ პიგმენტი არ იყო დამზადებული ესპანეთის ანტიკური ხანის ალმადინის კინოვარის საბადოდან მოპოვებული მინერალის ბაზაზე. ალბათურ წყაროებად განისაზღვრა ესპანეთის საბადო ტარნა, ჩინეთის ჰუნანის პროვინცია და იტალიის ტოსკანის მონტე ამიატას კინოვარის საბადოები. სწორედ ამ საბადოებიდან მოპოვებული კინოვარის მინერალების რამან-სპექტრები შეადარეს მეფე ჰეროდეს სასახლის კედლების მოხატულობათა სინჯებიდან მიღებულ რამან-სპექტრებს.

ტრიგონალური ვერცხლისწლის სულფიდის კრისტალური მესერის რხევითი სპექტრი შესწავლილი იყო სხვადასხვა ავტორთა მიერ [4-8] როგორც იწ-სპექტროსკოპიით, ასევე ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით. აღნიშნულ სამუშაოებში არსებობს შეუსაბამობა ფონონების იდენტიფიკაციის საკითხში. მაგალითად, [6]-ში ფონონის პიკი, რომელიც მდებარეობს 202 სმ$^{-1}$ სიხშირეზე, მიაკუთვნეს E ტიპის რხევას, ხოლო [5]-ში ამ სიხშირეზე ფონონური პიკი საერთოდ ვერ აღმოაჩინეს.

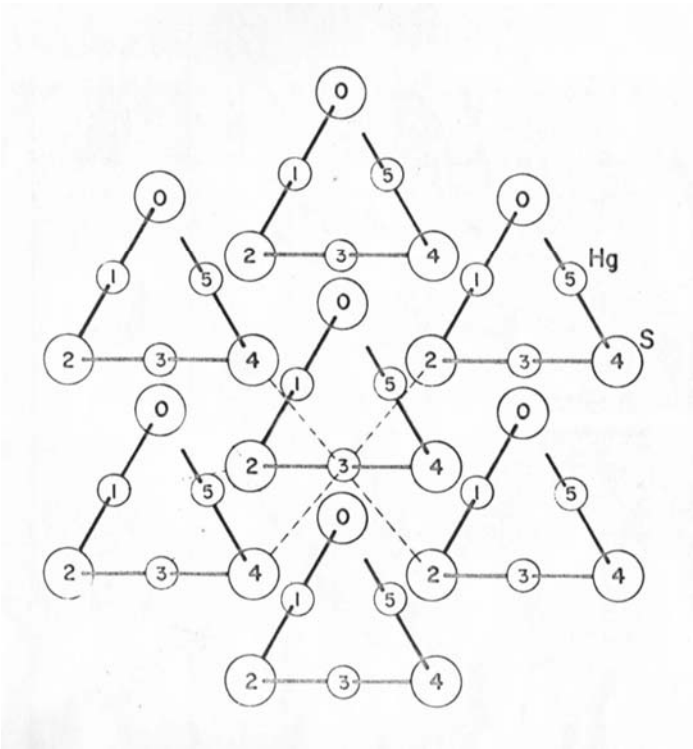
საერთაშორისო ლიტერატურის მონაცემების შედარებამ გვაჩვენა, რომ კინოვარის რამან-სპექტრების იდენტიფიკაციისას არსებობდა ფონონების მიკუთვნების განსხვავებული ვერსიები. ყველა ეს მონაცემი ეყრდნობოდა ბუნებრივი მინერალების გამოკვლევას და არცერთ მათგანში არ იყო აღნიშნული მათი სისუფთავის ხარისხი. სწორედ ამ მიზნით შევისწავლეთ სხვადასხვა საბადოდან მოპოვებული კინოვარები; მათი სისუფთავე წინასწარ შემოწმებული გვქონდა ელექტრონული პარამაგნიტული რეზონანსისა და რენტგენის საშუალებით. ამავე დროს გაგვაჩნდა ლაბორატორიული წესით მიღებული კინოვარიც, რომელიც სპეციალურად არ იყო ლეგირებული რაიმე მინარევით. მისი რამან-სპექტრების შესწავლით დავრწმუნდით ბუნებრივი სუფთა მინერალის რამან-სპექტრებთან მის აბსოლუტურ თანხვედრაში.

სხვა სამუშაოებისაგან განსხვავებით, ჩვენი გამოკვლევის თავისებურება იმაში მდგომარეობს, რომ შევისწავლეთ დიდი რაოდენობის ბუნებრივი მინერალები ტერიტორიულად დიდი მანძილით დაშორებული და სხვადსხვა ბუნებრივი კლიმატური პირობების მქონე სხვადასხვა გეოლოგიური საბადოებიდან. ასეთი მიდგომის მიზანია, დავადგინოთ სუფთა კინოვარის ზუსტი მახასიათებელი რამან-სპექტრი და ავხსნათ ზედმეტი პიკების წარმოქმნის მიზეზები.

ISSN 1512-1461

მინერალ კინოვარის სტრუქტურული თვისებები

A^2B^6 ჯგუფის თითოეული ორმაგი ნახევარგამტარი, რომელიც ნორმალურ პირობებში (ოთახის ტემპერატურა, ატმოსფერული წნევა) კრისტალდება Zn, Cd, Hg ურთიერთქმედებით S, Se, Te-თან, ერთი გამონაკლისის გარდა



ნახ. 1 კინოვარის სტრუქტურის სქემატური ხედი c ღერძის გასწვრივ

წარმოქმნის თუთიის კრიალას (T_d^2) ან ვიურციტის (C_{6V}^4) სტრუქტურას. ეს ერთადერთი გამონაკლისია წითელი კინოვარი, მინერალი სინგური, α-HgS. იგი ნორმალურ პირობებში სტაბილურ ფორმას წარმოქმნის D_3^4 სიმეტრიის სტრუქტურის სახით, რომელიც ორატომიანი ანალოგია ტრიგონალური ელემენტარული ნახევარგამტარებისა Se და Te. ტრიგონალური α-HgS შედგება ჰელიკონური Hg –S – Hg – S სპირალებისაგან, რომლებიც პარალელურადაა განთავსებული მესამე რიგის c-ღერძის მიმართ. ატომებს შორის მანძილი სპირალში Hg-S=2,36 Å, ხოლო სპირალებს შორის უმოკლესი მანძილია 3.2 Å [4]. ამ სტრუქტურის სქემატური ხედი c ღერძის გასწვრივ მოცემულია ნახ. 1-ზე.

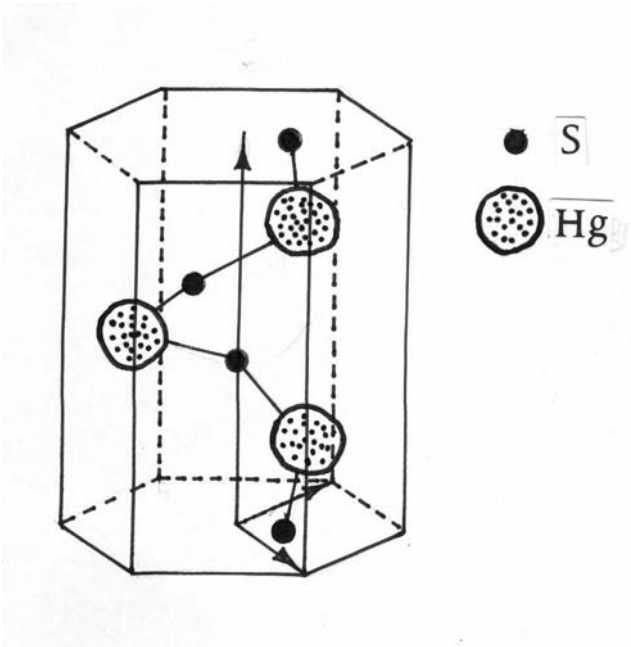
წითელი სინგური მიეკუთვნება D_3^4 სივრცით ჯგუფს და მისი ექვივალენტური წერტილოვანი სიმეტრიის ჯგუფის D_3 მახასიათებელთა ტიპები მოყვანილია ცხრილში 1.

ცხრილი 1 წერტილოვანი სიმეტრიის ჯგუფის D_3 მახასიათებელთა ტიპები

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$	Basis functions	N_0	Raman active	Infrared Active

ISSN 1512-1461

A_1	1	1	1	Z^2; X^2+Y^2	2	Yes	No
A_2	1	1	-1	Z	3	No	Yes
E	2	-1	0	(X,Y); (X^2-Y^2, -2XY); (YZ, -ZX)	5	Yes	Yes



ნახ. 2 წითელი სინგურის ჰექსაგონალური ელემენტარული უჯრედი

α-HgS სტრუქტურა შეგვიძლია წარმოვიდგინოთ, როგორც NaCl-ის დეფორმირებული სტრუქტურა. წითელი სინგურის ჰექსაგონალური ელემენტარული უგრედი, რომელიც შეიცავს HgS-ის სამ მოლეკულას, ნაჩვენებია ნახ. 2-ზე.

ვერცხლისწყლის სულფიდი ბუნებაში გვხვდება ორი მოდიფიკაციით: მაღალტემპერატურული β-ფაზა-მეტაცინაბარიტი თუთიის კრიალას სტრუქტურით და დაბალტემპერატურული α-ფაზა-წითელი სინგური ტრიგონალური ელემენტარული უჯრედით. 280-340^{0}C ინტერვალში მდებარეობს ფაზური გადასვლის წერტილი [4], ამიტომ ერთობ ძნელია ლაბორატორიულ პირობებში ამ კრისტალების გაზრდა და იძულებული ვიყავით ძირითადად ბუნებრივ მინერალებზე გვემუშავა.

ფაქტორ-ჯგუფური ანალიზი α-HgS ფონონებისათვის ბრილიუენის ზონის ცენტრში K=0, გვაძლევს ფონონების შემდეგ კლასიფიკაციას რხევის ტიპების მიხედვით:

$$U=2A+3A_1+5E \qquad (1)$$

ამ ფორმულაში ორი A ტიპის სრულიად სიმეტრიული რხევა აქტიურია მხოლოდ რგ-სპექტრებში, სამი ტიპის A_1 ანტისიმეტრიული რხევა არააქტიურია რგ, მაგრამ აქტიურია იწ-სპექტრებში, ხოლო ორჯერადად გადაგვარებული ხუთი E ტიპის რხევა ერთდროულად აქტიურია როგორც რგ, ასევე იწ-სპექტრებში.

ექსპერიმენტული პირობები და მეთოდოლოგია

ISSN 1512-1461

გამოკვლევის მიზნით მოვაგროვეთ α-HgS სამი კატეგორიის ბუნებრივი კრისტალები: პირველი კატეგორია კრისტალებისა ნიკიტოვკის საბადოდან წარმოადგენდნენ ორეულებს, რომლებიც არ შეიცავდნენ სელენის მინარევებს და ამიტომ ისინი მივაკუთვნეთ სუფთა, უმინარევო კრისტალებს. კრისტალების მეორე კატეგორია, მიღებული ხაიდარკანის საბადოდან, შეიცავდნენ სელენის მინარევს სხვადასხვა კონცენტრაციით - 0.1%, 0.26%, 0.56% და 1%. ამ კრისტალებში სელენის კონცენტრაციები განსაზღვრული იყო ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსით (ეპრ) და რენტგენოფაზური ანალიზით. ეს კრისტალები პოლიკრისტალური იყო. მესამე კატეგორია α-HgS კრისტალებისა საქართველოს აფხაზეთისა და რაჭის საბადოებიდან იყო.

რგ სპექტრებს ვწერდით ორმაგი მონოქრომატორის DFS-24 ბაზაზე აგებული ლაბორატორიული ტიპის რამან-სპექტრომეტრზე. ინფრაწითელი ლაზერის აგზნებით რამან-სპექტრების ჩაწერას კი ვაწარმოებდით როგორც ჩვენი კონსტრუქციის ინფრაწითელ ლაზერულ რამან-სპექტრომეტრზე, ასევე "ბრუკერის" ფირმის სტანდარტულ, ფურიე გარდაქმნით რამან-სპექტრომეტრზე FRA106. აგზნების წყაროებად გამოიყენებოდა ჰელიუმ-ნეონის ლაზერის გამოსხივება λ_L=632.8 ნმ, კრიპტონის ლაზერის გამოსხივება λ_L=568.2 ნმ და ინფრაწითელი ლაზერის YAG:Nd^+ გამოსხივება 1.06 მკმ. სიგნალის მიმღებად ვიყენებდით FEU-79, თხევადი აზოტის ტემპერატურაზე გაცივებულ FEU-83 და GaInAs ნახევარგამტარულ დეტექტორს, რომელიც ცივდებოდა თხევადი აზოტის ტემპერატურაზე. რეგისტრაციას ვაწარმოებდით ფოტონების დათვლის სისტემით. რგ სპექტრების ჩაწერა ხდებოდა 298^{0}K და 80^{0}K ტემპერატურებზე.

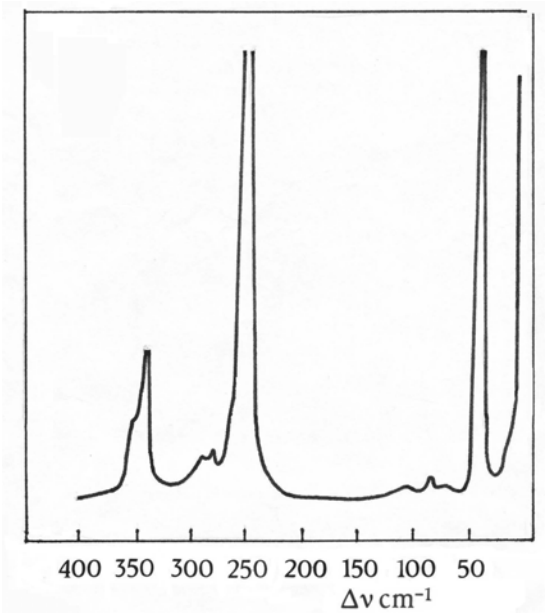
უმინარევო α-HgS-ის აკრძალული ზონის სიგანე 298^{0}K-ზე 2.1 ევ-ია [9]. ამიტომ ამ კრისტალში რგ-ის ასაგზნებად λ=632.8 ნმ (კვანტის ენერგია 1.96 ევ) გამოყენება მეტად მომგებიანია სიგნალის გაძლიერების მიზნით - ადგილი აქვს წინარეზონანსულ გაძლიერებას. ასეთივე, უფრო კარგი სიტუაციაა, როდესაც α-HgS რგ სპექტრს ვწერთ λ_L=568.2 ნმ (კვანტის ენერგია 2.18 ევ) აგზნებით 80^{0}K-ზე. თხევადი აზოტის ტემპერატურაზე α-HgS აკრძალული ზონის სიგანე ტოლია 2.23 ევ. რეზონანსული და წინა-რეზონანსული ეფექტებისაგან თავის დაღწევის მიზნით (თუ რამანის სპექტრების ჩაწერისას არსებობდა მათი ზეგავლენა) კი კინოვარის რამან-სპექტრებს ვწერდით ინფრაწითელი ლაზერის აგზნებით, 1.06 მკმ.

ექსპერიმენტული შედეგები და მსჯელობა

სუფთა კინოვარის ფონონური სპექტრი

ნახ. 3-ზე მოყვანილია რგ სპექტრი სუფთა α-HgS-სთვის, ჩაწერილი λ_L=632.8 ნმ აგზნებით ოთახის ტემპერატურაზე. თხევადი აზოტის ტემპერატურაზე ჩაწერილმა რამან-სპექტრებმა გვიჩვენა, რომ სპექტრალურ უბანში 50-200 სმ$^{-1}$ არსებული სუსტი ინტენსიობის სპექტრალური ზოლები მეორე რიგის ფონონებს მიეკუთვნება. გარდა ამისა, თხევადი აზოტის ტემპერატურაზე ჩაწერილი რამან-სპექტრების სპექტრალური ხაზები წანაცვლებულია მაღალი სიხშირეებისაკენ ოთახის ტემპერატურაზე ჩაწერილი სპექტრებისაგან განსხვავებით და ამ ზოლების ნახევარსიგანეები მკვეთრად დავიწროებულია.

ISSN 1512-1461



ნახ. 3 α–HgS რგ სპექტრი. აგზნება λ_L=632.8 ნმ

ცხრილში 2 მოყვანილია კინოვარის ფონონების სიხშირეები, რომლებიც განვსაზღვრეთ ექსპერიმენტულად ოთახისა და თხევადი აზოტის ტემპერატურებზე.

ცხრილი 2 კინოვარის ფონონების სიხშირეები ოთახისა და თხევადი აზოტის ტემპერატურებზე

Symmetry of Phonons	Phonon frequency according RS (cm^{-1}) $T=298^0$ K	Phonon frequency according RS (cm^{-1}) $T=80^0$ K
A_1	44	49
A_1	256	262
TO E LO	88	92
TO E LO	105 147	112 150
TO E LO	284 292	291 301
TO E LO	346 353	351 361

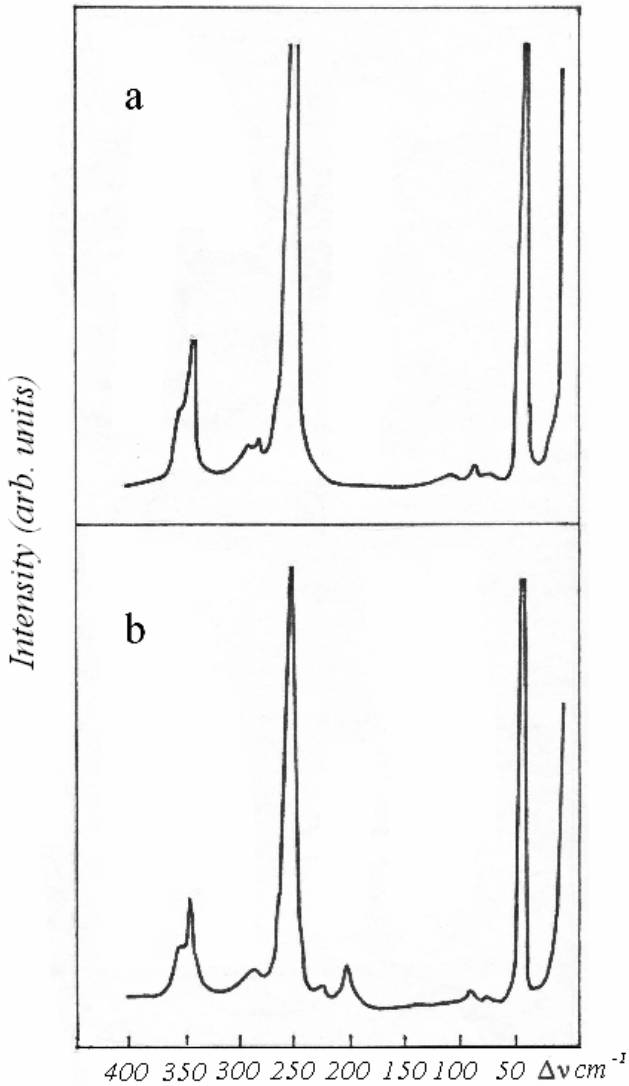
სელენის იზომორფული მინარევის ხვრელისმიერი

ISSN 1512-1461

რხევის იდენტიფიკაცია კინოვარში, α-HgS

ნახ. 4b-ზე წარმოდგენილია ოთახის ტემპერატურაზე ჩაწერილი α-HgS-ის რგ სპექტრი, რომელიც ლეგირებულია 0.56% სელენით. ეს სპექტრი იმით განსხვავდება 4a-ზე მოყვანილი სუფთა კრისტალის რგ სპექტრისაგან, რომ ნახ. 4b-ზე მკაფიოდ ჩანს საშუალო ინტენსიობის პიკი 203 სმ$^{-1}$ და მცირე ინტენსიობის სუსტად გამოკვეთილი საფეხური 226 სმ$^{-1}$, რომელიც არ დაიმზირება სუფთა მინერალში.

თხევადი აზოტის ტემპერატურაზე ჩაწერილ რგ სპექტრში ეს ორი ზოლი განირჩევა უფრო მკვეთრად, მათი ინტენსიობა არ მცირდება, არამედ იზრდება და ოთახის ტემპერატურაზე მცირე, თითქმის შეუმჩნეველი სტრუქტურა 226 სმ$^{-1}$ თხევადი აზოტის



ნახ. 4 სუფთა (a) და სელენის მინარევიანი α–HgS (b) რგ სპექტრი. აგზნება λ_L=632.8 ნმ

ISSN 1512-1461

ტემპერატურაზე იღებს მცირე ინტენსიობის, მაგრამ გამოკვეთილი სპექტრალური ზოლის სახეს. მისი სიხშირე წანაცვლებულია მაღალი სიხშირეებისაკენ და ტოლია 232 სმ$^{-1}$. სელენის მინარევის მახასიათებელი მეორე უფრო ინტენსიური პიკი 203 სმ$^{-1}$ თხევადი აზოტის ტემპერატურაზე წანაცვლდება მაღალი სიხშირეებისაკენ და მისი სიხშირე ხდება 209 სმ$^{-1}$. ამ პიკის ინტენსიობაც იზრდება. რადგანაც ამ ორი ახალი პიკის ინტენსიობა დაბალ ტემპერატურაზე არ მცირდება და თანაც, ისინი არ დაიმზირებიან სუფთა მინერალებში, ამიტომ დაბეჯითებით შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ ისინი მიეკუთვნებიან მინარევ სელენის ხვრელისმიერ რხევებს. ორივე პიკის ინტენსიობები, რომლებიც ახასიათებს სელენის იზომორფული მინარევის ხვრელისმიერ რხევას, იზრდება სელენის კონცენტრაციის ზრდით.

როდესაც სელენის კონცენტრაცია 1%-ია, α-HgS თითქმის გაუმჭვირვალე ხდება λ_L=632.8 ნმ-ის მიმართ, რაც იმაზე მიანიშნებს, რომ სელენის დიდი კონცენტრაციები იწვევს α–HgS-ის აკრჟალული ზონის წანაცვლებას გრძელი ტალღებისაკენ. სელენის შემცველობის გაზრდით α–HgS გადადის შერეულ სამმაგ კრისტალში $HgS_{1-x}Se_x$. შერეული კრისტალის წარმოქმნისას კი კინოვარის ფაზა გადადის მეტაცინაბარიტის, β–HgS ფაზაში, რომლის აკრძალული ზონის სიგანე 1.4 eV ტოლია. ასეთი შერეული კრისტალის აკრძალული ზონის სიგანე კი მცირდება სელენის კონცენტრაციის გაზრდით. ჩვენ აქ არ ვამტკიცებთ, რომ 1% სელენის დამატებით უკვე ადგილი აქვს ფაზურ გარდაქმნას, მაგრამ ცხადია წითელი მოდიფიკაციის კინოვარის აკრძალული ზონის სიგანის შემცირება. ყოველ შემთხვევაში, კინოვარის ნათელი წითელი ფერი გადადის თითქმის შავ ფერში.

შრომაში [10] გამოთვლილი იყო ლოკალური და ხვრელისმიერი რხევები, როდესაც ორატომიან წრფივ ჯაჭვში ერთერთი ატომი ჩანაცვლდება მისი იზოტოპური ატომით. ასეთ შემთხვევაში ითვლება, რომ ატომებს შორის მოქმედი ძალები ნაკლებად იცვლება და სპექტრების ცვლილების მთავარი ფაქტორია ძირითადი მესერის ატომისა და მისი იზოტოპის მასებს შორის სხვაობა. მასის გავლენა გათვალისწინებულია პარამეტრით "მასის დეფექტი" e=1-M'/M, სადაც M არის ძირითადი მესერის ატომის მასა, ხოლო M'-ჩანაცვლებული იზოტოპისა. თანახმად [10]-ისა, როდესაც მესერის მსუბუქი ატომი ჩანაცვლდება უფრო მძიმე იზოტოპით და e უარყოფითი რიცხვია, მაშინ აკუსტიკურ და ოპტიკურ შტოებს შორის წარმოიქმნება ხვრელისმიერი რხევა. α-HgS-ში (M=32) (M=79), e=-1.47; ამის გამო შეიძლება დავასკვნათ, რომ ჩვენს მიერ რამან-სპექტრებში დამზერილი ორი პიკი 203 და 226 სმ$^{-1}$ სიხშირეებზე მიეკუთვნება α-HgS-ში სელენის ხვრელისმიერ რხევებს და არა E ტიპის ორჯერადად გადაგვარებულ რხევებს (როგორც ეს სხვა ავტორების შრომებშია იდენტიფიცირებული).

საინტერესოა, აღვნიშნოთ, რომ შევისწავლეთ დიდი რაოდენობის α–HgS მინერალების რამან-სპექტრები საქართველოს აფხაზეთისა და რაჭის რეგიონებიდან, რუსეთის ნიკიტოვკის რეგიონიდან. ეს მინერალები სხვადასხვა დროს და სხვადასხვა პირების მიერ იყო მოპოვებული. ამ რეგიონების ვერც ერთი მინერალის რამან-სპექტრში ვერ აღმოვაჩინეთ სელენის მინარევის ხვრელისმიერი რხევა. ეს რხევები ვერ დავაფიქსირეთ ვერც ინფრაწითელი, 1..06 მკმ და ვერც ხილული, 632.8 ნმ აგზნებებით; ე.ი. სელენის ხვრელისმიერი რხევები არ დაფიქსირდა არც რეზონანსული აგზნებიდან ძალიან შორს მყოფი ტალღის სიგრძისათვის და არც რეზონანსთან ახლოს მყოფი ტალღის სიგრძისათვის შესაბამისად. ამ რეგიონებიდან მოპოვებული ყველა მინერალის რამან-სპექტრებით განსაზღვრული ოპტიკური ფონონების კლასიფიკაცია შეესაბამება ცხრილში 3 წარმოდგენილ სუფთა კინოვარის ჩვენეულ კლასიფიკაციას. რაც შეეხება შუა

ISSN 1512-1461

აზიის რესპუბლიკის ყირგიზეთის ხაიდარკანის საბადოდან მიღებულ მინერალს, მცირე რაოდენობით გვქონდა, მაგრამ უკლებლივ ყველა α–HgS რამან-სპექტრებმა დააფიქსირეს სელენის ხვერილსმიერი რხევის მახასიათებელი ორი სპექტრალური ზოლი. ასეთი სტატისტიკის გამო გვინდა შემოგთავაზოთ კინოვარის მინერალების საბადოების ძალიან ზოგადი ალბათური იდენტიფიკაციის მეთოდი რამან-სპექტროსკოპიის გამოყენებით. იგი მდგომარეობს რამან-სპექტრებით სელენის მინარევის ხვრელისმიერი რხევის დაფიქსირებასა ან მისი არარსებობის დადასტურებაში. ამის შემდეგ შეგვიძლია ვიმსჯელოთ, რომელი ალბათური საბადოდან არის ეს კინოვარი, რადგანაც ჩვენი გაზომვების სტატისტიკის თანახმად α–HgS-ში მინარევ სელენის არსებობა ან არარსებობა საბადოს მახასიათებელი თვისებაა.

ამგვარად, საქართველოს აფხაზეთისა და რაჭის რეგიონები, რუსეთის ნიკიტოვკის საბადო, საიდანაც მოპოვებულ კინოვარის მინერალებში რამან-სპექტრებმა ვერ აღმოაჩინეს სელენის იზომორფული მინარევის ხვრელისმიერი რხევა, მივაკუთვნეთ საბადოებს, საიდანაც მოპოვებული წითელი სინგურის მინერალები არ შეიცავენ სელენის მინარევს. ყირგიზეთის ხაიდარკანიდან მიღებული α–HgS მინერალები კი, რომლებშიც ჩვენ აღმოვაჩინეთ სელენის მინარევის ხვრელისმიერი რხევა, მივაკუთვნეთ საბადოს, სადაც ბუნებრივი გეოლოგიური პირობები ალბათ ისეთია, რომ ამ ნატურალურ ლაბორატორიაში სინთეზირებული კინოვარი შეიცავს სელენის მინარევს.

ნახ. 3-ზე წარმოდგენილია კინოვარის რამანის სპექტრი ჰელიუმ-ნეონის ლაზერის ტალღის სიგრძის 632.8 ნმ (1.96 ევ) აგზნებით. ფონონების კლასიფიკაცია მოცემულია ცხრილში 2 ექსპერიმენტის იმ პირობებში, როდესაც ამგზნები კვანტის ენერგია კინოვარის აკრძალული ზონის სიდიდეზე ნაკლებია 0.14 ევ-ით. ამ შემთხვევაში ადგილი აქვს ე.წ. წინარეზონანსულ პროცესს და ამიტომ მახასიათებელი ფონონების ინტენსიობები მაინც გაზრდილია ისეთი ტალღის სიგრძის აგზნებით მიღებული ფონონების ინტენსიობებთან შედარებით, როდესაც არავითარ რეზონანს არა აქვს ადგილი. ასეთი სიტუაცია იქმნება მაშინ, როდესაც კინოვარის რამანის სპექტრი ჩავწერეთ YAG:Nd^+ ლაზერის ტალღის სიგრძის 1.06 მმკ აგზნებით. 1.06 მკმ (1.17 eV) აგზნებით ჩაწერილი რამან-სპექტრები თავისუფალია რეზონანსული ეფექტებისაგან, რადგანაც YAG:Nd^+ ლაზერის ამგზნები კვანტის ენერგია ოთახის ტემპერატურაზე თითქმის ორჯერ ნაკლებია α–HgS აკრძალული ზონის სიგანეზე. ამ შემთხვევაში რამან-სპექტრი პრინციპულ განსხვავებას არ გვიჩვენებს.

ორი სხვადასხვა ტალღის სიგრძეების (632.8 ნმ და 1.06 მკმ) აგზნებით სელენით ლეგირებული კინოვარის რამან-სპექტრების ოთახის ტემპერატურაზე ჩაწერისას დავაფიქსირეთ ხვრელისმიერი რხევების ინტენსიობათა მცირე გაძლიერება 632.8 ნმ აგზნებისას. რადგანაც ხვრელისმიერი რხევის ზოლი 226 სმ$^{-1}$ მცირე ინტენსიობისაა, ამიტომ დიდი ცდომილების გამო მისთვის მიახლოებით რაოდენობრივ ანალიზს არ მოვიყვანთ. ამ პროცედურას ჩავატარებთ მხოლოდ უფრო ინტენსიური 203 სმ$^{-1}$ სპექტრალური ზოლისათვის. სელენით ლეგირებული კინოვარის ყველა მინერალი ფხვნილები ან პოლიკრისტალურები იყო. ამიტომ პოლარიზაციული და სხვა სპექტრალური ცდომილებების გამორიცხვის მიზნით, სელენის ხვრელისმიერი რხევის ზოლის ინტენსიობა 203 სმ$^{-1}$ განვსაზღვრეთ კინოვარის ძირითადი ფონონების 256 სმ$^{-1}$, 290 სმ$^{-1}$ და 346 სმ$^{-1}$ ფარდობებთან. შედეგი წარმოდგენილია ცხრილში 3. შედეგების თანახმად, როდესაც რამან-სპექტრების აგზნებას ვაწარმოებთ 632.8 ნმ-ით, რომლის

ISSN 1512-1461

ცხრილი 3 კინოვარში სელენის ხვრელისმიერი რხევის ინტენსიობათა ფარდობა ამგზნები ტალღის სიგრძის ორი სხვადასხვა მნიშვნელობისათვის

Wavelengths of exciting laser λ_L (nm)	Ratio of intensities I_{203}/I_{256} (a.u.)	Ratio of intensities I_{203}/I_{290} (a.u.)	Ratio of intensities I_{203}/I_{346} (a.u.)
632.8	0.067	1.17	0.32
1064	0.038	0.5	0.16

ფოტონის კვანტის ენერგია ახლოსაა კინოვარის არაპირდაპირი ზონის ენერგიასთან და შექმნილია წინარეზონანსული პირობა, ადგილი აქვს ხვრელისმიერი რხევის თითქმის ორჯერ გაძლიერებას 203 სმ$^{-1}$ სიხშირეზე.

აურიპიგმენტისა და რეალგარის რამან-სპექტროსკოპია

ახლა მოკლედ განვიხილოთ აურიპიგმენტი, ორპიმენტი As_2S_3 და რეალგარი As_4S_4.

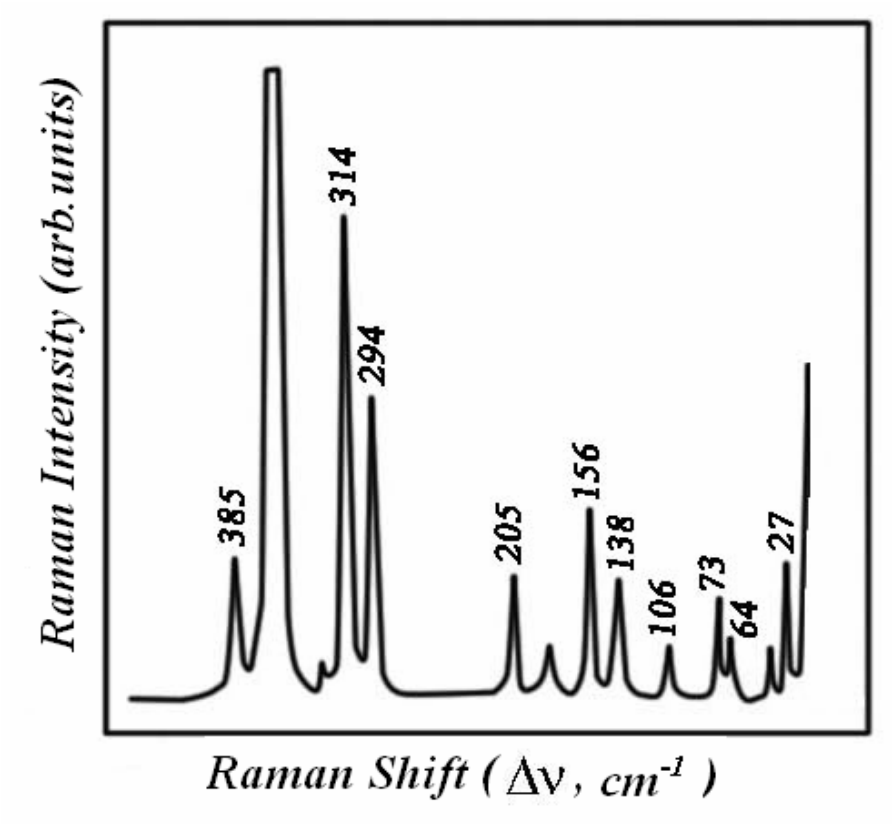
ამჟამად მსოფლიოს წამყვან მუზეუმებში ჩამოყალიბდა ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიის ლაბორატორიები, რომელთა საშუალებითაც დეტალურად იკვლევენ მსოფლიოს ხელოვნების ნიმუშებს: ფრესკებს, ნახატებს, ძველთაძველ ხელნაწერებს, მუმიებს, ფერად მინებს, ფაიფურს და ა.შ. ამ მიმართულების ერთერთი ლიდერია ლონდონის ხელოვნების მუზეუმი, რომლის ლაზერულ ლაბორატორიაში შეისწავლეს ხელოვნების მრავალი სხვადასხვა ნიმუში. ამ კვლევათა მიზანია დაადგინონ ძვირფასი ხელოვნების ნიმუშების შექმნაში გამოყენებულ ფერთა საიდუმლოებანი – საღებრების, მელნის შემადგენლობა; რა ნივთიერებების ბაზაზე არიან ისინი დამზადებულნი. აღმოჩნდა, რომ ეს ნივთიერებები ძირითადად ბუნებრივი მინერალური პიგმენტები და მათი კომბინაციებია.

აურიპიგმენტი ერთერთი მთავარი და გავრცელებული პიგმენტია შუასაუკუნეების ხელოვნების ნიმუშებში ოქროსფერი ფერების შესაქმნელად, კინოვარი და რეალგარი კი ძირითადია წითელი ფერების შესაქმნელად. ასევეა ძველთაძველ ეგვიპტურ მუმიებში. ეს დაადგინეს ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით.

ბუნებრივი მინერალების პიგმენტების იდენტიფიკაცია მნიშვნელოვანია აგრეთვე ხელოვნების ნიმუშების რესტავრაციისა და კონსერვაციის სფეროში.

ნახ. 5-ზე მოყვანილია ჩვენს მიერ ჩაწერილი მინერალის, აურიპიგმენტის რამან-სპექტრი. კინოვარის სპექტრის შესახებ მსჯელობა ზემოთ იყო. ყველა სპექტრი ჩავწერეთ ჰელიუმ-ნეონის ლაზერის ტალღის სიგრძის 632,8 ნმ აგზნებით.

ISSN 1512-1461



ნახ. 5 ბუნებრივი მინერალის As_2S_3 (საქართველოს საბადოდან)
რგ სპექტრი. პოლიკრისტალური. აგზნება 632.8 ნმ

ბუნებრივი მინერალი რეალგარი წითელი ფერის კრისტალია მეტად რთული სტრუქტურით. იგი მონოკლინურია, ტეტრამოლეკულური ელემენტარული უჯრედით. წერტილოვანი სიმეტრიის ჯგუფია C_{2h}. კრისტალი აგებულია As_4S_4 მოლეკულებით, რომლებიც ერთმანეთთან შეკავშირებულნი არიან ვან-დერ-ვაალსის ძალებით. ოთხი გოგირდის ატომი და ოთხი დარიშხანის ატომი რეალგარის მოლეკულაში ერთმანეთთან დაკავშირებულია კოვალენტური ბმებით და ქმნიან კვადრატებს და ტეტრაედრებს შესაბამისად. რადგანაც რეალგარის ელემენტარული უჯრედი შედგება ოთხი As_4S_4 მოლეკულისაგან, რომლებიც ერთმანეთთან დაკავშირებულნი არიან ვან-დერ-ვაალსის ძალებით, იგი არაა პასუხისმგებელი რამანის სპექტრის წარმოქმნაზე. ამიტომ უნდა განვიხილოთ მხოლოდ As_4S_4-ის ერთი მოლეკულის სიმეტრია, რომელიც მიეკუთვნება C_{2v} წერტილოვანი სიმეტრიის ჯგუფს. ჯგუფურ-თეორიული ანალიზის საფუძველზე მივდივართ ფონონების შემდეგ წარმოდგენამდე:

$$\Gamma=6A_1(R+IR)+4A_2(R)+4B_1(R+IR)+4B_2(R+IR) \qquad (2)$$

როგორც (2)-იდან ჩანს, რეალგარის რამან-სპექტრში სიმეტრიის კანონის თანახმად აქტიურია 18 ფონონი. ამ ფონონების კლასიფიკაცია საკმაოდ რთულია, თუნდაც იყოს საშუალება, გაზომვები ჩავატაროთ კარგ, ორიენტირებულ კრისტალებზე. ცხრილში 4 მოყვანილია რეალგარის იმ ფონონების სიხშირეები, რომლებიც აქტიურნი არიან რამანის სპექტრში.

ISSN 1512-1461

ცხრილი 4 ჩვენს მიერ რამანის სპექტრით დაფიქსირებული
რეალგარის ფონონების სიხშირეები

ნიმუში	ფონონების სიხშირე (სმ$^{-1}$)
რეალგარი As_4S_4	116
	148
	160
	177
	184
	194
	221
	234
	246
რეალგარი As_4S_4	263
	276
	290
	304
	322
	341
	353
	368
	403

ბუნებრივი მინერალი აურიპიგმენტი As_2S_3 წარმოადგენს ოქროსფერ კრისტალს მონოკლინური სტრუქტურით. ტეტრამოლეკულური ელემენტარული უჯრედი მიეკუთვნება C_{2h} წერტილოვანი სიმეტრიის ჯგუფს. სტრუქტურა შედგება As_2S_3 მოლეკულების ფენებისაგან, სადაც AsS სპირალური ჯაჭვი განლაგებულია c ღერძის გარშემო. ეს ფენები პარალელურია (010) სიბრტყისა და ერთმანეთთან დაკავშირებულია ვან-დერ-ვაალსის ძალებით, ხოლო თვით ფენებში ატომები დაკავშირებულნი არიან ერთმანეთთან კოვალენტური ბმებით.

რამანის სპექტრის განსასაზღვრად უნდა გამოვიყენოთ ერთ ფენაში მოთავსებული ერთი მოლეკულის As_2S_3 ელემენტარული უჯრედი, რომელიც მიეკუთვნება C_8 წერტილოვანი სიმეტრიის ჯგუფს. ჯგუფურ-თეორიული ანალიზის საფუძველზე აურიპიგმენტის რამანის სპექტრი შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი სახით:

$$\Gamma=5A'(R+IR)+4A''(R+IR) \qquad (3)$$

როგორც ვხედავთ, (3)-ის თანახმად აურიპიგმენტის რამან სპექტრში უნდა დაიმზირებოდეს 9 ფონონი. ექსპერიმენტულად ჩვენს მიერ ჩაწერილ რამან-სპექტრში კი დაიმზირება უფრო მეტი რაოდენობის ფონონი. ეს ზედმეტი ფონონები ალბათ უნდა მივაკუთვნოთ კომბინაციურ ფონონებს. ცხრილში 5 წარმოდგენილია ჩვენს მიერ რამანის სპექტრში დამზერილი ფონონების სიხშირეები. ეს ფონონები ცხრილში

ISSN 1512-1461

მოყვანილია კლასიფიკაციის გარეშე, რადგანაც ჯერჯერობით შეუძლებელია აურიპიგმენტის კრისტალებზე პოლარიზაციული გაზომვების ჩატარება.

ცხრილი 5 ჩვენს მიერ აურიპიგმენტის რამან-სპექტრში დამზერილი ფონონების სიხშირეები

ნიმუში	ფონონების სიხშირე სმ$^{-1}$
აურიპიგმენტი As_2S_3	27
	37
	64
	72
	106
	138
	156
	205
	294
	314
	358
	385

დასკვნა

ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით შევისწავლეთ საქართველოს აფხაზეთისა და რაჭის საბადოების ნახევარგამტარული ბუნებრივი მინერალის, კინოვარის, α-HgS, ფონონური სპექტრი.

ლაზერული რამან-სპექტროსკოპიით შევისწავლეთ ნიკიტოვკისა და ხაიდარკანის საბადოების ნახევარგამტარული ბუნებრივი მინერალის, კინოვარის, α-HgS, ფონონური სპექტრი.

პირველი რიგის ძირითადი ფონონების იდენტიფიკაციის გარდა კინოვარში პირველად აღმოვაჩინეთ სელენის იზომორფული მინარევის ხვრელისმიერი რხევის დამადასტურებელი ლოკალური ფონონური რხევა.

სტატისტიკურ გამოკვლევათა საფუძველზე პირველადაა შემოთავაზებული კინოვარის საბადოების ალბათური იდენტიფიკაციის მეთოდი რამანის გაბნევის სპექტრების საშუალებით. ასეთი დასკვნა მნიშვნელოვანია ანტიკური და შუასაუკუნოვანი ეპოქის ხელოვნების ნიმუშების პიგმენტური საღებრების იდენტიფიკაციის თვალსაზრისით.

საქართველოს მინერალებიდან რამან-სპექტროსკოპიით შევისწავლეთ აგრეთვე რაჭის საბადოს მინერალები რეალგარი და აურიპიგმენტი. კინოვარის მინერალებთან ერთად ეს მინერალები, მათ საფუძველზე დამზადებული პიგმენტური საღებრები გამოიყენება ანტიკური და შუასაუკუნოვანი ხელოვნების ნიმუშების მოსახატად. ამ ძველი, უნიკალური სიმდიდრის ფერთა იდენტიფიკაციისა და კონსერვაციის მიზნით დღეს

ISSN 1512-1461

ინტენსიურად გამოიყენება ბუნებრივი მინერალების ლაზერული რამან-სპექტროსკოპია.

ლიტერატურა

1. Jian Zuo, Xichen Zhao, Ruo Wu, Guangfen Du at all, Analysis of the pigments on painted pottery figurines from the Dynasty's Yangling Tombs by Raman microscopy, Journal of Raman Spectroscopy, (2003), **34,** 121-125
2. Ray L.Frost, Howell G.M.Edwards, Lee Duong, J. Theo Kloprogge at all, Raman spectroscopic and SEM study of Cinnabar from Herod's palace and its likely origin, Analist (Cambridge, United Kingdom), (2002), **127,** (2), 293-296
3. Danilo Bersani, Gianni Antonioli, Pier Paolo Lottici, Antonella Casoli, Raman microspectrometric investigation of wall paintings in S.Giovanni Evangelista Abbey in Parma: a comparison between two artists of the 16th century, Spectrochimica Acta, part A, (2003), **59,** 2409-2417
4. W.Scheuermann and G.J.Ritter, Raman Spectra of Cinnabar (HgS), Realgar (As_4S_4) and Orpiment (As_2S_3) Z.Naturforsch (1969) **24a,** 408-411
5. R.Zallen, G.Lucovsky, W.Taylor, A.Pinczuk, and E.Burstein, Lattice Vibrations in Trigonal HgS Phys.Rev. (1970) **113**058-4070,
6. Peter Dawson, The Vibrational Spectrum of α–mercuric sulfide Spectrochimica Acta, (1972) **28A,** 2305-2310
7. Nusimovici M. A., Meskaoui A., Raman Scattering by α–HgS (Cinnabar) Phys. Stat. Sol. **(b)** (1973) **58,** 121-125
8. Nusimovici M. A., Gorre G., Phonons in Cinnabar Phys. Rev. (1973) **B 8,** 1648-1656
9. G.G.Roberts and R.Zallen, Quenching of Photoconductivity and Luminescence in Natural Crystals of Mercury Sulphide, J.Phys.C: Solid St. Phys., (1987), **4,** 1890-1897
10. A.S. Barker, Jr. and A. J. Sievers, Optical studies of the vibrational properties of disordered solids, Rev. Mod Phys., (1975) Vol.47, Supplement No.2

სულ 5 ნახაზი და 5 ცხრილი

Article received: 2010-04-26