

Министерство образования и науки Российской Федерации
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Национальный исследовательский университет
Кафедра общей физики

Скрыль А.С., Царев М.В.

Применение терагерцового излучения для исследования предметов искусства

Электронное методическое пособие

Блок мероприятий 2. Повышение эффективности научно-инновационной деятельности

Учебная дисциплина: «Генерация и регистрация терагерцового излучения ультракороткими лазерными импульсами»

Специальности: 010802 «Фундаментальная радиофизика и физическая электроника»,
230201 «Информационные системы и технологии»

Направления: 010800 «Радиофизика», 010400 «Информационные технологии»

Нижний Новгород
2011

Аннотация

В пособии детально изложены примеры применения терагерцового излучения по сохранению предметов искусства и культурного наследия. Рассмотрены схемы терагерцовой спектроскопии во временной области и терагерцового имиджинга. Приведены примеры изображений реальных произведений искусства в терагерцовом диапазоне частот.

Методическое пособие предназначено для студентов, магистрантов и аспирантов ННГУ, специализирующихся в области лазерной физики.

Оглавление

Оглавление	3
1. Введение	4
2. Терагерцовый имиджинг	6
2.1. Введение	6
2.2. Эксперименты	9
2.3. Терагерцовый имиджинг произведений искусства	18
2.4. Выводы	21
3. Терагерцовая спектроскопия во временной области для исследования предметов культуры и искусства.	22
3.1. Введение	22
3.2. Экспериментальные исследования	25
3.3. Результаты и обсуждения	28
3.4. Выводы	31
4. Спектральные характеристики и база данных веществ для живописи.	32
Список литературы	

1. Введение

Освоение так называемой «терагерцовой щели» (рис. 1) в спектре электромагнитных волн, расположенной между инфракрасным и микроволновым диапазонами, - одно из наиболее быстро развивающихся направлений современной прикладной физики. Терагерцовым излучением называется электромагнитное излучение в интервале частот от 0,3 до 10 ТГц, т.е. $0,3 \cdot 10^{12} - 10 \cdot 10^{12}$ Гц (длина волны 1 мм – 30 мкм). Интерес к данному диапазону связан с перспективами широкого применения терагерцового излучения в фундаментальных исследованиях и практических приложениях [1, 2]. В терагерцовом диапазоне лежат спектры многих важных органических молекул, включая белки и ДНК [3-5], а также фоновые резонансы кристаллических решеток, что позволяет развивать новые методы спектроскопии биологических и полупроводниковых образцов и даже одиночных молекул. С помощью терагерцового излучения можно управлять химическими реакциями и манипулировать электронными состояниями в квантовых ямах. В отличие от рентгена, терагерцовое излучение позволяет проводить безвредную для человека диагностику, в том числе раковых опухолей, глубины и степени ожогов. Перспективны применения терагерцового излучения для создания высокоскоростных беспроводных сетей внутри зданий, систем безопасности на основе терагерцового видения, поиска взрывчатых веществ по их спектральным «отпечаткам пальцев», систем контроля и мониторинга продуктов питания и др.

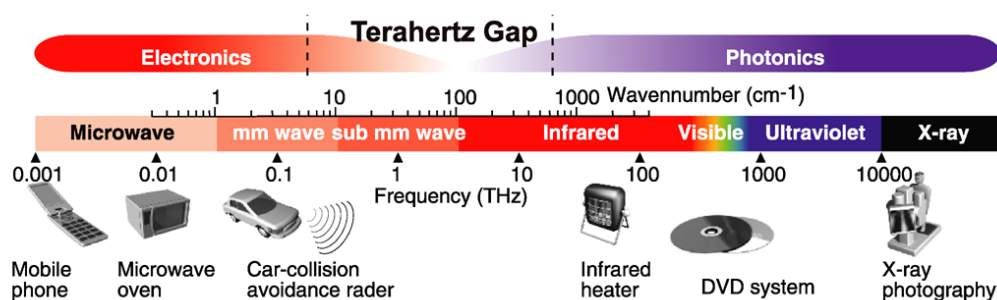


Рис. 1. «Терагерцовая щель», схематическое изображение терагерцового диапазона.

До настоящего времени терагерцовый диапазон остается мало изученным по сравнению с соседними – инфракрасным и микроволновым. Разработанные во второй половине XX века источники когерентного ИК-излучения (лазеры) и микроволнового излучения (электронные приборы) плохо подходят для генерации излучения в промежуточном тера-

герцовом диапазоне; в случае лазеров, это связано с тепловым размытием лазерным уровнем, а в случае электронных приборов – с конечным временем пролета электронов.

Одним из наиболее «горячих» применений терагерцового излучения является спектроскопия и имиджинг предметов искусства. Первые исследования по данной тематике были проведены в 1998 году, когда Кох и др. [6] применили терагерцовое излучение в области дендрохронологии – науке об определении возраста деревянных предметов. В настоящее время в мире существует около десяти исследовательских групп, активно применяющих терагерцовое излучение для сохранения предметов искусства и археологии.

В данном методическом пособии отражены основные результаты, полученные учеными за последние годы в области применения терагерцового излучения для сохранения предметов культурного наследия.

2. Терагерцовый имиджинг

2.1. Введение

В данной главе показаны изображения терагерцового отражения от невидимых красочных слоев на картинах, написанных на холсте, и произведено сравнение полученных результатов с рентгеновской радиографией и инфракрасной рефлексографией.

Что находится под поверхностью картины? Какую роль играют нижние слои в произведениях искусства? Эти вопросы сейчас наиболее актуальны для историков и хранителей. Во-первых, нижние слои картин дают нам возможность узнать происхождение того или иного произведения искусства. Они могут включать в себя как отдельные картины, так и дополнения к рисунку, написанному на поверхности. С каждым годом увеличивается число случаев, когда хранители находят незаконченные композиции на картинах, иллюстрирующие нам тенденцию художников снова использовать холст или панно и рисовать новые композиции поверх уже существующих [7]. Все виды живописных эффектов могут в значительной мере влиять на построение слоев. Это может быть полупрозрачность красочных тканей или убедительный мираж в строении объекта. Все эти эффекты могут умышленно мешать (или способствовать) прохождению света сквозь нижние слои, тем более что строение картины является важным аспектом для хранителей. Отсюда появляются постоянные проблемы, связанные с изменением цвета красок, расслоением красочных слоев или присутствием промежуточных лакированных слоев. Наличие вышеперечисленных проблем становится понятным только после определения профиля слоев. В последние десятилетия применялись различные оптические методики для изучения картин и их профиля такие, как рентгеновская радиография и инфракрасная рефлексография. Обе техники обладают одинаковой чувствительностью к различным красочным материалам, но также не лишены недостатков. Оба метода проецируют сложную и многослойную структуру картины на плоское изображение, что говорит об их неспособности создавать трехмерные изображения. Поэтому, для того, чтобы понять строение слоев, исследователи обязаны готовить так называемые красочные разрезы, что неминуемо вредит картине. Другой важный недостаток при использовании рентгеновской радиографии заключается в том, что рентгеновские лучи не так легко проходят через слои с высокой плотностью пигментов таких, как свинцовые белила, что затрудняет дальнейшее распознавание структуры слоев. Это очень важное рассуждение так, как свинцовые белила повсеместно использовались в исторических картинах.

В последнее время показано, как терагерцовое излучение может быть использовано для опознавания красочных пигментов по их уникальным спектральным «отпечаткам пальцев» в терагерцовом диапазоне [8-11] и для наблюдения невидимых рисунков, нанесенных на настенные картины.

В отличие от рентгеновских лучей, терагерцовое излучение является неионизирующим. Поэтому, оно безопасно для здоровья и не подвергает радиационному облучению объекты исследований. Следующее преимущество заключается в том, что в перспективе терагерцовые визуализаторы могут быть более портативными, следовательно, их можно будет использовать непосредственно в музеях и картинных галереях. Однако, априори неясно, что терагерц может быть использован для получения изображений многослойной структуры картин, так как при этом требуется достаточно существенный контраст по показателю преломления между различными красками. Это говорит о том, что, если слои имеют практически одинаковый и небольшой показатель преломления, то использование рентгеновских лучей будет неприменимо, т.к. они чувствительны к более плотным материалам. Кроме того, известно, что терагерцовый имиджинг страдает от проблем, связанных с изменением кривизны лицевой поверхности изучаемого объекта. Изменения в кривизне могут способствовать изменению углов отражения и преломления, а, следовательно, изменению регистрируемого сигнала, что впоследствии выражается в артефактах изображения.

В данном пособии показано, как терагерцовая спектроскопия во временной области может быть использована для распознавания структуры картин, нарисованных на холсте. Сканируя временную задержку между отражениями от различных слоев, эта техника позволяет измерять оптические толщины невидимых слоев, тем самым, обеспечивая информацией о внутренней структуре картины. Группой голландских ученых это продемонстрировано на примере там же нарисованных образцов, которые состоят из нескольких полос умбры (прямоугольные участки), покрытой свинцовыми белилами. Обе краски имеют основой льняное масло. Строение так нарисованного образца отражает тенденцию многих художников XVII века, которые начинали свои композиции со слоя умбры или другой, богатой железом, краски на загрунтованном холсте. На следующей стадии, на такую однокрасочную «подкартину» наносилась более красочная конечная композиция, состоящая обычно из смеси свинцовых белил с другими пигментами. Ранее распознавание таких «подкартин» было невозможно из-за методик, основанных на использовании рентгеновских лучей. В данном пособии представлены измерения отраженного сигнала со стороны холста картины, где отсутствуют сильные неровности, в отличие от лицевой стороны. Для оценки применимости новой методики, полученные результаты сравниваются с результа-

тами, полученными с помощью рентгеновской радиографии и инфракрасной рефлексографии [12] того же образца. Сравнение показывает, что в отличие от терагерцового излучения, рентгеновские лучи не проникают через свинцовые белила, что неприменимо для исследования «подкартин». При использовании инфракрасной рефлексографии со стороны холста, изображения внутренней структуры видны нечетко. Информации о толщине нарисованных слоев так и не было получено. Таким образом, показано, что терагерцовая спектроскопия во временной области является мощным инструментом для анализа строения картин, позволяющим получать трехмерную информацию, а именно толщину нарисованных слоев.

2.2. Эксперименты

На рис. 2 представлена схема экспериментальной установки. Широкополосный терагерцовый импульс, сгенерированный фотопроводящей антенной, фокусируется на картину с обратной стороны (со стороны холста). Направление распространения терагерцового пучка перпендикулярно холсту. Используя делитель пучка, обратно-отраженные импульсы детектируются с помощью стандартной электрооптической схемы, где каждые 20 мс терагерцовое электрооптическое поле регистрируется, как функция времени.

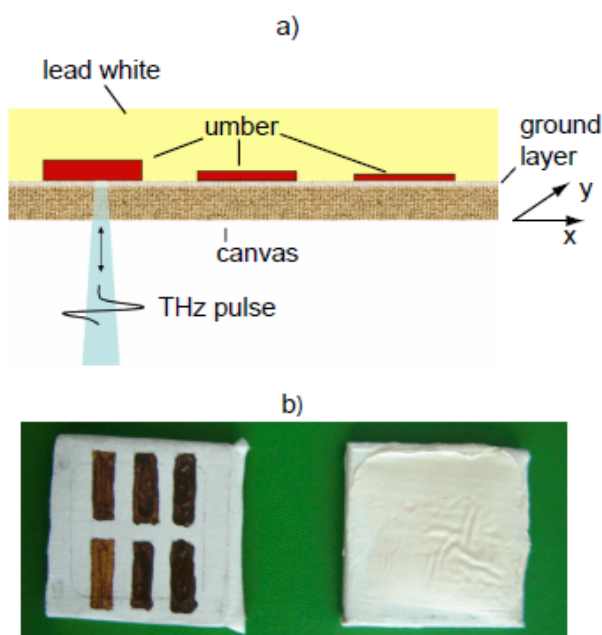


Рис. 2. (a) Схема эксперимента по распознаванию невидимых слоев в картинах на холсте.

(b) Фотография образца с шестью полосами из умбры размером $4 \times 4 \text{ см}^2$ (слева) и покрытого белилами (справа)

Поверхность нарисованного образца сканируется в плоскости x-y. Длительность одного скана составляет 20 пс. Все данные собираются с помощью цифрового процессора сигналов и анализируются на компьютере. Тестовый образец (рис. 2b) размером $4 \times 4 \text{ см}^2$ был приготовлен из холста, загрунтованного промышленным путем. На холст было нанесено шесть полос умбры. Полосы были нарисованы с изменяющейся толщиной от полосы к полосе, начиная с полупрозрачных и заканчивая толстыми слоями. Затем полученная структура была покрыта слоем свинцовых белил. Это было сделано с помощью специального палитрового ножа, чтобы нельзя было определить ни цвет, ни форму поверхности

вооруженным взглядом. Выбор пигментов и профиля образца был аналогичен стилю, которого придерживались художники XVII века, а именно: первый слой, так называемая «подкартина», рисуется в одноцветных тонах, обычно состоящих из умбры. Конечная, цветная композиция наносилась на поверхность «подкартины». Как уже говорилось, традиционные методики не позволяют распознавать такой тип «подкартин».

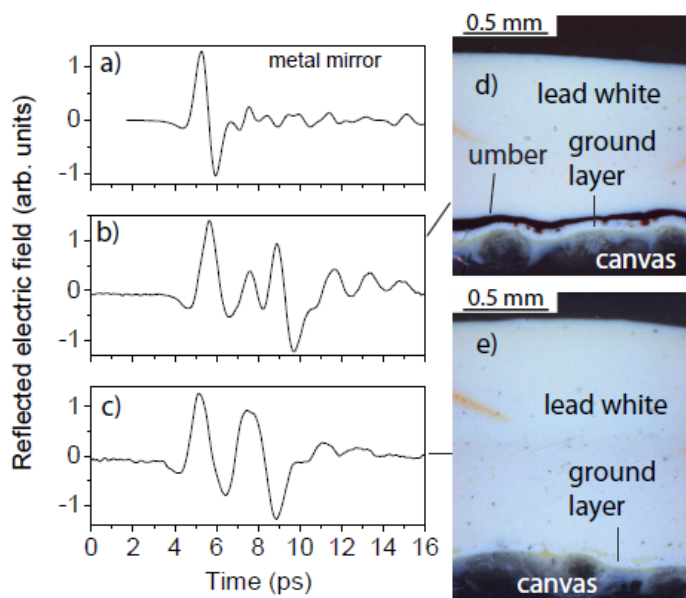


Рис. 3. (a) Измеренное терагерцовое электрическое поле, отраженное от металлического зеркала.
 (b) Измеренное терагерцовое электрическое поле, как функция времени, отраженное от места нахождения полосы с умброй.
 (c) Измеренное терагерцовое электрическое поле, как функция времени, отраженное от места между двумя полосами с умброй.
 (d) Поляризованное изображение разреза образца под микроскопом, соответствующего месту, где получено изображение (b).
 (e) Поляризованное изображение разреза образца под микроскопом, соответствующего месту, где получено изображение (c).

На рис. 3 (a-c) изображено измеренное терагерцовое электрическое поле в зависимости от времени, отраженное от металлического зеркала, от места, где находится умбра и от места, между полосами умбры соответственно. Различие во времени прихода между импульсом, отраженным от металлического зеркала и самым ранним отражением от границы воздух/холст может быть объяснен различием в расстояниях холста и зеркала по отношению к фокусирующему параболическому зеркалу. Осцилляции после главного мак-

символа в отражении от металлического зеркала вызваны поглощением излучения водными парами атмосферы. Измеренные терагерцовые импульсы, отраженные от холста, состоят из набора положительных и отрицательных максимумов, за которыми следуют беспорядочные осцилляции. В очередной раз эти осцилляции в хвосте сигнала могут быть частично объяснены поглощением терагерцового излучения парами воды в окружающей атмосфере. Первые главные максимумы согласуются с отражениями от лицевой поверхности холста и от границы между холстом и красочными слоями. Отражение от границы белила/воздух находится вне измеряемого временного диапазона на рис. 3b и 3c. Это произошло из-за того, что слой свинцовых белил имеет среднюю толщину больше 1 мм и, как это будет показано ниже, показатель преломления около 3.25. Однако это лишь ограничение данной экспериментальной установки, а не существенное ограничение метода. Если увеличить длину сканирования, то можно с легкостью измерить и четвертый максимум. Различия между сигналами, отраженными от разных мест образца заключаются в том, что сигнал, отраженный от места, где находится умбра, имеет три главных положительных максимума, в то время, как сигнал, отраженный от другого места, содержит только два, второй из которых слегка уширен. Этот третий положительный максимум является результатом отражения от границы умбра/белила. Однако, следует заметить, что, глядя на эту картинку, можно ошибочно предположить, что каждый положительный максимум может быть расценен, как отражение от границы. Это не совсем правда, т.к. каждое отражение должно содержать в себе по крайней мере одно колебание электрического поля, имеющего как положительную, так и отрицательную часть. Отражение от границы умбра/белила частично перекрывается во времени с отражением от границы холст/умбра, поэтому в результате интерференции создается впечатление о существовании очень узкого третьего положительного максимума. Заметим, что временной интервал между вторым и третьим максимумами может быть использован, как разумная индикация относительной толщины слоев из умбры. На рис. 3d и 3e показано изображение разреза образца, полученное в поляризованном свете, в месте приблизительно соответствующем тем же самым местам, где получены данные на рис. 3b и 3c. Эти изображения отражают структуру образца, присутствие тонкого слоя грунта, слоя умбры и/или толстого слоя свинцовых белил. Хотя точная природа слоя грунта неизвестна, его присутствие неоспоримо, т.к. второй максимум получается уширенным по сравнению с первым. Это уширение может являться результатом временного перекрытия отражений от границы холст/слой грунта и границы слой грунта/белила. Влияние слоя грунта заключается в отчетливом увеличении временного интервала между вторым и третьим отражением. Также на рисунке должен быть изображен четвертый максимум, соответствующий отражению между слоем грунта и умброй,

но, как уже было сказано, этот максимум не наблюдается в эксперименте. Также отмечалось, что присутствие или отсутствие этого отражения зависит от контраста показателя преломления между слоем грунта и умброй. Если эти показатели преломления сравнимы или, по крайней мере, отличаются лишь немного, то отражение наблюдаться не будет. Качественная информация может быть получена из экспериментальных данных только тогда, когда будут известны показатели преломления умбры и свинцовых белил. Теоретически эти данные могут быть получены из отраженных импульсов с помощью формул Френеля, но различные ориентации красочных поверхностей, паразитное отражение света от параболического зеркала, используемого для собирания терагерцовых пучков, делает эту задачу затруднительной. Для этого ставятся отдельные эксперименты, основанные на прохождении света сквозь специально приготовленные красочные образцы. В металлической пластинке сверлятся отверстия диаметром 7 мм и наполняются краской. Первоначально картина кладется на лист бумаги для того, чтобы удалить все льняное масло, оставшееся в краске. Затем картина сохнет в течение пяти дней при температуре около 35°C . В результате получаются образцы с примерной толщиной 1.9 мм. Поверхность таких образцов не идеально гладкая, что впоследствии сказывается на полученной толщине образцов, что в свою очередь увеличит разброс в измеренном показателе преломления.

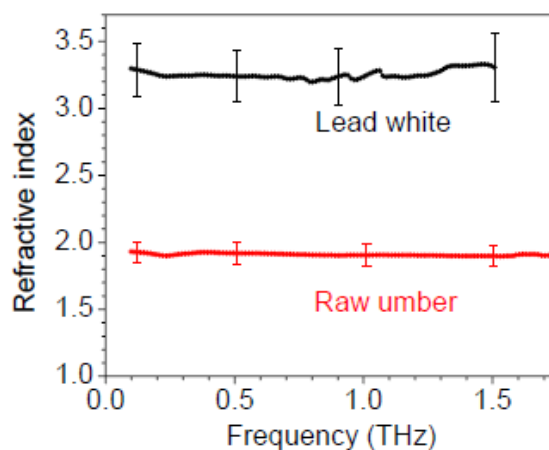


Рис. 4. Показатель преломления свинцовых белил (черный) и умбры (красный), полученные в результате эксперимента по измерению прошедшего терагерцового электрического поля через образец толщиной 1.9 мм. Указанная величина ошибки соответствует различным положениям образца в одном и том же эксперименте.

На рис. 4 изображена зависимость показателя преломления умбры и свинцовых белил от частоты, полученная в ходе эксперименты по прохождению терагерцового электрического поля сквозь данные образцы. На частоте больше, чем 1.5 ТГц прохождение через свинцо-

вые белила резко упало, что, скорее всего, вызвано поглощением и/или рассеянием. Помимо полученной полезной информации для показателя преломления в терагерцовом диапазоне для двух использованных образцов, рисунок также подчеркивает большой контраст по показателю преломления между умброй и свинцовыми белилами. Как видно, показатели преломления практически не зависят от частоты. В результате получено, что средний показатель преломления умбры составил 1.9, а свинцовых белил около 3.25. Используя данные о показателях преломления, можно сравнить толщину невидимого красочного слоя, измеренную по временному интервалу между вторым и третьим максимумами на рис. 3b с толщиной слоя грунта и умбры, показанной на рис. 3d. Временной интервал между вторым и третьим максимумом составляет 1.3 пс. Толщина слоя умбры меняется, но, опираясь на рис. 3d получается, что усредненная по приближенному диаметру терагерцового пучка, она составляет около 38 мкм. Принимая во внимание, что терагерцовый пучок проходит через слой дважды и используя показатель преломления умбры, равный 1.9, получается, что расчетный временной интервал составляет 0.5 пс, что значительно меньше полученной в эксперименте величины. Это легко выяснить с помощью более детального анализа разреза на рис. 3d. На разрезе четко видно присутствие слоя грунта, имеющего чуть большую толщину, чем у слоя умбры. Общая толщина слоя умбры и слоя грунта составляет около 100 мкм. К сожалению, природа краски, используемой для изготовления грунта неизвестна. Отсутствие отчетливого отражения от границы слой грунта/умбра означает, что показатель преломления грунта близок по значению к показателю преломления умбры. Если значение показателя преломления грунта взять за 1.9, то теоретическое значение временного интервала между вторым и третьим максимумами составит 1.27 пс, что прекрасно согласуется с экспериментальными данными.

Из полученных результатов можно попытаться предсказать наименьшую абсолютную толщину, которую можно измерить с помощью представленной методики, снова предполагая, что показатель преломления слоя грунта равен 1.9. Из рис. 3b можно сделать вывод, что два максимума, разделенных временным интервалом около 0.65 пс, могут быть идентифицированы, как два отдельных максимума. Это означает, что красочные слои, имеющие толщину 50 мкм, могут еще быть распознанными в данном эксперименте. Меньшие толщины также возможно измерить, но для этого необходимо иметь более тщательно разработанную обработку сигналов для свертывания вкладов от ближе расположенных слоев. Однако стоит отметить, что с точки зрения историков информация об абсолютной толщине красочного слоя не настолько важна, как знание о самом присутствии этого слоя и относительной толщины красочного слоя, чтобы картины можно было бы отчетливо представлять. По сравнению с абсолютной толщиной, легче определить измене-

ния в толщине невидимых красочных слоев потому, что они увеличивают изменения во временном интервале между двумя максимумами, которые можно легко измерить. Показано, что изменения во временном интервале в 0.15 пс все еще легко измерить. Если же теперь пересчитать это в толщину, то она составляет, принимая показатель преломления грунта за 1.9, около 12 мкм. Установлено, что типичные толщины красочных слоев в исторических картинах существенно отличаются. Картины XVI века имеют очень маленькую толщину слоев краски (около 10-20 мкм). С течением времени, толщина красочных слоев возрастала, когда в XVII, а затем и в XIX веке импрессионисты стали наносить краску толстым слоем по толщине около 1 мм.

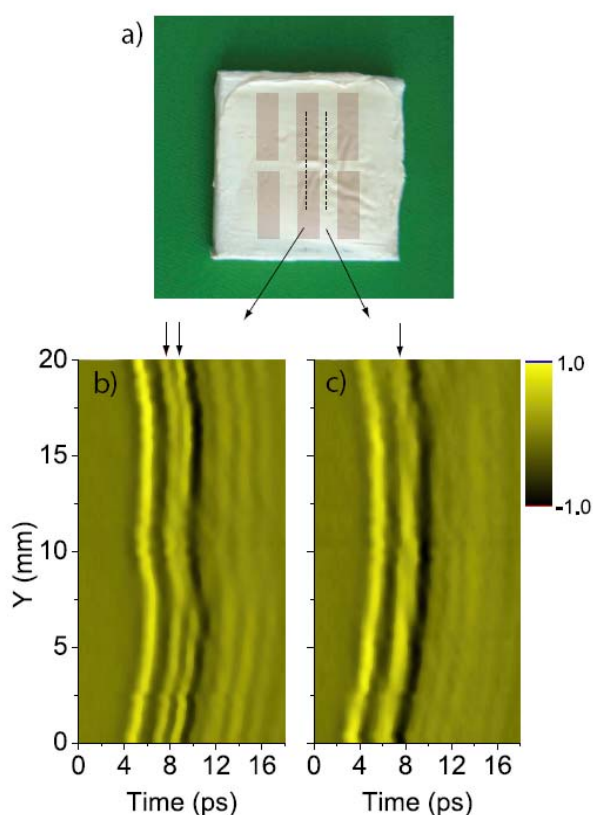


Рис. 5. (а) Фотография лицевой поверхности картины, на которой схематично изображены шесть полос умбры, нарисованных под белилами. Пунктирные линии указывают место, в каком месте холста проведены измерения, показанные на b) и c). (b) Терагерцовое электрическое поле, отраженное со стороны холста, как функция времени и, как функция координаты вдоль линии, пересекающей две полосы с умброй, как это показано в (а). Двумя стрелками обозначены два максимума отражения от границы холст/слой грунта/умбра и границы умбра/свинцовые белила соответственно. (c) Терагерцовое электрическое поле, отраженное со стороны холста, как функция времени и, как функция координаты вдоль линии между двумя полосами с умброй, как это показано в (а).

Как показано выше, используя терагерцовый имиджинг, абсолютную толщину красочного слоя можно определить лишь тогда, когда известна сама краска и ее показатель преломления. На рис. 5 изображено терагерцовое электрическое поле, как функция времени, вдоль двух линий, показанных на рис. 5а. Знак и величина поля обозначена цветом, изображенным в виде шкалы. Вид картинки легко позволяет наблюдать время прихода отраженных терагерцовых импульсов вдоль линии. Полученная кривая волновых фронтов дает полную информацию о кривизне и толщине холста вдоль обозначенных линий. Как уже было отмечено, получить такие данные с помощью других бесконтактных методик достаточно затруднительно. На рис. 5b, где изображено электрическое поле вдоль линии, расположенной между двумя полосами с умброй, показаны две линии, указанные вертикальными стрелками. Эти линии соответствуют двум близко расположенным положительным максимумам электрического поля, очень похожим на второй и третий максимум на рис. 3а: линия слева соответствует отражению от границы холст/слой грунта/умбра, линия справа – от границы умбра/свинцовые белила. Если следовать вдоль линий на рис. 5b, то примерно на половине длины они превращаются в одну уширенную линию. С другой стороны, если рисовать график электрического поля вдоль линии, где нет умбры (рис. 5с), то будет отчетливо виден широкий положительный максимум по всей длине линии, что снова подтверждает результаты, показанные на рис. 3b. Интересной особенностью полученных результатов является то, что время прихода отраженных импульсов, которое в свою очередь зависит от положения слоя, может быть использовано для построения разрезов и кривизны поверхности нарисованных картин. Между прочим, различия между линиями, нарисованными на рис. 5b и 5с, указывают на то, что полосы умбры искривляют поверхность холста.

Одним из преимуществ развитой методики является то, что временной интервал между отраженными импульсами дает информацию об относительной толщине нарисованных слоев. Это показано на рис. 6а, где изображена разница во временах прихода между отражениями от границы холст/слой грунта/умбра (второй максимум) и границы умбра/свинцовые белила (третий максимум), как функция от координаты на холсте. Как видно из рисунка, пять из шести полос умбры верно распознаны. Также видно, что временной интервал между вторым и третьим максимумом различный для разных полос, которые нарисованы с разной толщиной. Также стоит отметить, что заметны намеки на шестую полосу, но она не может быть точно распознана, т.к. слой умбры достаточно тонкий и не позволяет получить два легко различимых отражения. Разница между самым маленьким временным интервалом (1.02 пс) и самым большим (2.2 пс) на рис. 6а составляет 1.18 пс. Если предположить, что это изменение связано лишь с умброй с показателем прелом-

ления, равным 1.9, то можно оценить, что самая толстая полоса, усредненная по диаметру сфокусированного терагерцового пучка (около 0.75 мм), на 93 мкм толще, чем самая тонкая.

Возможность измерять оптические толщины нарисованных слоев представляет собой бесценный источник информации для историков и хранителей. Теперь стоит сравнить терагерцовую спектроскопию во временной области с двумя другими методиками, которые, в принципе, могут быть использованы для наблюдения невидимых нарисованных слоев: рентгеновской радиографией и инфракрасной рефлексографией. В рентгеновской радиографии, записывается лишь двумерное изображение образца. Результаты, полученные при сканировании, представлены на рис. 6b. Картинка показывает, что в целом прохождение рентгеновского излучения достаточно слабое, что не позволяет наблюдать отчетливый рисунок. Основной причиной этому является присутствие в структуре картины свинцовых белил, которые эффективно блокируют рентгеновские лучи, создавая трудности при наблюдении полос из умбры.

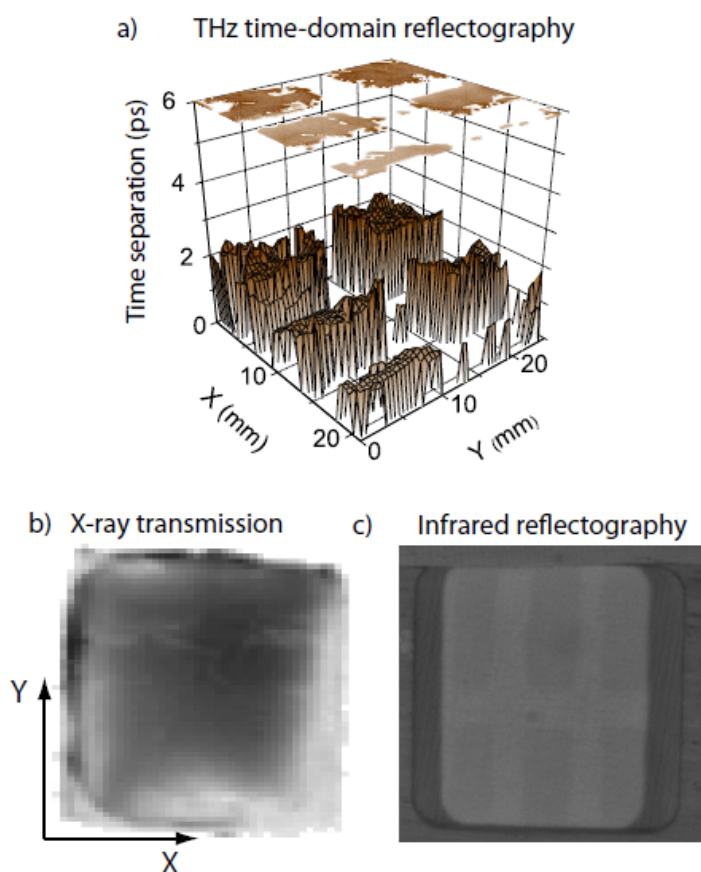
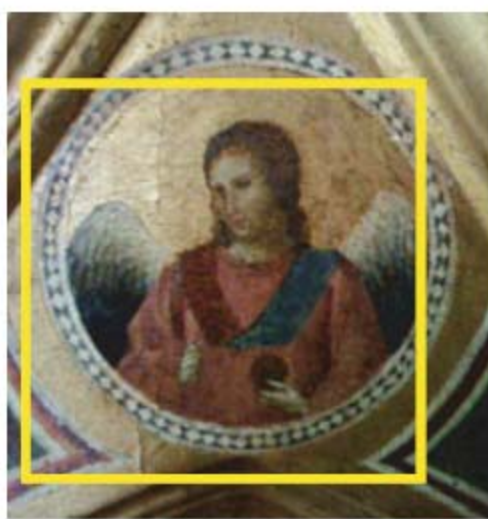


Рис. 6. (a) Временной интервал между вторым и третьим положительным максимумом отраженного терагерцового сигнала, как функция координаты на холсте. (b) Изображение образца, полученное при использовании рентгеновской радиографии. (c) Изображение образца, полученное при использовании инфракрасной рефлексографии.

Это основной недостаток использования рентгеновского излучения при изучении предметов искусства, т.к свинцовые белила использовались повсеместно в исторических картинах. Также на рис. 6с представлено двумерное изображение образца, полученное при использовании инфракрасной рефлексографии. В данной методике получают изображение с высоким разрешением в ближнем инфракрасном диапазоне с помощью матрицы размером 320×256 пикселей из арсенида галлия. На рисунке показано изображение, полученное в результате отражения от образца со стороны холста. Полосы из умбры легко различимы, однако, контраст оставляет желать лучшего. Пространственное разрешение инфракрасной рефлексографии лучше, чем у терагерцовой методики. Это легко объясняется использованием разных длин волн, используемых в экспериментальных установках. Вообще, пространственное разрешение для любой изображающей системы зависит от длины волны электромагнитного излучения, которая в терагерцовом диапазоне составляет от 100 мкм до нескольких миллиметров. Рассеяние и поглощение в слоях картины ограничивает полосу отраженных импульсов, что улучшает пространственное разрешение до 0.75 мм. Однако, в отличие от терагерцового имиджинга, с помощью инфракрасной рефлексографии невозможно получить трехмерную информацию, т.е оптическую толщину полос из умбры, показанную на рис. 6а, или кривизну границы раздела между различными слоями.

2.3. Терагерцовый имиджинг произведений искусства.

Как уже было сказано, терагерцовая спектроскопия во временной области, использующая терагерцовые пучки, позволяет анализировать предметы искусства на более высоком уровне, чем две другие диагностические методики, а именно инфракрасная рефлексография и рентгеновская радиография, т.к она позволяет получать очень полезные данные о внутренней структуре неметаллических объектов. Далее описан пример одного из первых применений имиджинга на основе импульсной терагерцовой спектроскопии, когда в качестве исследуемого объекта выступает реальное произведение искусства. Если быть точнее, то изучалась картина *Politico di Badia* итальянского художника Джотто, находящаяся в одной из картинных галерей города Флоренция, с помощью портативной системы по терагерцовой спектроскопии во временной области T-Ray 4000 компании Picometrics. Данная система работает в диапазоне частот от 0.5 до 1.2 ТГц с временем сканирования около 10 минут, что позволяет исследовать область в 150 мм^2 .



а

Рис. 7а. Исследуемая область картины *Politico di Badia*

В процессе измерений блок детектирования помещался непосредственно перед картиной на расстоянии около 20 мм. Интенсивность отраженного излучения представлена в виде серой шкалы: самая высокая интенсивность изображена белым цветом, самая низкая – черным. Одно из изображений, полученных с помощью установки T-Ray 4000, представлено на рис. 7. Полученное изображение в терагерцовом диапазоне (рис. 7b) соответствует выделенной области на рис. 7а. Как нетрудно заметить, что вставки из золота обладают большим коэффициентом отражения, поэтому интенсивно отражают терагерцовое излу-

чение. Можно легко наблюдать золотые вставки под слоями краски, которые находятся над очертаниями головы и крыльев ангела (рис. 7b).

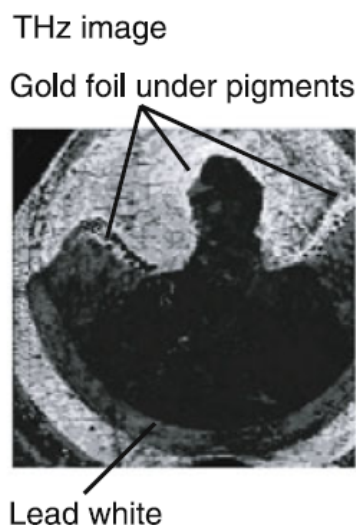


Рис. 7b. Изображение картины Politico di Badia в терагерцовом диапазоне.

Белые области на картине исполнены с использованием свинцовых белил, при этом белые пигменты обладают сильным отражением в рабочем диапазоне длин волн. Внутренняя структура картины, наблюдаемая в любом месте исследуемой области, представлена на рис. 7с.

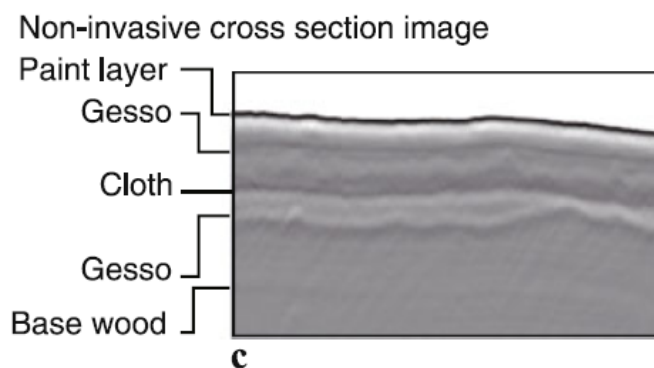


Рис. 7с. Внутреннее строение картины Politico di Badia в терагерцовом диапазоне.

На рисунке легко просматривается слоистая структура картины, полученная после анализа спектра отраженного излучения во временной области. Из-за того, что структура, показанная на рис. 7с не найдена в трещинах самой картины, это говорит о том, что в работу Джотто была вставлена дополнительная деревянная вставка, защищающая от механических повреждений. В дополнение, использование терагерцовой спектроскопии во временной области отражает тенденцию средневековых художников наносить слой грунта на

первоначальную деревянную панель, чтобы выровнять весьма неровную деревянную поверхность. Далее на загрунтованную поверхность деревянную панель помешался слой холста, затем еще один слой грунта, как подготовительный слой перед нанесением основного эскиза картины.

2.4. Выводы

В данной главе методического пособия показано, как терагерцовая спектроскопия во временной области может быть использована для распознавания невидимых красочных слоев на картинах. Методика позволяет измерять оптическую толщину этих слоев и наблюдать внутреннюю структуру картины. В таких методиках, как рентгеновская радиография и инфракрасная рефлексография, невозможно измерить оптическую толщину слоев. Таким образом, терагерцовая спектроскопия во временной области является наиболее перспективной бесконтактной методикой для историков и хранителей, позволяющей им изучать предметы искусства.

3. Терагерцовая спектроскопия во временной области для исследования предметов культуры и искусства.

3.1. Введение

Как уже было отмечено, до недавнего времени исследования в терагерцовом диапазоне длин волн электромагнитного спектра были ограничены. Главным образом это было связано с отсутствием мощных и широко используемых источников и детекторов. В настоящее время данная область физики испытывает всестороннее развитие с появлением новых источников и детекторов, которые становятся все более компактными и простыми в использовании [13]. Все эти нововведения появились благодаря прогрессу фемтосекундной лазерной техники. Первоначально, маломощные фемтосекундные излучатели применялись для создания маломощных источников, основанных, к примеру, на оптической ректификации в нелинейных кристаллах или фотопроводящих антеннах. В последнее время, с ростом мощности фемтосекундных лазеров стали доступны новые методы для изготовления мощных источников [14].

В результате вышеперечисленных достижений исследователи из различных областей физики, включая химию, материаловедение, биологию и медицину, сейчас используют терагерцовую спектроскопию во временной области для различных приложений, начиная с полупроводниковой физики и заканчивая химическими реакциями и мониторингом белков и ДНК.

В данной главе исследуется применение терагерцовой спектроскопии во временной области в области искусства, а именно для анализа предметов культурного наследия, что является достаточно быстро развивающейся областью науки. Здесь используется мощная система для терагерцовой спектроскопии во временной области с большим динамическим диапазоном, что позволяет анализировать образцы с характеристиками (толщина, плотность, состав и т.д.), аналогичными тем, которые используются в существующих работах.

Сложность материалов и смесей, используемых в области искусства, обязывает ученых аккуратно готовить исследуемые образцы. Например, такие параметры, как тип образца (пленка, порошок или раствор), уровень старения, влажность или контроль температуры играют важнейшую роль и могут качественно повлиять на результаты. Более того, многослойные структуры, найденные в картинах также, как и высокопоглощающие среды обязывают ученых использовать терагерцовые системы с высоким динамическим диапазоном, как это будет показано в дальнейшем изложении.

Анализ картин и красочных материалов охватывает характеристики их состава и структуры; оба аспекта очень сложны благодаря многим материалам с разным химическим составом, которые были найдены в картинах также, как многослойные и неоднородные структуры. Часто картины содержат пигменты и красители, смешанные со связывающей средой, которые нанесены в виде смесей и различных слоев на некоего рода подержке, которая может представлять собой камень, дерево или штукатурку; дополнительно многие картины покрываются слоями лака.

Многочисленные спектроскопические установки, начиная с рентгеновских и заканчивая средними инфракрасными, используются для анализа предметов культурного наследия. Важную роль в существующих методиках играют лазерные методы анализа [15]. Для применения терагерцовой спектроскопии для анализа предметов искусства, первым и принципиальным шагом является определение характеристик некоторых природных полимеров, которые широко использовались в объектах искусства. Для написания и лакирования картин использовались различного рода связывающие среды, включающие в себя различные клеи и молочные продукты, растительные смолы, резины, масла и воски. Для этих исследований, были приготовлены пленки представленных материалов различной толщины для изучения поглощения терагерцового излучения в средах, используемых в искусстве: животный клей, яичный желток, льняное масло и мастичная резина.

Животные клеи по составу содержат белковые коллагены, которые выделяются из костей, кожи и других тканей, обычно используемых при подготовке холстов для картин и рекомендуемых в качестве связывающего материала для настенных картин [16]. Для этих задач были приготовлены пленки из клея, полученного из костей быка, а пигменты были нарисованы с использованием того же клея. Яйца являются представителем другого вида созывающей среды, которая содержит в себе смесь 40% жировых сложных эфиров и 60% протеинов. После испарения и выдержки из яичного желтка формируется сильновязкая среда, используемая, как связывающий материал для исполнения многих картин и икон, включающих в себя всемирно известные образцы итальянского Ренессанса [16,17].

Высыхающие масла – следующий класс связывающих сред, предназначенный для формирования твердой пленки, формирующейся после полимеризации и структурирования ненасыщенных жировых эфиров. Не все масла подходят для живописи, но льняное масло, используемое для этих исследований, является одним из самых широко распространенных красочных сред и содержит смесь пальмитиновой, олеиновой и линоленовой кислот.

Различные лаки также широко использовались в средневековой живописи, поэтому изучение их поглотительных свойств вызывает особенный интерес у исследователей. Обычно лаки состоят из множества различных молекул.

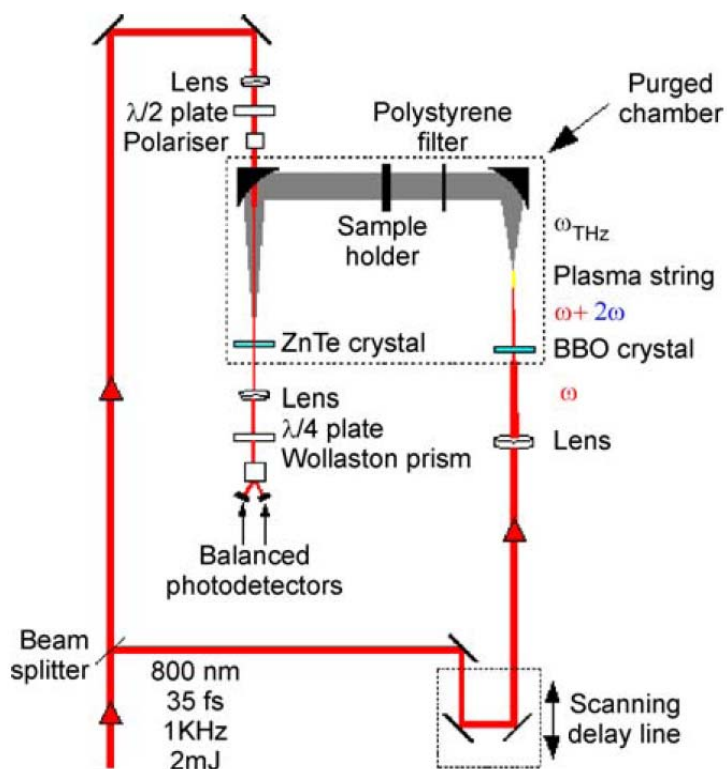


Рис. 8. Экспериментальная установка по терагерцовой спектроскопии во временной области.

Именно в этой работе изучается лак на основе твердой древесной резины, известный, как мастика.

3.2. Экспериментальные исследования

Типичная экспериментальная установка по терагерцовой спектроскопии во временной области представлена на рис. 8. Используемый в схеме лазер – титан-сапфировый фемтосекундный лазер, работающий в импульсном режиме на длине волны 800 нм, длительность импульсов 35 фс, энергия в импульсе – 2 мДж, частота повторения импульсов – 1 кГц. Лазерный пучок разделяется на два, как в схеме «накачка-пробник» (в англоязычной литературе – pump-probe). Пучок накачки (энергия примерно 800 мкДж) фокусируется с помощью линзы с фокусным расстоянием 200 мм в воздухе под атмосферным давлением. Перед областью фокуса помещается кристалл бората бария, который предназначен для преобразования части излучения с основной длиной волны во вторую гармонику (длина волны 400 нм). Терагерцовое излучение получается путем четырехволнового смешения фундаментальной длины волны и второй гармоники в плазменной нити, получающейся самофокусировкой пучка в виде нити [18-20]. Для правильной работы такой источник терагерцового излучения должен быть тщательно оптимизированным.

Затем терагерцовое излучение собирается и направляется с помощью первого параболического зеркала (фокусное расстояние 100 мм) с покрытием из золота в то время, как остаточное излучение задерживается с помощью фильтра из полистирола.

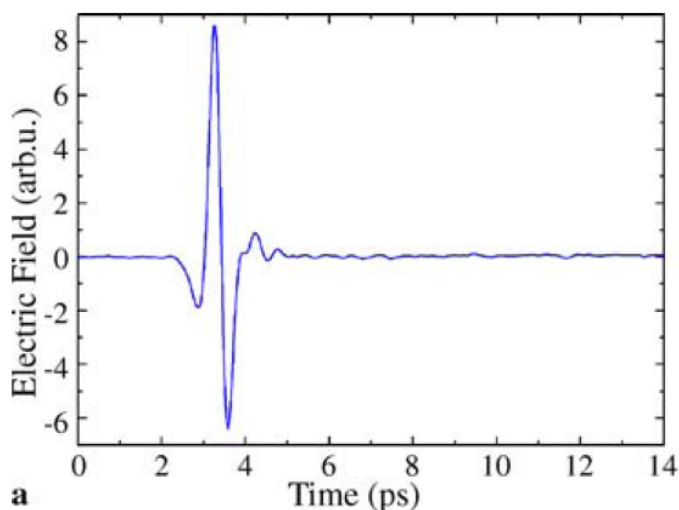


Рис. 9а. Терагерцовое электрическое поле.

Для детектирования терагерцового излучения второе параболическое зеркало (фокусное расстояние 150 мм) фокусирует терагерцовый пучок на кристалл ZnTe толщиной 1 мм с ориентацией кристаллографических осей 110, являющийся двулучепреломляющим.

Далее схема типична для электрооптического детектирования терагерцового излучения [21-23].

Измерения по прохождению заключаются в помещении исследуемого образца в коллимированный терагерцовый пучок, как это показано на рис. 8. Для того, чтобы избежать паразитного поглощения полезного терагерцового сигнала водными парами, весь путь терагерцового пучка помещается в объем, заполненный сухим воздухом. Типичное терагерцовое электрическое поле, измеренное с помощью данной экспериментальной установки, изображено на рис. 9а. После применения преобразования Фурье к этому электрическому полю можно получить спектральную плотность мощности, которая показана на рис. 9б. Высокая мощность и большое отношение сигнал/шум позволяет получить большой динамический диапазон для данных измерений, который составляет более, чем пять порядков по величине (по сравнению с 1-2 порядками, которые наблюдаются в традиционных схемах оптической ректификации и фотопроводящих антенн). Спектральная полоса данного источника терагерцового излучения ограничена в этих исследованиях из-за большой толщины используемого детектирующего кристалла (1 мм) и фильтра из полистирола, который не пропускает электромагнитное излучение с частотой больше 3 ТГц.

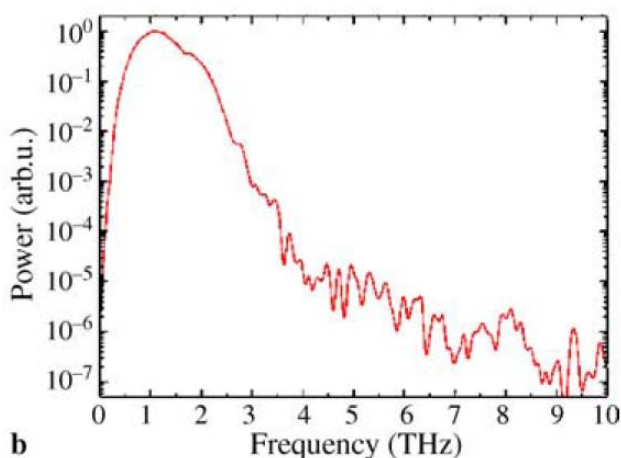


Рис. 9б. Спектральная плотность мощности полученного терагерцового электрического поля.

С помощью данной установки были изучены свойства электромагнитного излучения, прошедшего через различные связывающие среды, обычно используемого в живописи. В этом подходе для засветки образцов используется несфокусированный терагерцовый пучок диаметром около 50 мм. Это позволило освещать большие площади образцов и получать усредненные значения характеристик, что облегчило анализ и представление полученных результатов. Также, этот подход уменьшает долю ошибок в данных, которые вы-

званы проблемами рассеянного излучения. Рассеяние происходит из-за того, что сфокусированный пучок встречает на своем пути большие пигментные частицы. Обычно этого стараются избежать, поэтому используются пигментные частицы диаметром меньше 20 мкм, а в большинстве случаев порядка или меньше 1 мкм.

Для того, чтобы применять терагерцовое излучение для анализа реальных образцов таких, как фрески и картины, необходимо изучить их в форме тонких пленок по толщине, близкой к используемой в существующих предметах искусства. Пленки наносятся на подложку из тефлона толщиной 3 мм, шириной 60 мм и длиной 90 мм. Далее подложки помещаются в металлический держатель для образцов диаметром 50 мм с апертурой, охватывающей весь терагерцовый пучок, как это показано на рис. 8.

Связывающие среды изготавливаются в соответствии с традиционными рецептами. Затем перед изучением образцы естественно выстаиваются в течение одного месяца. Несколько образцов были изготовлены по рецептам, типичным для данных исследований, а именно образец из яичного желтка: 2 г чистого яичного желтка (тщательно отделенного от белка) с толщиной пленки около 600 мкм; образец из льняного масла: 0.5 г 0.5%-ого раствора льняного масла в скипидаре с толщиной пленки около 230 мкм; образец из коллагена: 2.5 г 10%-ого выдержанного раствора твердого клея из кожи кролика с толщиной пленки около 120 мкм и, наконец, образец из лака: 2.5 г 10%-ого раствора мастики в дихлорметане с толщиной пленки около 400 мкм.

Образцы с пигментами были приготовлены с использованием, как коллагена, так и льняного масла в качестве связывающей среды и желтого кобальта в качестве пигмента. Образцы были нарисованы на тех же самых тефлоновых подложках, используя кисть и краску, изготовленную из смеси пигментов со связывающей среды для того, чтобы достичь необходимой консистенции в одном слое. Один образец был приготовлен путем смешивания пигментов с 5%-ым раствором клея из кожи кролика в соотношении 3:1 по весу. Второй образец изготавливался таким же образом за исключением использования чистого льняного масла вместо кроличьего клея. Однако, после высушивания образец, сделанный из кроличьего клея, содержал в себе меньше связывающего материала, чем образец на основе льняного масла.

3.3. Результаты и обсуждения

Для всех полученных серий спектров была произведена корректировка результатов, используя опорный сигнал от тефлоновой подложки без какой-либо нарисованной структуры. Типичная ошибка от измерения к измерению составила меньше 5%. Стоит также отметить, что спектры представлены в логарифмическом масштабе для более легкой оценки динамического диапазона используемой экспериментальной установки.

Спектры электромагнитного излучения, прошедшего через образцы, регистрировались независимо для каждого типа связывающего материала, как это показано на рис. 10. Масло – связывающая среда, поглощающая меньше всего в терагерцовом диапазоне длин волн. Практически оно может рассматриваться, как нейтральное. Яичный желток, напротив, обладает наиболее сильным поглощением с широкой характеристикой поглощения, имеющей минимум на частоте примерно 2 ТГц. Коллаген показал средний уровень поглощения, который увеличивается с ростом частоты.

Стоит отметить, что лак имеет практически одинаковый отклик на всех частотах, однако, его поглощением нельзя пренебрегать (толщина пленки лака примерно 400 мкм).

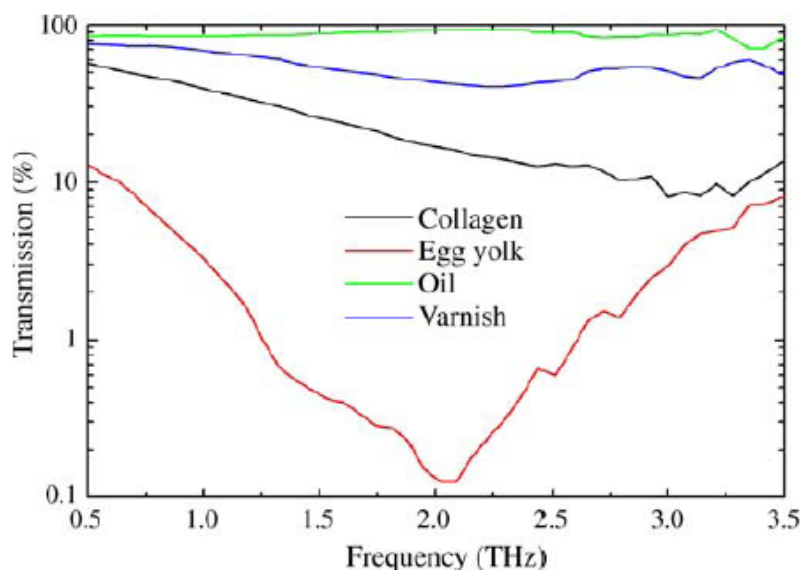


Рис. 10. Прохождение терагерцового излучения через различные связывающие среды и лак.

В некоторых случаях это является ограничивающим фактором, когда многочисленные слои лака внушительной толщины могут покрывать поверхность картины. В этом случае, терагерцовая спектроскопия во временной области может обнаруживать детали спектров картин, не взирая на покрывающие их слои из лака.

Вслед за анализом чистых связывающих сред были зарегистрированы спектры терагерцового излучения, прошедшего через образцы, состоящие из смесей пигментов с различными связывающими средами различной концентрации. Результаты измерений, когда в качестве пигмента использовался желтый кобальт, а в качестве связывающей среды – масло или коллаген, представлены на рис. 11. Характерный максимум поглощения для желтого кобальта на частоте 3 ТГц наблюдается в обоих случаях. Примечательно, что различная глубина пиков вызвана различной концентрацией пигментов в обоих случаях, демонстрируя тем самым, что используемая методика обеспечивает, как количественный, так и качественный анализ полученных результатов. Спектры, полученные после прохождения через пигментные смеси с лаком и без него были также зарегистрированы, подтверждая тем самым разрешающую способность экспериментальной системы.

Для дальнейшего представления преимуществ существующей методики, в данном пособии представлены сравнительные измерения с помощью установки для терагерцовой спектроскопии во временной области и инфракрасной спектроскопии, основанной на преобразовании Фурье. Для низкопоглощающих сред обе методики дают одинаковые результаты. Однако, когда в экспериментах использовались сильнопоглощающие образцы или образцы с большой толщиной пленок, то низкое отношение сигнал/шум в установке по инфракрасной спектроскопии ограничивает спектральное разрешение в то время, как установка для терагерцовой спектроскопии все еще позволяет разрешать спектральные детали, как это показано на рис. 12 для случая, когда в качестве образца использовалась пленка с яичным желтком.

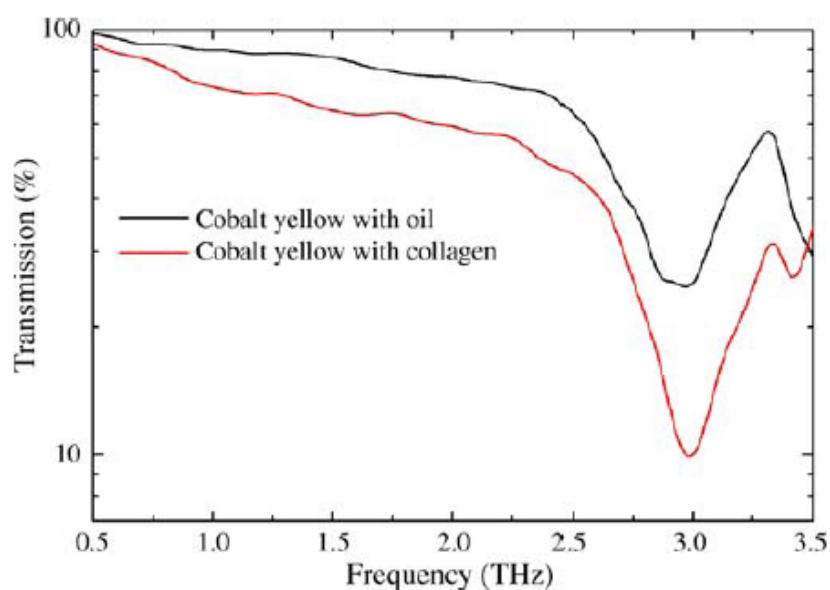


Рис. 11. Прохождение терагерцового излучения через смеси пигментов с различными связывающими средами.

Контроль температуры и влажности имеет важнейшее значение для представленной методики. Оба этих параметра могут принципиально изменять зарегистрированные данные, а изменения в окружающих условиях могут затруднять повторяемость результатов. В особенности, вода сильно поглощает терагерцовое излучение, в то время как изменения температуры могут повлиять на спектральные полосы поглощения. Это происходит из-за того, что полосы поглощения, наблюдаемые в терагерцовом диапазоне в таких твердых средах, соответствуют групповым колебательным и вращательным модам колебаний молекулярных систем и цепочек, частота которых сильно зависит от температуры среды. По тем же причинам полученные спектры оказались достаточно широкими при комнатной температуре (рисункам соответствует температура примерно 22 °C).

В ближайшем будущем, установки по терагерцовой спектроскопии во временной области будут модернизироваться. А именно будут проводиться измерения, отраженного терагерцового поля, что больше подходит для исследований предметов искусства непосредственно в картинных галереях и музеях.

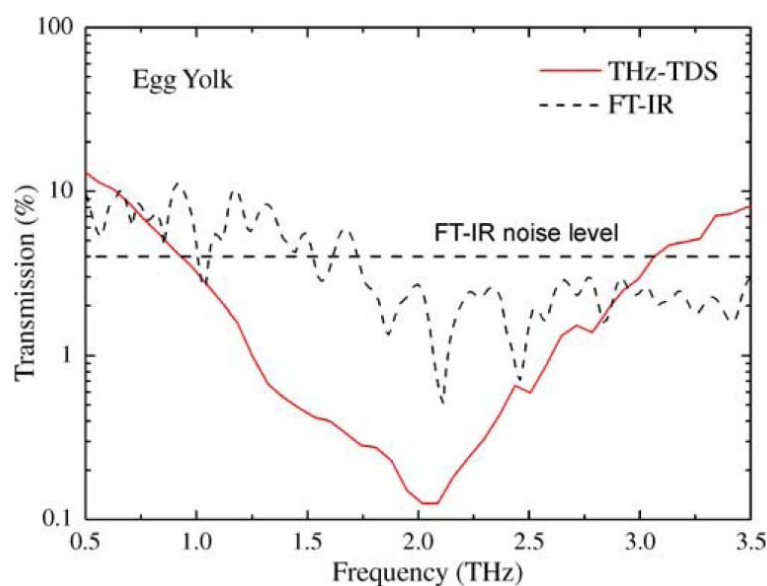


Рис. 12. Сравнение между традиционной инфракрасной спектроскопией и терагерцовой спектроскопией во временной области.

Еще не изучено влияние старения образцов на измеряемые величины, а также влияние изменения влажности и температуры на спектры прошедшего терагерцового излучения.

3.4. Выводы

В заключение, эта глава пособия показывает, что система для терагерцовой спектроскопии во временной области, изученная выше, обладает очень высоким динамическим диапазоном, что позволяет анализировать с помощью нее предметы искусства и культурного наследия. Достаточная мощность терагерцового излучения, генерируемого в системе, дает возможность изучать сильнопоглощающие среды, в то время как позволяет наблюдать невидимые рисунки под толстыми слоями лака. Спектральные детали, без труда наблюдаемые на рисунках, показывают, что терагерцовая спектроскопия является мощной методикой в области исследований предметов искусства и культурного наследия, позволяющей проводить не только количественные измерения образцов, но и качественные. В дополнение стоит сказать, что с помощью данной методики легко получить трехмерные изображения различных слоев картин, используя фазовую информацию, которую, в свою очередь, легко извлечь из измерений прошедшего терагерцового электрического поля.

4. Спектральные характеристики и база данных веществ для живописи.

В общем и целом определение характеристик неизвестных химических соединений подразумевает под собой сравнение измеренных спектров с теми, которые уже известны и находятся в различных спектральных базах данных, регулярно пополняемых изготовителями тех или иных веществ. В отличие от среднего инфракрасного диапазона, приборы и программное обеспечение, основанные на терагерцовом излучении, не имеют собственных спектральных библиотек в данном диапазоне частот, которые могут ускорить поисковые операции по идентификации изучаемого объекта даже, если доступны [24-26] учебная литература и справочники по спектрам, содержащие спектры чистых веществ таких, как полупроводниковые кристаллы. Благодаря существованию баз данных, находящихся в интернете, доступны несколько сайтов, например NIST Webbook, который содержит 36 спектров пищевых, медицинских и других химических соединений (<http://webbook.nist.gov/chemistry/thz-ir/>). В одном из европейских проектов (THz-BRIDGE) представлены 52 спектра биологических соединений (<http://www.frascati.enea.it/THz-BRIDGE/database/spectra/searchdb.htm>). Однако, эти базы данных содержат в себе весьма неполную информацию, столь необходимую для исследователей, ученых и инженеров, развивающих терагерцовые методы анализа предметов искусства и культурного наследия.

С 1993 года в области анализа и сохранения исторических предметов искусства сообщество исследовательских групп (Infrared and Raman User's group - IRUG) развивает совместную базу данных спектров в среднем инфракрасном диапазоне и рамановских спектров, характерных для материалов культуры и находящихся в открытом доступе (www.irug.org). Это самое последнее обновление содержит в себе около 2000 спектров в инфракрасном диапазоне [27], аттестованных экспертами. Принимая во внимание столь малое количество спектров, содержащихся в IRUG, очевидно, что его необходимо расширить для того, чтобы терагерцовая спектроскопия стала мощным инструментом для исследования предметов искусства. Действительно, перспектива использования терагерцовых спектроскопии, как аналитического метода исследований весьма высока. В настоящее время терагерцовая спектроскопия и терагерцовый имиджинг рассматриваются, как бесконтактные методики в дополнение к уже существующим. Также сообщество авторов работы [28] создали электронную спектральную базу данных (www.thzdb.org), которая содержит около 500 спектров, полученных с помощью спектроскопии прошедшего и отраженного инфракрасного излучения, а также спектроскопии прошедшего терагерцового излучения. Одна из основных целей созданной базы данных – расширить базу данных IRUG в терагерцовый диапазон частот. Несмотря на то, что исследователей, работающих с

терагерцовым излучением достаточно мало и отсутствуют измерительные протоколы, эта база данных содержит в себе обширные сведения о спектральных характеристиках веществ, изучаемых с помощью терагерцовой спектроскопии.

Характеристики нескольких неорганических пигментов, включая такие важные пигменты, используемые в исторических картинах, как киноварь (HgS) и опермент (As_2S_3) были получены и проанализированы в 1969 году, используя первые установки по спектроскопии в инфракрасном диапазоне частот, которые, к сожалению, были уже ограничены по частоте дальним инфракрасным диапазоном. В этом случае характеристики пигментов измерялись, когда они представляли собой гранулы, смешанные с полиэтиленовым порошком также, как это делалось в технике КВг в среднем инфракрасном диапазоне. Эта методика позволяла проводить количественный анализ, измеренных терагерцовых спектров. В отличие от техники гранул, которая описана выше, большинство спектров прошедшего терагерцового излучения, представленных в базе данных NICT-RIKEN, измерялись на образцах, нарисованных на подложках из олефиновых полимеров, которые обладают хорошим прохождением в терагерцовом диапазоне частот. Пигменты были нанесены с использованием связывающей среды на основе бензина, которая также обладает 99%-ым прохождением в терагерцовом диапазоне.

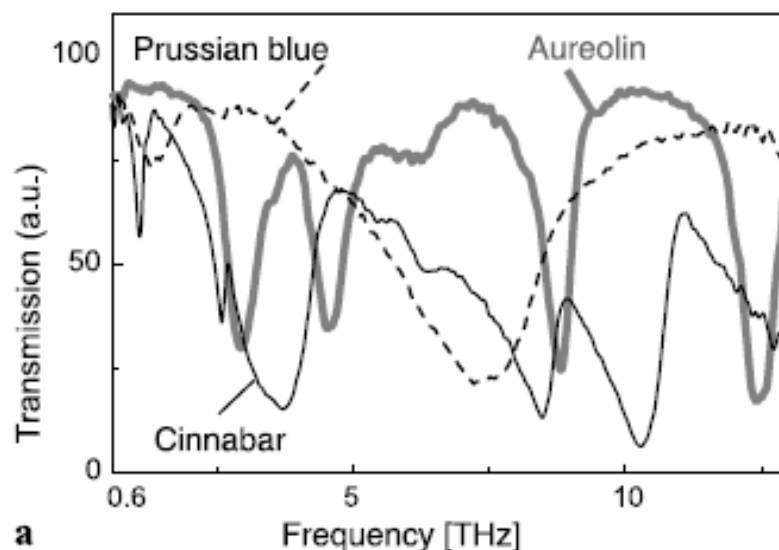


Рис. 13а. Спектры терагерцового излучения, прошедшего через неорганические вещества, используемые в искусстве.

Эта база данных также содержит терагерцовые спектры связывающих сред и их смесей с пигментами, которые также наносились на подложки из олефиновых полимеров. На рис. 13а показаны некоторые спектры терагерцового излучения, прошедшего через различные неорганические пигменты. Как видно из данного рисунка, все спектры имеют характер-

ные детали. Таким образом, все вещества легко могут быть распознаны в терагерцовом диапазоне. На рис. 13b изображены спектры терагерцового излучения прошедшего через некоторые связывающие среды.

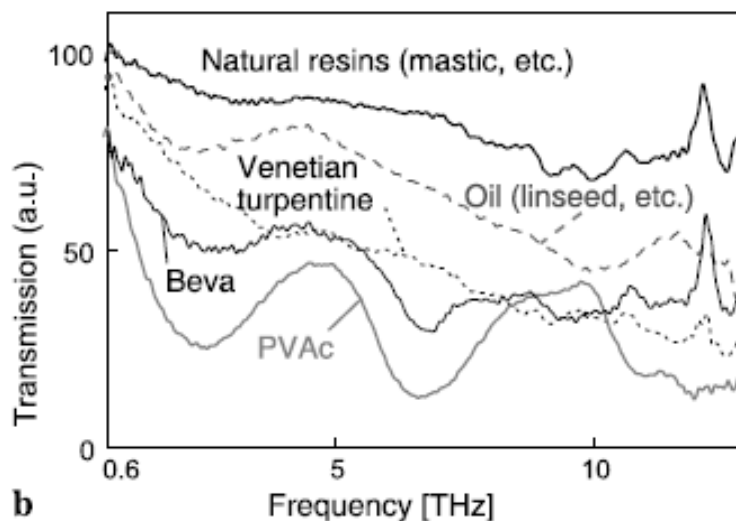


Рис. 13b. Спектры терагерцового излучения, прошедшего через связывающие среды, используемые в искусстве.

Как видно из рис. 13b, связывающие масла и природные резины являются достаточно прозрачными. Скипидар имеет похожие характеристики, что у масла и резины.

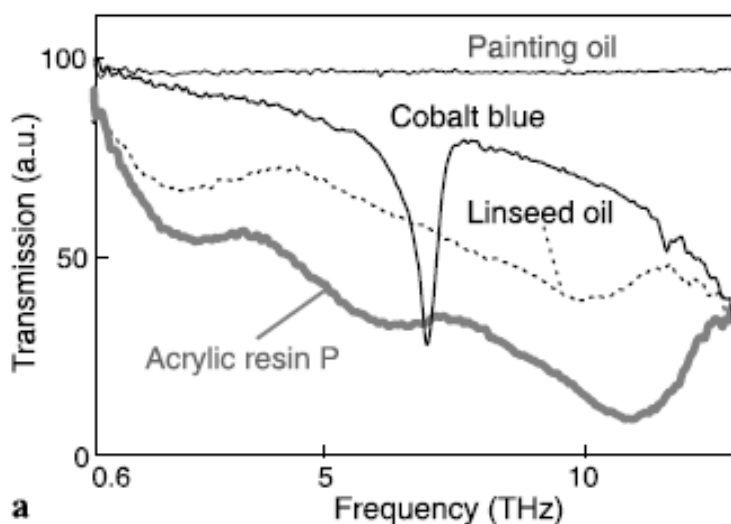


Рис. 14a. Спектры терагерцового излучения, прошедшего через голубой кобальт и некоторые связывающие среды.

Спектр материала под названием Beva включает в себя спектральные детали, как поливинилового ацетата, так и природной резины. Спектры излучения, прошедшего через пигмент под названием голубой кобальт, четырех связывающих сред и смесей этого пигмента с этими же связывающими средами представлены на рис. 14.

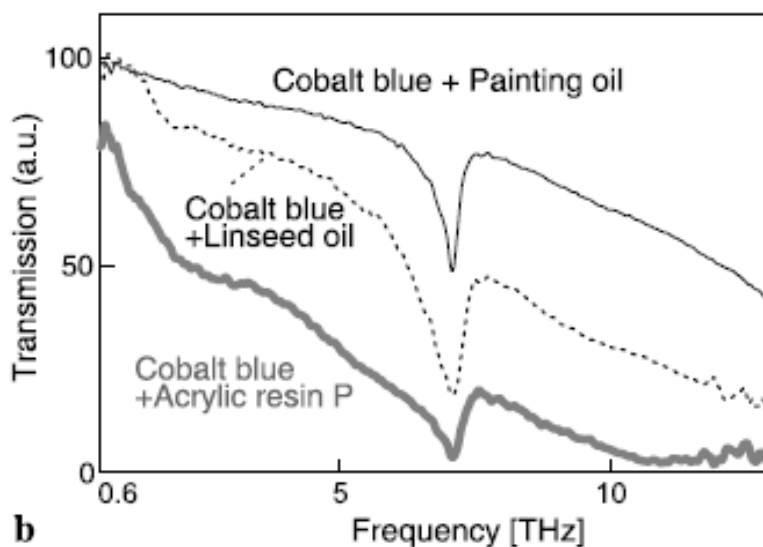


Рис. 14b. Спектры терагерцового излучения, прошедшего через различные смеси голубого кобальта со связывающими средами.

Рис. 14b показывает, что полученный спектр излучения, прошедшего через смеси голубого пигмента с различными связывающими средами легко различимы между собой. Поэтому можно предположить, что спектроскопия прошедшего терагерцового излучения позволит в будущем идентифицировать эти смеси в реальных картинах, если база данных будет соответствующим образом расширена. Однако, получать количественные результаты может представлять некоторые трудности потому, что используемые в картинах вещества могут меняться со временем.

Для того, чтобы собрать спектральную базу данных NICT-RIKEN, эксперименты по прохождению терагерцового излучения проводились двумя путями. Первый представляет собой простое прохождение через образец в то время, как второй организован по схеме двойного отражения от металлической подложки, покрытой материалом с очень высоким коэффициентом отражения, а именно золотом или серебром. На рис. 15 пример сравнения спектров, полученных с помощью данных методик, измеренных на образце с красителем на основе марены. Как и ожидалось, полосы поглощения расположены на тех же частотах для обоих методов регистрации.

Благодаря тому, что методика по измерению спектров излучения достаточно хорошо изучена, особенно в инфракрасном диапазоне, несколько исследований неорганических материалов было опубликовано, начиная с 1970 года.

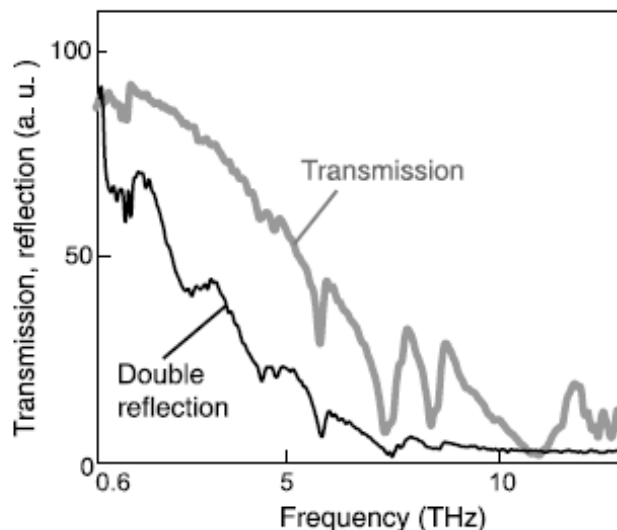


Рис. 15. Спектры терагерцового излучения, прошедшего через краситель на основе марены, полученные с помощью двух различных схем регистрации.

Характеристики различных материалов таких, как минералы сульфида меди, полученные в данных работах, могут использоваться, как опора для дальнейших исследований. Однако, некоторые данные были получены при низких температурах, таким образом эти данные не были включены в базы данных.

Одной из главных проблем отражательной схемы регистрации терагерцового излучения является то, что спектры излучения, отраженного от образцов с неразбавленными веществами, приобретают значительные искажения, как по форме спектра, так и частотах, на которых излучение испытывает интенсивное поглощение. Эти искажения могут зависеть от коэффициента поглощения, концентрации вещества в образце или оптических покрытий, используемых в установке. Поэтому сравнение спектров, полученных с помощью двух методов, описанных выше, вызывает некоторые трудности. Действительно, в зависимости от коэффициента поглощения, френелевское отражение приводит к различной форме спектров. Одним из ярких представителей такого вида искажений является так называемое поглощение остаточных лучей, т.е. максимум отражения, который характеризуется большим коэффициентом поглощения.

Неорганические пигменты такие, как киноварь имеют полосы поглощения в дальнем инфракрасном диапазоне, которые, в основном, имеют большие значения коэффициента поглощения, отвечающего за эффект остаточных лучей при регистрации отраженно-

го излучения от образцов с неразбавленными веществами. Пример спектра приведен на рис. 16. Также проводились серии экспериментов по решению проблемы депозиционирования образца в схеме и проблемы качественного приготовления образца.

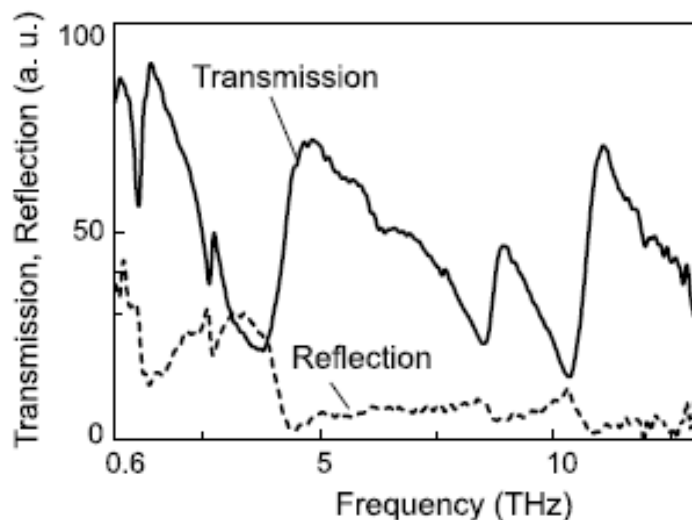


Рис. 16. Спектры терагерцового излучения, прошедшего и отраженного от образца с киноварью.

Таким образом, принимая во внимание полученные результаты, стоит отметить, что с помощью изложенных методик легко получать надежные данные с точки зрения качества и повторяемости даже, когда исследуются образцы со слабым поглощением. Когда же образцы имеют сильное поглощение, то для получения надежных данных необходимо смешивать такие образцы с непоглощающими веществами такими, как полиэтиленовый порошок, или видоизменять геометрию экспериментальной установки, которая позволит экранировать паразитное излучение.

5. Список литературы.

1. Siegel P.H. Terahertz Technology // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques 50 (2002) 910–928.
2. Zimdars D., Rudd J.V. Opening the THz window // Photon. Spectra. 5 (2000) 146–148.
3. Kutteruf M., Brown C., Iwaki L. et al. Terahertz spectroscopy of short-chain polypeptides // Chem. Phys. Lett. 375 (2003) 337–343.
4. Fischer B.M., Walther M., Jepsen P.U. Far-infrared vibrational modes of DNA components studied by terahertz time-domain spectroscopy // Phys. Med. Biol. 47 (2002) 3807–3814.
5. Brucherseifer M., Nagel M., Bolivar P.H. et al. Label-free probing of the binding state of DNA by time-domain terahertz sensing // Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 4049–4051.
6. M. Koch, S. Hunsche, P. Schuacher, M. C. Nuss, J. Feldmann, J. Fromm, Wood Science and Technology 32 (1998) 421-427/
7. J. Dik, K. Janssens, G. Van Der Snickt, L. van der Loeff, K. Rickers, and M. Cotte, Visualization of a Lost Painting by Vincent van Gogh Using Synchrotron Radiation Based X-ray Fluorescence Elemental Mapping // Anal. Chem. 80 (2008), 6436-6442
8. K. Fukunaga, Y. Ogawa, S. Hayashi, and I. Hosaka, Terahertz Spectroscopy for art conservation // IEICE Electron Express 4, 258-263 (2007).
9. K. Fukunaga, Y. Ogawa, S. Hayashi, and I. Hosaka, Application of terahertz spectroscopy for character recognition in a medieval manuscript // IEICE Electron. Express 5, 223-228 (2008)
10. J.-M. Manceau, A. Nevin, C. Fotakis, and S. Tzortzakis, Terahertz time domain spectroscopy for the analysis of cultural heritage related materials // Appl. Phys. B 90, 365-368 (2008)
11. W. Kohler, M. Panzner, U. Klotzbach, E. Beyer S. Winnerl, M. Helm, F. Rutz, C. Jördens, M. Koch, and H. Leitner Non-Destructive Investigation of Paintings with THz-Radiation // 9th European Conference on Non-Destructive Testing, Sept. 2006, Berlin, Germany
12. D. Saunders, R. Billinge, J. Cupitt, N. Atkinson, and H. Liang A new camera for high-resolution infrared imaging of works of art // Studies in Conservation 51, 277-290 (2006)
13. B. Ferguson, X.-C. Zhang Nature Mater. 1, 26 (2002)
14. D.J. Cook, R.M. Hochstrasser, Opt. Lett. 25, 1210 (2000)
15. C. Fotakis, D. Anglos, V. Zafiropulos, S. Georgiou, V. Tornari, Lasers in the Preservation of Cultural Heritage: Principles and Applications (Taylor & Francis, New York, 2006)

16. C. Cennini, *The Craftman's Handbook Translation of Il'Libro dell'Arte* (Yale Press, New Haven, 1936)
17. D.V. Thompson Jr., *The Practice of Tempera Painting* (Yale University Press, New Haven, 1946)
18. A. Couairon, A. Mysyrowicz, *Phys. Rep.* 441, 47 (2007)
19. T. Bartel, P. Gaal, K. Reimann, M. Woerner, T. Elsaesser, *Opt. Lett.* 30, 2805 (2005)
20. X. Xie, J. Dai, X.-C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* 96, 075 005 (2006)
21. Q. Wu, X.-C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1604 (1996)
22. Q. Chen, M. Tani, Z. Jiang, X.-C. Zhang, *J. Opt. Soc. Am. B* 18, 823 (2000)
23. C. Kübler, R. Huber, S. Tübel, A. Leitenstorfer *Appl. Phys. Lett.* 85, 3360 (2004)
24. E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, New York, 1997)
25. O. Madelug, *Landolt-Bernstein Semiconductors: Data Handbook* (Springer, Berlin, 2003)
26. R.A. Nyquist, R.O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds* (3800–45 cm⁻¹) (Academic Press, New York, 1971)
27. B. Pretzel, B. Price, M. Picollo, C. Davis, in *Preprints of the 15th Triennial ICOM Meeting*, New Delhi (2008), p. 887
28. Fukunaga, Picollo, *Terahertz spectroscopy applied to the analysis of artist's materials // Applied Physics A* 100 (2010) 591-597