электронный журнал
МОЛОДЕЖНЫЙ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ВЕСТНИК
Издатель ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана»

УДК 7.061; 535.333; 535.343.9

Исследование возможности использования терагерцовых спектроскопических и изображающих систем в интересах художественной экспертизы

Каксис Э. Р., Зайцев К. И., Карасик В. Е.
dred_dred@list.ru, kirzay@gmail.com, karassik@bmstu.ru
МГТУ им. Н.Э.Баумана

В современном искусствоведении и практике художественной экспертизы широко применяют различные бесконтактные методики, каждая из которых имеет свои ограничения и недостатки. В связи с этим актуальная на сегодняшний день задача – поиск новых методов, превосходящих существующие. Одним из таких перспективных методов является использование излучения терагерцового диапазона частот.

Терагерцовым излучением (далее - ТИ) называется электромагнитное излучение, условно определяемое в интервале частот от 0.1 до 10 ТГц, соответствующем диапазону длин волн от 3 мм до 30 мкм. Этот интервал занимает промежуточное положение между оптическим и миллиметровым диапазонами.

Данная работа посвящена исследованию потенциала терагерцовых спектроскопических и изображающих систем в решении задач художественной экспертизы, таких как определение подлинности и возраста произведений искусства и археологических артефактов, отслеживание попыток вывоза великих шедевров за границу и другие задачи, стоящие перед экспертами в данной области.

ТИ обладает рядом уникальных свойств, которые и обуславливают перспективность его применения:

- высокая проникающая способность (позволяет исследовать глубоко лежащие слои произведений искусства);

- слабая ионизационная способность (в отличие от рентгеновского излучения, ТИ не агрессивно и не представляет угрозы древним хрупким произведениям искусства и работающим с ним людям);

- наличие в терагерцовом диапазоне «отпечатков пальцев» множества органических материалов, что позволяет легко их идентифицировать.

- и наконец, ТИ позволяет получать трехмерное изображение исследуемого объекта.

На сегодняшний день несколько исследовательских групп провели ряд работ по измерению спектральных характеристик художественных материалов, таких как краски, лак, грунт, связующие материалы, а также исследовали вопросы обнаружения скрытых изображений в терагерцовом диапазоне [1, 2].

Как известно, мастера прошлого при работе использовали краски и вспомогательные смеси собственного приготовления и сложного состава, многие из которых не известны до сих пор. Спектральная информация о художественных материалах очень важна, поскольку позволяет расшифровывать эти составы, различать характерные почерки разных авторов, а следовательно, отличать подделки от подлинников. Кроме того, по характеру изменений спектров красок во времени, можно определить примерный возраст картины, что тоже может служить критерием подлинности.

Решение задачи обнаружения скрытого изображения важно, во-первых, для отслеживания попыток вывоза произведений искусства заграницу. Во-вторых, это может позволить заглянуть внутрь картины, и, увидев эскиз карандашом или углем на нижнем слое, понять ход мыслей художника при написании картины, поскольку часто конечный результат сильно отличается от изначальной идеи.

Цель работы – выявление характерных спектральных особенностей различных красок различных цветов и определение возможности их различения, исследование отражательной способности графита и возможность его различения под слоем краски.

В данной работе исследованы новые материалы, а именно акриловые, темперные и масляные краски, проведены сравнения их спектров, выполнены экспериментальные исследования по обнаружению скрытого под слоем краски изображения, сделанного карандашом, с высоким разрешением по глубине.

Новизна работы заключается в том, что предложены два различных способа обработки полученной информации при исследовании отраженного сигнала, один из которых позволяет извлекать информацию из одного измерения, хотя в обычной исследовательской практике требуется иметь некоторый базовый сигнал, прошедший через материал с известными характеристиками, а также приведены результаты исследования на пропускание образцов красок, не исследованных ранее.

В первом параграфе дан сравнительный анализ существующих методов исследования произведений искусства и сделан вывод об актуальности применения ТИ.

Далее, во втором параграфе, рассмотрен метод терагерцовой спектроскопии во временной области, который играет ключевую роль в используемых методах исследования.

Затем, в третьей части работы, проведен анализ процессов, происходящих при распространении ТИ в среде, и исследована возможность определения оптических спектральных характеристик среды. Будут рассмотрены и сравнены две различные конфигурации спектроскопической системы, работающие по прошедшему и отраженному сигналам.

В четвертом разделе приведены результаты спектрального исследования, дан их анализ.

Пятый раздел посвящен исследованию возможностей идентификации скрытых под слоем краски изображений при помощи импульсной изображающей системы терагерцового диапазона. Приводятся экспериментальные результаты.

В заключение обобщаются результаты выполненной работы, формулируются выводы и рекомендации на проведение дальнейших исследований.

1). Анализ существующих методов исследования произведений искусства и актуальность применения ТИ в интересах художественной экспертизы

В современном искусствоведении широко распространены методы, использующие излучение от ИК до УФ и рентгеновского диапазона, а также акустические методы. Применимость различных методов зависит от размеров, состава, природы и состояния произведения искусства. Кроме того, каждый из методов имеет свои ограничения, связанные с особенностями используемого излучения. Наиболее часто применяемыми методами являются рентгеновская радиография и инфракрасная рефлексография. Рентгеновское излучение обладает хорошей проникающей способностью, но не может быть использовано для исследования деликатных образцов в силу их хрупкости и уникальности. Кроме того, лак, повсеместно используемый в живописи для сохранения произведения искусства, практически полностью непрозрачен для излучения рентгеновского диапазона, а главный недостаток метода – двухмерность получаемого изображения, и, как следствие, невозможность получения информации о структуре образца и имеющихся в нем слоях. ИК рефлексография позволяет получать информацию о слоях при помощи измерения времен прихода на детектор отраженных от границ раздела слоев импульсов, а также обеспечивает относительное хорошее пространственное разрешение вследствие малости длин волн, но имеет неудовлетворительную проникающую способность и низкое разрешение по глубине.

Избежать этих ограничений, позволяет использование терагерцового излучения благодаря его уникальным свойствам, упомянутым выше. Используемая методика получения

спектральных характеристик образцов основана на методе терагерцовой спектроскопии с временным разрешением (THz time-domain spectroscopy (TDS)) [3, 4], особенность которого – генерация импульсного ТИ и регистрация временной формы амплитуды электрического поля импульса, провзаимодействовавшего с исследуемым образцом. Прежде всего, рассмотрим принципы, лежащие в основе THz-TDS

2). Принцип терагерцовой спектроскопии с разрешением по времени

Создание терагерцовых спектроскопических систем стало возможным с появлением мощных импульсных фемтосекундных (длительность импульсов порядка 100 фс) лазеров.

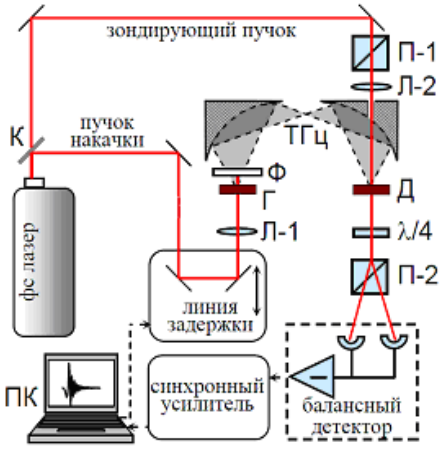


Рис. 1 Принципиальная схема THz-TDS системы

В данной схеме (рис. 1) фемтосекундный импульс делится на два пучка – зондирующий (ЗИ) (около 5% энергии) и пучок накачки (95% энергии).

Пучок накачки попадает на генератор Г по прохождении линии задержки, и вызывает генерацию терагерцового импульса (либо в результате эффекта фотопроводимости, либо в результате нелинейного выпрямления, далее рассматривается первый случай), в то время как зондирующий импульс, имеющий строго линейную поляризацию после П-1, попадает на детектор Д - электрооптический кристалл. В том случае, если оптическая длина пути терагерцового импульса больше, чем зондирующего, последний попадет на детектор раньше, и кристалл, сохраняющий изотропность в отсутствие электрического поля терагерцового импульса, не повлияет на характер поляризации линейно поляризованного зондирующего импульса. Тогда, после прохождения четвертьволновой пластинки поляризация зондирующего импульса приобретет круговой характер, а призма Волластона П-2 разделит ее в пространстве на две равные по интенсивности ортогональные линейные поляризации. В результате, на выходе балансного фотодетектора получим нулевой сигнал.

Если же линию задержки, представляющую собой ретрорефлектор на механической подвижке, переместить на некоторое расстояние, оптическая длина хода терагерцового

импульса увеличится, и он пересечется на кристалле детектора с зондирующим. Тогда в результате электрооптического эффекта в кристалле возникнет анизотропность, определяющаяся разностью показателей преломления вдоль большой и малой осей лучевого эллипсоида и пропорциональная напряженности терагерцового поля (рис. 2):

$$\Delta n = n_0^3 r E_{THz}, \quad (1)$$

где r - электрооптический коэффициент кристалла, n_0 – показатель преломления кристалла в отсутствие электрического поля.

В результате возникшая анизотропность кристалла приведет к эллиптичности поляризации зондирующего импульса, т.е. внесет фазовый сдвиг:

$$\Gamma = \frac{2\pi d}{\lambda}\Delta n, \quad (2)$$

где d - толщина кристалла.

Эллиптически поляризованный световой пучок затем разделится на две неравные по интенсивности компоненты в призме Волластона:

$$\Delta I_s = I_0 \cdot \sin^2\frac{\Gamma+\pi/2}{2} = I_0\frac{1+\sin\Gamma}{2} \approx I_0\frac{1+\Gamma}{2}, \quad (3)$$

$$\Delta I_p = I_0 \cdot \sin^2\frac{\Gamma-\pi/2}{2} = I_0\frac{1-\sin\Gamma}{2} \approx I_0\frac{1-\Gamma}{2},$$

и на выходе фотодетектора балансный сигнал будет прямо пропорционален напряженности терагерцового поля, усредненной по длительности фемтосекундного импульса. С учетом (1), (2) и (3):

$$\Delta I = \Delta I_s - \Delta I_p = I_0\Gamma = I_0\frac{2\pi d}{\lambda}\Delta n = I_0\frac{2\pi d}{\lambda}n_0^3 r E_{THz} \quad (4)$$

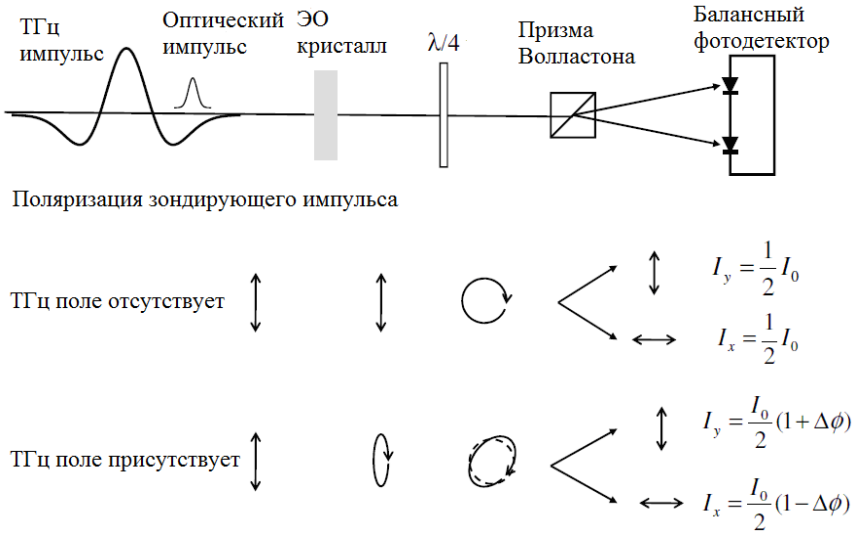


Рис. 2 Схема метода электрооптического гетеродинного детектирования ТИ

Поскольку длительность фемтосекундного импульса значительно меньше длительности колебания терагерцовой частоты (100 – 200 фс против 3000 фс), этот гетеродинный метод детектирования позволяет просканировать форму терагерцового импульса, последовательно перемещая линию задержки, и получить зависимость напряженности поля от времени с разрешением, определяемым длительностью фс импульса.

Генерация терагерцового излучения в данной системе осуществляется за счет эффекта фотопроводимости полупроводника. В качестве источника терагерцового излучения используется фотопроводящая антенна (рис. 3), представляющая собой кристалл полупроводника (LT-GaAs) с изготовленными на ее поверхности электродами, расположенными на малом расстоянии друг от друга (ок. 5 мкм), к которым прикладывается сильное напряжение (порядка кВ).

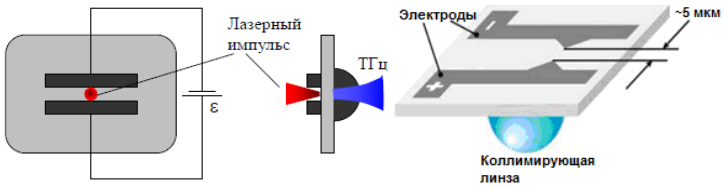


Рис. 3 Схематичное изображение фотопроводящей антенны

При поглощении лазерного излучения оптического диапазона (с длинной волны (энергией) большей ширины запрещенной зоны полупроводника) в кристалле возникают фотоиндуцированные свободные носители заряда с плотностью N(t), которые, ускоряясь приложенным к электродам полем с напряженностью E, создают всплеск тока

$$I(t) = N(t)e\mu E \qquad (5)$$

Этот всплеск тока и вызывает генерацию терагерцового импульса, напряженность электрического поля которого характеризуется изменением фототока во времени и может быть аппроксимирована следующим выражением:

$$E_{\text{ТГц}} = \frac{A}{zc^2}\frac{\partial I(t)}{\partial t}, \qquad (6)$$

где A – площадь полупроводника, освещаемая лазерным импульсом, z – расстояние от источника излучения в направлении распространения излучения. Аппроксимация справедлива при условии, что z много больше размеров источника.

Следует отметить, что в подобной системе детектирование излучения можно также осуществлять фотопроводящим методом, а не электрооптическим. В этом случае происходит обратный процесс: зондирующий импульс вызывает фотогенерацию в антенне, и если терагерцовое поле воздействует на кристалл, оно действует ускоряющее на свободные

носители заряда, в результате чего возникает ток и напряжение на электродах, которое усиливается синхронизованным (lock-in) усилителем.

3). Анализ процесса взаимодействия ТИ с веществом и возможности определения спектральных характеристик объекта методом терагерцовой спектроскопии

Как было отмечено ранее, характерной чертой метода терагерцовой спектроскопии во временной области является то, что при проведении эксперимента регистрируется временная форма напряженности электрического поля импульса, провзаимодействовавшего с образцом, и соответственно, измененного согласно свойствам образца (оптическим, структурным, химическим или физическим). Соответственно, применив к этой временной функции преобразование Фурье, можно получить спектральное распределение терагерцового поля.

Для определения спектральных характеристик образца, таких как показатель преломления, коэффициент удельного поглощения, коэффициенты пропускания и отражения, необходимо, как правило, иметь некоторый базовый сигнал, соответствующий прохождению излучения через среду с известными параметрами. Тогда, сравнив спектр импульса, прошедшего/отраженного/рассеянного объектом со спектром базового импульса, можно определить спектральные зависимости параметров образца. Поскольку исследование может проводиться как в отражательной геометрии, так и в геометрии на пропускание, рассмотрим преобразования, которые испытывает излучение в среде для этих двух случаев.

В случае геометрии на пропускание опорный импульс распространяется от источника к приемнику излучения через воздух, и поэтому приобретает лишь фазовый набег (без учета рассеяния и поглощения парами воды). Тогда испущенная источником и принятая приемником волны могут быть описаны следующим образом:

$$\begin{cases} E^{i}_{ref} = E_0 \cdot \exp(i(\omega t - k_{air} x)) \\ E^{t}_{ref} = E_0 \cdot \exp(i(\omega t - k_{air} x) - i k_{air} l) \end{cases}, \qquad (7)$$

где k_{air} - волновое число воздуха, x – направление распространения излучения, l – расстояние между источником и приемником.

Объектная волна испытывает френелевское отражение на границах раздела воздух-объект и объект-воздух, что описывается амплитудными коэффициентами пропускания Френеля [5]:

$$t_{air-sam} = \frac{2k_{air}}{k_{air} + k_{sam}}, \; t_{sam-air} = \frac{2k_{sam}}{k_{air} + k_{sam}}, \qquad (8)$$

где k_{sam} - волновое число материала объекта

Кроме того, излучение испытывает экспоненциальное ослабление в среде, описываемое законом Бугера, а также набег фаз. С учетом этих эффектов объектная волна примет следующий вид:

$$\begin{cases} E^i_{sam} = E_0 \cdot \exp(i(\omega t - k_{air} x)) \\ E^t_{sam} = E_0 \cdot \dfrac{2k_{air}}{k_{air} + k_{sam}} \cdot \exp(-\alpha_{y\partial} L) \cdot \dfrac{2k_{sam}}{k_{air} + k_{sam}} \exp(i(\omega t - k_{air} x) - ik_{sam} L - ik_{air} l) \end{cases}, \tag{9}$$

где L – толщина образца, $\alpha_{y\partial}$ - удельный коэффициент поглощения

Теперь, может быть вычислена спектральная зависимость коэффициента пропускания образца:

$$T_{sam}(\omega) = \frac{E^t_{sam}(\omega)}{E^t_{ref}(\omega)} \tag{10}$$

С учетом (7-10), полагая, что френелевское отражение на границах раздела зависит только от действительной части волнового числа (т.е. $k_{air} \to n_{air}$, $k_{sam} \to n_{sam}$), и что показатель преломления воздуха $n_{air} = 1$ во всем спектральном диапазоне излучения, получим:

$$T_{sam}(\omega) = \frac{4n_{sam}(\omega)}{(1 + n_{sam}(\omega))^2} \cdot \exp(-\alpha_{y\partial}(\omega) L) \cdot \exp\left(i \frac{\omega}{c} (n_{sam}(\omega) - 1) L \right) \tag{11}$$

Как видно из (11), коэффициент пропускания имеет комплексный вид, из которого можно выделить действительную и мнимую части:

$$\mathrm{Im}\left[T_{sam}\right] = \Phi\left[\frac{E^t_{sam}}{E^t_{ref}}\right] = \frac{\omega}{c}(n_{sam}(\omega) - 1)L, \tag{12}$$

$$\mathrm{Re}\left[T_{sam}\right] = \left|\frac{E^t_{sam}}{E^t_{ref}}\right| = \frac{4n_{sam}(\omega)}{(1 + n_{sam}(\omega))^2} \cdot \exp(-\alpha_{y\partial}(\omega) L) \tag{13}$$

Поскольку левые части выражений (12, 13) являются экспериментально определимыми, из них следует выражение спектральных зависимостей показателя преломления образца и удельного показателя поглощения:

$$n_{sam}(\omega) = 1 + \frac{c}{\omega L} \cdot \left| \Phi\left[\frac{E^t_{sam}}{E^t_{ref}}\right] \right|, \tag{14}$$

$$\alpha_{y\partial}(\omega) = -\frac{1}{L}\left\{ \ln\left|\frac{E^t_{sam}}{E^t_{ref}}\right| - \ln\left[\frac{4n_{sam}(\omega)}{(1 + n_{sam}(\omega))^2}\right] \right\} \tag{15}$$

Эти соотношения показывают, что, пользуясь методом THz-TDS, можно извлечь больше информации из принимаемого сигнала, чем при использовании других методов исследования, не прибегая к соотношениям Крамерса-Кронига. Это обусловлено тем, что в

данном методе регистрируется амплитуда терагерцового поля, и, следовательно, не теряется фазовая информация.

Следует отметить, что для получения максимальной пиковой амплитуды целесообразно использовать конфигурацию системы на пропускание, поскольку в этом случае выходящее из источника ТИ полностью фокусируется на образец с помощью внеосевого параболического зеркала (см. рис. 1), отражающего практически полностью во всем терагерцовом диапазоне. В отражательной конфигурации нормальное падение на образец создается с помощью светоделителя, что приводит к снижению детектируемой амплитуды в лучшем случае вчетверо.

Тем не менее, при работе с образцами большой толщины или высокой плотности, либо с большим содержанием воды, исследование прошедшего через объект сигнала может быть затруднено вследствие его сильного ослабления. В таких случаях целесообразнее измерять сигнал, отраженный от поверхности образца, и, по аналогичной схеме, используя спектры опорного и объектного пучков, определять спектральные характеристики образца, избегая при этом больших потерь. К тому же, при исследовании структуры и состава слоистых образцов, состоящих из веществ с различными показателями преломления, с помощью регистрации пиков терагерцового излучения, отраженного от поверхностей соответствующих слоев, по времени прихода этих пиков (time-of-flight) могут быть определены показатели преломления, либо толщины этих слоев, поскольку временная задержка импульса, отраженного от *i*-ой границы раздела в веществе относительно импульса, отраженного от *i*-1 - ой определяется как

$$t_i = \frac{2 \cdot l_i \cdot n_i}{c}, \qquad (16)$$

где l_i, n_i - толщина и показатель преломления *i*-го слоя, *c* – скорость света в вакууме.

В условиях лабораторного исследования материалов можно выделить два способа проведения эксперимента:

- по двум сигналам (объектному и опорному);

- по одному сигналу, содержащему два пика – объектный и опорный.

Алгоритм обработки результатов будет различен. В обоих случаях образец помещается между двумя прозрачными в терагерцовом диапазоне пластинками с известными толщиной и спектральными характеристиками (например, HDPE – полиэтилен высокой плотности, TPX – полиэтилпентен, кварц). В первом случае часть пластинки должна граничить с воздухом. Тогда опорным сигналом служит волновой фронт, отраженный от границы пластинка-воздух, а объектным – от границы пластинка-образец. В этом случае объектная и опорная

волны проходят одинаковые оптические пути, и отличаются лишь френелевскими коэффициентами отражения:

$$E_{ref}^{r} = E_{inc}\frac{\tilde{n}_{plate} - \tilde{n}_{air}}{\tilde{n}_{plate} + \tilde{n}_{air}}, \tag{17}$$

$$E_{sam}^{r} = E_{inc}\frac{\tilde{n}_{sam} - \tilde{n}_{plate}}{\tilde{n}_{sam} + \tilde{n}_{plate}}, \tag{18}$$

где $\tilde{n} = n + i\kappa$ - комплексный показатель преломления

Тогда амплитудный коэффициент отражения:

$$R = \frac{E_{sam}^{r}}{E_{ref}^{r}} = \frac{\tilde{n}_{sam} - \tilde{n}_{plate}}{\tilde{n}_{sam} + \tilde{n}_{plate}} \cdot \frac{\tilde{n}_{plate} + \tilde{n}_{air}}{\tilde{n}_{air} - \tilde{n}_{plate}} \tag{19}$$

Экспериментально получив R, из (19) можно выразить комплексный показатель преломления:

$$\tilde{n}_{sam} = \frac{(1-R)\tilde{n}_{plate}^{2} + (1+R)\tilde{n}_{plate} \cdot \tilde{n}_{air}}{(1-R)\tilde{n}_{air} + (1+R)\tilde{n}_{plate}} \tag{20}$$

Из действительной части выражения (20) можно получить спектральную зависимость показателя преломления n, а из мнимой – удельного коэффициента поглощения:

$$\alpha_{yд}(\omega) = \frac{2\omega \cdot \kappa(\omega)}{c} \tag{21}$$

Такой способ, однако, не всегда реализуем, и требует проведения двух измерений. Альтернативный способ позволяет получить тот же результат, проведя только одно измерение без сдвига образца.

В этом случае регистрируемый сигнал состоит из двух пиков – первый (во времени) отражен от поверхности пластинки, второй – от границы пластинка-образец. Тогда, отфильтровав второй пик, получим опорный сигнал, отфильтровав первый пик – объектный. Затем, совместив опорный и объектный пик в нулевом моменте времени (во избежание ошибок в фазовых соотношениях), определим зависимости спектральных характеристик образца.

В данной схеме объектный сигнал испытывает френелевское отражение на границах воздух-пластинка, пластинка-воздух и пластинка-образец, что выражается в появлении амплитудных коэффициентов пропускания и отражения Френеля, а также экспоненциальное затухание в пластинке (закон Бугера) и фазовый набег из-за различности оптических путей. Объектный сигнал испытывает только френелевское отражение на границе воздух-пластинка:

$$E_{inc} = E_0 \cdot \exp(i(\omega t - k_{air} x))$$

$$E_{ref}^{r} = E_{inc}\frac{\tilde{n}_{plate} - \tilde{n}_{air}}{\tilde{n}_{plate} + \tilde{n}_{air}}, \quad (22)$$

$$E_{sam}^{r} = E_{inc}\cdot\frac{4\tilde{n}_{plate}\tilde{n}_{air}}{(\tilde{n}_{plate} + \tilde{n}_{air})^2}\cdot\exp(-\alpha_{plate}\cdot 2l)\cdot\frac{\tilde{n}_{sam} - \tilde{n}_{plate}}{\tilde{n}_{sam} + \tilde{n}_{plate}}\cdot\exp(-i\tilde{n}_{plate}\cdot 2l), \quad (23)$$

Фазовый набег, стоящий в последней экспоненте (23), компенсируется при совмещении пиков, и амплитудный коэффициент пропускания исследуемого образца с учетом (22, 23) принимает вид:

$$R = \frac{E_{sam}^{r}}{E_{ref}^{r}} = \frac{4\tilde{n}_{plate}\tilde{n}_{air}}{\tilde{n}_{plate}^2 - \tilde{n}_{air}^2}\cdot\exp(-\alpha_{plate}\cdot 2l)\cdot\frac{\tilde{n}_{sam} - \tilde{n}_{plate}}{\tilde{n}_{sam} + \tilde{n}_{plate}}, \quad (24)$$

Из (24) выражаем комплексный показатель преломления:

$$\tilde{n}_{sam} = \tilde{n}_{plate}\frac{A + R}{A - R}, \quad (25)$$

где
$$A = \frac{4\tilde{n}_{plate}\tilde{n}_{air}}{\tilde{n}_{plate}^2 - \tilde{n}_{air}^2}\cdot\exp(-\alpha_{plate}\cdot 2l) \quad (26)$$

Аналогично предыдущему методу, показатель преломления и удельный коэффициент поглощения можно найти из действительной и мнимой частей выражения (25).

Теперь, описав теоретические аспекты определения спектральных характеристик материалов, перейдем к рассмотрению экспериментальных результатов, полученных при помощи терагерцового спектрометра Mini-Z фирмы Zomega.

4). Экспериментальные результаты спектрального исследования трех типов красок различных цветов

Образцы красок (рис. 4) были помещены между пластинками из HDPE, прозрачными в терагерцовом диапазоне частот, высушены при температуре 35˚C в течение двух недель (наличие влаги в краске недопустимо вследствие сильного поглощения воды в терагерцовом диапазоне), и имели толщину 1 мм.

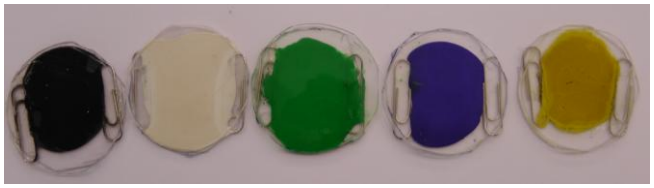


Рис. 4 Фотография исследованных образцов краски

Во внимание были приняты следующие виды красок:

- темперные (сажа газовая (черная), белила титановые (белая), кадмий желтый средний, киноварь зеленая светлая, ультрамарин темный (синяя)) производства ОАО «Гамма»;

- акриловые (сажа газовая (черная), белила титановые (белая), красная, лимонная (желтая), зеленая средняя, ультрамарин (синяя));

- масляные (сажа газовая (черная), белила цинковые (белая), кадмий красный темный, кадмий желтый темный (оранжевая), кадмий желтый светлый, кобальт зеленый темный, кобальт синий светлый) производства ЗАО «Завод художественных красок «Невская палитра»;

Результаты измерений, т.е. временные зависимости опорного сигнала и сигналов, прошедших через образцы, представленные в виде массива значений в текстовом файле, обрабатывались затем в программном пакете Matlab в согласии с алгоритмами, описанными выше. После применения преобразования Фурье к временным зависимостям сигналов, было получено отношение их спектров, определяющее амплитудный коэффициент пропускания различных красок различных цветов (рис. 5 а-в).

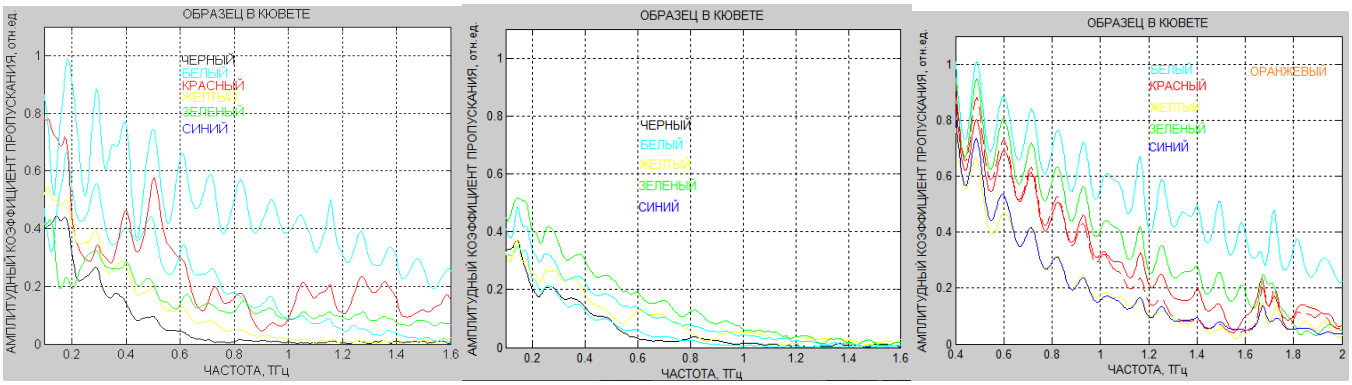


Рис. 5 Амплитудные коэффициенты пропускания

а). Акриловые б). Темперные в). Масляные

Согласно алгоритмам, описанным в п. 3, из мнимой и действительной частей получены спектральные зависимости оптических характеристик красок (рис. 6-7 а-в).

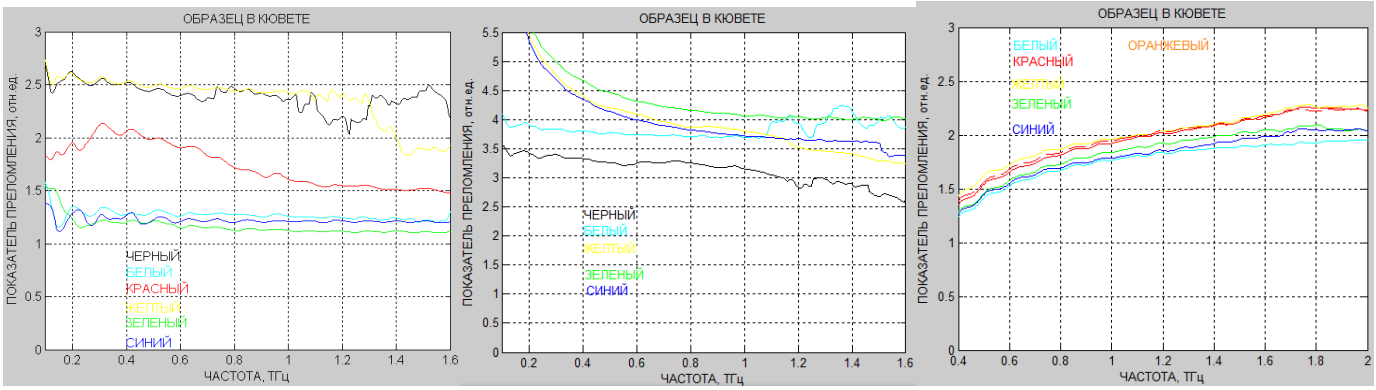


Рис. 6 Спектральная зависимость показателя преломления

а). Акриловые б). Темперные в). Масляные

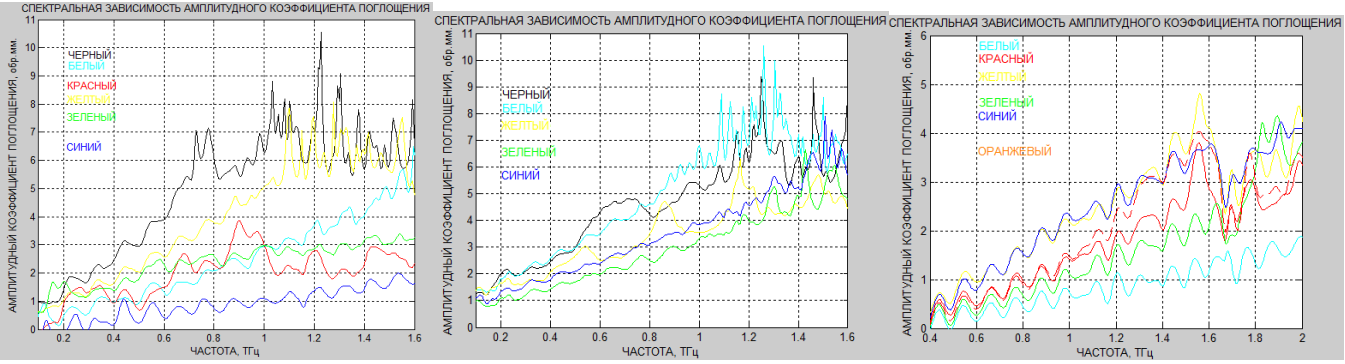


Рис. 7 Спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения
а). Акриловые б). Темперные в). Масляные

Во всех спектральных зависимостях присутствуют характерные синусоидальные модуляции. Они не выражают характерных областей поглощения/отражения, а обусловлены интерференцией, возникающей при многократном отражении внутри пластинок и образца. Это является недостатком методики, который, однако, устраняется использованием более толстых пластинок. Также эти модуляционные флуктуации могут быть усреднены с помощью фильтрации сигнала.

Рассмотрим графики а (5-7), относящиеся к акриловым краскам. Газовая сажа и лимонная краска на акриловой основе имеют наиболее высокий показатель преломления на уровне 2.5, а значит, и высокий коэффициент отражения. С учетом того, что коэффициент поглощения для них также максимален в сравнении с другими измеренными цветами, коэффициент пропускания этих красок мал, и не позволяет зарегистрировать сигнал с частотами, большими 0.6 ТГц. К тому же, газовая сажа и лимонная краска обладают характерным изрезанным спектром поглощения, отличающим их от других красок.

Красная акриловая краска имеет показатель преломления порядка 1.5-2. Поскольку поглощение ее относительно невелико, и имеет всплеск только в области 0.9 ТГц, пропускание красной краски достаточно высокое, и имеет характерные провалы в области 0.2-0.4 ТГц (из-за сильного отражения, обусловленного высоким показателем преломления в этой области частот) и в области 0.9 ТГц, вследствие сильного поглощения.

Показатель преломления акриловых ультрамарина, титановых белил и средней зеленой красок низок (около 1.2) и практически одинаков. Поглощение, однако, у них различное. Низкое поглощение ультрамарина приводит к тому, что коэффициент пропускания этой краски максимален, и спадает до уровня 20% на частотах 1.6 ТГц.

Для темперных красок общей тенденцией является высокое значение показателя преломления (более 2.5). Поскольку их поглощение в среднем находится на том же уровне, что и у акриловых красок, низкие значения пропускания обусловлены сильным френелевским отражением. В целом, темперные краски различных цветов трудно различимы

между собой, хотя в области частот свыше 1 ТГц сильные линии поглощения имеют темперные газовая сажа, титановые белила, темный ультрамарин. Темперные краски, следовательно, можно отличить от других по сильному отражению сигнала, обусловленному высокой оптической плотностью, что связано, вероятно, с химическим составом основы темперных красок, а не красителей как таковых.

У масляных красок практически одинаковые спектральные зависимости показателей преломления, растущие от 1.2 до 2. От темперных и акриловых красок масла отличаются тем, что их показатели преломления увеличиваются с ростом частоты, а не снижаются, что согласуется с законом нормальной дисперсии. Можно предположить, что в области терагерцовых частот дисперсия акриловых и темперных красок имеет аномальный характер.

Поглощение и пропускание масляных красок также имеет однообразный вид, что затрудняет различение одного цвета от другого, однако, в области частот 1.7 ТГц большинство цветов имеет резкий провал кривой поглощения, характерный именно для этого типа красок.

5). Исследование способности изображающих систем терагерцового диапазона обнаруживать скрытые изображения

Чтобы иметь возможность получать изображение образца, необходимо иметь соответствующую систему, которая может иметь матричный приемник излучения, либо одиночный приемник и систему сканирования предметной плоскости. В данной работе изображающая система представляла собой THz-TDS спектрометр Mini-Z фирмы Zomega, работающий в отражательной конфигурации. Для осуществления растрового сканирования образца предметное зеркало было установлено на моторизованный столик позиционирования, имеющий возможность перемещаться во взаимно перпендикулярных направлениях с высокой точностью.

Исследуемый образец (рис. 8), симулирующий реальную картину, представляет собой грунтованный картон с размерами 60х40 мм с нанесенным карандашом рисунком бабочки. Затем этот образец был наполовину покрыт гуашевыми красками различных цветов, коэффициенты пропускания которых представлены на рис. 9 [3].

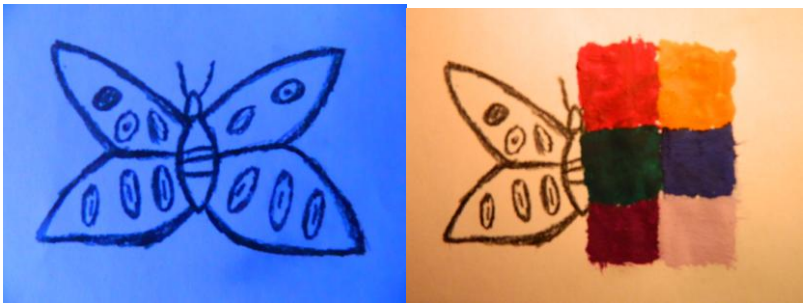


Рис. 8 Фотография образца, исследованного на изображающей ТГц системе

Графит имеет высокую проводимость, и поскольку материалы, обладающие металлическими свойствами, практически полностью отражают ТИ, при изображении грифельных рисунков теоретически должен наблюдаться существенный контраст. Однако грифель карандаша представляет собой композицию из графита и глины, и с ростом содержания глины растет твердость карандаша (hardness - H, 2H, 3H…9H), с ростом содержания графита растет мягкость карандаша (blackness – B, 2B, 3B…8B).

Пропускание различных образцов грифеля растет с ростом твердости (рис. 9), причем для образцов с твердостью выше HB пропускание близко к единичному; отчетливые результаты можно получить для грифелей с индексом 2B и мягче [3], поэтому в данной работе использовался мягкий карандаш 8B. С точки зрения анализа произведений искусства эта особенность не накладывает серьезных ограничений, поскольку в художественной практике наиболее часто используются именно мягкие карандаши, поскольку они легко ложатся и растушевываются, либо вообще уголь, отлично отражающий волны терагерцового диапазона.

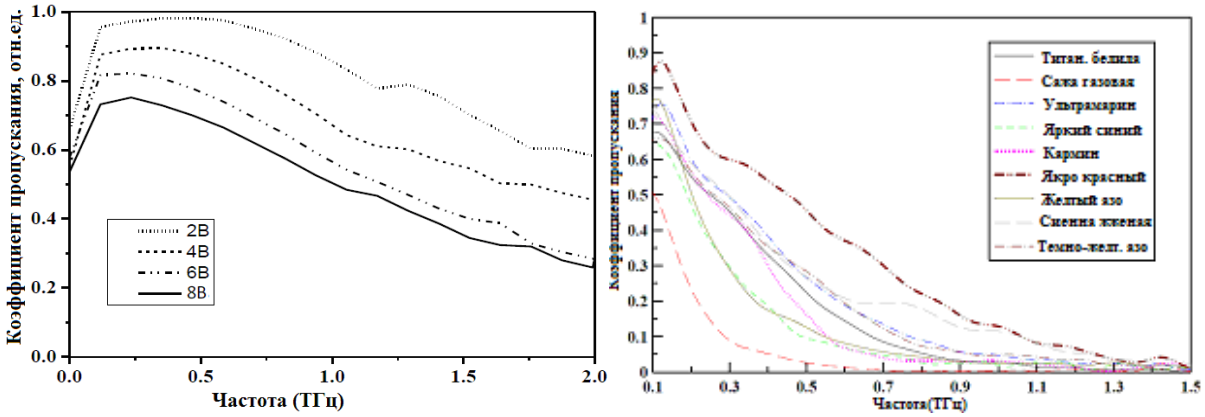


Рис. 9 Спектры пропускания в терагерцовом диапазоне различных грифелей (слева) и гуашевых красок (справа)

Результаты исследования представлены на рис. 10 и 11. Программное обеспечение, управляющее работой ТГц спектрометра позволяет вывести на экран результаты сканирования как в частотной области, на любых частотах от 0.1 до 12 ТГц, так и во временной области с разрешением по временам прихода импульса на детектор, а, следовательно, с разрешением по глубине образца, т.е. по сути реализует так называемую ТГц «time-of-flight» томографию [3].

На рис. 10 (а – в) вынесены изображения образца в частотной области на 3 частотах, наиболее ярко подчеркивающих характер изменения качества изображения с ростом частоты.



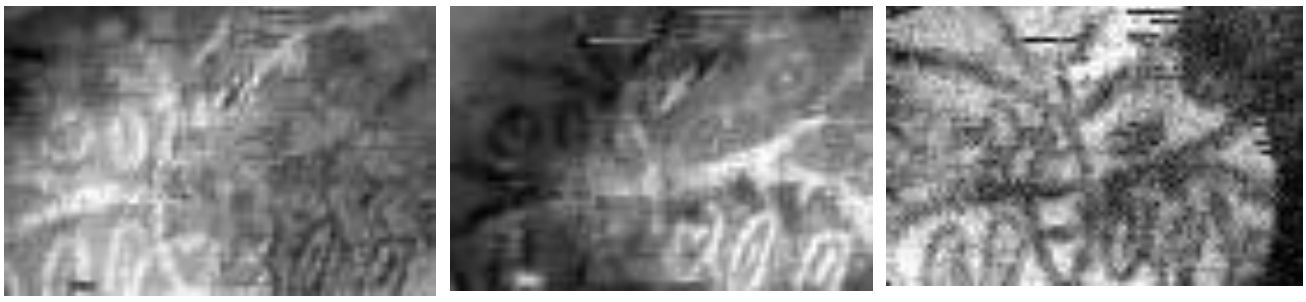
а). 0.2 ТГц б). 0.4 ТГц в). 1.5 ТГц

Рис. 10 Изображения объекта на различных частотах

На рис. 10б можно заметить значительное повышение качества изображения сравнительно с рис. 10а. Это связано с тем, что дифракционный предел размера изображения точки пропорционален длине волны излучения и обратно пропорционален частоте, поэтому увеличение качества обусловлено уменьшением дифракционного размытия на более высокой частоте.

Тем не менее, в более высокочастотной области, начиная с частоты 1.5 ТГц, как видно на рис. 10в, изображение становится неразличимым. Это вызвано, в первую очередь, сильным рассеянием излучения в картоне на высоких частотах, поскольку, видимо, неоднородности картона соизмеримы с длинами волн менее 0.2 мм.

Низкий уровень сигнала и частичное его отсутствие в правом верхнем углу изображений (а) и (б) обусловлен превышением размерами образца апертуры зеркала. Тем не менее, в этих темных областях отчетливо виден контур скрытого рисунка, что говорит о высокой отражательной способности графита и о высоком пропускании красок на данных частотах. Другие локальные черные точки связаны с несовершенством программного обеспечения и следующими из этого ошибками записи в файл информации в частотной области.



а) б). в).

Рис. 11 Изображение объекта на различной глубине (различная временная задержка), от (а) к (в) глубина растет

На рис. 11 представлены изображения, соответствующие различным моментам времени регистрации сигнала, и, следовательно, различным глубинам образца. Проанализировав рис. 11 а и б, можно сказать, что краска была нанесена на правую сторону объекта, поскольку отражение от левой части (не закрашенной) происходит раньше во

времени (рис. 11а), чем от второй (скрытой, рис. 11б). Это обусловлено тем, что слой краски увеличивает длину оптического пути импульса. Этот же факт является причиной того, что графитовый контур на рис. 11б черный, т.е. на момент регистрации импульсов, пришедших от части рисунка, покрытой краской, сигналы от непокрытой части уже были зарегистрированы.

Рис. 11в соответствует большой временной задержке и показывает результат регистрации десятого переотражения от зеркала и внутри образца. Инверсия контраста свидетельствует о том, что принимаемый сигнал отражен от зеркала, а не от графита, а хороший контраст изображения подтверждает слабую рассеиваемость ТИ на малых частотах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В терагерцовой области частот различные краски, как и предполагалось, проявили особые свойства, позволяющие идентифицировать их природу и цвета, что открывает широкие возможности для применения терагерцовой спектроскопии с временным разрешением в области художественной экспертизы. Хотя, следует отметить, что в случае отдельных красок спектральные характеристики различных цветов весьма схожи, что не позволит различить их по спектральному составу прошедшего через образец излучения, и требует либо использования time-of-flight методик для различения цветов по временной задержке, либо различения по общей степени ослабления сигнала.

Результаты исследования образца, симулирующего реальную картину, на терагерцовой изображающей системе показывают, что такая система способна легко различать карандаш и уголь, находящиеся на нижних слоях картины под слоем краски и реализовывать терагерцовую time-of-flight томографию, поскольку по временной задержке импульсов различия оптических плотностей веществ, составляющих структуру образца, могут быть легко детектированы.

В дальнейшем планируется провести исследование эволюции во времени спектральных характеристик художественных материалов, а также экспериментальное исследование по обнаружению скрытого изображения, нарисованного не карандашом, а красками. Планируется измерение спектральных характеристик и других художественных материалов, для того чтобы в конечном счете составить обширную базу данных, необходимую для применения метода специалистами на практике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1). Ayesha Younus: Imagerie Térahertz 2D et 3D: Application pour l’étude des matériaux du patrimoine culturel/ Y. Ayesha. – Université de Bordeaux, 2011. 162 p.

2). Скрыль А.С. Применение терагерцового излучения для исследования предметов искусства/ Скрыль А.С., Царев М.В., НГУ им. Лобачевского, 2011

3). Lee Yun-Shik: Principles of Terahertz Science and Technology/ Yun-Shik Lee. - Springer, 2009

4). Царев, М.В.: Генерация и регистрация терагерцового излучения ультракороткими лазерными импульсами/ М.В. Царев. – НГУ им. Лобачевского, 2011

5). Борн М., Вольф Э.: Основы Оптики, Москва, «Наука», 1973