

# 太赫兹技术在绘画类文物上的应用与展望

杨静<sup>1</sup>, 邱杰夫<sup>2</sup>, 姜辉<sup>3</sup>, 胡旻<sup>2</sup>, 刘盛纲<sup>2</sup>, 张晖<sup>1\*</sup>

(1. 浙江大学艺术与考古学院考古与文博系, 浙江杭州 310028;

2. 电子科技大学电子科学与工程学院, 四川成都 610054;

3. 电子科技大学材料与能源学院, 四川成都 610054)

**摘要:**近十年来,太赫兹技术在各个领域都有了越来越多的应用,它在考古学与文物保护中的应用也有了初步发展。本综述基于国内外研究现状,重点回顾了基于光子学的太赫兹检测技术在绘画类文物上的应用。包括太赫兹时域光谱在颜料鉴别,太赫兹成像技术在壁画、油画等艺术品研究中的应用,并在此基础上,对太赫兹新技术在绘画与文物上的应用前景进行展望。

**关键词:**电子物理学;太赫兹成像;文化遗产;THz-TDS;颜料鉴别

**中图分类号:**K854.3;O441 **文献标识码:**A

## The application of terahertz technology in paintings

YANG Jing<sup>1</sup>, QIU Jie-Fu<sup>2</sup>, JIANG Hui<sup>3</sup>, HU Min<sup>2</sup>, LIU Sheng-Gang<sup>2</sup>, ZHANG Hui<sup>1\*</sup>

(1. Dept. of Archaeology, Cultural Heritage and Museology, School of Art and Archaeology, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China;

2. School of Electronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China;

3. School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

**Abstract:** Over the last several years, Terahertz spectroscopy has been used in different fields, including archaeology and cultural heritage conservation. This paper presents a review of the terahertz technology applied to paintings, focusing on THz-TDS (terahertz time domain spectroscopy) in pigment identification, terahertz imaging technology in fresco and oil painting study. Some other new technologies are also discussed.

**Key words:** electron physics, Terahertz imaging, cultural heritage, THz-TDS, pigment identification

## 引言

随着文物科学的不断发展,越来越多的科学技术手段被应用于文化遗产领域。科学检测可以客观地对文物材料、结构、状态、保存环境等进行分析 and 评估。在对绘画类作品进行检测时,常使用X射线荧光光谱(X-ray Fluorescence Spectroscopy,

XRF)、红外光谱(Infrared Spectroscopy, FT-IR)、拉曼光谱(Raman Spectroscopy)等作为重要的无损分析手段。XRF有一定的穿透性,可以检测大部分元素,但它面对含有相同元素的绘画颜料时,就会难以辨别;红外光谱技术可以弥补这一不足,但红外光谱的中红外区域很难出现无机颜料特征峰(氧化物、硫化物);拉曼光谱也可以分析颜料成分,但它

收稿日期:2021-08-26,修回日期:2021-10-20

Received date:2021-08-26, Revised date:2021-10-20

基金项目:本研究由国家社科基金项目(19BKG045);国家重点研发计划(2017YFA0701000, 2020YFA0714001);国家自然科学基金项目(61988102, 61921002和62071108);中央高校基本科研业务费(ZYGX2020ZB007)。

**Foundation items:** Supported by the project of the National Social Science Foundation of China (19BKG045); National Key R&D Program of China (2017YFA0701000, 2020YFA0714001); The National Natural Science Foundation of China (61988102, 61921002, 62071108); the Fundamental Research Funds for the Central Universities (ZYGX2020ZB007).

作者简介(Biography):杨静(1992-),女(回族),江苏南京人,浙江大学艺术与考古学院博士研究生,主要研究领域为文物保护。E-mail: 11940004@zju.edu.cn

\*通讯作者(Corresponding author): E-mail: huizhang@zju.edu.cn

在应对有机颜料时,易受荧光干扰<sup>[1]</sup>。大多数绘画作品(壁画、油画、蜡染画、版画、纸本设色画等)为多层结构,除了表层的颜料,表层以下的部分也非常重要。以上无损检测技术难以穿透文物表层进入内部。X光摄影技术(X-ray Radiography Technology, XRR),微波技术(Microwave Technology)有足够的穿透性,但在纵向分辨率上略微欠缺<sup>[2]</sup>。因此,找到一种既可以对文物内部结构进行检测,也可以对其成分进行初步判定的技术具有重要意义。

太赫兹波主要指的是频谱从0.1~10 THz的一段电磁波(图1)。1974年J. W. Fleming在论文中使用“太赫兹(Terahertz)”来命名这段电磁频率<sup>[3]</sup>。太赫兹频段最先应用于军事、医疗、半导体领域,近年来开始应用在文化遗产领域。在对绘画作品的分析与应用上,太赫兹辐射有很多优势。首先,太赫兹检测为无损检测,它的光子能量极低,大约只有X光的万分之一<sup>[4]</sup>。太赫兹波的幅度与室温幅度类似,对人体没有伤害,照射在绘画艺术品上也不会产生电离,非常适合珍贵文物的分析。其次,太赫兹辐射具有一定的穿透性,相比紫外光、红外光等,它可以更好地穿透介电材料与非极性物质<sup>[5]</sup>。太赫兹频段包含了部分生物大分子、凝聚态物质的振动、转动能级范围,许多绘画作品的制作材料在这一范围拥有很好的特征峰,因此太赫兹辐射在书画、油画、壁画、版画等的鉴别,尤其是颜料的鉴别中可以很好地得到应用<sup>[1-2, 30-39]</sup>。太赫兹脉冲辐射还拥有皮秒级的脉宽,可以进行时间分辨上的研究,绘画作品大部分是多层结构,根据绘画不同层反射信号的接收可以得到层位信息,甚至可以层析成像<sup>[50-55]</sup>。

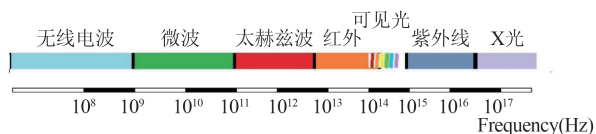


图1 电磁波谱图

Fig. 1 Electromagnetic spectrum

20世纪90年代,文物保护工作者们开始将太赫兹频段应用于艺术品的研究。1998年Koch利用太赫兹波段对树木年轮密度进行成像研究<sup>[6]</sup>,证明了太赫兹技术在树木年轮断代学上应用的潜力。日本学者Fukunaga从2007年开始,使用太赫兹透射光谱对绘画作品颜料层(绘画颜料、胶料以及它们的混合物)进行鉴别<sup>[7-10]</sup>。同一时间,日本情报通信研

究院(National Institute of Information and Communications Technology, NICT)开始建立艺术品材料领域的太赫兹光谱数据库,吸引了来自多个国家的研究机构(法国、意大利、日本、希腊、英国、瑞士、波兰等)致力于研究太赫兹技术在文物艺术品领域的应用<sup>[11]</sup>。

本文主要从以下几个方面对太赫兹技术在绘画类文物的应用与发展进行评述。首先简单介绍太赫兹技术原理,然后对已应用于绘画类作品的太赫兹时域光谱、太赫兹成像技术进行评述,并讨论了其他太赫兹检测技术在绘画类作品领域应用的前景。

## 1 太赫兹技术

### 1.1 太赫兹光谱技术原理

20世纪中期以来,一些不同频率的电磁波都被应用于文化遗产领域:中红外到X射线的光学频率被用于艺术品研究;探地雷达(Ground Penetrating Radar, GPR)等技术被用于考古学领域<sup>[12-13]</sup>。而在无线电波与光波之间的太赫兹频段,长期处于空白,但一直受到许多研究人员的关注。这个频段,可以检测到大分子的振动以及微弱的相互作用、有机分子的振动、跃迁、晶格振动等。

太赫兹光谱学出现在约30年前。过去的几十年里,它的定义不断拓展,尤其在太赫兹时域光谱的背景下,太赫兹光谱学指的是:用可见光或近红外激光脉冲以同步、相干的方式产生和探测太赫兹脉冲<sup>[14]</sup>。基于光子学的太赫兹光谱主要有三种:太赫兹时域光谱学(THz-TDS)、时间分辨太赫兹光谱学(Time-resolved Terahertz Spectroscopy, TRTS)以及太赫兹发射光谱学(Terahertz Emission Spectroscopy, TES)。20世纪90年代以来,大量的太赫兹频率的研究以开发时域系统为主。本篇综述重点关注太赫兹时域光谱学(THz-TDS)的相关应用。

太赫兹时域光谱仪是一种高信噪比的太赫兹光谱采集仪器,它的频率范围通常是0.2~3 THz之间,通过对其辐射源、探测器的改变可以将频域范围提高到30 THz甚至100 THz<sup>[15]</sup>。时域光谱仪中产生太赫兹波的主要部件是飞秒激光器,它是Grishkowsky(当时在IBM Watson研究中心)1990年制作完成的<sup>[16]</sup>。太赫兹时域光谱仪的原理是:在飞秒激光器发射激光后,该激光通过分束镜后被分为较强的抽运光(泵浦脉冲)与较弱的探测光(探测脉冲)。抽运光通过发射晶体(或光导天线)产生一个单周

期的太赫兹脉冲。该太赫兹脉冲入射到样本上,激励其产生太赫兹响应,因此其透射/反射脉冲携带有样品本身的信息。携带有样品信息的太赫兹脉冲经过光路汇聚在探测晶体(或光导天线)上;同时,较弱的探测光经过延迟装置等光学元器件也入射在探测晶体上。此时探测光与太赫兹脉冲共同激励探测晶体。利用太赫兹脉冲改变探测晶体的各向异性,从而使得探测脉冲的偏振态发生改变。检测探测光偏振的变化,就可以得到太赫兹脉冲电场的变化。改变时间延迟装置使太赫兹场采样点值改变,记录太赫兹电场的幅值、相位,通过傅里叶变换可以得到太赫兹频谱(图2)。

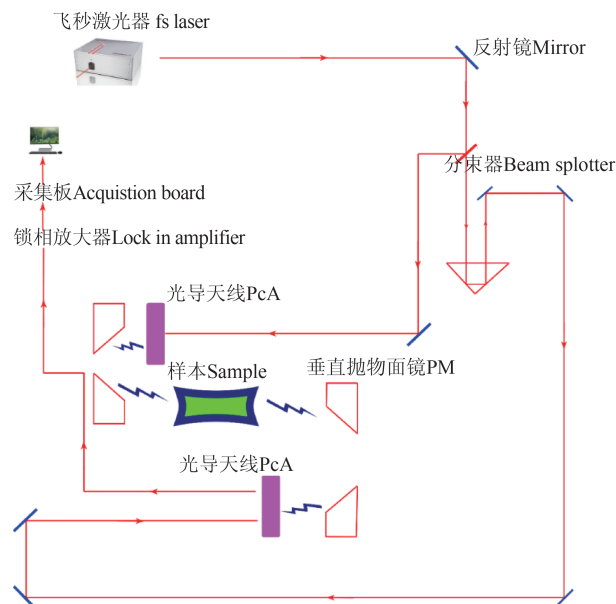


图2 太赫兹时域光谱的实验装置示意图

Fig. 2 Experimental setup for terahertz time-domain spectroscopy

太赫兹时域光谱可以分析固体、液体和气体。固体样品制备时通常会使用聚乙烯(PE)粉末作为样品的分散剂。聚乙烯在太赫兹频率上的吸收率低,能够在中等压力的情况下形成稳定的压片<sup>[10]</sup>。在制备样本时,会将粉末类样本与聚乙烯1:4混合,利用压片仪器制作。这种方法类似于中红外区域的溴化钾(KBr)压片样本制作。需要注意的是,有研究表明,不同的压片厚度会对检测结果有影响<sup>[17]</sup>。另外,还可以将样本直接涂抹在环烯烃聚合物板(COP)或者高阻硅片(HR-Si)上进行检测。环烯烃聚合物板在远红外区和可见光区都具有很高的透光率,由于其低损耗特性,也被用于制作太赫兹元件<sup>[18-19]</sup>。

## 1.2 太赫兹成像技术原理

太赫兹时域光谱在20世纪70年代末被发明后,不久即应用于成像技术。1976年Hartwick等人利用自行搭建的远红外(太赫兹)成像装置,对一把钥匙进行了成像,这也是该系统首次应用于成像<sup>[20]</sup>(图3)。直到20世纪90年代飞秒激光器被发明,这一技术再次崛起<sup>[21]</sup>。1995年贝尔实验室开发出THz透射扫描成像装置后,出现了真正意义上的成像系统。太赫兹成像系统按时间发展顺序主要为太赫兹时域成像(Terahertz Time Domain Imaging, THz-TDI)、太赫兹焦平面阵列探测成像(Terahertz Focal Plane Array Detection Imaging, THz-FPAI)、太赫兹压缩感知成像(Compressed Sensing Imaging, CSI)以及近期的热门系统太赫兹近场成像<sup>[22]</sup>。本部分主要介绍太赫兹时域成像技术的相关原理。

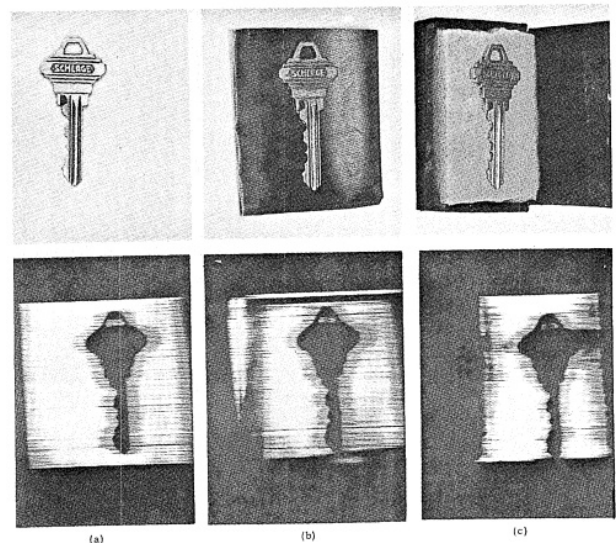


图3 钥匙图像(图片引自文献[20]):(a)无包裹,(b)在乙烯基盒子里,(c)封闭在泡沫橡胶纸板箱里

Fig. 3 Key reconstruction images: (a) unwrapped, (b) in a vinyl box, (c) in a foam rubber cardboard box<sup>[20]</sup>

太赫兹时域光谱成像系统使用太赫兹时域光谱仪进行逐点扫描,使得光谱与二维成像结合。图4为使用太赫兹时域成像技术对三层结构剖面进行成像的示意图。当THz脉冲作用于样本时,第一个反射脉冲发生在空气与紫色物质之间的界面。当太赫兹脉冲到达另一种折射率的材料表面时,产生第二次脉冲,以此类推<sup>[23]</sup>。当时域光谱仪沿一条直线扫描物体后,即可获得一组深度剖面。每个测量点上置入灰度值,可以得到样本的区域图像。这些值可以通过积分整个信号或积分一个特定的反射

脉冲来计算。

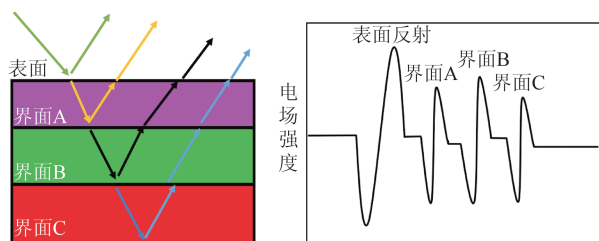


图4 时域成像剖面示意图

Fig. 4 Cross section of the time domain imaging profile

连续波(Continuous Wave, CW)系统是另外一种较为常见的太赫兹主动成像方式。连续波成像系统通常有更高的峰值功率、更好的图像信噪比、更便捷的操作、更快的成像速度,如果对层位信息没有过多要求的话,使用连续波成像系统更经济实惠<sup>[24-25]</sup>。

## 2 太赫兹技术在绘画作品中的应用

### 2.1 太赫兹光谱鉴别绘画颜料

#### 2.1.1 光谱数据库的建立

绘画材料的中红外区域有许多标准的在线数据库<sup>[26-28]</sup>,而太赫兹频域还没有建立标准测量协议与通用数据库<sup>[29]</sup>。太赫兹频段在艺术品上的研究刚刚起步,相关的光谱库,尤其是绘画材料的光谱数据库仅有日本情报通信研究院(NICT)创建、日本学术振兴会(The Japan Society for the Promotion of Science, JSPS)支持管理的在线数据库(www.thzdb.org)。目前,库中拥有超过200件作品的1585条数据信息,主要是对艺术品、文物的太赫兹时域光谱与傅里叶变换红外光谱分析收集得到的<sup>[30]</sup>。在各国的支援下,数据库的数量缓慢增加。2010年,意大利物理研究所(IFAC-CNR)在库中增加白色(锌白、钛白)、蓝色(天青、靛蓝)颜料的太赫兹吸收光谱,并指出 $100\text{ cm}^{-1}$ 以上的区域可以进行颜料鉴别<sup>[31]</sup>。图5显示的是几种含铜颜料的太赫兹光谱,可以看到这几种颜料的谱图有明显区别。

#### 2.1.2 颜料鉴别

绘画材料检测中最重要的是对颜料的鉴别<sup>[32]</sup>。早在1968年,美国矿务局就利用“远红外”对石英砂中的朱砂、煤渣中的方解石、油页岩中的白云石进行鉴别。虽然这是一次工业检测,但朱砂、方解石、雌黄均是壁画中常用的颜料,这篇论文被认为是太赫兹检测技术首次应用于绘画领域。Karr等人发

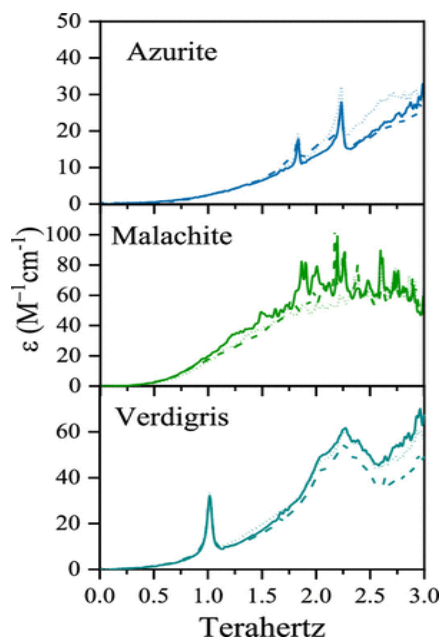


图5 石青、石绿和铜绿压片的太赫兹光谱(图片引自文献[2])

Fig. 5 Terahertz spectra of azurite, malachite and verdigris<sup>[2]</sup>

现,被检测的矿物颜料的远红外频段出现了尖锐的吸收峰<sup>[33]</sup>,但他们没有进一步对实验中出现的窄峰做出解释。

近年来绘画作品颜料的太赫兹光谱检测已有一些进展。Jackson与Mourou等人将石膏、赭石、煨黄土等颜料涂在石英板上干燥后,对模拟样本的时域反射光谱进行检测,发现被测颜料的反射系数与相对折射率相当,赭石与煨黄土反射率相似,推测这与两者化学组成中均有氧化铁有关<sup>[34]</sup>。在太赫兹区域,折射率和消光系数都是根据时域光谱的独特相干性同时测定的,比起需要计算才能得到折射率的红外光谱,太赫兹时域光谱的检测手段有着更为客观的优势。首都师范大学太赫兹光电子学实验室对7种中国传统颜料(铅丹、雌黄、雄黄、牡蛎白、石青、石绿、朱砂)在 $0.25\sim 7.0\text{ THz}$ 波段之间的傅里叶红外光谱与太赫兹时域光谱进行检测。实验结果表明傅里叶红外光谱与太赫兹时域光谱重合频域具有一致性,使用脉冲太赫兹时域光谱可以很好地表示颜料的吸收峰,这对于绘画材料的鉴别很有意义<sup>[35]</sup>。首都师范大学还利用太赫兹时域光谱对中国古代艺术品中的七种红色矿物颜料(天然朱砂、人工朱砂、猩红、铅丹、赭石、镉红、茜草)进行检测,得到 $0.3\sim 3.0\text{ THz}$ 的范围内明显的光谱特征,包括频域、时域波形的强度和位置特征,并将以上

结果应用在 19 世纪的紫禁城富臣寺壁画的两幅分片中,成功地鉴别出了朱砂颜料<sup>[36]</sup>。

除了对单一颜料进行检测,基础物理学研究表明,由于太赫兹频段范围与弱键(氢键)的相关性,太赫兹光谱也非常适用于有机-无机混合材料的研究<sup>[37-38]</sup>,中国传统壁画经常需要无机颜料与有机胶料混合。2014 年韩国国立庆尚大学的 Tae Yoon Hong 等人将太赫兹时域光谱与傅里叶变换红外光谱结合,在 0.1~7.5 THz 的光谱区域开展了研究。他们按照传统绘画手法将韩国 6 种传统颜料(牡蛎白、铅黄、靛蓝、石青、石绿和铅丹)与动物胶混合涂于日本纸上发现铅黄、靛蓝、铅丹均有新的太赫兹吸收峰<sup>[39]</sup>,但这些新增的吸收峰出现的原因,文中没有进一步解释,因为尚未在其他文献中看到类似的特征峰,且不同仪器不同环境下的太赫兹光谱图并不一定完全相同,该结果需要进一步求证。日本 Fukunaga 团队将矿物颜料与油混合涂抹在 COP 基底上进行检测,发现除了炭黑与土类颜料外,大多数无机颜料都出现了尖峰(图 6)。对比之下,铅白峰宽,铅丹峰窄。矿物岩石中石青与石绿、石灰与珊瑚红颜料(主要成分均为碳酸钙)具有相似的光谱,这与它们相似的成分相关,这一结果与 Jackson 的结果十分相似。Fukunaga 还对天然矿物颜料与人工颜料透射率进行了对比,发现人工颜料的透过率更高。这可能与颜料颗粒大小有关。Fukunaga 的研究表明,大多数胶结材料,无论是天然的还是人工的,在太赫兹频率区域都是相对透明的(除了蜂蜡),因此使用太赫兹光谱技术很难单独识别绘画中的胶结物。

### 2.1.3 太赫兹光谱在绘画颜料鉴别中的优势与局限性

太赫兹光谱应用于绘画文物检测的优势是显

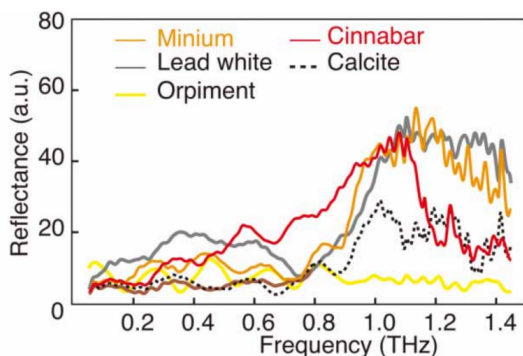


图 6 不同颜料的太赫兹光谱(图片引自文献<sup>[23]</sup>)

Fig. 6 Terahertz spectra of different pigments<sup>[23]</sup>

而易见的。首先,这是一种无损分析技术,对珍贵的文物不会产生伤害,即便微损的取样样本也可以重复检测,从而避免二次破坏。其次,该技术对于许多无机颜料的鉴别有着重要意义,绘画中常用的无机颜料在太赫兹波段都出现了特征峰,这些特征峰为鉴别颜料提供了帮助。

当然,太赫兹光谱技术在绘画颜料鉴别中也有些局限性。现阶段的太赫兹光谱学在绘画材料的定性分析过程中,仅仅能通过对比谱图形状之间的差异来区分颜料,这也意味着数据库至关重要,而现有的数据库是远远不够的。虽然当下使用太赫兹光谱技术检测颜料的研究很多,许多颜料均具有独特的光谱指纹,但由于振动、转动能级变化多端、绘画材料种类繁多,太赫兹光谱的解谱无法像中红外区域那般容易。Kleist 等人将太赫兹光谱学与固态密度泛函理论(solid states-Density Functional Theory, ss-DFT)结合,模拟含铜颜料的晶体结构和低于 3.0 THz 的晶格振动,解释了石青、石绿、铜绿三种颜料的太赫兹谱<sup>[2]</sup>,但这对于种类繁多的绘画颜料是远远不够的。许多颜料的颗粒度不同,会造成太赫兹光谱的不稳定。石青颜料对颗粒度的依赖性就很大,大青颜料如果被磨得很细,就会变无色,这些情况很容易导致太赫兹谱中吸收峰的不稳定。

## 2.2 太赫兹成像研究

### 2.2.1 太赫兹时域成像

绘画作品的成像技术有很多。主要有可见光高分辨摄影(Visible High Resolution Photography)、红外摄影成像(Infrared Photography)、紫外荧光成像(UVF-Photography)、X 射线成像(XRR)等。红外光穿透性不强(图 7);X 光成像技术对检测环境要求比较高,需要配备专门的铅板墙<sup>[40]</sup>。太赫兹成像技术可以提供非金属物体内部物理结构,与红外反射成像和 X 射线成像形成互补。

太赫兹早期成像技术包括时域光谱和连续波成像。1995 年, Hu 与 Nuss 等人采用逐点扫描式的太赫兹时域成像系统利用树叶样品中含水量的不同进行成像<sup>[41]</sup>(图 8)。1998 年, Koch 将该系统应用于考古学断代树木年轮成像中<sup>[6]</sup>,这也是太赫兹成像技术首次被应用于文化遗产领域的案例。时域光谱严格意义上被应用于绘画作品保护领域可以追溯到 2006 年, Kohler 等人对在跳蚤市场购买的一幅 19 世纪油画肖像的小部分区域(10×10 cm<sup>2</sup>)进行

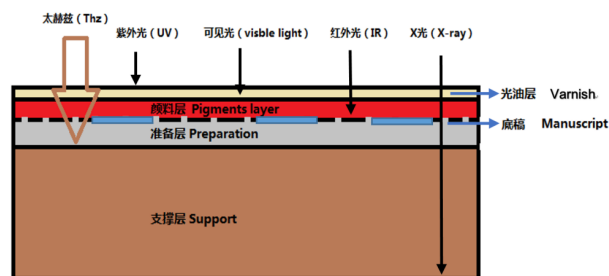


图7 常用电磁波穿透绘画作品厚度

Fig. 7 Electromagnetic wave penetrates the thickness of paintings

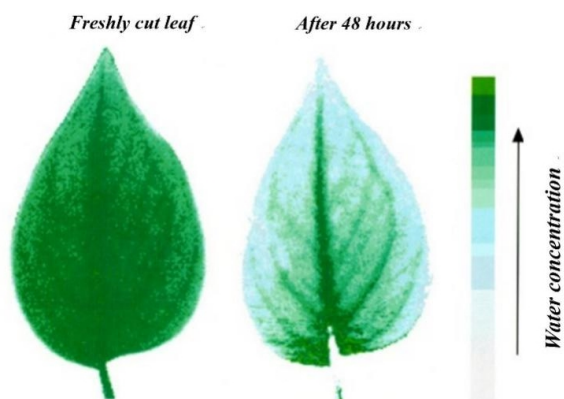


图8 树叶的太赫兹时域成像(图片引自文献[41])

Fig. 8 Terahertz time domain imaging of leaves<sup>[41]</sup>

了太赫兹时域成像,通过对每一个点的波形的收集计算,得到了单频成像<sup>[42]</sup>。由于当时缺少透射模式的相关数据,文中并没有对颜料层精准鉴别,只是作为XRF技术的辅助手段。便携式的太赫兹时域光谱仪与太赫兹成像技术的发展无疑为绘画材料领域带来了福音,Fukunaga等人首次利用便携式的太赫兹时域光谱仪分析了蒙古国喇嘛教寺庙的壁画。他们在太赫兹时域光谱的反射图像中准确地

区分出颜色几乎无差别的雄黄与铅丹<sup>[43]</sup>;Marcello Picollo等人将便携式太赫兹时域光谱仪应用在了意大利乌菲兹美术馆和马萨乔博物馆的两幅珍贵的蛋彩画上。他们对绘画中人物的细节进行成像并得到了关于艺术家绘画技法与作品保存状态的相关信息<sup>[44]</sup>(图9)。文化遗产保护领域一直非常关注原位分析,便携式太赫兹时域光谱仪能够同时满足绘画类文物检测中原位、无损两个重要要求,这是部分文物保护的常用仪器无法满足的。

太赫兹脉冲具有一定的穿透性,可以对折射率不同的两种介质的特定界面提取反射脉冲,得到物体的截面图像。利用这一特点,无论是对绘画的层位结构进行检测,还是对隐藏于表面之下的部分进行成像都是可以实现的。Jackson用4 mm厚的石膏覆盖了石墨蝴蝶素描,并将不同颜料绘制在石膏上,使用Picometrix T-ray太赫兹成像系统对样本扫描,在0.14~0.48 THz的范围内积累光谱信息,得到了较为清晰的蝴蝶成像<sup>[34]</sup>(图10)。荷兰代尔夫特理工大学的Adam在4x4 cm<sup>2</sup>的帆布上涂抹不同厚度的棕土颜料并使用铅白覆盖模拟油画重绘,并根据太赫兹反射信号二、三峰之间的时间间隔,结合算法,还原颜料层的厚度信息<sup>[45]</sup>(图11)。以上两个实验均使用Picometrix T-ray太赫兹成像系统,这一成像系统与文物保护中常用X射线、红外反射成像相比信息量更大、穿透性更佳。在太赫兹时域光谱仪的透射模式下,Abraham观察了纸张上HB硬铅笔到8B软铅笔书写的铅笔字,并通过石墨透过率的不同对样本进行二维太赫兹成像,将油墨层下4B铅笔绘画的蝴蝶的草图完全复原<sup>[46]</sup>。绘画作品中,笔触也是绘画语言之一,如果能够对画家笔力笔触

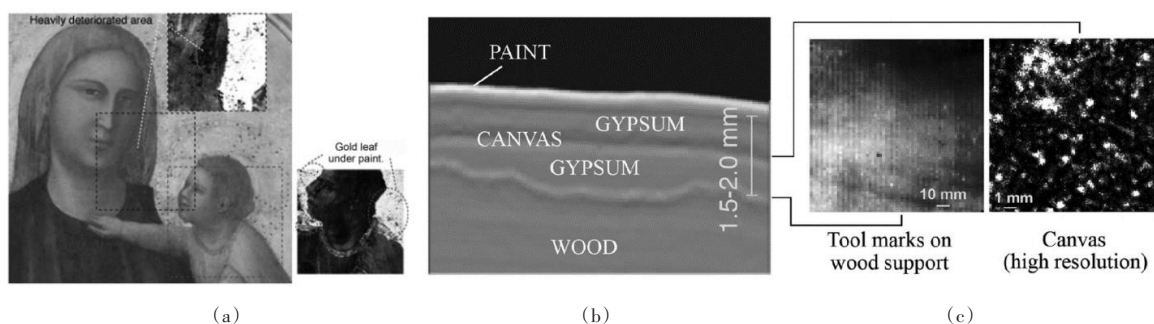


图9 太赫兹时域成像下的(a)绘画贴金,(b)石膏/帆布/石膏结构截面图,(c)不同的时延与空间分辨率下重建的木底板与画布纹理(图片引自文献[44])

Fig. 9 (a)Gold coating detected by terahertz time domain imaging, (b)gypsum/canvas/gypsum structure, (c)wood floor and canvas textures reconstructed at different time delays and spatial resolutions<sup>[44]</sup>

充分鉴别,便可以帮助确定绘画真伪,甚至可以解决目前“高徒代笔”鉴定困难的问题。

在绘画文物检测的应用方面,Orinna 等人对 18 世纪新古典主义画家尼古拉·阿比德高(Nicolai Abildgaard)的绘画作品进行了太赫兹成像,发现了重绘<sup>[47]</sup>(图 12)。Fukunaga 结合近红外对毕加索的油画“Homme au chapeau”进行检测时也发现了重绘<sup>[48]</sup>,太赫兹时域成像显然能够提供更多绘画准备层、草稿的细节信息。Sepulveda 使用 T-Ray 5000 检测了教堂的四幅架上绘画。经检测,发现这些画作自 1725 年创作完成至今共有两次修改(1816 年重绘、1904 年修复)。除此之外, Sepulveda 还发现了一段隐藏的铭文记录<sup>[49]</sup>。Chiara 等人利用一台紧凑型共聚焦太赫兹显微镜定位了涂漆木制品中埋藏的薄金属箔<sup>[50]</sup>,这解决了隐藏金属箔无法被 XRF 和红外追踪的问题。太赫兹成像不仅能够得到二维信息,如果每个波形中包含的飞行时间信息进行分析,还能够确定重绘颜料层厚度,并按时间顺序将每一层分离出来。这些隐藏信息的发现对考古学以及文化遗产领域是至关重要的,有了铭文记录,考古学家可以推测出绘画修复时间与年代,进一步了解绘画背后的故事,更真实地还原绘画创作过程。

除了可以用来检测被隐藏的绘画以外,太赫兹时域成像还可以利用飞行时间断层扫描对绘画作品更深的层位进行检测。Anton 等人使用 T-Ray 4000 对一幅 19 世纪早期俄罗斯圣像画的支撑层进行了检测<sup>[51]</sup>。实验证明,太赫兹时域成像可以很轻

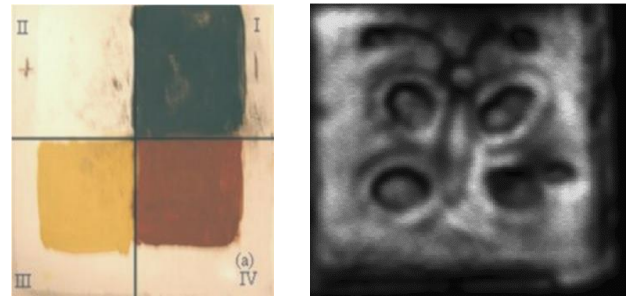


图 10 从石膏层(石膏/石墨/石膏)间提取出的蝴蝶石墨图像(图片引自文献[34])

Fig. 10 Image of a butterfly extracted between the gypsum layers (gypsum/graphite/gypsum)<sup>[34]</sup>

易地区分画板的高吸收性木结以及老化开裂的木头缺陷部位。通过飞行时间层析,可以精准得到木板裂缝位置(图 13),帮助修复师找到油画作品毁坏的原因。

除了检测方面的应用,太赫兹成像技术还可以被应用于修复后的评估。许多美术作品的修复只有具备丰富专业知识和经验的技术人员才能从技术角度对修复进行决断。如果将太赫兹成像技术作为绘画作品层次结构评价的诊断方法,那么修复活动会更加容易判断和管理。Krügener 等人使用太赫兹飞行时间对德国下萨克森州地区 16 世纪的釉面奖章进行检测,定位了脱釉的位置<sup>[52]</sup>。Ohno Kyoko 在对大角寺揭取壁画作品进行修复时,在太赫兹时域光谱的帮助下,找到了新的贴箔位置<sup>[53]</sup>。马雪等人,利用连续太赫兹波成像系统对法国波尔多博物馆进行检测,帮助修复师定位缺损部位,并在修复完成后再次扫描评价绘画修

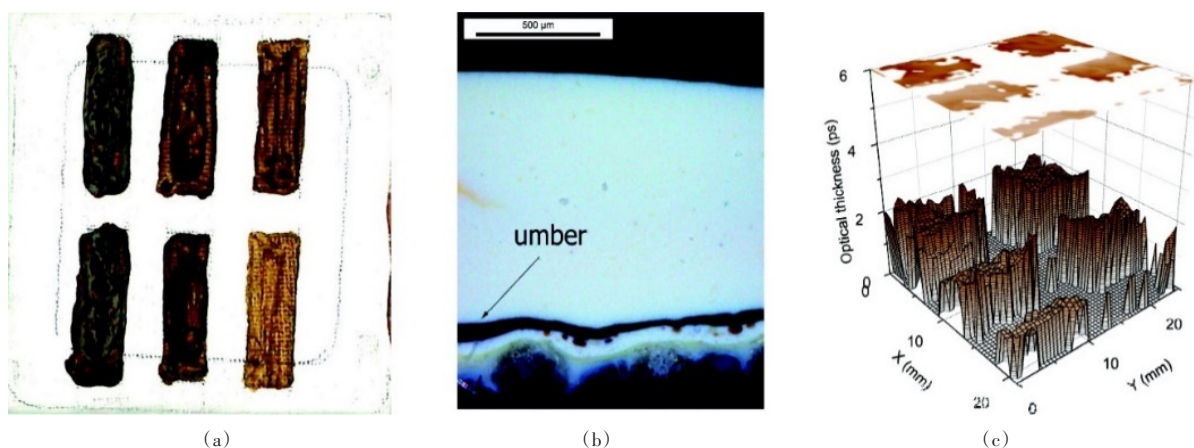


图 11 (a)涂有棕色的测试面板,(b)覆盖一层铅白棕褐色/铅白界面的横断面太赫兹图,(c)颜料层厚度变化(图片引自文献[45])

Fig. 11 Test panel with strokes of (a) umber covered with lead white, (b) cross-section THz map of the umber/lead white interface, (c) paint layer thickness<sup>[45]</sup>

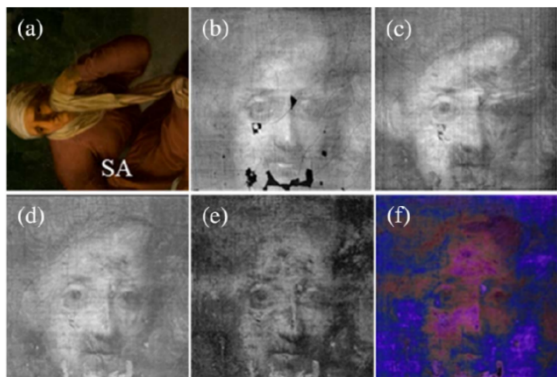


图 12 (a)扫描区域可见光图像,(b)扫面区域X光成像,(c)峰-峰时间参数太赫兹图像,(d)太赫兹频率集成图像,(e)0.55~0.62 THz的太赫兹图像,(f)假色成像(图片引自文献[47])

Fig. 12 (a) Visible image of scanning region, (b) X-ray imaging of scanning region, (c) peak-peak time parameter terahertz image, (d) terahertz frequency integrated image, (e) terahertz image of 0.55-0.62THz, (f) false color imaging<sup>[47]</sup>

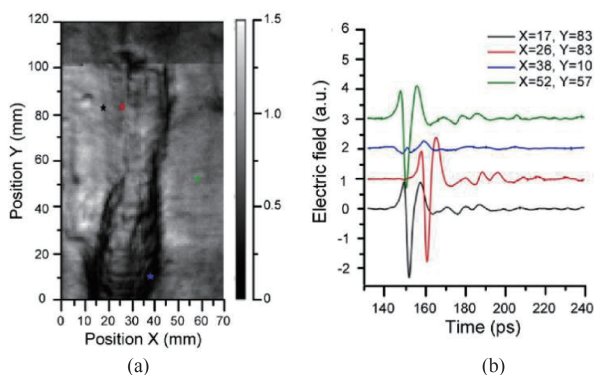


图 13 (a)裂缝区域的太赫兹透射图像,(b)不同选点的太赫兹时域波形(图片引自文献[51])

Fig. 13 (a) Terahertz transmission image of crack area, (b) terahertz time domain waveform of different selected points<sup>[51]</sup>

复状况<sup>[54-55]</sup>。

### 2.2.2 其他成像方式

除了上文中介绍的太赫兹时域光谱的相关成像,Fukunaga团队还开发了太赫兹假色成像。他们将每一种颜料的太赫兹时域光谱数据分为三个频段范围,分别对应RGB值。将该方法与太赫兹成像系统结合,得到了复合的彩色玻璃的相关成像<sup>[56]</sup>。这种处理方式,可以更好更快地区分不同的绘画材料,合成结果色彩鲜明、特征突出。

X射线计算机断层扫描技术(X-Ray Computed Tomography, XR-CT)能够得到三维成像,波尔多大学则开发了太赫兹计算机断层扫描技术(Terahertz Computed Tomography, T-CT),使用耿氏二极管,在

110 GHz的太赫兹连续波下进行断层扫描并穿透一个埃及花瓶得到成像<sup>[57-58]</sup>。这种方法也可以应用在绘画作品之中,可以得到许多X-CT下看不到的细节信息。

### 2.2.3 太赫兹成像在绘画分析中的优势与局限性

时域太赫兹脉冲成像在对艺术品进行结构分析方面具有很大的优势。它可以提供非破坏性的横截面图像,这意味着面对一件绘画作品时,可以在不取样的情况下通过无损的方式得到作品的截面,了解绘画的创作细节。它可以达到近、中红外光线很难到达的绘画准备层,清晰地获取底图图像。根据调查显示,国内许多精美的壁画、彩画被白灰层覆盖,目前想要得到白灰层下的图案,只能通过层层揭取的方式,而太赫兹脉冲成像可以很好地解决这一问题,甚至可以通过对每个波形中飞行时间的分析,计算每一层绘画的厚度并将有意义的图案分离出来。

但太赫兹时域光谱在成像时也有诸多局限性。首先,对于壁画的检测,太赫兹时域光谱能量小、穿透力有限。中国传统壁画的地仗层通常包含沙、黏土以及植物纤维。这些杂质的尺寸与太赫兹波的波长大致相同,这就意味着太赫兹脉冲可能无法通过壁画的地仗层。在实际检测操作中,太赫兹脉冲能否通过壁画地仗层可能更多取决于地仗层所含杂质的尺寸与数量。Enea Frascati等人发现0.1 THz左右的频率范围非常适合分析带有厚砂浆层的壁画。他们使用太赫兹单频连续波系统对壁画进行了成像,但连续波没有带宽信息,只能二维成像,与太赫兹时域光谱的成像结果相比有很大差距<sup>[23]</sup>。除此之外,太赫兹技术对样本表面的均一性也有要求,在现场原位检测时,需要被测物体表面相对平整。这种问题在油画中并不困难,但面对表面相对不那么平整的绘画作品,如壁画、岩画等,可能会出现困难。太赫兹光谱对水也很敏感,这也是检测中需要关注的问题。

## 3 新技术与应用前景

太赫兹光谱相关的技术在不断发展,不同领域的技术结合,可以得到意想不到的收获。Giovannacci在EPICH项目的支持下,将太赫兹时域成像与受激红外热像仪(Stimulated Infrared Thermal Imager, SIRT)、数字全息散斑干涉术(Digital Holographic Speckle Pattern Interferometry, DHSPI)结合,测量



了12世纪英国什罗普郡莫维尔的圣格雷戈里大教堂的正厅拱门,同时得到了拱门每一层材料结构与属性变化情况<sup>[59]</sup>。这种多手段结合使用也可以应用于绘画检测中。光学相干层析成像(Optical Coherence Tomography, OCT)和太赫兹时域成像(THz-TDI)是两种新兴的均具有深度剖面分析能力的成像技术。可以通过横断面图像,对多层结构进行成像,得到多层艺术品表面以下的信息。光学相干层析成像可以检测壁画、彩绘玻璃、琥珀、陶瓷、玉石这一类透光性较好的物质<sup>[60-63]</sup>。绘画上可以用于研究颜料与光油层<sup>[64]</sup>。与太赫兹时域成像相比,两者光源、成像深度、横向分辨率均不同。OCT横断面纵向深入不如太赫兹,而太赫兹的横向分辨率不如OCT。Orinna等人使用算法将两者结合,成功将太赫兹时域成像下无法区分的颜料层与光油层区分开,得到了横纵向分辨率都很不错的油画成像<sup>[68]</sup>(图14)。

太赫兹拉曼作为一种新兴技术更多地应用在医药、军事领域。太赫兹拉曼主要将拉曼技术从化学分析领域拓展到结构分析。传统的太赫兹光谱系统主要为探测吸收谱,而太赫兹拉曼光谱则是一种散射技术。取太赫兹与拉曼的长处补短处,解决了太赫兹对水敏感的问题,并将操作范围

扩展到15 m<sup>[66]</sup>。Kleist利用太赫兹时域光谱与低频拉曼光谱检测了按照比例混合的朱砂与铅丹颜料,证明了低频拉曼为首选分析方法<sup>[67]</sup>(图15)。太赫兹拉曼能够检测同分异构体、混合物,还可以实时监控化学反应。这些特性非常适合绘画作品中颜料的监测。它既可以用于鉴定绘画颜料成分,了解艺术家的调色方法,又可以监测颜料随时间的变化情况。

除此之外,太赫兹近场扫描成像在文化遗产领域的应用也有着巨大潜力。基于探针的近场光学显微镜主要包括孔径型和散射式。孔径型近场光学显微镜的分辨率取决于探针尖端孔径的直径(尺寸),而散射型近场光学显微镜基于探针尖端的散射效应,将近场信号散射到远场,不再受到波长的制约。太赫兹光学显微镜(THz-SNOM)将太赫兹时域光谱与散射型近场光学显微镜结合在一起,既可以实现纳米级空间分辨率,也可以得到皮秒量级的时间分辨率。理论上也可以应用于颜料分析,用于观察颜料微观结构的变化,从而帮助分析绘画类文物的老化机理。但太赫兹近场探针针尖对样本的要求非常严格,在样本处理上还需多加考虑。近期,Yu利用近红外飞秒泵浦探针显微镜,对多种绘画颜料进行研究,Villafana等人也在尝试创建近红

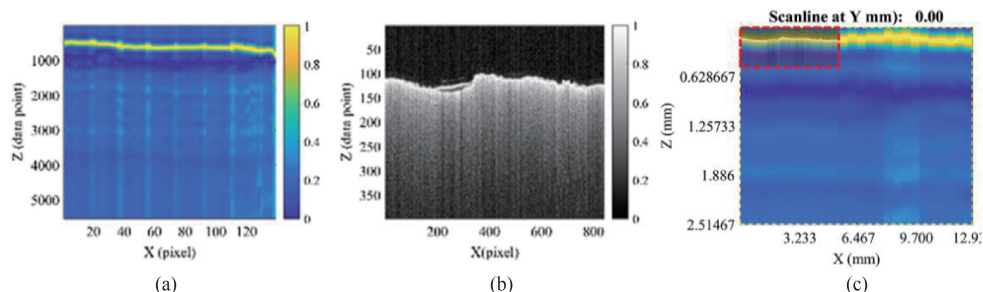


图14 太赫兹(a)B-scan下的油画截面成像,(b)同位置的OCT成像,(c)算法结合后的太赫兹成像(图片引自文献[68])

Fig. 14 Cross-section imaging of oil painting, (a) under terahertz B-SCAN, (b) OCT imaging at the same position, (c) terahertz imaging after algorithm combination<sup>[68]</sup>

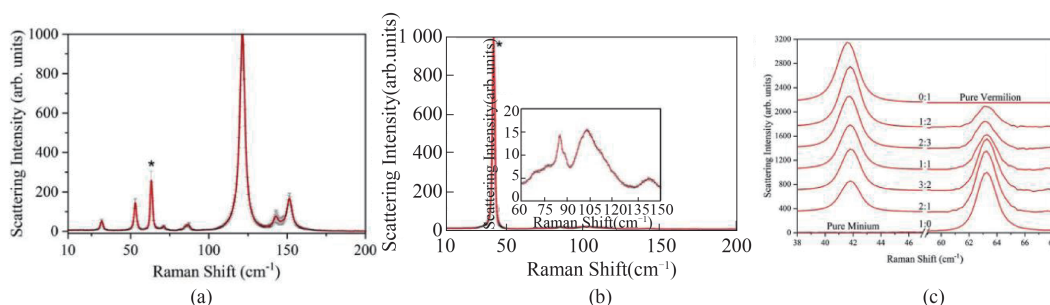


图15 (a)铅丹的低频拉曼,(b)朱砂的低频拉曼,(c)按比例混合物的低频拉曼(图片引自文献[67])

Fig. 15 (a) LF Raman of red lead, (b) LF Raman of cinnabar, (c) LF Raman of proportional mixture of red lead and cinnabar<sup>[67]</sup>

外泵浦探测相关的有机和无机颜料数据库<sup>[69-71]</sup>,可见泵浦探针显微镜在绘画颜料的分析上也有一定的前景。

#### 4 结论

太赫兹光谱的相关技术应用可以很好地对壁画、版画、油画进行检测,可以得到颜料谱图并对绘画层位成像。

太赫兹相关技术从20世纪70年代被发明,经历了五十余年,系统应用依旧备受制约:大功率飞秒光源的出现促进了仪器的进步,但飞秒激光器光路复杂、维护困难。除此以外,大量光学元件的使用使得太赫兹时域系统愈加不稳定,受环境影响大,为此增加的锁相放大器使太赫兹系统体积更大。但相信在半导体材料、6G应用的驱动下,太赫兹时域系统各元件会不断进步,功率与精度也会不断提升。

关于使用太赫兹技术对绘画颜料鉴别,现有的方法主要是对颜料谱图的比对或是利用颜料的其它物理属性(折射率、消光系数)进行间接区分。太赫兹光谱直接定性的限制主要有两方面:一是标准数据库的缺失,二是基础理论研究较少,解谱困难。数据库的建立是一个漫长的过程,需要科研工作者们共同努力。太赫兹领域的解谱工作主要还是借鉴了红外波段的相关研究方法,事实上在生化医学领域,一些学者已经做出了尝试:岳伟伟等人发现酪氨酸在0.976 THz和色氨酸在1.465 THz出现吸收峰并认为色氨酸的吸收峰与其环状结构有关<sup>[72]</sup>,李哲等人对L/D/DL-丙氨酸进行了太赫兹解谱,并对振动光谱理论模拟<sup>[73]</sup>,只是在绘画领域,太赫兹应用本就不多,解谱方面仅有Elyse等人对绿铜矿等三种含铜颜料的初步解谱<sup>[2]</sup>。关于绘画作品成像,目前已有的文献主要是对绘画作品进行表面与截面成像,或者将太赫兹与X光、红外成像进行对比,突出太赫兹光谱成像的优势。最近几十年发展起来的压缩感知成像技术能够有效实现快速成像,而近场成像技术可以突破衍射极限使成像拥有微米级分辨率,在绘画材料分析领域有着巨大的应用潜力。除此之外,将太赫兹时域光谱与其他新技术,如光学相干层析成像技术、泵浦-探针技术、太赫兹拉曼技术联用,也能够得到更准确的图像、更客观的信息。

太赫兹技术在文物探伤方面也有着很好的应用前景<sup>[74-75]</sup>。由于本文重点介绍了太赫兹时域光谱

技术在绘画领域的应用,其他太赫兹检测技术,以及在检测不可移动文物(雕塑、建筑等)上的巨大潜力并没有涉及。

#### References

- [1] Jackson J B, Mourou M. Terahertz Imaging For Non-Destructive Evaluation of Mural Paintings [J]. *Optics Communications*, 2008, **281**(10): 527-532.
- [2] Kleist, Elyse M, Dandolo, *et al.* Terahertz Spectroscopy and Quantum Mechanical Simulations of Crystalline Copper-Containing Historical Pigments [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2019, **123**: 1225-1232.
- [3] Fleming J W. High-Resolution Submillimeter-Wave Fourier-Transform Spectrometry of Gases [J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 1974, **MT22**(10): 1023-1025
- [4] ZHAO Xin, LAI Jun-Sen. Research on Terahertz Communication Technology [J]. *Telecommunication Network Technology*(赵鑫,赖俊森,太赫兹通信技术研究,电信网技术), 2015, **10**: 56-59.
- [5] MA Jiang-Li. Application of terahertz imaging technology in detection of cultural relics and artworks [J], (*Science of Conservation and Archaeology* 马江丽.太赫兹成像技术应用于文物艺术品检测,文物保护与考古科学, 2016, **28**: 11.
- [6] Koch M, Hunsche S, Schumacher P. THz-imaging: A new method for density mapping of wood [J]. *Wood Science and Technology*, 1998, **32**: 421 - 427.
- [7] Fukunaga K, Hosako I, Duling I N, *et al.* Terahertz imaging systems: A non-invasive technique for the analysis of paintings [C]. *The Optics for Arts, Architecture and Archaeology Conference*, Munich, Germany, 2009, 73910.
- [8] Fukunaga K, Innovative terahertz spectroscopy and imaging technique for art conservation science [J]. *E-Conservation*, 2009, **10**:30 - 42.
- [9] Fukunaga K. Terahertz spectral database: Construction of open terahertz spectral database [J]. *Journal of the National Institute of Information and Communications Technology*, 2008, **55**: 61 - 66.
- [10] Fukunaga K, Piccolo M. Terahertz spectroscopy applied to the analysis of artists' materials [J]. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 2010, **100**: 591-597.
- [11] Jackson J B. A Survey of Terahertz Applications in Cultural Heritage Conservation Science [J]. *IEEE Transaction on Terahertz Science and Technology*, 2011, **1**: 220-231
- [12] Pinna D, Galeotti M, Mazzeo R, *et al.* Scientific Examination for the Investigation of Paintings: A Handbook for Conservator-Restorers [M], Centro Di Firenze, 2009.
- [13] Legrand S, Vanmeert F, Van Der Snickt G, *et al.* Examination of historical paintings by state-of-the-art hyperspectral imaging methods: from scanning infra-red spectroscopy to computed X-ray laminography [J]. *Heritage Science*, 2014, **2**:1 - 11.
- [14] Matthew C B, Gordon M T, Charles A S. Terahertz Spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **29**: 7146 - 7159.
- [15] Jason B B, Glenn W G. Terahertz Spectroscopy [J]. *Ana-*

- lytical Chemistry*, 2011, **2**: 4342–4368.
- [16] Grischkowsky, Keiding D, Van E S, *et al.* [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1990, **7**: 2006.
- [17] Hankyu Nam-kung, Kim Jae-jin. Impact of Pellet Thickness on Quantitative Terahertz Spectroscopy of Solid Samples in a Polyethylene Matrix [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, **8**: 3674–3681.
- [18] Pavanello F, Garet F, Kuppam M B, *et al.* Broadband ultra-low-loss mesh filters on flexible cyclic olefin copolymer films for terahertz applications [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102, 111114:1–4.
- [19] Kishi Y, Nagai M, Young J C, *et al.* Terahertz laminated-structure polarizer with high extinction ratio and transmission power [J]. *Applied Physics Express*, 2015, **8**, 032201:1–4.
- [20] Hartwick T S, Hodges D T, Barker D H, *et al.* Far infrared imagery [C]. *Applied Optics*, 1976, **15**:1919–1922.
- [21] ZHANG Zhuo-Yong, ZHANG Xin. Research progress of terahertz time domain spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (张卓勇, 张欣. 太赫兹时域光谱技术应用研究进展, *光谱学与光谱分析*), 2016, **S1**: 54–55.
- [22] CAO Bing-hua, LI Su-zhen, CAI En-ze, *et al.* Progress of terahertz imaging technology [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (曹丙花, 李素珍, 蔡恩泽, 等. 太赫兹成像技术的进展, *光谱学与光谱分析*), 2020, **40**: 2686–2695.
- [23] Fukunaga K. THz Technology Applied to Cultural Heritage in Practice [C], *Cultural Heritage Science*, Springer Japan 2016.
- [24] Keil A, Hoyer T, Peuser J, *et al.* All-Electronic 3D THz Synthetic Reconstruction Imaging System [C], 36th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, Houston, 2011.
- [25] T. Hoyer, T. Löffler, T. Saito, *et al.* A Portable All-Electronic THz Scanner for the Inspection of Structural Earthquake Damage in Japanese Buildings [R], (37th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, Wollongong, Australia, 2013).
- [26] J. M. Chamberlain, M. F. Kimmitt, A. Crompton, *et al.* Where optics meets electronics: Recent progress in decreasing the terahertz gap [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A—Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2004, **362**: 212–213.
- [27] Infrared Raman Users' Group website [DB/OL], <http://www.irug.org/>.
- [28] Price B A, Pretzel B, Lomax S Q, *et al.* Revised JCAMP-DX spectral file format for submissions to the infrared Raman Users Group (IRUG) spectral database [DB/OL].
- [29] Lee H T, Sim H, Kim K I, *et al.* Optimal Methodologies for Terahertz Time-Domain Spectroscopic Analysis of Traditional Pigments in Powder [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2017, **70**: 866–871.
- [30] ZHOU Ping, QI Yang, LI Ze-yu, *et al.* Progress in the application of terahertz technology in the field of cultural heritage [J]. *Science of Conservation and Archaeology* (周萍, 齐扬, 李贻宇, 等. 太赫兹技术在文化遗产领域的应用进展, *文物保护与考古科学*), 2016, **28** (04): 133–143.
- [31] Marcello Picollo, Costanza Cucci, A new artists' materials spectroscopic archive in the THz region [C], 35th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, Rome, Italy, 2010.
- [32] Tanabe, Watanabe T, Oyama K. Polarization sensitive THz absorption spectroscopy for the evaluation of uniaxially deformed ultra-high molecular weight polyethylene [J]. *NDT&E international*, 2010, **43**:329–333.
- [33] Karr J C, Kovach. Far-Infrared Spectroscopy of Minerals and Inorganics [J]. *Applied Spectroscopy*, 1969, **23**: 219–223.
- [34] Jackson J B, Mourou M, Whitaker J F. A Terahertz imaging for non-destructive evaluation of mural paintings [J]. *Optics Communications*, 2008, **281**: 527–532.
- [35] LI C Y, SHI N C, LI G H, *et al.* Study of the traditional Chinese pigments by terahertz time-domain and Fourier-transform infrared spectroscopy [C]. Annual Conference of the Chinese Society for Optical Engineering (CSOE) in Applied Optics and Photonics China (AOPC), Proceedings of SPIE, 2017.
- [36] YANG Yu-ping, ZHAI Dong-wei. THz Spectroscopic Identification of Red Mineral Pigments in Ancient Chinese Artworks [J]. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2017, **38**:1232–1240.
- [37] Yada H, Nagai M, Tanaka K. Origin of the fast relaxation component of water and heavy water revealed by terahertz time-domain attenuated total reflection spectroscopy [J]. *Chemical Physics Letters*, 2008, **464**: 166–170.
- [38] Liu K, Brown M G, Cruzan J D, *et al.* Terahertz laser spectroscopy of the water pentamer: structure and hydrogen bond rearrangement dynamics [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1997, **101**: 9011–9021.
- [39] Taeyo On-hong, Kyu jin-choi, Tae woo-ha. Terahertz Time-domain and Fourier-transform Infrared Spectroscopy of Traditional Korean Pigments [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2014, **64** (5): 727–731.
- [40] Abraham E, Fukunaga K. Terahertz imaging applied to the examination of artistic objects [J]. *Studies in Conservation*, **60** (6): 343–352.
- [41] Hu B, Nuss M C. Imaging with terahertz waves [J]. *Optics letters*, 1995, **20**(16): 1716.
- [42] W. Kohler, M. Panzer. Proceedings of the European Conference of NDT, Berlin, 2006.
- [43] Fukunaga K, Hosako P I, Kohdzuma Y. Terahertz analysis of an East Asian historical mural painting [J]. *Journal of the European Optical Society Rapid AL Publications*, 2010, **5**:10024.
- [44] Marcello Picollo. Obtaining noninvasive stratigraphic details of panel paintings using terahertz time-domain spectroscopy imaging system [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2015, **16** (1): 73–80.
- [45] Aurèle J, Adam L, Paul C, *et al.* Terahertz imaging of hidden paint layers on canvas [J]. *Optics Express*, 2009, **17** (5):3407.
- [46] Abraham E, Younus A, Fatimy A E, *et al.* Broadband terahertz imaging of documents written with lead pencils [J]. *Optics Communications*, 2009, **282**: 3104–3107.
- [47] Orinna C L, Koch-Dandolo, Troels Filtenborg. Reflection Terahertz Time-Domain Imaging For Analysis Of An 18th

- Century Neoclassical Easel Painting [J]. *Applied Optics*, 2015, **54**(16): 5123–5129.
- [48] Fukunaga K. THz pulsed time-domain imaging of an oil canvas painting: a case study of a painting by Pablo Picasso [J]. *Applied Physics A*, 2016, **122**:106.
- [49] Gomez-Sepulveda A M. History of Mexican Easel Paintings from an Altarpiece Revealed by Non-invasive Terahertz Time-Domain Imaging [J]. *Infrared Milli-Terahertz Waves*, 2017, **38**:403 – 412.
- [50] Chiara Ciano, Mariano Flammini. Confocal Imaging at 0.3 THz with Depth Resolution of a Painted Wood Artwork for the Identification of Buried Thin Metal Foils [J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2018, **8**(4): 390–396.
- [51] Anton S S, Jackson J B, Bakunov M I, Terahertz time-domain imaging of hidden defects in wooden artworks: application to a Russian icon painting [J]. *Applied Optics*, 2014, **53**(6): 1033–1038.
- [52] Kirsti Krügener. Non-destructive Analysis of Material Detachments from Polychromatically Glazed Terracotta Artwork by THz Time-of-Flight Spectroscopy [M], *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2017, **38**: 495 – 502.
- [53] Ohno Kyoko, Kim Min-jung, Application of terahertz wave imaging technique for surveying of surface layer structure of the painting cultural properties [Z], Poster.
- [54] MA Xue, Study on Terahertz Imaging of Calligraphy and Painting Artwork [D]. Huazhong University of Science and Technology (马雪, 字画类艺术品的太赫兹成像研究, 武汉: 华中科技大学), 2018.
- [55] Ma Xue, Wang Ke-Jia, Frédéric Fauquet, *et al.* Terahertz frequency modulated continuous wave imaging for non-destructive evaluation of painting and multilayer parts [C]. *Terahertz, RF, Millimeter, and Submillimeter-Wave Technology and Applications*, San Francisco, Canada, 2018.
- [56] Fukunaga K. Terahertz Spectroscopy for Non-Invasive Analysis of Cultural Properties [J]. *Journal of the National Institute of Information and Communications Technology*, 2008, **55**(1):223–228.
- [57] Recur B, Younus A, Salort S, *et al.* Investigation on reconstruction methods applied to 3D terahertz computed tomography [J]. *Optics Express*, 2011, **19**: 5105 – 5117.
- [58] Caumes J P, Younus A, Salort S, *et al.* Terahertz tomographic imaging of XVIII<sup>th</sup> Dynasty Egyptian sealed pottery [J]. *Applied Optics*, 2011, **50**: 3604 – 3608.
- [59] David Giovannacci. Time-domain imaging system in the terahertz range for immovable cultural heritage materials [J]. John Wiley & Sons Ltd, 2018, **55**(2):(SI).
- [60] A. Doria, E. Giovenale, G. P. Gallerano, *et al.* A Millimeter Wave, Terahertz 3D Scanner for Wall Painting Investigation [C], 38th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, Tucson, Azerbaijan, 2014.
- [61] Liang, Cid H, Cucu M G, *et al.* En-face optical coherence tomography—A novel application of non-invasive imaging to art conservation [J]. *Optics Express*, 2005, **13**: 6133.
- [62] Arecchi, Bellini T, Corsi M, *et al.* New tool for painting diagnostics: Optical coherence tomography [J]. *Optics and Spectroscopy*, 2006, **101**:23 – 26.
- [63] Targowski, P. Iwanicka. Optical Coherence Tomography: It's Role in the Non-Invasive Structural Examination and Conservation of Cultural Heritage Objects—A Review [J]. *Applied Physics A. Mater.* 2012, **106**: 265 – 277.
- [64] Eastaugh N. *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments* [M], Butterworth-Heinemann: Oxford, 2008.
- [65] Peric B. *Optical Coherence Tomography Applied to Investigations of Optical Properties of Paintings* [D] Nottingham Trent University, Nottingham, 2008.
- [66] Randy A, Heyler A, Carriere J. THz-Raman – Accessing molecular structure with Raman spectroscopy for enhanced chemical identification, analysis and monitoring [M]. *Next-Generation Spectroscopic Technologies VI*, 2013, Baltimore, Moldova, 8726.
- [67] Elyse M. Kleist, Timothy M. Korter. Quantitative Analysis of Minium and Vermilion Mixtures Using Low-Frequency Vibrational Spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, **92**:1211–1218.
- [68] Orinna C L, Koch Dandolo, Maxime Lopez. Toward a multimodal fusion of layered cultural object images: complementarity of optical coherence tomography and terahertz time-domain imaging in the heritage field [J]. *Applied Optics*, 2019, **58**(5):10.
- [69] Villafana T E, Brown W P, Delaney. Femtosecond pump-probe microscopy generates virtual cross-sections in historic artwork [J]. *Proceedings of National Academy of Sciences*, 2014, **111**:1708 – 1713.
- [70] Yu J, Warren W S, Fischer M C. Spectroscopic Differentiation and Microscopic Imaging of Red Organic Pigments Using Optical Pump – Probe Contrast [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, **90**: 12686 – 12691.
- [71] Meropi Mari, George Filippidis. Non-Linear Microscopy: A Well-Established Technique for Biological Applications towards Serving as a Diagnostic Tool for in situ Cultural Heritage Studies [J]. *Sustainability*, 2020, **12**(4):1409
- [72] YUE Wei-wei, WANG Wei-ning, ZHAO Guo-zhong, Terahertz spectroscopy of aromatic amino acids [J]. *Acta Physica Sinica*(岳伟伟,王卫宁,赵国忠. 芳香族氨基酸的太赫兹光谱研究, *物理学报*), 2005, 7:3094–3099.
- [73] FU Rong, LI Zhe, JIN Biao-bing, Vibrational spectroscopy of alanine [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*(傅荣,李哲,金彪兵. 太赫兹波段的L-, D-, DL-丙氨酸振动光谱研究, *光谱学与光谱分析*), 2010, **30**(08): 2023–2026.
- [74] Caumes, Jean-Pascal, Younus, Terahertz tomographic imaging of XVIII<sup>th</sup> dynasty Egyptian sealed pottery [J]. *Applied Optics*. 2011, **50**(10):3604–3608.
- [75] Maryelle.B, Bruno.C, Jean.P C, Three-dimensional terahertz computed tomography of human bones [J]. *Applied Optics*. 2012. **51**(28): 6738–6744.