

# Štúdium výtvarných diel v terahertzovej oblasti spektra

Study of Works of Art in the Terahertz Region of the Spectrum

Ľuboš Spaček

---

Bakalárska práca  
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta aplikované informatiky

---

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Luboš Spaček**  
Osobní číslo: **A11057**  
Studijní program: **B3902 Inženýrská informatika**  
Studijní obor: **Bezpečnostní technologie, systémy a management**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Studium výtvarných děl v terahertzové oblasti spektra**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na dané téma.
2. Popište základní výtvarné techniky vhodné pro analýzu pomocí terahertzového záření.
3. Seznamte se s přístroji a technikou terahertzové spektroskopie a zobrazování.
4. Připravte vzorky uměleckých artefaktů k analýze pomocí terahertzových vln a proveďte příslušná měření, včetně diskuze výsledků.
5. Proveďte rozbor vámi studované metody pro oblast hodnocení pravosti uměleckých děl.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. KAORI FUKUNAGA, IWAO HOSAKO, YUICHI OGAWA a SHINICHIRO HAYASHI. THz Spectroscopy for analysis of paintings. 2007 Annual Report – Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena [online]. IEEE, 2007 [cit. 2014-01-29]. DOI: 10.1109/CEIDP.2007.4451489. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=4451489>
2. ADAM, A.J.L., P.C.M. PLANKEN, S. MELONI a J. DIK. Terahertz imaging of hidden paint layers on canvas. In: Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2009. IRMMW-THz 2009. 34th International Conference on [online]. 2009 [cit. 2013-11-06]. DOI: 10.1109/ICIMW.2009.5324616.
3. FUKUNAGA, Kaori, Marcello PICOLLO, J.F. WHITAKER, I.N. DULING, S.L. WILLIAMSON, M. MENU a G.A. MOUROU. Terahertz spectroscopy applied to the analysis of artists' materials. Applied Physics A [online]. IEEE, 2010, vol. 100, issue 3, s. 527-532 [cit. 2014-01-29]. DOI: 10.1007/s00339-010-5643-y. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00339-010-5643-y>.
4. ABRAHAM, E., A. YOUNUS, J. C. DELAGNES, P. MOUNAIX, S.L. WILLIAMSON, M. MENU a G.A. MOUROU. Non-invasive investigation of art paintings by terahertz imaging. Applied Physics A [online]. IEEE, 2010, vol. 100, issue 3, s. 1-2 [cit. 2014-01-29]. DOI: 10.1007/s00339-010-5642-z. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00339-010-5642-z>

Vedoucí bakalářské práce: **doc. RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc.**

Ústav elektroniky a měření

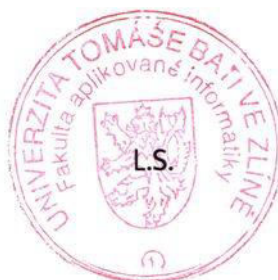
Datum zadání bakalářské práce: **7. března 2014**

Termín odevzdání bakalářské práce: **10. června 2014**

Ve Zlíně dne 7. března 2014



prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.  
*děkan*



doc. Mgr. Milan Adámek, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## **ABSTRAKT**

V súčasnosti neexistuje mnoho metód zobrazovania štruktúry umeleckých obrazov, ktoré by skúmanú maľbu nepoškodili. Pre reštaurátorské účely je znalosť počtu vrstiev a analýza základnej kresby veľmi dôležitá, pričom používané nedeštruktívne technológie sú buď nedostačujúce alebo značne obmedzené. Túto medzeru sa snaží vyplniť terahertzová technológia, ktorá by mala priniesť nové riešenia nedeštruktívneho zobrazovania malieb. Cieľom práce je dokázať, že pomocou terahertzovej analýzy je možné zobrazit' štruktúru umeleckých obrazov a s využitím spektroskopických vlastností terahertzovej technológie rozlíšiť pigmenty vybraných vzoriek.

**Kľúčové slová:** Terahertz, spektroskopia, maľby, analýza, zobrazovanie, pigmenty

## **ABSTRACT**

There are not many techniques for imaging of structure of paintings at present, which would not damage the painting. For restoration purposes, the knowledge of number of layers and the analysis of the basic drawing is very important, while used non-destructive technologies are either insufficient or severely limited. Terahertz technology is trying to fill this gap, what should bring new solutions to non-destructive imaging of paintings. The aim of this thesis is to prove, that through use of terahertz technology, one can show the structure of paintings and using the spectroscopic properties of terahertz technology distinguish pigments of samples.

**Keywords:** Terahertz, spectroscopy, paintings, analysis, imaging, pigments

## Pod'akovanie

Veľkú vďaku si zaslúži vedúci bakalárskej práce, doc. RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc., hlavne za jeho vecné pripomienky a za vytvorenie vhodných podmienok k vypracovaniu tejto práce. Ďakujem tiež za pomoc pri zoznamovaní sa s prístrojmi a rady, ktoré mi poskytli Ing. Tomáš Gavenda a Ing. Marie Tobolová. Ďalej by som rád poďakoval mojej rodine a priateľom, ktorí ma aktívne podporovali v štúdiu a pri vypracovávaní bakalárskej práce.

## Motto

*“The pleasure of finding things out.”*

- - Richard Phillips Feynman

**Prohlašuji, že**

- beru na vědomí, že odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby;
- beru na vědomí, že bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k prezenčnímu nahlédnutí, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v příruční knihovně Fakulty aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

**Prohlašuji,**

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně

.....  
podpis diplomanta

**OBSAH**

<b>ÚVOD.....</b>	<b>9</b>
<b>I TEORETICKÁ ČASŤ.....</b>	<b>10</b>
<b>1 TERAHERTZOVÉ SPEKTRUM.....</b>	<b>11</b>
1.1 VLASTNOSTI THZ ŽIARENIA .....	12
1.2 THZ ZDROJE .....	13
1.2.1 THz žiarenie generované v nelineárnom médiu.....	14
1.2.2 THz žiarenie generované pomocou urýchlených elektrónov .....	14
1.3 THZ DETEKTORY .....	16
1.4 THZ SPEKTROSKOPIA A ZOBRAZOVANIE.....	17
<b>2 MATERIÁLY POUŽÍVANÉ VO VÝTVARNÍCTVE .....</b>	<b>20</b>
2.1 PODLOŽKA .....	20
2.1.1 Drevo.....	20
2.1.2 Kov .....	21
2.1.3 Papier.....	21
2.1.4 Plátno.....	22
2.2 PODKLAD .....	22
2.3 KRESBA.....	23
2.3.1 Uhlík.....	23
2.3.2 Ceruzka .....	23
2.3.3 Ostatné techniky kresby .....	24
2.4 MALBA.....	24
2.4.1 Delenie používaných materiálov .....	24
2.4.2 Akvarelové farby.....	25
2.4.3 Kvašové farby .....	26
2.4.4 Temperové farby .....	26
2.4.5 Olejové farby.....	27
2.4.6 Akrylové farby .....	27
2.4.7 Enkaustika .....	28
2.5 HISTORICKY VÝZNAMNÉ PIGMENTY .....	28
<b>3 METÓDY ANALÝZY MALIEB.....</b>	<b>31</b>
3.1 VIDITEĽNÉ SVETLO.....	31
3.2 ULTRAFIALOVÉ ŽIARENIE .....	32
3.3 INFRAČERVENÉ ŽIARENIE .....	32
3.4 RÖNTGENOVÉ ŽIARENIE .....	33
3.5 MIKROSKOPICKÉ METÓDY .....	35
3.6 SPEKTROSKOPIA .....	35
<b>II PRAKTICKÁ ČASŤ .....</b>	<b>36</b>
<b>4 POUŽITÉ TERAHERTZOVÉ ZARIADENIA .....</b>	<b>37</b>
4.1 TERA OSCAT.....	37
4.2 TPS SPECTRA 3000 .....	39
4.2.1 Možnosti využitia externej platformy pre zobrazovacie účely .....	40
<b>5 POUŽITÉ VZORKY FARIEB .....</b>	<b>43</b>

5.1	VZORKY PRE SPEKTROSKOPICKÚ ANALÝZU.....	43
5.2	VZORKY PRE URČENIE POČTU VRSTIEV.....	44
5.3	VZORKY PRE ZOBRAZOVACIE ÚČELY.....	44
<b>6</b>	<b>VÝSLEDKY MERANÍ.....</b>	<b>45</b>
6.1	URČENIE INDEXOV LOMU.....	45
6.2	ABSORPČNÉ VLASTNOSTI POUŽITÝCH FARIEB.....	46
6.3	URČENIE POČTU VRSTIEV.....	48
6.4	ZOBRAZENIE KRESBY.....	50
6.5	ZOBRAZENIE ŠTRUKTÚRY VRSTVY.....	53
<b>7</b>	<b>POROVNANIE METÓD ANALÝZY OBRAZOV S THZ METÓDOU.....</b>	<b>54</b>
<b>8</b>	<b>THZ V REŠTAURÁTORSTVE A PRI URČOVANÍ FALZIFIKÁTOV.....</b>	<b>55</b>
8.1	REŠTAURÁTORSTVO.....	55
8.2	ODHAĽOVANIE FALOŠNÝCH OBRAZOV.....	55
	<b>ZÁVER.....</b>	<b>57</b>
	<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY.....</b>	<b>58</b>
	<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK.....</b>	<b>60</b>
	<b>ZOZNAM OBRÁZKOV.....</b>	<b>61</b>



## ÚVOD

Terahertzové technológie zažili v poslednom čase enormný vzostup, spôsobený rapídny vývojom výkonnejších a kvalitnejších laserových zdrojov a polovodičových súčiastok. Terahertzové žiarenie má mnoho využití, pričom terahertzové prístroje sú už bežnou súčasťou niektorých aplikácií v rôznych odvetviach. Terahertzové prístroje sa využívajú pri kontrole kvality, pri testovaní solárnych panelov na chyby a praskliny, pri detekcii zemného plynu a iných plyných látok, pri skenovaní historických a umeleckých predmetov, pri skúmaní chemického zloženia látok a v neinvazívnej medicínskej diagnostike (rakovintvorné bunky, zubné kazy). Ďalej sa používajú pri detekcii výbušnín a drog, pri skenovaní batožiny a zobrazovaní skrytých predmetov pod šatstvom. Všetky jeho možnosti však ešte stále nie sú objavené, či riadne preskúmané, vďaka čomu je jasne vidieť veľký potenciál, ktorý sa v terahertzových vlnách skrýva.

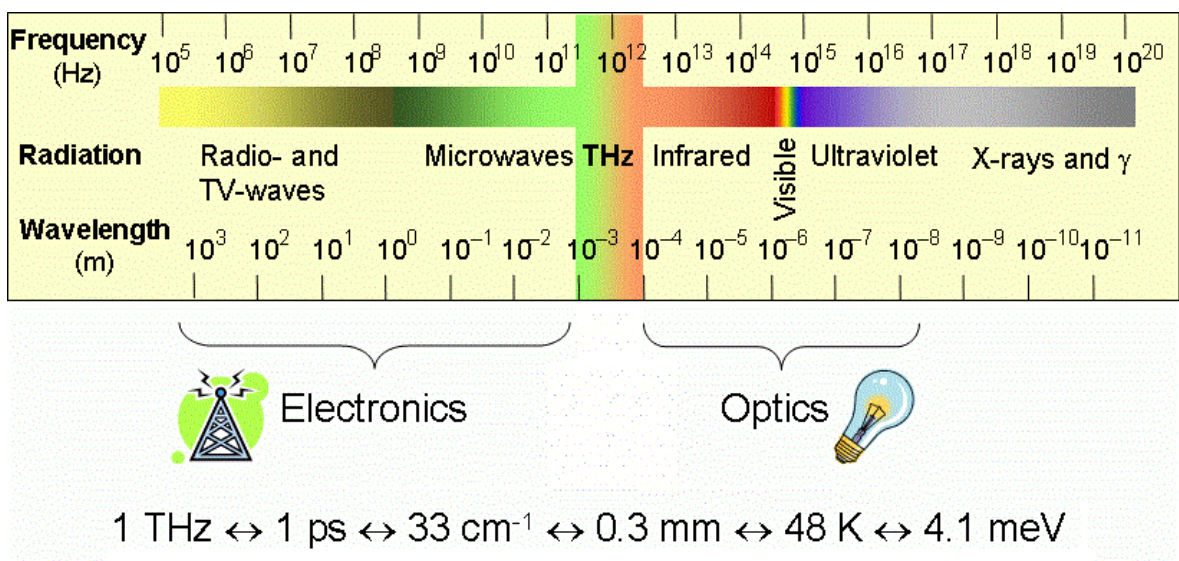
Teoretická časť v kapitole 1 pojednáva všeobecne o terahertzovom žiarení, jeho vlastnostiach a spôsobe jeho generovania a detekcie. Ďalej objasňuje princíp, na ktorom pracujú používané meracie zariadenia, pričom tieto fakty sú účelovo doplnené o ich grafické ukážky. V kapitole 2 je rozobraná štruktúra maľby od podložky, až po vrchnú vrstvu laku. Vyberá tie najpoužívanejšie techniky vo výtvarníctve, ktoré sú vhodné pre terahertzovú analýzu. Kapitola je rozdelená na niekoľko väčších celkov pojednávajúcich o jednotlivých vrstvách maľby, od najspodnejšej vrstvy až po najvrchnejšiu. V závere kapitoly sú predstavené najvýznamnejšie pigmenty, ktoré boli používané počas histórie. Kapitola 3 nadväzuje na predchádzajúcu tým, že popisuje ktoré používané analytické techniky sú vhodné pre rôzne typy vrstiev maľby, prípadne ako si tieto techniky počínajú s veľkou variáciou pigmentov.

Praktická časť práce začína kapitolou 4, ktorá popisuje použité terahertzové zariadenia. Popisuje ich vlastnosti a možnosti, s ktorými sa bolo potrebné zoznámiť ešte pred samotnými meraniami. Po zoznámení sa s prístrojmi bolo nutné prichystať vzorky malieb. Postup a zdôvodnenie výberu jednotlivých vzoriek je popísané v kapitole 5. Na túto kapitolu zľahka nadväzuje kapitola 6, kde sú už prezentované konkrétne výsledky meraní. Kapitola 7 porovnáva použitú terahertzovú metódu s vybranými metódami popísanými v kapitole 3. Praktickú časť uzatvára kapitola 8, kde sú popísané a objasnené možnosti využitia terahertzových technológií v reštaurátorstve a pri odhaľovaní falzifikátov.

## **I. TEORETICKÁ ČASŤ**

## 1 TERAHERTZOVÉ SPEKTRUM

Termín "terahertz" sa v minulosti spájal s rôznymi vlnovými dĺžkami, či frekvenciami. Dnes terahertzové (THz) spektrum spadá pod sub-milimetrové vlny ležiace na frekvenčnej osi medzi hranicou vysokých frekvencií milimetrového žiarenia (300 GHz) a hranicou nízkych frekvencií infračerveného žiarenia (3 THz). Nazývané bolo taktiež "terahertzová medzera", keďže až donedávna neexistovali účinné THz zdroje a detektory. V niektorej literatúre sa objavuje aj názov T-lúče (T-rays). [1]



Obr. 1 Elektromagnetické spektrum [2]

Najčastejšie používané jednotky pre popis THz žiarenia a ich hodnoty pre 1 THz [3]:

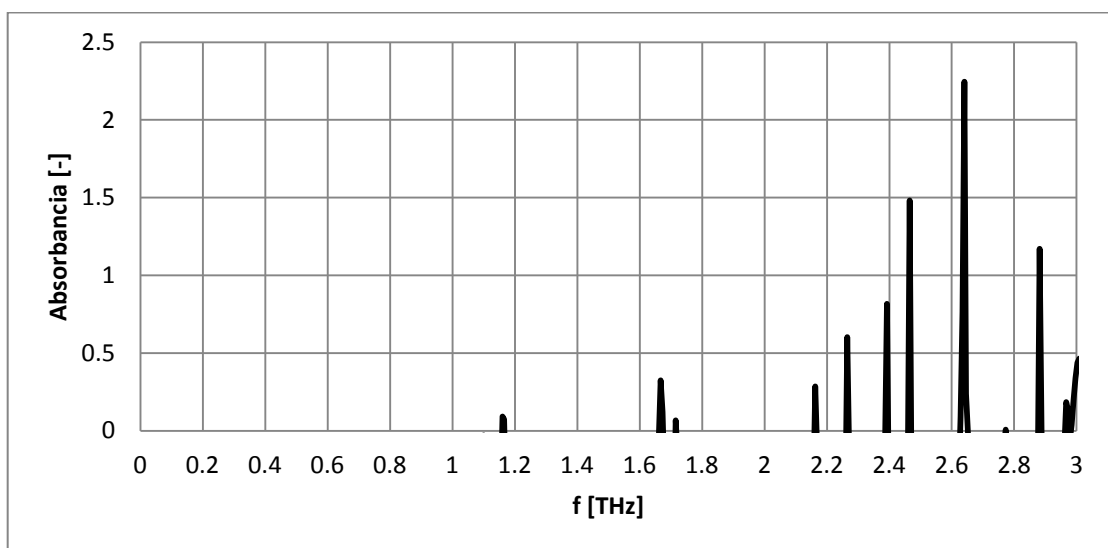
- frekvencia  $f = 1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$ ,
- perióda  $\tau = 1/f = 1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$ ,
- vlnová dĺžka  $\lambda = c/f = 0,3 \text{ mm}$ ,
- vlnové číslo  $\bar{\nu} = 1/\lambda = 33,3 \text{ cm}^{-1}$ ,
- energia fotónu  $E = hf = 4,14 \text{ meV}$ ,
- teplota  $T = E/k_B = 48 \text{ K}$ ,

kde  $c$  je rýchlosť svetla vo vákuu,  $h$  je Planckova konštanta a  $k_B$  Boltzmannova konštanta.

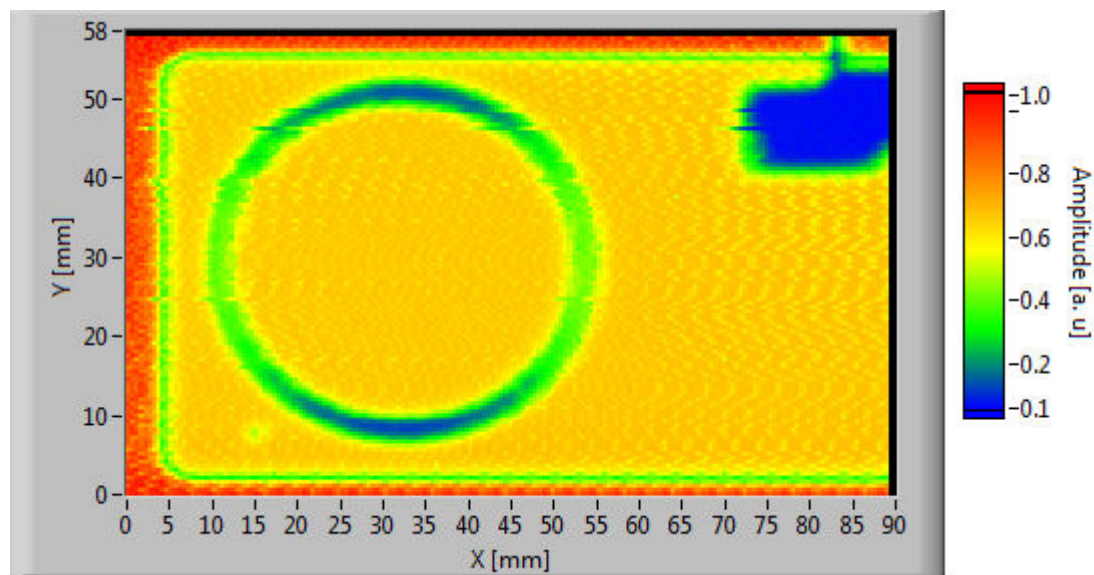
Terahertzové žiarenie nie je viditeľné ľudským okom, ale keďže zdieľa svoje spektrum s infračerveným žiarením, je možné cítiť teplo pri žiarení dopadajúcom na pokožku. V prírode sa THz žiarenie vyskytuje vo forme žiarenia z kozmu, vďaka čomu sa využíva hojne v astronómii. THz žiarenie je tiež emitované ako časť žiarenia vysielaného absolútne čiernym telesom s teplotou väčšou ako 10 K. [1] Vďaka technologickému pokroku sa za posledných 20 rokov obmedzenie "terahertzovej medzery" rapídne zúžilo, a to ako zo strany infračerveného žiarenia, tak aj zo strany milimetrového.

## 1.1 Vlastnosti THz žiarenia

Najcennejšou vlastnosťou THz žiarenia je jeho schopnosť prechádzať cez veľkú škálu materiálov, akými sú napríklad papier, drevo, plasty, sklo, keramika a rôzne vlákna. Jedná sa hlavne o nevodivé materiály, ktoré majú relatívne malý absorpčný index v THz spektre. Na druhú stranu voda pohlcuje THz žiarenie veľmi efektívne (preto je THz žiarenie ovplyvňované vlhkosťou v atmosfére) a kovy toto žiarenie naopak odrážajú. Voda je polárna látka, čo znamená, že jej molekuly sú nesymetrické, a preto na ich konci vzniká elektrický náboj. Veľkú absorpciu spôsobuje práve táto vlastnosť vody, a preto je THz žiarenie čiastočne pohlcované vlhkosťou vo vzduchu. Na *Obr. 2* je znázornené absorpčné spektrum vzduchu. Vďaka týmto vlastnostiam je THz žiarenie vhodné na nedeštruktívne a neinvazívne odhaľovanie a zobrazovanie štruktúry predmetov a ich obsahu (batožina na letiskách, obálky). *Obr. 3* ukazuje THz snímok RFID karty, kde je jasne vidieť RFID čip a jeho uloženie (v pravom hornom rohu obrázku je umiestnená holografická nálepka, ktorá väčšinu žiarenia odrazila).



*Obr. 2 Absorpčné spektrum vzduchu*



Obr. 3 THz snímek RFID karty

Rovnako veľké využitie nachádza aj pre vedecké účely, keďže THz žiarenie má špecifické absorpčné spektrum pre rôzne chemické látky. Takto je možné sledovať molekulárne zmeny a väzby medzi molekulami, obzvlášť v kryštalických organických materiáloch. Zistiť sa dajú rotačné zmeny molekúl, vibračné pohyby organických zlúčenín, vibrácie v kryštalických mriežkach pevných látok, zmeny nosičov náboja v polovodičoch a energetické medzery v supravodičoch. To prináša celkom nový spôsob detekcie, testovania a analýzy látok, inak nazývaný spektroskopia. THz spektroskopia je schopná kvalitatívne aj kvantitatívne charakterizovať chemické zloženie zmesí obsahujúcich širokú škálu látok. Kombinovaná priepustnosť s chemickou odozvou je unikátna vlastnosť, ktorú nemá žiadna iná časť elektromagnetického spektra. Zároveň je THz žiarenie neionizujúce, takže je pre človeka v tomto smere neškodné. [4]

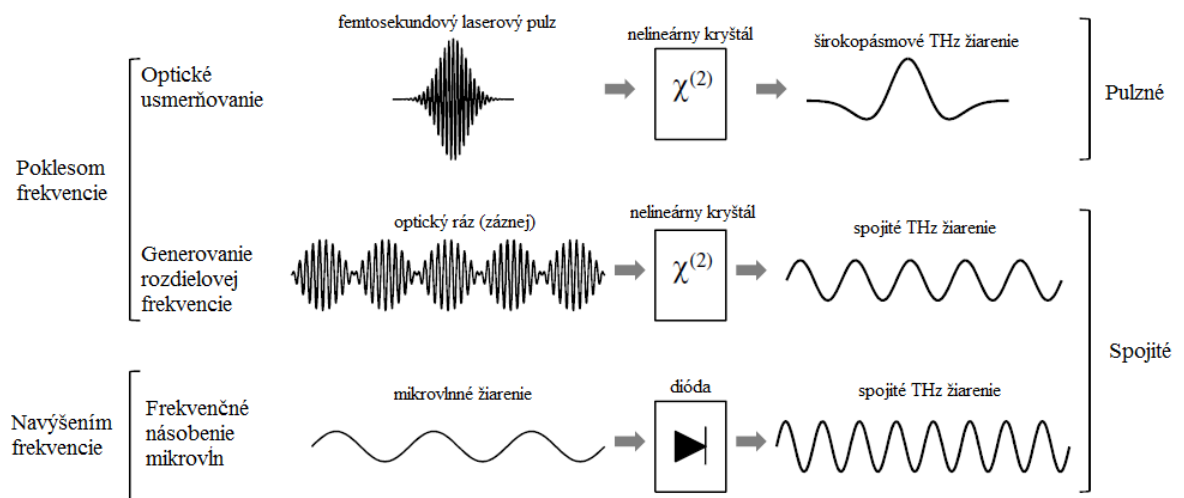
## 1.2 THz zdroje

Terahertzové zdroje môžu generovať THz žiarenie dvomi možnými spôsobmi. Buď vytvárajú THz žiarenie zo spektrálnej oblasti mikrovln (elektricky), alebo z oblasti infračerveného žiarenia (opticky). Výsledné žiarenie je podľa spôsobu generovania pulzné - širokopásmové alebo spojité - úzkopásmové. Najčastejšími zdrojmi sú také, kde sa využíva nelineárna optická odozva viazaných elektrónov v nelineárnych kryštáloch alebo prechodné prúdy v polovodičoch, vyvolané urýchlenými elektrónmi. [5]

### 1.2.1 THz žiarenie generované v nelineárnom médiu

Jedná sa o spôsob generovania, kedy pri ožiarení nelineárneho materiálu dôjde k frekvenčnej zmene vyslanej elektromagnetickej vlny. V nelineárnom kryštáli je vytvorený interakciou dvoch optických fotónov (s frekvenciami  $f_1$  a  $f_2$ ) fotón s frekvenciou  $f_T$  v THz pásme. Tri metódy generovania v nelineárnom médiu [3][5]:

- **optické usmerňovanie** (*Optical Rectification*) - využitím femtosekundového laseru so šírkou pásma okolo 10 THz, výsledkom je pulzné - širokopásmové THz žiarenie,
- **generovanie rozdielovej frekvencie** (*Difference Frequency Generation*) - pomocou dvoch spojitéch optických lúčov vytvárajúcich optický ráz (záznej), výsledkom je spojité - úzkopásmové THz žiarenie,
- **frekvenčné násobenie mikrovln** (*Frequency Multiplication of Microwaves*) - využitím diódy s nelineárnou charakteristikou, výsledkom je spojité - úzkopásmové THz žiarenie.



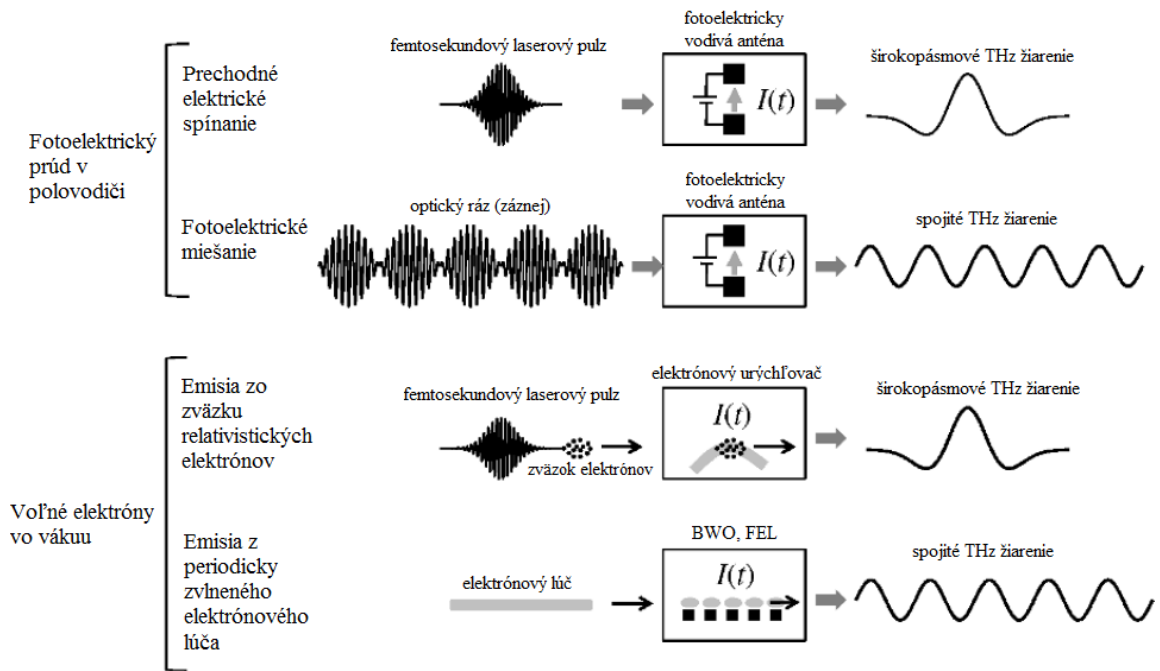
Obr. 4 THz generovanie v nelineárnom médiu [3]

### 1.2.2 THz žiarenie generované pomocou urýchlených elektrónov

THz žiarenie môže byť taktiež vytvárané z fotoelektricky vodivej antény s určitým predpätím. Anténa sa skladá z dvoch kovových elektród nanesených na polovodičový substrát. Optický zväzok dopadajúci na medzeru medzi elektródami vytvára fotoelektrické nosiče, ktoré sú urýchlené predpätím medzi elektródami. Vzniknutý fotoelektrický prúd je

závislý na intenzite dopadajúceho zväzku žiarenia. Štyri hlavné metódy generovania pomocou urýchlených elektrónov [3][5]:

- **prechodné elektrické spínanie** (*Transient Photoconductive Switching*) - opäť sa využíva femtosekundový laser, výsledkom je pulzné - širokopásmové THz žiarenie,
- **fotoelektrické miešanie** (*Photomixing*) - zmiešaním dvoch dopadajúcich lúčov vzniká spojité - úzkopásmové THz žiarenie,
- **emisia zo zväzku relativistických elektrónov** (*Emission from bunch of relativistic electrons*) - následkom pulzov z femtosekundového laseru generuje elektrónový zdroj krátky pulz elektrónov. Po urýchlení na relativistickú rýchlosť sú elektróny nasmerované na kovový cieľ alebo sú pomocou magnetického poľa nútené k pohybu po kružnici. Týmto prechodným zrýchľovaním je generované koherentné THz žiarenie,
- **emisia z periodicky zvlneného elektrónového lúča** (*Emission from Periodically undulated Electron beam*) - na tomto princípe pracuje oscilátor spätnej vlny (*Backward Wave Oscillator - BWO*) a laser voľných elektrónov (*Free - Electron Laser - FEL*). Elektrónový lúč je rozvlnený periodickou štruktúrou (kovová priečka - BWO, magnetické pole - FEL). Týmto periodickým urýchľovaním je generované spojité THz žiarenie.

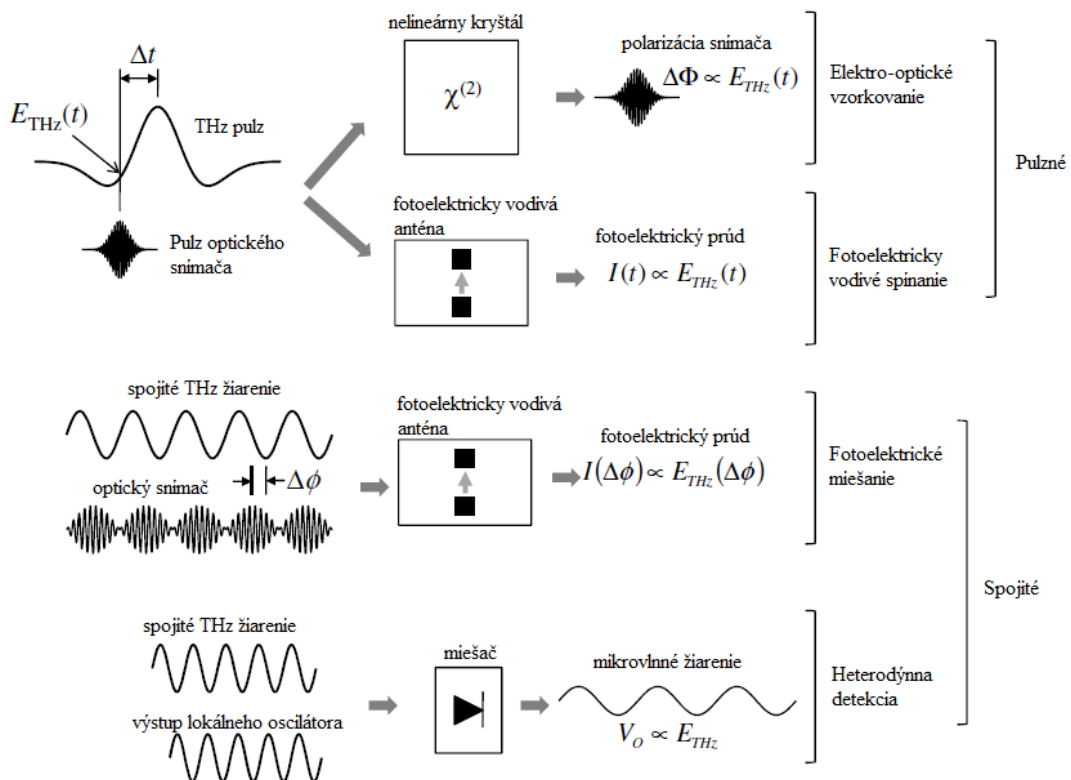


Obr. 5 THz generovanie pomocou urýchlených elektrónov [3]

### 1.3 THz detektory

Hlavné rozdelenie THz detektorov je na koherentné a nekoherentné. Koherentné detektory sa vyznačujú tým, že merajú amplitúdu a fázu signálu. Nekoherentné detektory merajú len intenzitu. Princíp koherentných detektorov má rovnaký základ ako metódy generovania THz žiarenia. Obr. 6 zobrazuje najčastejšie používané metódy detekcie pomocou koherentných detektorov. Tieto metódy sú, zjednodušene povedané, opačným postupom generovania, ktoré bolo vysvetlené v predchádzajúcej kapitole. Pre nekoherentné metódy detekcie sa využívajú teplotné detektory, medzi ktoré patria bolometre, Golayove články a pyroelektrické detektory. Energia žiarenia je v týchto detektoroch premenená na teplo.





Obr. 6 Koherentná detekcia THz žiarenia [3]

## 1.4 THz spektroskopia a zobrazovanie

Jednou z THz aplikácií je spektroskopia, ktorá ťaží z emisných a absorpčných vlastností pre rotačné a vibračné stavy molekúl [1]. Najčastejšou metódou THz spektroskopie je časovo závislá spektroskopia – THz Time-Domain Spectroscopy (THz-TDS). Tá môže byť použitá pomocou dvoch metód: prechodom a odrazom.

Podstatou prechodovej THz-TDS je prechod sub-pikosekundového pulzu cez vzorku, pričom sa zmení jeho časový profil vzhľadom na referenčný pulz. Referenčným pulzom sa rozumie pulz, ktorý prechádza cez prostredie bez vzorky alebo prechádza cez médium so známymi vlastnosťami. Pomocou analýzy zmien v komplexnom Fourierovom spektre je získané spektrum indexu lomu skúmaného vzorku. Komplexná transmitancia  $T^*(\omega, n^*(\omega))$  vzorky je získaná z nasledujúceho vzorca:

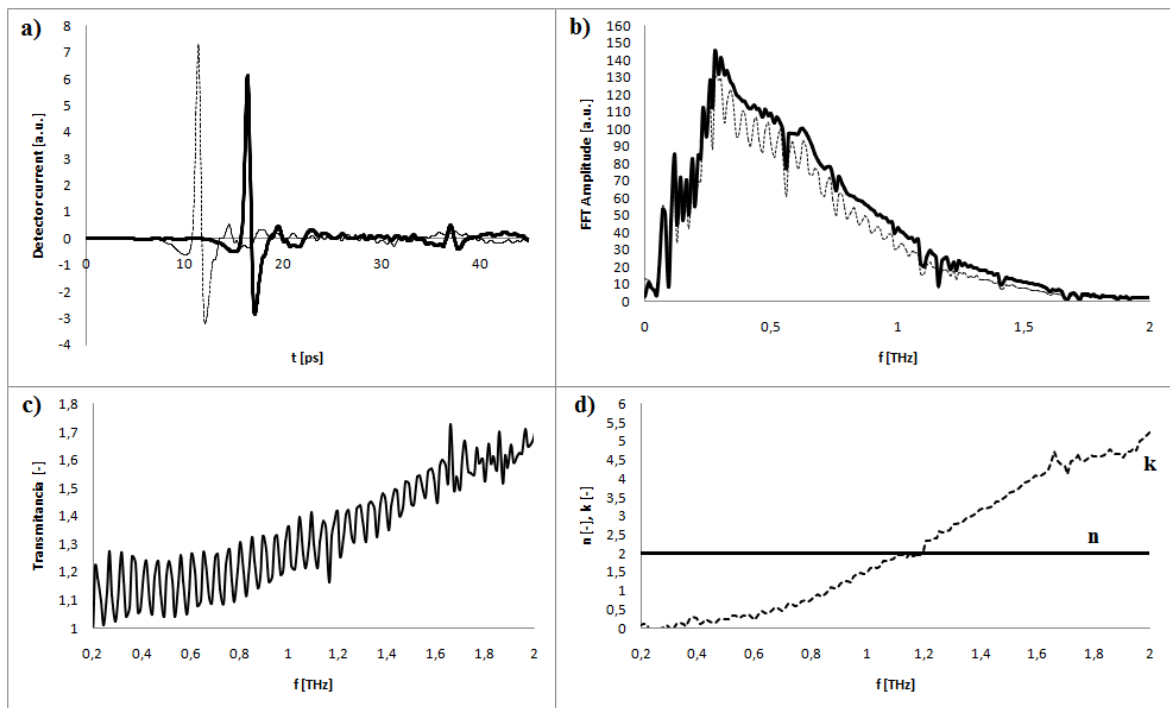
$$T^*(\omega, n^*(\omega)) = \frac{E^*(\omega, n^*(\omega))}{E_{\text{ref}}^*(\omega)}, \quad (1)$$

kde  $E^*(\omega, n^*(\omega))$  je Fourierova transformácia časového pulzu preneseného cez vzorku,  $E_{\text{ref}}^*(\omega)$  je Fourierova transformácia referenčného pulzu a  $n^*(\omega)$  je frekvenčne závislý

komplexný index lomu (v tvare  $n^*(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ ). Pre vzorky s nízkou transmitanciou pre THz frekvencie je použitie prechodovej časovo závislej metódy problémom, a preto je možné v takých prípadoch použiť odrazovú časovo závislú spektroskopiu. Komplexná odrazivosť je vyjadrená podobným vzorcom:

$$R^*(\omega, n^*(\omega)) = \frac{E^*(\omega, n^*(\omega))}{E_{\text{ref}}^*(\omega)}, \quad (2)$$

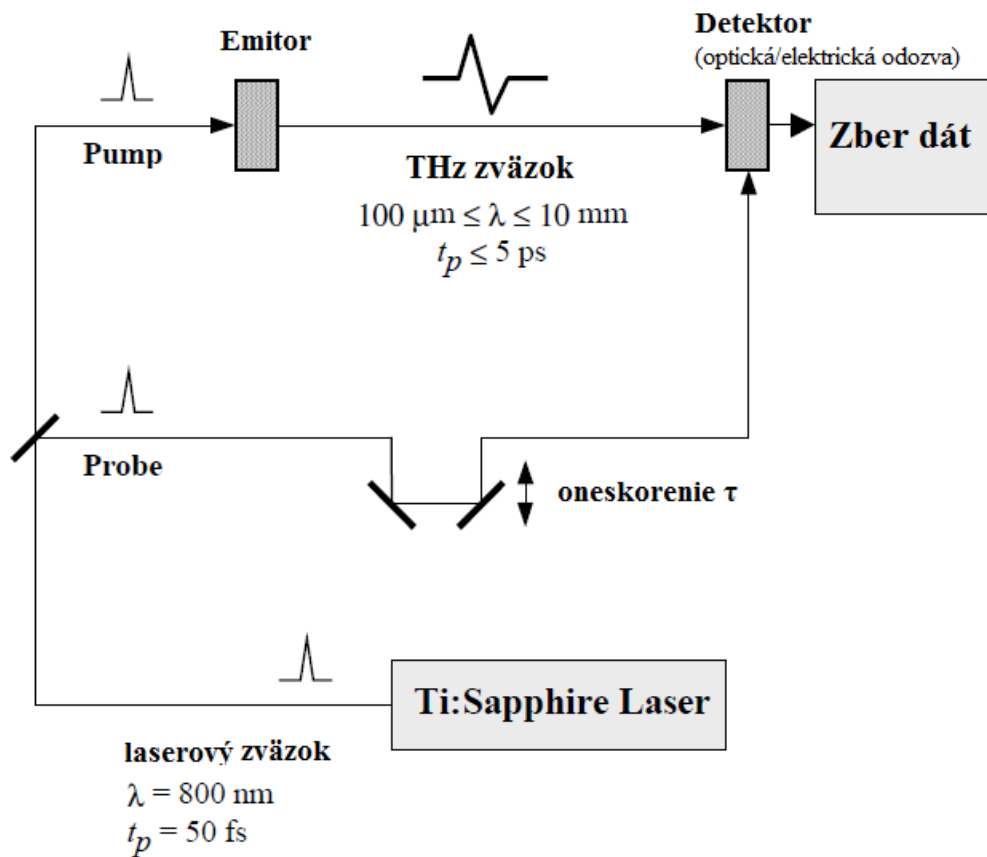
kde v tomto prípade sú  $E^*(\omega, n^*(\omega))$  a  $E_{\text{ref}}^*(\omega)$  sú Fourierove transformácie odrazených pulzov od vzorku a referenčného povrchu. [6]



Obr. 7 Kroky určenia indexu lomu z časového priebehu

Obr. 7 graficky zobrazuje určenie komplexného indexu lomu skla (3 mm) z časového priebehu pulzov prenesených cez vzorku (referenčný pulz je znázornený čiarkovanou čiarou). Z časových priebehov (a) je vypočítané ich amplitúdové spektrum (b), z ktorého je pomocou rovnice (1) vypočítaná transmittancia  $T^*$  (c), z ktorej je následne vyjadrená reálna a imaginárna zložka komplexného indexu lomu  $n^* = n + ik$  (d). Výhodou tiež je, že každý krok tohto postupu je možné použiť pri THz zobrazovaní a spektroskopii.

THz-TDS pracuje s elektromagnetickými pulzmi, ktoré sú príliš krátke na to, aby boli vyhodnocované bežnými zariadeniami, akými sú napríklad osciloskopy. Miesto toho obsahuje THz spektrometer laser, ktorý emituje femtosekundové pulzy. Na začiatku je laserový lúč rozdelený na dva lúče nazvané pump a probe. Probe pulz je opticky oneskorený a pomocou pump pulzu sa generuje THz pikosekundový pulz. Toto THz žiarenie následne vstupuje do detektora, ktorý je spínaný probe pulzom. Výstupný signál detektora je úmerný veľkosti a tvaru THz pulzu v každom časovom okamžiku. Tým pádom je možné pomocou zmeny oneskorenia medzi pump a probe pulzom sledovať (vzorkovať) celý časový priebeh THz pulzu. [6]



Obr. 8 Zjednodušená schéma THz-TDS [6]

## 2 MATERIÁLY POUŽÍVANÉ VO VÝTVARNÍCTVE

### 2.1 Podložka

Za podložku sa dá označiť predmet, na ktorom je nanosená farba, vrátane podkladu. Najznámejšou a najpoužívanejšou podložkou je pravdepodobne plátno. To ale nevylučuje použitie pevných podložiek, akými sú drevo a hliník alebo ohybných podložiek, napríklad papier, koža, pergamen a polyesterové textílie. [7] Väčšina typov podložiek je pomerne transparentná voči THz žiareniu, čo neznižuje jeho intenzitu a zvyšok merania tak nie je významne ovplyvnený samotnou podložkou.

#### 2.1.1 Drevo

Na drevo boli maľované najstaršie obrazy. V pomerne dobrom stave sa našli až dve tisíc rokov staré drevené dosky fayumských malieb. Tieto egyptské maľby boli nanosené na sykomorovom (platanovom) a cédrovom dreve. Drevo sa hojne využívalo aj v stredoveku, jeho vládu ukončila až renesancia, kedy sa začalo používať plátno. [8] V minulosti bolo z tých menej trvácnych najčastejšie používané lipové, vrbové a topoľové drevo. Ako trvácnejší podklad sa používal dub, borovica, buk, gaštan a orech. Vďaka vynikajúcim vlastnostiam sa používali aj mahagón a céder. Dnes je možnosť použitia aj upraveného dreva, akým je preglejka, latovka, drevotrieska, sadrokartón, či sololit. [7]



Obr. 9 Fayumské portréty na dreve [9]

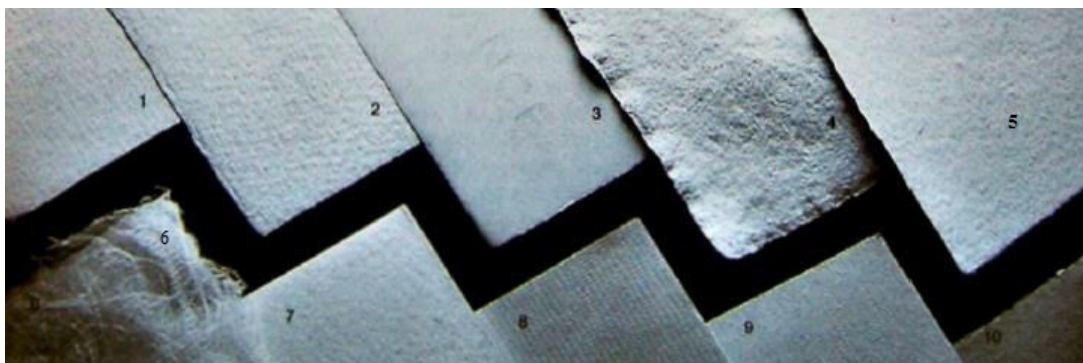
### 2.1.2 Kov

Kov sa používa pre jeho pevnosť a odolnosť. Voštinové hliníkové dosky sú ľahšie ako preglejka, no pevné a rozmerovo odolné. V mnohých múzeách sa využívajú v konzervačných oddeleniach ako podklady pre doskové maľby. Po náležitej povrchovej úprave je možné použiť priamo aj hliníkový, medený, či oceľový plech. Pri potrebe textilnej podložky pod maľbu je možné nalepiť vhodnú látku priamo na povrch kovu. [7]

### 2.1.3 Papier

Papier je splstená zmes rastlinných vlákien, plnív a glejov. V minulosti sa najčastejšie používali na jeho výrobu bavlnené, či ľanové vlákna, prípadne šachor. Pri výrobe papiera sa používali rôzne techniky, a tak existuje niekoľko typov papiera, ktorý bol a je využívaný v maliarstve [7]:

- archový papier (1),
- papier lisovaný za studena (2),
- papier lisovaný za tepla (3),
- ručný tlačiarenský (4),
- bezglejový (5),
- morušový (6),
- akvarelový kartón (7),
- rebrovaný (8),
- s tkanou štruktúrou (9),
- pigmentovaný (10).

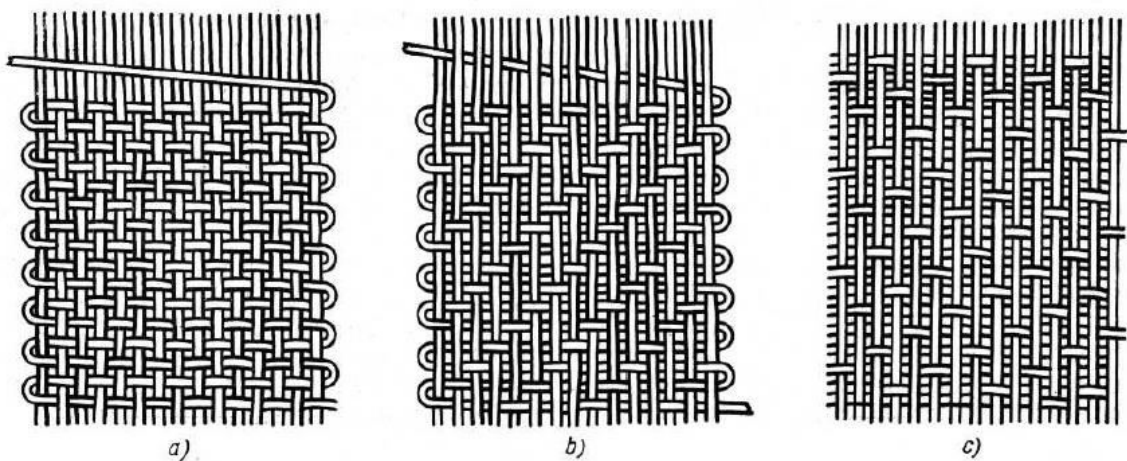


Obr. 10 Typy papiera [7]

### 2.1.4 Plátno

Ako podložka sa začalo plátno hojne používať už v 15. storočí a dodnes je stále najpoužívanejšou podložkou, aj napriek náročnej príprave. Pod plátnom sa rozumejú textilie z ľanu, bavlny, či umelých vlákien ako napríklad polyester. V minulosti bol taktiež používaný prírodný hodváb, konope a juta. Vedľa rastlinných a syntetických vlákien sa nájdu aj maľby, ktoré majú plátno z živočíšnych vlákien. [7]

Podľa spôsobu, akým sú vlákna utkané (spôsob väzby) je možné plátna deliť na plátnovú väzbu, keprovú väzbu a atlasovú väzbu (*Obr. 11*). Za najpevnějšíu sa považuje plátnová väzba, vzhľadom na fakt, že je najhustejšia a vlákna sa v nej pravidelne striedajú. Atlasová väzba je naopak riedka a málo pevná. [8]



*Obr. 11 Základné väzby: a - plátnová, b - keprová, c – atlasová [8]*

## 2.2 Podklad

Podkladom sa rozumie vrstva gleja, či náteru nanosená priamo na podložke za účelom získania vhodného povrchu pre nasledujúcu maľbu. Podklad plní tri nasledujúce funkcie [7]:

- Izoluje podložku od škodlivých prísad vo farbe a predchádza tak jej poškodeniu.
- Prijíma farbu a vytvára povrch vodný pre jej aplikáciu (správna členitosť povrchu).
- Zvýrazňuje farby pri transparentných a polo transparentných technikách.

Najpoužívanejšie druhy podkladov sú rôzne druhy glejov a tzv. gesso, čo je biely prášok, ktorý po suspenzii s glejom vytvorí žiadaný povrch vhodný pre maľbu. Táto kombinácia sa spravidla nepoužíva na ohybné povrchy z dôvodu ich možného poškodenia. Pri príprave sa glej zmieša s vodou v správnom pomere, táto zmes sa zohreje a postupne sa vlieva do

suchej kriedy (gessa). Pre tento postup sa odporúča použiť glej z králičích, či iných zvieracích koží, pričom niektorí autori pridávajú do gleju aj hlinitodraselný kamenec za účelom lepšieho vytvrdnutia gessa. Samotné gesso slúži ako podkladová farba a textúra pre maľbu. Používajú sa preto rôzne inertné biele pigmenty, ktoré sa vyberajú podľa požiadaviek na túto vrstvu, ktorými sú belosť a textúra. Pre tieto účely sa ako biely, nepriehľadný pigment často používa napríklad titánová biela. Ďalej sa používajú rôzne druhy ílov, prášková pemza, kaolín, mramorová triešť, či vápencový prach. [7]

Ďalšími druhmi podkladov sú tradičný emulzný a olejový podklad s prímiesou olovenej bielej, pričom najčastejšie sa používa ľanový olej. V súčasnosti je olovená biela nahradzovaná oxidom titaničitým v alkydovej živici (modifikované polyméry kyselín a alkoholov). Používajú sa tiež syntetické živice, akými sú akrylová živica, vinylová živica a dvojzložkové polyuretánové a epoxidové živice. [7]

## 2.3 Kresba

Kresba ako taká je využívaná dvomi spôsobmi. Buď sa používa pre náčrt základnej farby alebo je samotná kresba výsledkom umeleckého zámeru. Táto práca sa bude zväčša zaoberať funkciou kresby ako náčrtu. Zároveň je možnosť sledovať samotný podpis autora, ktorý môže byť nanosený pomocou nástrojov využívaných pri kresbách. Dôležitosť podpisu netreba zdôrazňovať, a preto je jeho rozbor neoddeliteľnou súčasťou analýzy umeleckých diel za účelom overenia ich pravosti.

### 2.3.1 Uhlík

Uhlík je jedným z najstarších materiálov používaných pre kresbu. Hojne sa používal v renesancii, pričom niektorí autori ho obľubujú aj v súčasnosti. Väčšinou sa vyrába pálením vrbových prútov pri vysokej teplote a bez prístupu vzduchu. Prípadne je možné uhlík vyrábať lisovaním čierneho pigmentu zmiešaného so spojivom, ale takto vyrobený uhlík sa nepoužíva pre predkresľovanie, keďže je ťažké ho zotrieť a mohol by sa zmiešať s nanesenými farbami. [7]

### 2.3.2 Ceruzka

Ceruzka je vyrobená z grafitu, čo je prírodná forma uhlíku, ktorý vznikol pri pôsobení obrovského tlaku zeme a teplôt na prehistorické pralesy. Podobne vzniká aj uhlie, avšak bez pôsobenia vysokých teplôt počas procesu. Vďaka týmto podmienkam sa amorfný uhlík

mohol zmeniť na doskové kryštály grafitu. Grafit vyskytujúci sa v prírode však nie je vhodný ako kresliaci nástroj, keďže sa veľmi drobí. Prelom nastal až v roku 1795, kedy sa zmiešaním amorfného grafitu s ílom a následným vypálením podarilo vyrobiť grafitovú tuhu, ktorá sa používa až dodnes. [7]

### 2.3.3 Ostatné techniky kresby

Nasledujúce techniky kresby sa málokedy používajú na predkresľovanie tak ako ceruzka alebo uhlík a hlavne vďaka možnosti voľby ich pigmentu sa používajú skôr ako hlavná vrstva. Medzi najpoužívanejšie techniky patria [7]:

- Voskové ceruzky,
- pastelové farby,
- krieda,
- strieborná ceruzka,
- rytina,
- maľba tušom,
- perokresba.

## 2.4 Maľba

### 2.4.1 Delenie používaných materiálov

Pri rôznych technikách maľby sa používajú rôzne materiály, ktoré dávajú maľbe jej typický vzhľad a vlastnosti. Nasledujúci výpis uvádza stručné delenie týchto materiálov [7]:

- **Pigmenty** – najdôležitejšia zložka maliarskeho procesu, nesú farebnú informáciu:
  - **Anorganické** – uhličitaný, kremičitaný, minerály.
  - **Organické** – zlúčeniny uhlíku (prírodné, syntetické).
- **Oleje:**
  - **Rastlinné** – triglyceridy masných kyselín C18 (kys. olejová, stearová).
  - **Éterické** (silice) – vo výtvarníctve sa používajú ako riedidlá (terpentýn).
- **Živice** – používajú sa k príprave lakov a v olejových farbách:
  - **Prírodné** – damar, mastix, šelak, fosílné živice.
  - **Syntetické** – fenolové, alkydové, epoxidové, polyamidové, polyuretány, nitrocelulóza, polyvinylacetát (PVA), PVC, akrylové polyméry.



- **Spojivá** – rozpustné vo vode:
  - **Živočíšne** – glej, želatína, kazeín.
  - **Rastlinné** – uhľohydráty (škrob, dextrín, sorbitol, arabská guma, tragant).
- **Rozpúšťadlá** – terpentýnové, uhľovodíkové (nepolárne), sýtené kyslíkom (polárne), alkoholy, estery, ketóny, glykolétery.
- **Vosky** – včelí vosk, karnaubský vosk, parafíny, kandelillový vosk.
- **Aditíva** – prídavné látky:
  - **Ochranné látky** – tymol, eugenol, fenol a jeho deriváty, formaldehyd.
  - **Plastifikátory** – glycerín, glycerol, sorbitol, dibutyl ftalát.
  - **Vysúšadlá** – zlúčeniny olova, kobaltu, zinku, mangánu a vápniku.
  - **Povrchové činidlá** – zníženie povrchového napätia pri styku 2 prostredí.
  - **Plnidlá** – upravujú konzistenciu farieb (krieda, oxid hlinitý, kaolín).
  - **Zahusťovadlá** – používajú sa k zahusteniu a zvýšeniu stability farby.
  - **Iné prísady** – jedná sa hlavne o nemrznúce prípravky kvôli transportu farby (propylénglykol) a protipenové činidlá (obvykle na báze olejov).

#### 2.4.2 Akvarelové farby

Akvarelové farby sa vyrábajú zmiešaním rozomletého pigmentu so spojivom, ktoré je rozpustné vo vode. Spojivo býva zväčša arabská guma, ale obvykle sa k nej pridáva plastifikátor (glycerín), zvlhčovadlo (volská žľč), záhustka (škrob, dextrín, bentonit) a konzervačná látka, ktorá chráni farbu proti baktériám a škodcom. Zároveň platí, že každý pigment vyžaduje iný pomer týchto prísad, a preto je domáca príprava akvarelových farieb zložitá. [7] *Obr. 12* prezentuje najpoužívanejšie pigmenty vo viacerých odtieňoch, pričom samotné pigmenty budú podrobnejšie rozobrané v kapitole 2.5.



Obr. 12 Typy používaných akvarelových farieb [7]

### 2.4.3 Kvašové farby

Kvašové farby sú pigmenty zmiešané so spojivom rozpustným vo vode, a majú tak veľmi blízko k farbám akvarelovým. Rozdielom je pridanie glycerínu do kvašových farieb, čo má za následok lepšiu rozpustnosť vo vode. Kvašové farby sú taktiež pomerne nepriehľadné, a preto je ich možné nanášať v tenších vrstvách. Často sa kombinujú s transparentnými a polo - transparentnými akvarelovými farbami. [7]

### 2.4.4 Temperové farby

Pri temperových farbách je spojivom emulzia (roztok dvoch kvapalín, ktoré sa navzájom nerozpúšťajú, napr. olej vo vode). Emulzia môže byť prírodná (vaječný žĺtok) alebo umelá (gumová emulzia, glejová emulzia). Keďže sa kvapaliny v emulzii navzájom nerozpustia, po určitom čase sa na základe ich rozdielnej hustoty od seba oddelia, čo je nežiaduce. Preto

sa pridáva do emulzie tzv. emulgátor, ktorý znižuje povrchové napätie zložiek emulzie, čo má za následok disperziu kvapôčok jednej zložky v zložke druhej. Prírodnou emulziou je mlieko, kde sú olejové kvapôčky rozptýlené vo vode a emulziou je kazeín, ktorý udržuje emulznú disperziu oleju vo vode. Najpoužívanejšími temperovými farbami sú tie, ktoré obsahujú emulziu oleja vo vode. Pripravujú sa z vody, oleja a z emulgátoru, ktorý je dobre rozpustný vo vode (rôzne gleje, škrob, arabská guma, kazeín, étery celulózy, polyvinylalkohol). [8] Keďže vaječný žltok je taktiež prírodná emulzia, až do 15. storočia bola najpoužívanejšia temperová farba vyrábaná z vaječného žltka, pričom veľa umelcov uprednostňuje tento spôsob výroby aj dnes. [7]

#### **2.4.5 Olejové farby**

Olejové farby sú pripravované zmiešaním a trením pigmentového prášku s vysychavým alebo polo - vysychavým olejom. Najčastejšie sa využívali olej ľanový, orechový, makový a svetlicový. Olejové maľby môžu ďalej obsahovať olejové alebo živicové laky, ktoré zlepšujú vlastnosti olejovej farby. Pre spomalenie schnutia sa primiešavajú olej levandulový, karafiátový, slnečnicový alebo sójový. Olejové farby začali od 15. storočia vytláčať žltkové temperové farby. [7][8]

#### **2.4.6 Akrylové farby**

Akrylové farby sa vyvíjajú a zdokonaľujú od 50. rokov 20. storočia a ako je uvedené v [7]: „Lze tvrdit, že akryly mají pro malířskou techniku stejný význam jako měl v 15. století přechod od vaječné tempery k olejomalbě“. Výhodou akrylových farieb je všestrannosť ich použitia a vhodné vlastnosti (sú stále, nežltnú, netvrdnú). Ako nosič pigmentu sa používajú polyakryláty a polymetakryláty. Čerstvá akrylátová emulzia je rozpustná vo vode a po vyschnutí je vodeodolná, pružná a nežltne. Pri akrylových farbách už ustupujú tradičné pigmenty a sú nahrádzané syntetickými a anorganickými pigmentmi, vďaka čomu akrylové farby nevykazujú charakteristické vlastnosti pigmentových častíc. Pre dosiahnutie rôznych efektov sa používajú rôzne médiá, do ktorých sa akrylové farby pridávajú. Ide hlavne o lesklé, matové a gélové médium. [7]



*Obr. 13 Lesklé (1), matové (2) a gélové (3) médium [7]*

Lesklé médium je vyrábané na báze akrylovej emulzie, pričom obsahuje ochranné prostriedky, plastifikátory a plnidlá (2.4.1). Matové médium je v podstate lesklé médium s pridaním matového činidla (vosková emulzia, oxid kremičitý) a gélové médium je lesklé médium zahustené látkami na báze celulózy alebo polyakrylov. [7]

#### **2.4.7 Enkaustika**

Enkaustická maľba, iným názvom vosková maľba využíva ako nosné médium pigmentu včelí vosk. Pigment sa zamieša do roztaveného vosku a za tepla sa nanáša na povrch podložky. Vosková maľba nepodlieha atmosférickým zmenám, je trvácna, nepodlieha teplotnej rozťažnosti, vosk chemicky nereaguje s pigmentom. Maľbu však môže poškodiť vystavenie vyšším teplotám, kedy sa vosk môže roztopiť, čím sa umelecké dielo znehodnotí. [7]

### **2.5 Historicky významné pigmenty**

Táto kapitola pojednáva o pigmentoch najčastejšie používaných v histórii a ich zložení. Mnohé z týchto pigmentov obsahujú kovový základ, ktorý môže ovplyvniť analýzu obrazov súčasnými metódami (napr. až do konca 19. storočia bola používaná ako podkladová farba olovená biela). Pigmenty boli väčšinou extrahované z minerálov a zemín, na rozdiel od dnešných syntetických farieb. Aj napriek tomu, že použitie syntetických farieb je jednoduchšie, mnoho umelcov stále preferuje použitie prírodných pigmentov. Príklad používania modrého pigmentu v priebehu histórie je na *Obr. 14*.

Prehistory	Antiquity		500-1200	1300	1400	1500	1600	1700	1725	1750	1775	1800	1825	1850	1875	1900	1925	1950	1975				
	Egyptian	Greeks	Romans																				
	Egyptian blue																						
		azurite, blue verditer (17th century)																					
		ultramarine, French ultramarine (1828)																					
		smalt																					
												Prussian blue (1724)											
												cobalt blue (1807)											
												cerulean blue (1860)											

Obr. 14 Časová os používania modrého pigmentu [10]

Historicky významné pigmenty uvedené v [10] a ich základné zložky [11]:

- Odtiene modrej:
  - azúrová –  $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (základná zložka je uhličitan meďnatý),
  - smaltová – draslíkové sklo s obsahom kobaltu,
  - egyptská modrá – kremičitan  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ,
  - coelinová modrá –  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$ ,
  - kobaltová modrá –  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,
  - pruská modrá –  $\text{C}_{18}\text{Fe}_7\text{N}_{18}$ ,
  - ultramarínová – najkomplexnejší minerálny pigment ( $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$ ).
- Odtiene zelenej:
  - kobaltová zelená –  $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$ ,
  - zelená zem – íl obsahujúci oxid železa, magnézium a kremičitan hlinitý,
  - viridian – dihydrát oxidu chromitého  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,
  - emeraldová zelená – zmes octanu meďnatého a oxidu arzenitého,
  - malachit –  $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (základná zložka je uhličitan meďnatý),
  - verdigris - základnou zložkou je octan meďnatý  $\text{CuCO}_3$ .
- Odtiene červenej a oranžovej:
  - chrómová oranžová – základnou zložkou je chróman olovnatý  $\text{PbCrO}_4$ ,
  - vermilion – sulfid ortuťnatý  $\text{HgS}$ ,
  - marena – výťažok z rastliny mareny farbiarskej (alizarín, purpurin),
  - olovená červená – tetraoxid diolovnatu-olovičitý  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,
  - červená okrová – oxid železitý  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,
  - kadmiová červená – sulfid kademnatý  $\text{CdS}$  + selenid kademnatý  $\text{CdSe}$ ,
  - realgar – sulfid arzenu  $\text{As}_4\text{S}_4$ .

- Odtiene žltej:
  - neapolská žltá – zlúčeniny antimónu a olova,
  - indická žltá – moč hovädzieho dobytky kŕmeného mangovými listami,
  - olovená žltá –  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ,
  - chrómová žltá – základnou zložkou je chróman olovnatý  $\text{PbCrO}_4$ ,
  - citrónová žltá – chróman bárnatý  $\text{BaCrO}_4$ ,
  - kobaltová žltá –  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,
  - kadmiová žltá – sulfid kademnatý  $\text{CdS}$ ,
  - žltá okrová –  $\text{FeO}(\text{OH})$ ,
  - kráľovská žltá (orpiment) – sulfid arzenitý  $\text{As}_2\text{S}_3$ .
- Odtiene hnedej:
  - umbra – zmes limonitu, oxidu manganičitého a oxidu hlinitého,
  - Van Dyke – zmes limonitu, oxidu manganičitého a hlinitých solí.
- Odtiene bielej:
  - olovená biela –  $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  (základná zložka je uhličitan olovnatý),
  - kriedová biela – uhličitan vápenatý  $\text{CaCO}_3$ ,
  - zinková biela – oxid zinočnatý  $\text{ZnO}$ ,
  - titánová biela – oxid titaničitý  $\text{TiO}_2$ .
- Odtiene čiernej:
  - kostná čierna –  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3 + \text{C}$ ,
  - uhlíková čierna – amorfný uhlík.

### 3 METÓDY ANALÝZY MALIEB

Pre analýzu malieb sa používa celý rad techník, pomocou ktorých je možné určiť ako bola maľba vytvorená, ako bola opravovaná, či bola premaľovaná, prípadne či sa jedná o originál alebo falzifikát. Väčšina týchto metód je síce nedeštruktívna, avšak jednotlivé metódy sú značne obmedzené šírkou ich použitia a komplexné informácie o maľbe je možné získať len kombináciou viacerých metód. Iné metódy zasa nie sú vôbec vhodné pre analýzu malieb (napr. CT tomografia sa hojne využíva pri analýze umeleckých a historických diel, akými sú sochy, nádoby a keramika, ale pre analýzu pomerne tenkých malieb nie je vhodná [10]).

#### 3.1 Viditeľné svetlo

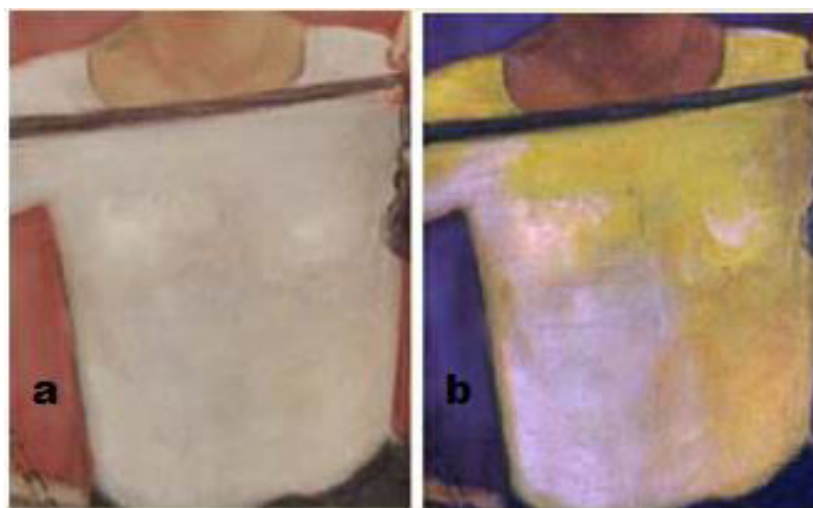
Prvým krokom pri analýze obrazu je samozrejme jeho inšpekcia pod viditeľným svetlom, ktorá môže prezradiť techniku maľby a jej stav. Využívaná je často metóda šikmého osvetlenia (grazing/glancing angle), pri ktorej je osvetlenie nasmerované pod veľmi malým uhlom voči maľbe. Tým je možné odhaliť detaily ako defekty povrchu, skrivenie podložky, praskliny a techniky štetca. Nasledujúci obrázok zobrazuje porovnanie maľby s technikou šikmého osvetlenia. Jedná sa o fresku v Kaplnke San Severo v meste Perugia, v Taliansku, ktorej autorom je Raffael. Z obrázku je okrem štruktúry povrchu možné vidieť aj 6 oddelených častí maľby, ktoré sú výsledkom del'by práce na viacero dní. [10]



Obr. 15 Porovnanie dvoch techník analýzy vo viditeľnom spektre [10]

### 3.2 Ultrafialové žiarenie

Pod UV svetlom je možné veľmi ľahko odhaliť organické zlúčeniny použité v maľbe a rozpoznať novšie vrstvy laku, ktoré boli nanosené pre obnovenie vrstiev starších. Tieto novšie vrstvy laku sa pod UV svetlom javia tmavšie ako originálne. Používané metódy sú ultrafialová reflektografia (UVR) a ultrafialová fluorescencia (UVF). Práve vďaka UVF je možné zistiť prítomnosť prírodných živíc a olejov v laku, keďže tieto často fluoreskujú pod UV svetlom. Vďaka variácii UVR, ktorá používa nepravé farby (false colour), je možné odhaliť rôzne pigmenty, ktoré vo viditeľnom spektre nie sú rozpoznateľné. Nasledujúci obrázok zobrazuje časť maľby Mercato od Elisabeth Chaplin (1930), kde je jasne vidieť použitie dvoch bielych pigmentov. Autorka použila ako základovú farbu zinkovú bielu, ktorá sa javí pod odrazeným UV svetlom v nepravých farbách (UVFC) ako žltá a následne ju zvýraznila iným bielym pigmentom. [10]

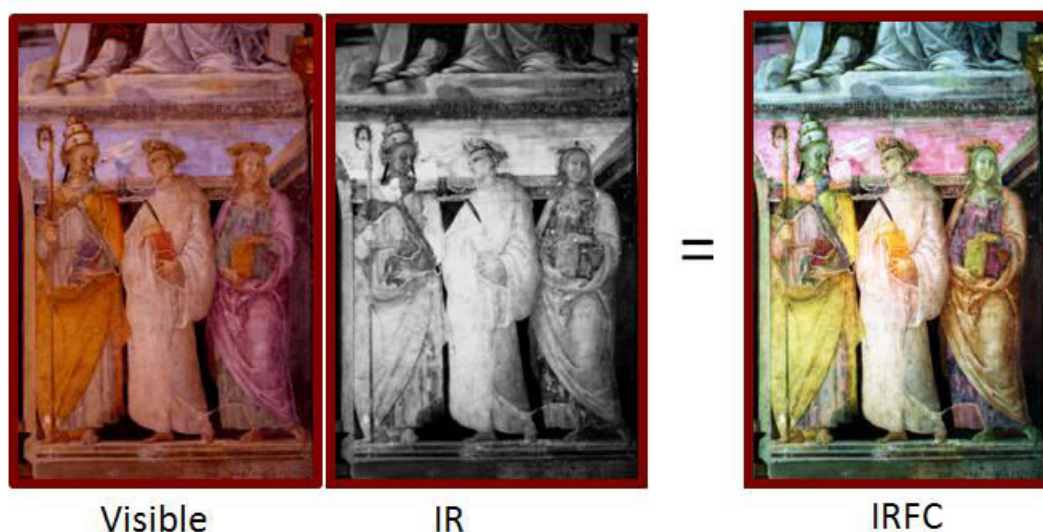


Obr. 16 Maľba pod viditeľným (a) a UV (b) svetlom [10]

### 3.3 Infračervené žiarenie

Pomocou infračerveného žiarenia je možné odhaliť kresbu, ktorá sa ukrýva pod samotnou maľbou, keďže väčšina pigmentov je pre vlnovú dĺžku IR žiarenia transparentná. Pre tieto účely sa používa IR reflektografia (IRR), IRCCD (ktorá využíva vlnové dĺžky detekovateľné obyčajnými CCD prístrojmi, 780-1100 nm) a metóda nepravých farieb IRFC. Metóda IRFC však vyžaduje aj snímku vo viditeľnom spektre a až zložením s IR snímku je vytvorená výsledná IRFC snímka v RGB (IR svetlo červenou - R, červená farba zelenou - G a zelená farba modrou - B). [10]





Obr. 17 Vytvorenie IRFC snímky [10]

### 3.4 Röntgenové žiarenie

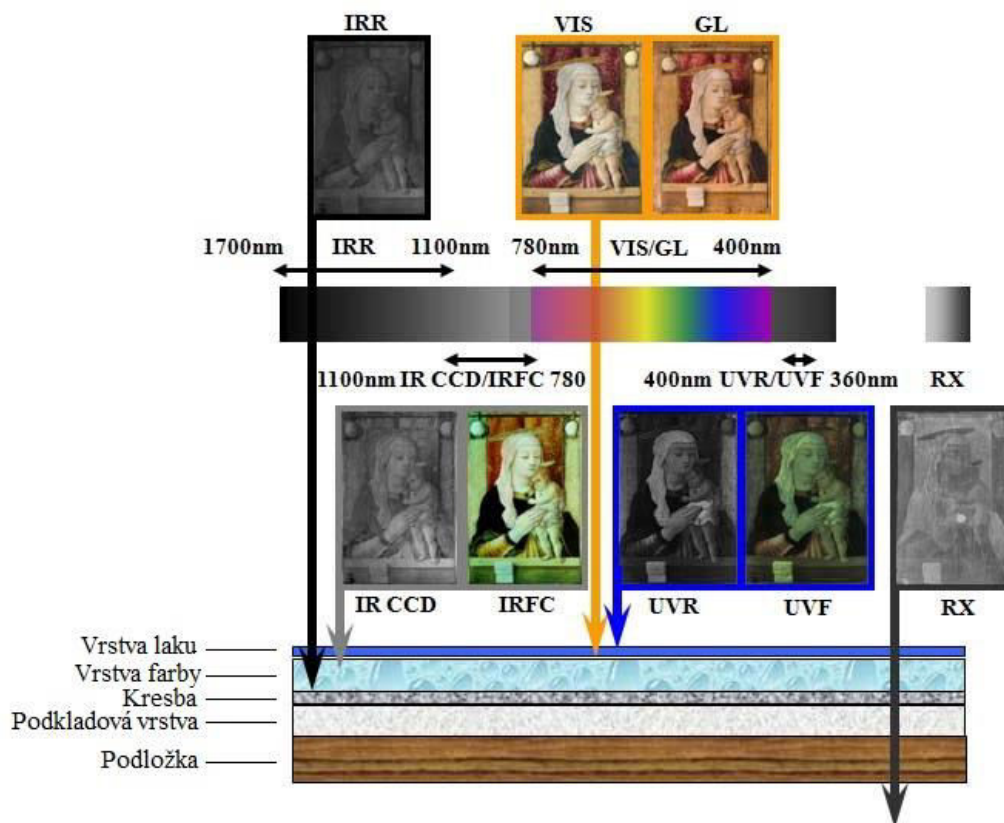
Umelci občas používajú plátna a obrazy, ktoré pred tým namaľovali a jednoducho ich premaľujú, prípadne falšovatelia môžu tiež využívať obrazy iných umelcov ako podklad pre svoje falzifikáty. Vďaka vlastnostiam röntgenového žiarenia je možné odhaliť túto skrytú vrstvu maľby pod viditeľnou vrstvou. Kovy s vysokým protónovým číslom absorbujú röntgenové žiarenie viac ako kovy s menším protónovým číslom, prípadne nekovy. Farby obsahujúce olovo ( $Z=82$ ) veľmi dobre absorbujú toto žiarenie, čím je možné ich odlíšiť od iných pigmentov. Jedná sa hlavne o pigmenty olovená biela, chrómová žltá, neapolská žltá a olovená červená. Röntgenové žiarenie absorbujú menej pigmenty obsahujúce zinok ( $Z=30$ ) alebo kadmium ( $Z=48$ ). Sú to napríklad pigmenty zinková biela, kadmiová žltá, či emeraldová zelená. Veľmi slabo absorbujú kriedová biela, umbra, kobaltová modrá, červená a žltá okrová a pruská modrá. Najmenej absorbujú röntgenové žiarenie organické pigmenty obsahujúce uhlík ( $Z=6$ ), napríklad uhlíková čierna. [10]

Veľmi dobrým príkladom je maľba Hostina Bohov, ktorej autor je Giovanni Bellini (1427-1516), pričom túto maľbu sčasti premaľoval Dosso Dossi (1490-1542) a Titian (1490-1576). O premaľovaní sa zmienil maliar Giorgio Vasari v roku 1568, ale aj keď sa o premaľovaní vedelo, nebola známa pôvodná verzia Giovanniho Belliniho. Až analýzou maľby v röntgenovom spektre bolo možné zobrazit' originálnu maľbu. Na nasledujúcom obrázku je jasne vidieť ako bola premaľovaná krajina Belliniho obrazu. [12]



Obr. 18 Belliniho Hostina Bohov vo viditeľnom a röntgenovom spektre [12]

Každá z vyššie spomenutých metód využíva špecifickú vlnovú dĺžku a každá z nich preto prechádza cez iné vrstvy maľby. Kratšie vlnové dĺžky (napr. UV) sú ľahko ovplyvnené vonkajšou vrstvou laku a väčšie vlnové dĺžky cez túto vrstvu prejdú a ovplyvnené sú až vrstvou farby alebo kresby.



Obr. 19 Porovnanie priepustnosti vybraných spektier [10]

### 3.5 Mikroskopické metody

Mikroskopická analýza je síce invazívnejšia ako ostatné metódy, pretože vyžaduje odobratie vzorky, rozmery tejto vzorky sú však rádovo v desatinách milimetra, čo ale postačuje na komplexnú analýzu, z ktorej je možné zistiť postup vytvárania maľby od prvotných vrstiev až po posledné vrstvy laku. Najjednoduchšia metóda je použitie optického mikroskopu, čo umožňuje zistiť rozmery a tvar zrníčok pigmentu alebo rozlíšiť jednotlivé vrstvy maľby. Zároveň je možnosť použitia rôznych filtrov a typov osvetlenia, čím sa dosiahnu ešte presnejšie výsledky. Ďalšou metódou je použitie skenovacieho elektrónového mikroskopu, ktorý používa zväzok elektrónov na vytvorenie požadovaného obrazu s veľkým zväčšením. Vďaka tomu je možné zároveň identifikovať zloženie jednotlivých vrstiev, či pigmentov. [10]

### 3.6 Spektroskopia

Spektroskopická analýza je jednou z mála metód, ktorá dokáže s presnosťou určiť materiály, ktoré boli použité v maľbe. Tieto informácie môžu byť použité historikmi pri určení dostupnosti materiálov v konkrétnych úsekoch histórie a v určitých regiónoch, čo môže napomôcť k porozumeniu vzťahov medzi kultúrami a k určení obchodných trás medzi nimi. Tiež je tak možné objasniť metódy výroby rôznych materiálov používaných vo výtvarníctve. Zároveň je možné datovať tieto materiály za predpokladu, že je známa doba a miesto ich používania (ďalšou možnou metódou datovania je uhlíková metóda C14). Spektroskopiou je tiež možné využiť v boji proti falšovaniu obrazov, keďže použité materiály pravdepodobne nebudú súhlasiť s materiálmi používanými v dobe vytvorenia maľby. [10]

Jednou z metód, ktorú je možné využiť je vibračná spektroskopia. Tá využíva fakt, že atómy v molekulách vykonávajú navzájom periodický kmitavý pohyb. Frekvencia tohto kmitavého pohybu je pre každú zlúčeninu charakteristická a nazýva sa vibračná frekvencia. Pri zmeraní vibračnej frekvencie je možné ju porovnať s databázou frekvencií a určiť tak zloženie skúmanej látky. Pre meranie vibračných frekvencií sa najčastejšie používa Ramanova alebo infračervená spektroskopia, keďže vibračné prechody typicky vyžadujú množstvo energie, ktoré je charakteristické pre infračervenú oblasť spektra. Ďalšou využívanou metódou je röntgenová fluorescenčná spektroskopia (XRF), pomocou ktorej je možné identifikovať prvky a ich koncentráciu v materiáli. Táto práca sa zaoberá terahertzovou spektroskopiou, ktorá tak isto patrí medzi spektroskopické metódy. [10]

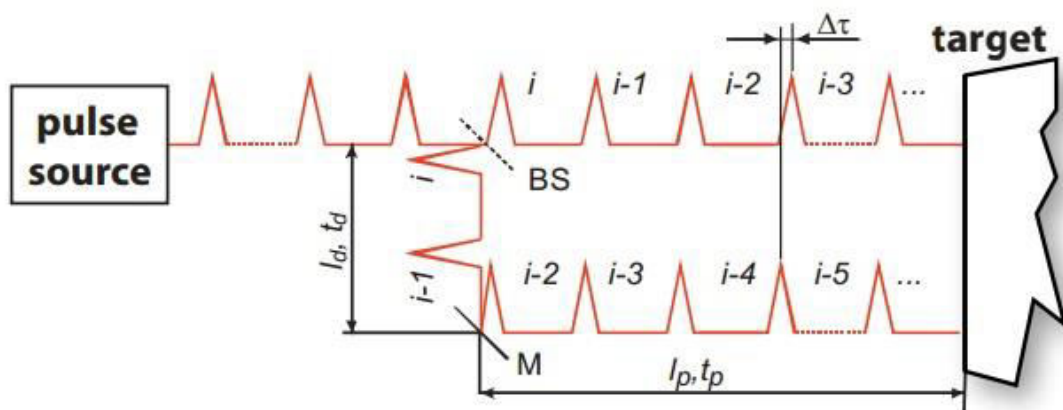
## **II. PRAKTICKÁ ČASŤ**

## 4 POUŽITÉ TERAHERTZOVÉ ZARIADENIA

### 4.1 TERA OSCAT

Zariadenie TERA OSCAT od spoločnosti Menlo Systems je THz spektrometer, ktorý je založený na novej technológii OSCAT (Optical Sampling by Cavity Tuning). Bez pohyblivých častí umožňuje použitie časovo závislej spektroskopie (THz-TDS) a poskytuje relatívne rýchle zobrazovanie pre rôzne aplikácie (v porovnaní so starším modelom TERA K15 je TERA OSCAT až 20x rýchlejší). TERA OSCAT je robustné a ľahko prenosné zariadenie, ktoré je vhodné pre experimentálne účely, spektroskopiu a zobrazovanie, ale jeho konštrukcia dovoľuje aj použitie v priemyselnom prostredí, napríklad pri kontrole kvality. Pre zmenu oneskorenia medzi pump a probe<sup>1</sup> pulzom sú vo väčšine zariadení použité pohyblivé časti, ale technológia OSCAT využíva jemné zmeny v opakovacej frekvencii femtosekundového lasera, ktoré prenáša na premenné oneskorenie medzi probe a pump pulzom. Toto oneskorenie  $\Delta\tau$  medzi pulzmi  $i$  (vetva emitoru) a  $i+a$  (vetva detektoru) je určené nasledujúcou rovnicou. [13]

$$\Delta\tau = a \left( \frac{1}{f_{\text{rep}}} - \frac{1}{f_{\text{rep}} + \Delta f} \right) \quad (3)$$



Obr. 20 Princíp technológie OSCAT [13]

<sup>1</sup> O probe a pump pulze bližšie v kapitole 1.4

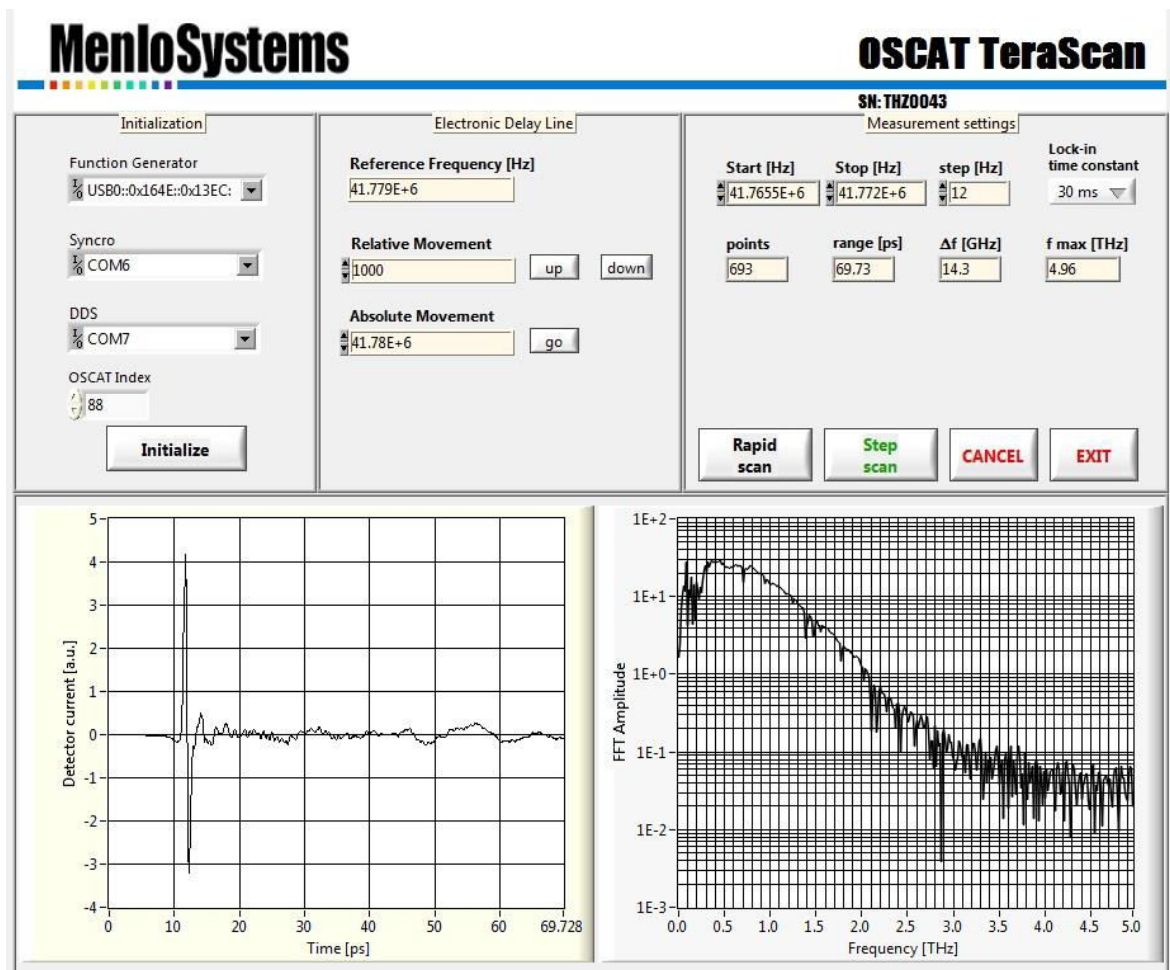
Špecifikácie TERA OSCAT [13]:

- 2 skenovacie módy (Rapid Scan a Step Scan).
- Skenovací rozsah – 4 ns (virtuálne neobmedzené).
- Rozsah rapid scanu – do 40 ps.
- Šírka pásma:
  - Step Scan: > 3 THz.
  - Rapid Scan: > 1 THz.
- Signal-To-Noise Ratio:
  - Step Scan: > 60 dB.
  - Rapid Scan: > 35 dB.
- Femtosekundový laser:
  - Vlnová dĺžka: 1560 nm  $\pm$  20 nm.
  - Opakovacia frekvencia: 250 MHz  $\pm$  1 MHz.
  - Šírka pulzu: < 90 fs (< 120 fs po oneskorení).
  - Optická jednotka: 450 x 560 x 200 mm, 34 kg.



Obr. 21 Zariadenie TERA OSCAT bez podpornej ovládacej elektroniky [13]

Softvér dodávaný k TERA OSCAT poskytuje možnosť výpočtu FFT amplitúdy z časového priebehu pulzu a tiež možnosť výpočtu reálnej aj imaginárnej zložky komplexného indexu lomu. Tieto hodnoty môžu byť v tomto softvéri priamo graficky zobrazené a porovnané. Nasledujúci obrázok je ukázkou grafického prostredia softvéru, ktorým je možné ovládať zariadenie a vyhodnocovať údaje. TERA OSCAT je primárne používané pre prechodovú časovo závislú THz spektroskopiu a zobrazovanie, ale detektor a emitor je možné nastaviť aj na odrazovú THz-TDS pomocou rotačného nadstavca. Pre účely tejto práce bolo využité zostavenie pre prechodovú THz-TDS, pričom zariadenie bolo využité len pre spektroskopické účely (meranie indexu lomu, transmitancie, amplitúdového spektra). Ukážka softvéru, ktorý je dodávaný k TERA OSCAT je na nasledujúcom obrázku.



Obr. 22 Ukážka softvéru OSCAT TeraScan

## 4.2 TPS Spectra 3000

TPS Spectra 3000 od spoločnosti TeraView Limited je komerčný terahertzový spektrometer schopný vykonávať prechodovú aj odrazovú terahertzovú časovo závislú

spektroskopiu. Jeho rozsah je 0.06 – 4 THz, dokáže operovať v bežných podmienkach a nemusí byť chladený héliom. Celé zariadenie spolu s ovládacími prvkami je zabudované v mobilnej stanici a vzorky pri meraní je nutné vložiť do priestoru na to určeného, čo výrazne obmedzuje jeho použitie pri zobrazovaní rozmernejších predmetov, hlavne čo sa týka zobrazovania veľkých malieb. Pre tieto účely obsahuje zariadenie externé vývody pre detektor a emitor, pomocou ktorých je možné skenovať väčšie plochy (napr. s použitím posuvných platforiem). Ďalej je možné na zariadenie nasadiť modul určený na zobrazovanie, ktorý je plne kompatibilný s dodávaným softvérom. Tento softvér obsahuje komplexnú sadu nástrojov, pomocou ktorých je možné vykonávať rôzne druhy meraní a analýz využívaných v spektroskopii. Zároveň obsahuje nástroje určené pre THz zobrazovanie a úpravu získaných snímok. Práve z dôvodu obrovských zobrazovacích možností bolo zariadenie TPS Spectra 3000 využité primárne pre účely zobrazovania a až sekundárne pre spektroskopické účely.



Obr. 23 Vľavo TPS Spectra 3000 [14] a vpravo komora pre vzorky [15]

#### 4.2.1 Možnosti využitia externej platformy pre zobrazovacie účely

Väčšina malieb má pomerne veľké rozmery, a keďže ani jedno zariadenie nemá možnosť skenovania rozmerných objektov, vynára sa možnosť použitia externých vývodov emitoru a detektoru, ktoré sú súčasťou zariadenia TPS Spectra 3000 (Obr. 24). Konštrukčné obmedzenie by následne bolo potrebné prekonať motorizovaným rámom, ktorý komunikuje so zobrazovacím softvérom. Tento rám by mal byť schopný nezávislého pohybu v dvoch osiach a mal by byť dostatočne veľký aj pre rozmernejšie maľby.





Obr. 24 Externé vývody emitoru a detektoru [15]

Na trhu je síce viacero výrobcov (THK, Tolomatic, Rexroth-Bosch, Lintech), ktorí ponúkajú posuvné motorizované zariadenia určené pre podobné aplikácie, ale väčšina týchto zariadení pravdepodobne nie je vhodná pre tento konkrétny typ aplikácie, keďže väčšina ponúkaných lineárnych systémov umožňujú pohyb len v jednej ose. Výrobcovia síce ponúkajú systémy, kde sú dve takéto lineárne zariadenia napojené na seba, čo už síce umožňuje pohyb v dvoch osiach, ale tieto systémy majú zasa z konštrukčného hľadiska obmedzené rozmery. Vhodní výrobcovia poskytujúci rámy, prípadne stoly (schopné pohybu v dvoch osiach) sú firma Lintech z Kalifornie a firma Velmex z New Yorku. Firma Lintech je dodávateľom súčiastok pre medzinárodné firmy a organizácie (BAE Systems, Fermilab, NASA, Motorola, Honeywell, Texas Instruments, Xerox, Intel, US Army, US Navy a iné). Ponúka 2D motorizované stoly určené pre rôzne aplikácie v automatizácii a priemysle. V ponuke má aj X-Y inšpekčnú stanicu, ktorá má možnosť pohybu až 2 m do každej osi [16].



Obr. 25 2D motorizovaný stôl [16]

Spoločnosť Velmex ponúka rôzne konštrukčné celky s rozmermi na vyžiadanie. Ako najzaujímavejší sa javí 2D rám, ktorého rozmery si môže zákazník určiť sám, čo je veľkou výhodou. Ceny zariadení ponúkaných firmami nie sú známe, keďže obe zariadenia sú vytvárané na zákazku a podľa požiadaviek zákazníka.



*Obr. 26 2D rám spoločnosti Velmex [17]*

## 5 POUŽITÉ VZORKY FARIEB

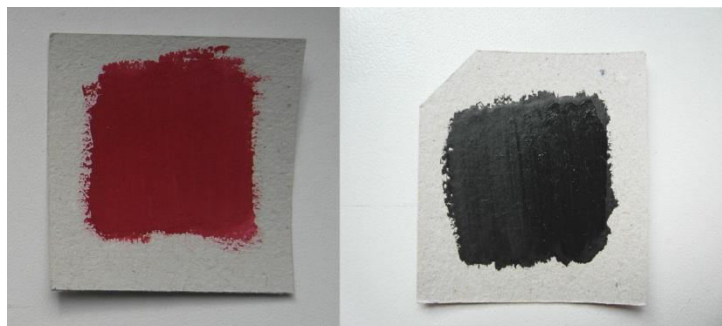
Vzorky, ktoré boli použité pri meraniach pozostávajú z podložky z tvrdého papieru o rozmeroch 50 x 50 x 0.3 mm, z nanesených farieb a z prípadnej kresby. Malými rozmermi vzorky bolo preknané obmedzenie spojené s pomerne dlhou dobou merania (pri skenovaní plochy 4 cm<sup>2</sup> je doba merania ~50 min pri použití vyššieho rozlíšenia).

Kritériá pri výbere podložky boli jej dostupnosť, schopnosť niesť farbu aj pri malých rozmeroch a jej hrúbka. Obidva použité prístroje sú komerčné zariadenia, ktoré sú určené na výskumné účely a vzhľadom na ich rozmery sú veľmi účinné. Ich kompaktnosť sa ale negatívne odrazila na ich schopnosti generovať pulzy s vyšším výkonom. So znalosťou týchto obmedzení boli preto vybrané vzorky s vyššie uvedenými parametrami a vlastnosťami.

Ako vzorky farieb boli použité komerčne dostupné temperové farby, hlavne kvôli ich dostupnosti a jednoduchšej aplikácii na podložku. Pigmenty týchto farieb nie sú známe, čo ale nie je žiadnou prekážkou pri ich analýze. A keďže zatiaľ žiadna terahertzová databáza pigmentov neexistuje, výsledky by nebolo s čím porovnať. V nasledujúcich kapitolách je ale dokázané, že jednotlivé farby sú pomerne ľahko rozlíšiteľné. Zároveň je výber týchto farieb veľkou výhodou, keďže sa predpokladá, že ich zloženie bude veľmi podobné. Ak sa podarí pomocou THz žiarenia tieto farby od seba odlíšiť, tak odlíšiť od seba dve kompletne rozdielne farby by nemal byť problém.

### 5.1 Vzorky pre spektroskopickú analýzu

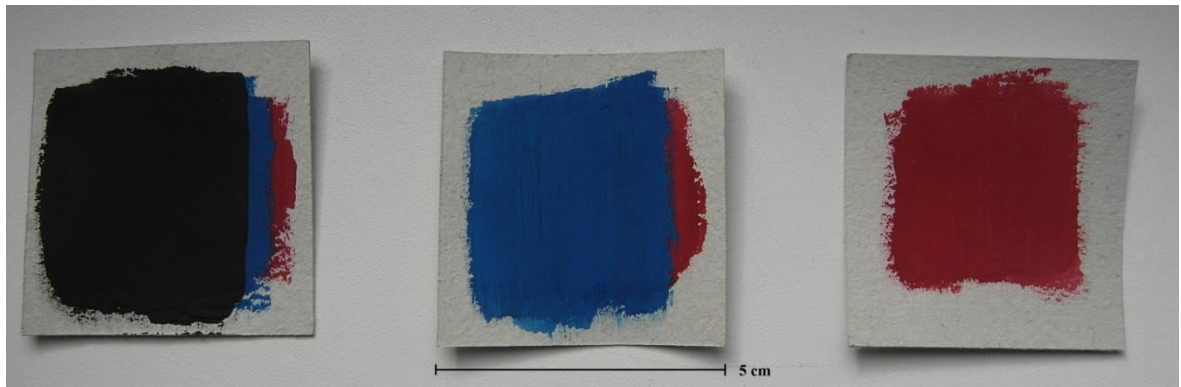
Pre spektroskopickú analýzu boli prichystané vzorky troch temperových farieb s rôznymi sfarbeniami (červený, čierny a modrý pigment) a jedna vzorka čiernej syntetickej farby. Keďže všetky vzorky boli podobné a líšili sa len farbou, nasledujúci obrázok obsahuje ukážku len jednej vzorky s temperovou farbou (červená) a vzorky so syntetickou čiernou.



Obr. 27 Vzorky farieb pre spektroskopickú analýzu

## 5.2 Vzorky pre určenie počtu vrstiev

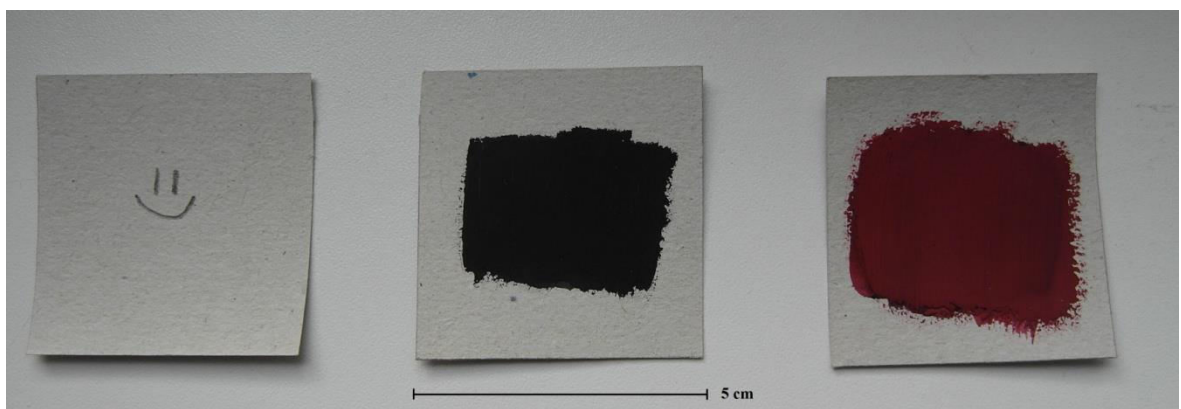
Pre tieto účely boli prichystané tri vzorky farieb o troch rôznych vrstvách. Vzorka 1 obsahuje jednu vrstvu červenej temperovej farby, vzorka 2 obsahuje dve vrstvy farby (červená - modrá) a vzorka 3 sa skladá z troch vrstiev farby (červená - modrá - čierna). Tieto farby boli nanesené na seba s dostatočným časovým rozdielom, aby sa predišlo ich zmiešaniu.



Obr. 28 Vzorky farieb pre určenie počtu vrstiev

## 5.3 Vzorky pre zobrazovacie účely

Pre zobrazovacie účely bola najskôr na podložku aplikovaná jednoduchá kresba. Vzorka 1 je podložka s kresbou bez vrstvy farby. Vzorka 2 obsahuje okrem kresby jednu vrstvu čiernej temperovej farby a vzorka 3 dve vrstvy temperovej farby (čiernu – červenú).

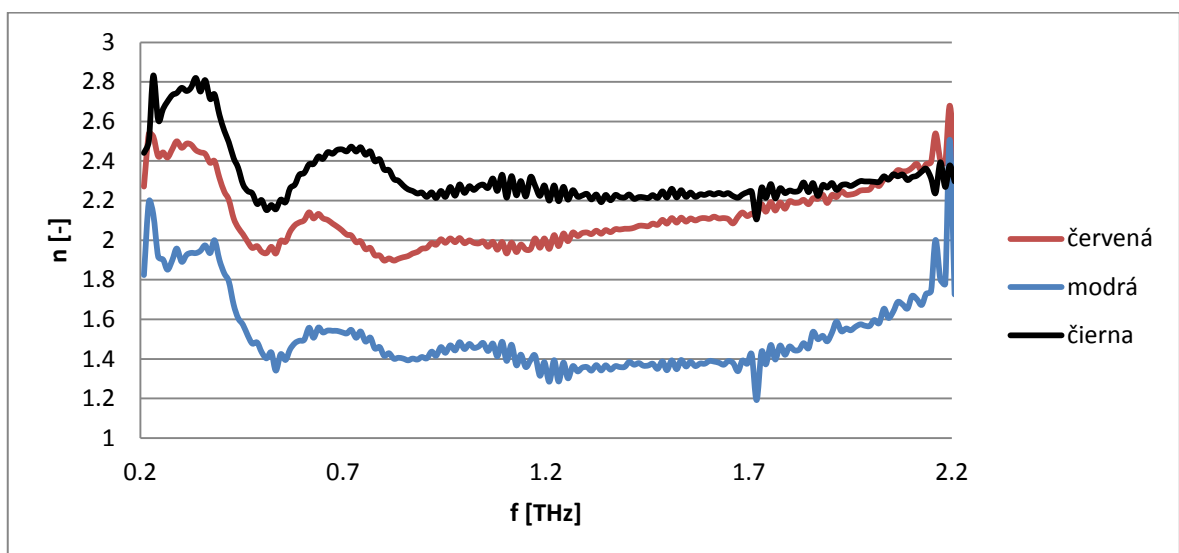


Obr. 29 Vzorky farieb pre zobrazovacie účely

## 6 VÝSLEDKY MERANÍ

### 6.1 Určenie indexov lomu

Pred meraním indexov lomu sa predpokladalo, že použité temperové farby rôznych pigmentov majú podobné vlastnosti, a teda ich indexy lomu budú podobné, no stále bude medzi nimi rozdiel, ktorý bude pri meraniach ľahko rozpoznateľný. Rozdielny index lomu bude dôležitý pri určovaní počtu vrstiev, keďže elektromagnetické žiarenie sa odráža práve na miestach, kde sa mení index lomu - na rozhraní dvoch rôznych prostredí (žiarenie prechádza cez dve vrstvy s dvomi rozdielnymi optickými vlastnosťami). Index lomu bol určený na zariadení TERA OSCAT a tieto výsledky boli porovnané s výsledkami zo zariadenia TPS Spectra 3000 (keďže boli výsledky relatívne zhodné, grafy uvádzajú len výsledky namerané na zariadení TERA OSCAT).



Obr. 30 Indexy lomu troch meraných farieb

Z grafov je jasne vidieť, že pre terahertzové frekvencie 0.3 - 1.3 THz sa rozdiel indexov lomu pohybuje v desatinách, čo je pre účely zobrazovania a spektroskopie dostačujúce. Viditeľné oscilácie sú spôsobené vzájomnou interferenciou v materiáli a hodnotu indexu lomu zásadne neovplyvňujú.

Keďže väčšina malieb obsahuje viac ako jednu vrstvu farby a vlastností jej podložky nemusia byť celkom známe, je toto určovanie indexu lomu čisto informatívne, pre účely overenia rozdielnych vlastností použitých farieb. V praxi je preto určenie indexu lomu potrebné len pri určovaní vlastností jednotlivých pigmentov a nie maľby ako celku.

## 6.2 Absorpčné vlastnosti použitých farieb

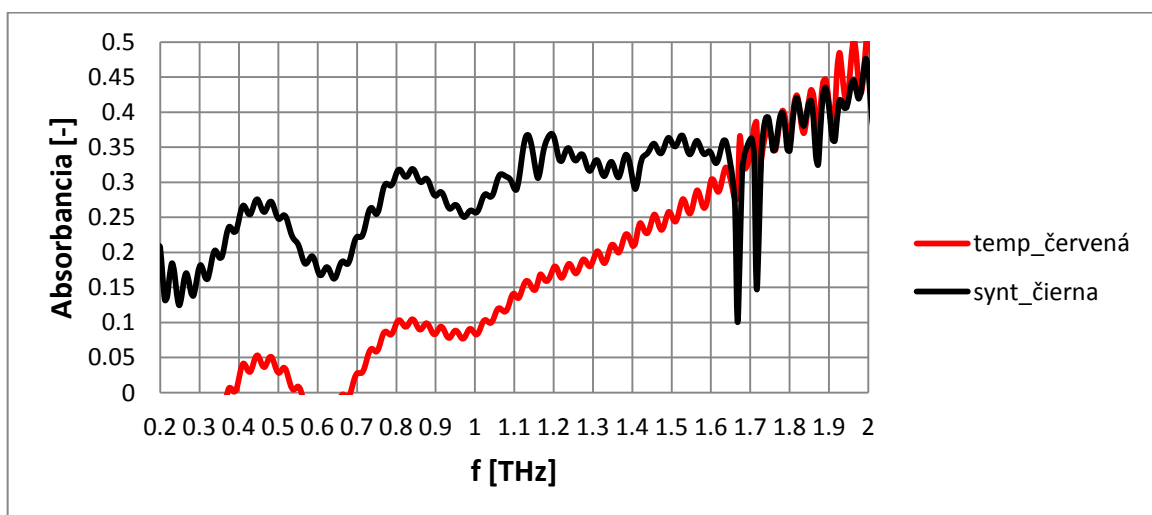
Zistenie absorpčných vlastností použitých materiálov v maľbe je z hľadiska identifikácie rôznych farieb užitočné, keďže znalosť zloženia maľby môže napomôcť nielen pri reštaurátorskej činnosti a prípadnom datovaní maľby, ale aj pri odhalení falzifikátu. Pre tieto účely bola nameraná absorbanca červenej temperovej a čiernej syntetickej farby.

Absorbanca je miera, s akou látka absorbuje žiarenie, pričom pri zobrazení absorbancie pre jednotlivé frekvencie v určitom rozsahu sa jedná o absorpčné spektrum. Absorbanca bola vypočítaná z transmitancie, ktorá je vyjadrená v kapitole 1.4:

$$A = -\log T = -\log \frac{E}{E_{ref}} = \log \frac{E_{ref}}{E}, \quad (4)$$

kde A je absorbanca, T transmitancia, E je intenzita signálu ovplyvneného vzorkou pri určitej frekvencii a  $E_{ref}$  je intenzita referenčného signálu pri určitej frekvencii.

Vypočítané hodnoty absorbancie sú porovnané v nasledujúcom obrázku, kde je jasne vidieť výrazné peaky<sup>2</sup> pri čiernej syntetickej farbe, pomocou ktorých je možné jednoznačne odlíšiť merané pigmenty.



Obr. 31 Absorpčné spektrum pre čiernu syntetickú a červenú temperovú farbu

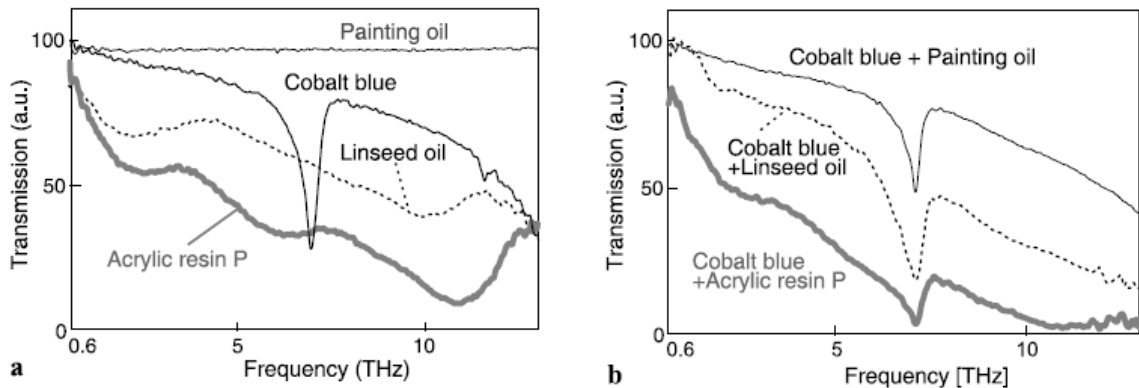
<sup>2</sup> peak – extrém intenzity signálu

Prekvapením bolo zistenie, že čierna syntetická a čierna temperová farba mali peaky v rovnakých frekvenciách, čo znamená, že pigment použitý v oboch farbách je rovnaký. Pre takéto porovnávanie farieb je účelné vytvoriť THz databázu pigmentov, s ktorou je potom možné porovnávať namerané hodnoty a určovať presné zloženie farby. Pre vytvorenie takejto databázy je však potrebné zaistiť vhodný počet vzoriek, ktorý sa ale pohybuje rádovo v desiatkach rôznych pigmentov. Pre jednoduché rozlíšenie pigmentov je ale táto metóda dostačujúca, ako je vidieť v [18]:



Obr. 32 Porovnanie malieb vo viditeľnom a THz spektre [18]

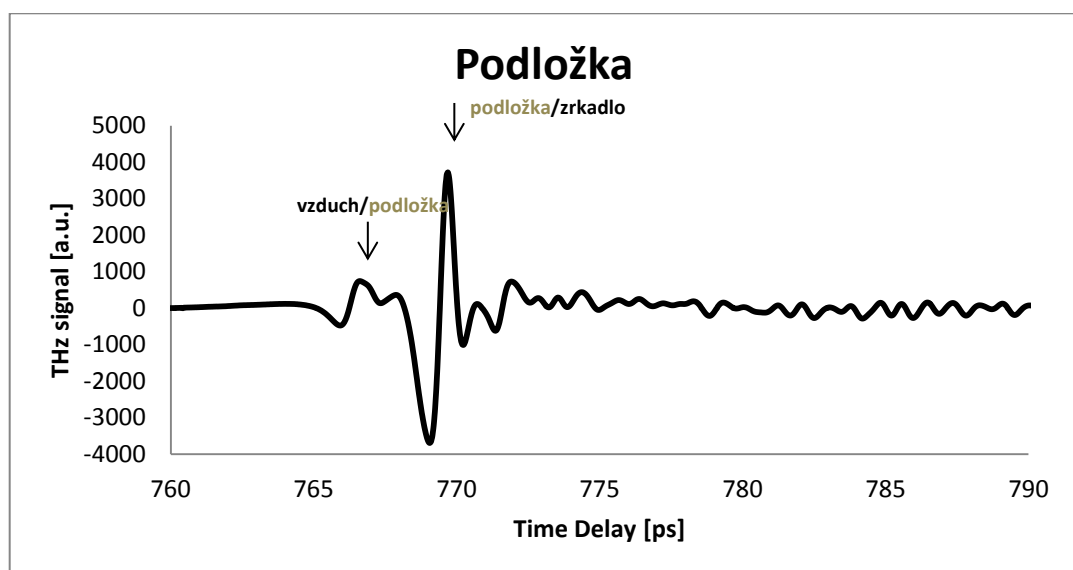
Čo sa týka vplyvu olejov a prímiesí v pigmentoch a ich vplyvu na výsledky meraní, v [19] je názorne ukázané, že primiešanie rôznych olejov do pigmentu nemá na charakteristický peak pigmentu takmer žiadny vplyv, čo znamená, že prímiesi vo farbách nemajú výrazný vplyv na spektroskopickú analýzu farby (v príklade je použitý pigment kobaltová modrá).



Obr. 33 Vplyv olejov na charakteristické peaky pigmentu [19]

### 6.3 Určenie počtu vrstiev

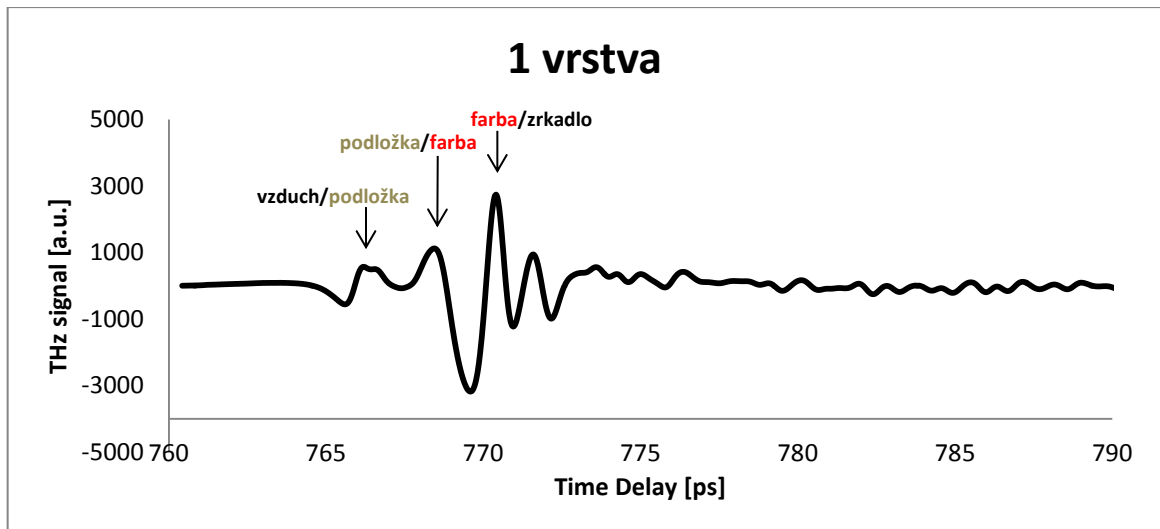
Určiť počet vrstiev maľby nedeštruktívnou cestou je náročné, ale terahertzové technológie by mali byť schopné jednotlivé vrstvy od seba odlíšiť (s podmienkou rôzneho indexu lomu týchto vrstiev). Pri prechode THz pulzu vzorkou sa na každom rozhraní dvoch materiálov s rôznym indexom lomu časť tohto pulzu odrazí a časť postupuje materiálom ďalej. Takto detektor zachytí nielen jeden hlavný, ale aj viac vedľajších peakov. Z prijatého pulzu je potom možné určiť počet rozhraní, na ktorých sa THz pulz odrazil. Samotné určovanie počtu vrstiev bolo vykonávané na zariadení TSP Spectra 3000, keďže bola zvolená odrazová metóda časovo závislej THz spektroskopie a toto zariadenie je možné veľmi rýchlo a jednoducho transformovať do odrazového režimu.



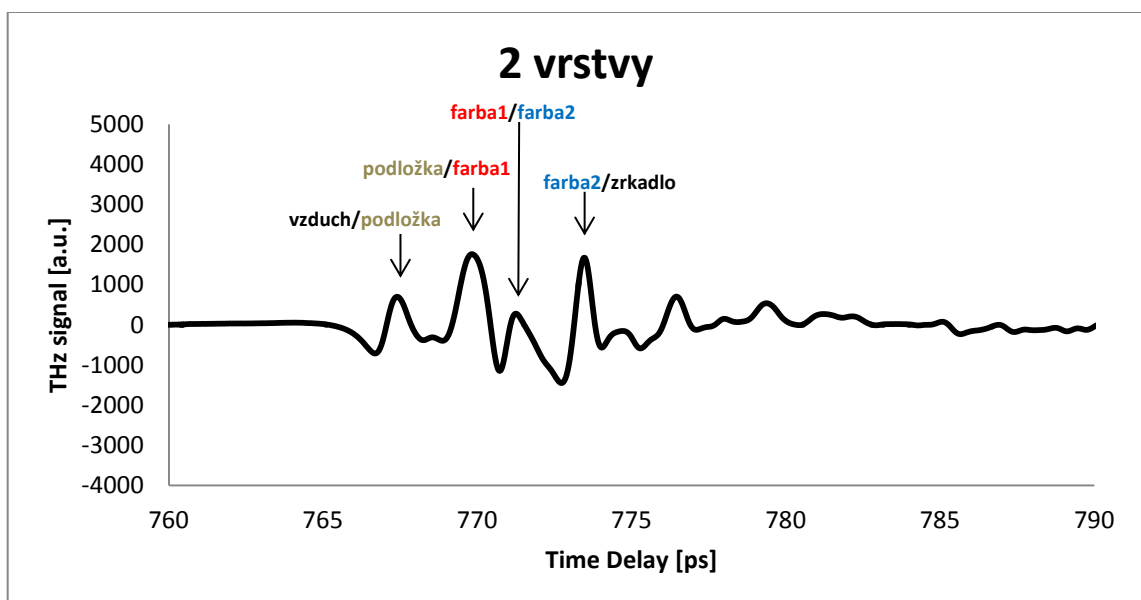
Obr. 34 Tvar pulzu po prechode podložkou



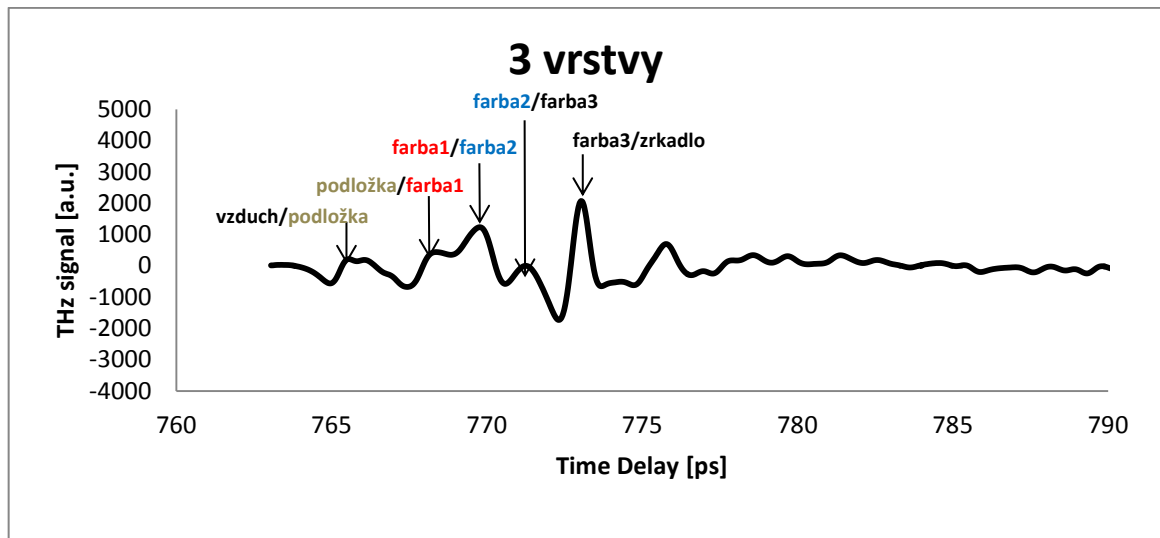
Z Obr. 34 je zreteľne vidieť dva výrazné peaky, z ktorých druhý je hlavný, ktorý sa odrazil od zrkadla a prvý sa odrazil od rozhrania vzduch/podložka. Tento peak sa ale javí „zdvojený“. Toto zdvojenie vzniklo vďaka faktu, že medzi zrkadlom a podložkou je veľmi malá vzduchová medzera, ktorá vytvorila nové rozhranie (vo výsledku sa teda jedná o tri rozhrania - vzduch/podložka, podložka/vzduch, vzduch/zrkadlo), avšak keďže ide o referenčné meranie, nie je táto skutočnosť dôležitá.



Obr. 35 Tvar pulzu po prechode jednou vrstvou farby



Obr. 36 Tvar pulzu po prechode dvomi vrstvami farby



Obr. 37 Tvar pulzu po prechode tromi vrstvami farby

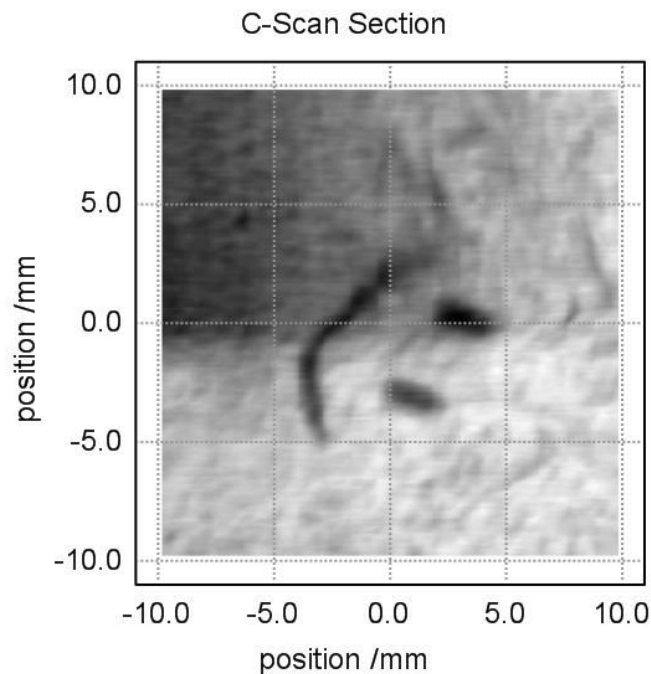
Na Obr. 37 je vidieť len veľmi malý peak pre rozhranie podložka/farba1, čo môže byť spôsobené pravdepodobne čiastočným zmiešaním dvoch farieb a ich vzájomným prekrytím. To má za následok malý časový rozdiel a zdanlivé splynutie dvoch peakov.

Z časového priebehu THz pulzov je zreteľne vidieť, že určiť počet vrstiev pomocou THz žiarenia je možné a pomerne jednoduché. Už len počet vrstiev môže prezradiť mnoho informácií o maľbe. Mnoho umelcov však používa techniky, kde nanášajú ďalšiu vrstvu farby na predchádzajúcu, ktorá ešte nie je dostatočne vyschnutá, čím síce dosiahnu nimi požadovaného efektu, ale farby takto splynú a nemusí byť možné jednoznačne vrstvu určiť. V prípade určovania počtu vrstiev ale nie je nutnosťou rozlišovať len farby, ale aj podkladovú vrstvu a vrstvu ochranného laku, prípadne kresbu pod nanosom farby. Podobný princíp je využívaný pri zobrazovaní, kde je v závislosti od rozlíšenia naskenovaná určitá plocha, kde každý jeden bod obsahuje informáciu o celom časovom priebehu.

#### 6.4 Zobrazenie kresby

Kresba bez vrstvy farby bola veľmi ľahko rozpoznateľná a z THz snímku je bez problémov možné určiť tvar kresby. Takto úspešný výsledok merania sa dal ľahko predpokladať, keďže vzorka neobsahovala vrstvu farby a THz žiarenie prechádzalo len cez podložku a prípadne kresbu samotnú. Ako sa uvádza v [20], väčšina pigmentov je pre THz žiarenie od 0.1 do 0.5 THz transparentná, ale ceruzka už aj tieto frekvencie pohlcuje, čo je možné

pri meraniach taktiež využiť. Keďže je kresbu možné nasnímať aj bežnými optickými aparátmi, ktoré operujú vo viditeľnom spektre (oko, fotoaparát), tak význam tohto merania je čisto informatívny a slúži ako overenie funkčnosti zobrazovacieho modulu.

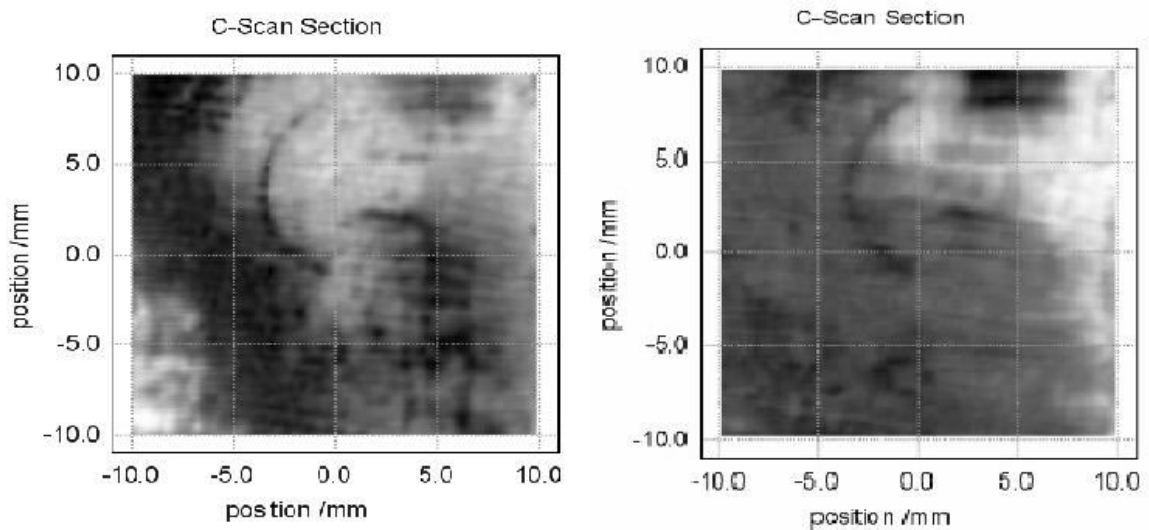


*Obr. 38 Zobrazenie kresby bez vrstvy farby*

Pri vzorke s jednou vrstvou farby sa predpokladalo, že kresba nevynikne tak dobre ako bez vrstvy. Pre zobrazenie v práci bolo ale veľmi ťažké vybrať vhodný obrázok, ktorý by bol schopný zobrazit' dostatočne celú kresbu. Pri kreslení kresby bol vyvinutý rôzny prítlak na jej rôzne časti a vzorka bola síce prikrytá zrkadlom na odrazenie signálu, ale stále bola jemne zvlhnená. Preto bolo problematické zobrazit' celú kresbu v jednom obrázku, keďže sa rôzne časti kresby zobrazujú v rôznych časových úsekoch pulzu. Aj napriek tomu bolo možné túto kresbu zobrazit' a dokázať tak, že THz metódy majú obrovský potenciál pri podobných úkonoch, pretože existuje len veľmi málo metód, ktoré by boli schopné túto kresbu zobrazit' (napríklad pomocou zmerania hrúbky vzorky alebo pomocou röntgenového žiarenia by to možné nebolo). Treba ešte podotknúť, že kresba bola nakreslená pomerne tenkou čiarou s malým prítlakom a celkové množstvo grafitu zanechaného na podložke nebolo príliš veľké (viď porovnanie *Obr. 29* a *Obr. 40a*).

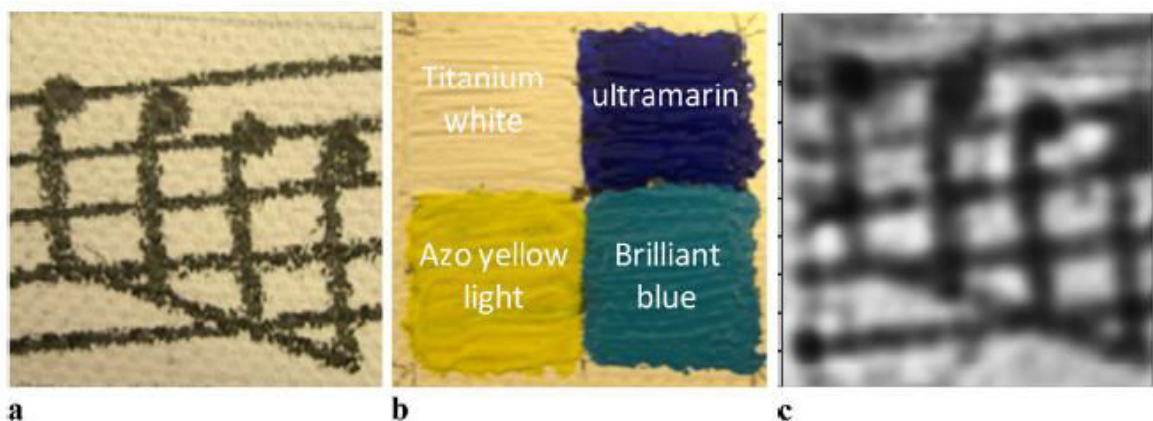
Kresbu pod dvomi vrstvami farby už nebolo možné rozoznať, čo je ale spôsobené pomerne nízkym výkonom použitých laboratórnych zariadení. Pri použití výkonnejšieho zariadenia

by bolo možné pomocou THz technológií zobraziť kresbu aj pod viacerými vrstvami (tým pádom nie je možné v tomto prípade hovoriť o obmedzených možnostiach THz žiarenia).



Obr. 39 Zobrazenie kresby s 1 vrstvou farby v dvoch rôznych časových úsekoch

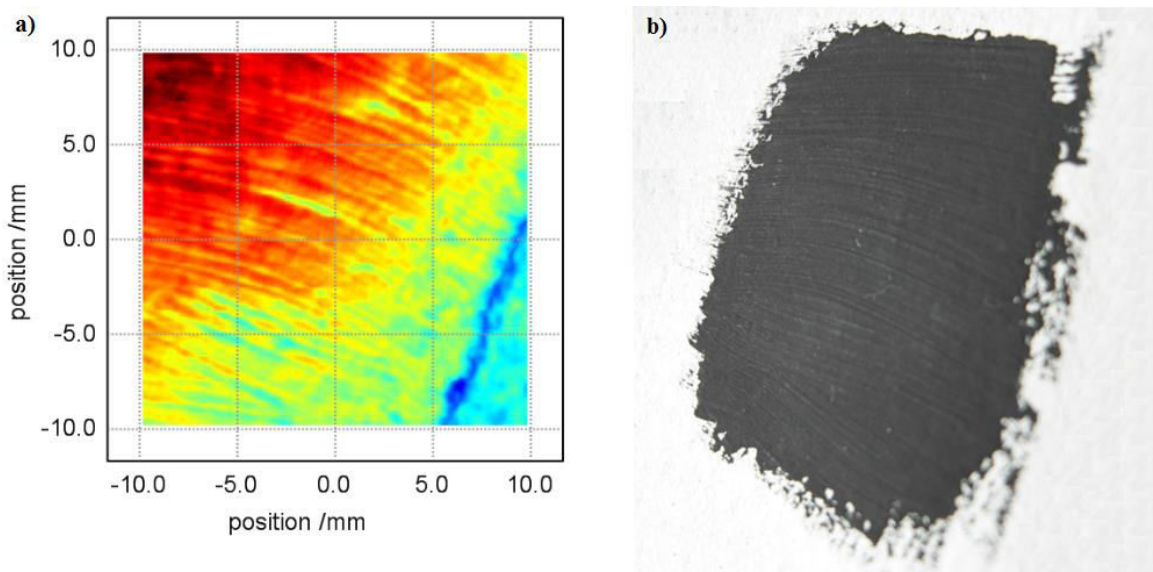
V [20] je zároveň poukázané na to že, použitie rôznych pigmentov nemá na zobrazenie kresby zásadný vplyv. Kresbu je v príklade vidieť stále rovnako pod štyrmi rôznymi pigmentmi. Základná kresba vo viditeľnom spektre (a) bola premaľovaná štyrmi rôznymi farbami (b) a následne bola vytvorená snímka v THz spektre (c).



Obr. 40 Vplyv rôznych pigmentov na zobrazenie kresby [20]

## 6.5 Zobrazenie štruktúry vrstvy

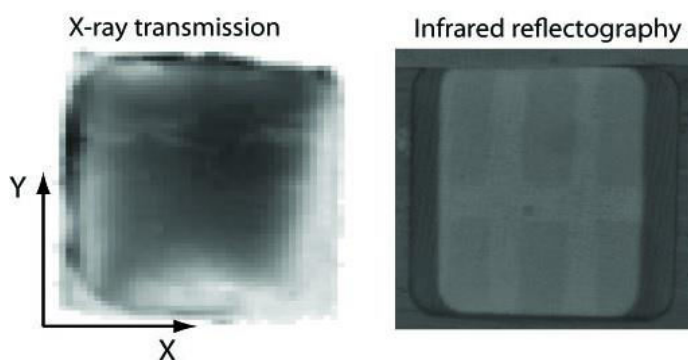
Počas meraní sa zistilo, že pomocou zobrazovacej metódy je možné v THz spektre zobrazit' aj samotnú povrchovú štruktúru vrstvy. Táto informácia môže mať obrovský význam pre reštaurátorov, keďže s jej využitím je možné identifikovať chyby a defekty v povrchovej vrstve. Zároveň je možné toto zobrazovanie využiť aj pri odhaľovaní falošných obrazov, pretože praskliny v povrchovom laku sú spôsobené starnutím maľby, prípadne jej mechanickým poškodením, čo sa dá len veľmi ťažko zreplikovať. Pre zobrazenie štruktúry povrchu bola pripravená vzorka, ktorá obsahovala jednu vrstvu farby, a keďže sa povrch farby nestihol za tak krátky čas poškodiť a zdeformovať, boli skúmané len povrchové nerovnosti vytvorené ťahom štetca. Tieto nerovnosti je síce vidieť aj vo viditeľnom spektre, ale snímka v THz spektre je detailnejšia. Ďalšou výhodou je, že vďaka možnosti posúvať sa v časovom priebehu pulzu je možné zobrazit' nielen povrchovú štruktúru, ale aj štruktúry pod povrchom a vytvárať tak detailné rezy rovnobežné s plochou podložky a dokonca aj rezy kolmé na rovinu podložky. Obrázok vľavo (a) je snímka v terahertzovom spektre a obrázok vpravo (b) je snímka vytvorená vo viditeľnom spektre.



Obr. 41 Zobrazenie štruktúry vrstvy

## 7 POROVNANIE METÓD ANALÝZY OBRAZOV S THZ METÓDOU

Ako bolo popísané v kapitole 3, existuje mnoho rôznych metód, ktoré využívajú niektorú časť elektromagnetického spektra k analýze a zobrazovaniu malieb. Väčšina z týchto metód má ale len úzke zameranie. Napríklad metóda ultrafialovej reflektografie UVR dokáže skúmať len vrchnú vrstvu maľby, ktorou býva spravidla vrstva ochranného priesvitného laku. A naopak ak maľba neobsahuje prvky s väčším protónovým číslom, röntgenové žiarenie neponesie takmer žiadnu informáciu o maľbe. Keďže vďaka terahertzovému žiareniu je možné zobrazovať jednotlivé vrstvy maľby a zároveň analyzovať použité materiály, stáva sa THz metóda univerzálnym prostriedkom k získaniu celkového obrazu o čase a mieste vzniku maľby, o použitých materiáloch, o kresbách a skrytých podmaľbách, či o poškodeniach a opravách maľby. Tým, že sú mnohé materiály pre THz vlny zväčša transparentné je veľkou výhodou oproti röntgenovým vlnám. Jedna z najpoužívanejších základových farieb bola olovená biela. Keďže sa jedná o základovú farbu, je nanosená na celej ploche maľby, čo môže veľmi negatívne ovplyvniť röntgenové vlny. Terahertzové vlny týmto nedostatkom netrpia, a preto je pre ne možné prejsť aj touto vrstvou. V [21] boli na rovnakej vzorke vyskúšané röntgenová prechodová metóda a infračervená odrazová metóda. Vzorku tvorilo plátno so šiestimi oddelenými pásmi pigmentu umbra, ktoré boli prekryté olovenou bielou farbou. Na nasledujúcom obrázku sú výsledky týchto dvoch metód, na ktorých je zreteľne vidieť, že prechodová röntgenová metóda nie je schopná zobraziť pigment umbra cez vrstvu olovenej bielej farby (odrazovou metódou by výsledky vyšli pravdepodobne lepšie). Druhý obrázok je vytvorený pomocou odrazovej infračervenej metódy zo strany plátna, na ktorom je síce možné rozpoznať 6 prúžkov farby, ale s obmedzeným kontrastom.



Obr. 42 Porovnanie dvoch používaných metód [21]

## 8 THZ V REŠTAURÁTORSTVE A PRI URČOVANÍ FALZIFIKÁTOV

### 8.1 Reštaurátorstvo

Ako bolo popísané v predchádzajúcich kapitolách, THz žiarenie má obrovský potenciál pri reštaurátorských prácach, keďže reštaurátor maľby potrebuje poznať počet vrstiev a ich zloženie, aby mohol čo najautentickejšie maľbu obnoviť do pôvodnej slávy. Pre analýzu malieb donedávna existovalo len málo nedeštruktívnych metód. Obyčajne bolo nutné vyrezať kúsok maľby (najlepšie z najviac poškodenej časti), z ktorého sa pomocou mikroskopov a iného laboratórneho vybavenia analyzovalo zloženie a počet vrstiev. S rozvojom laserov a nových spôsobov generovania rôznych častí elektromagnetického spektra sa táto analýza začala pomaly stávať nedeštruktívnou. Jeden použitý prístroj však nedokáže splniť požiadavky reštaurátora, ktorý by potreboval oveľa komplexnejšie informácie o maľbe. Terahertzové prístroje však môžu túto dieru vyplniť a poskytnúť tak reštaurátorom vhodný nástroj na analýzu, ktorý dokáže zobrazíť ako počet vrstiev, tak aj zloženie použitých materiálov. Ak by chcel reštaurátor nahradiť jedno kvalitné terahertzové zariadenie, musel by si zaobstarať viacero iných zariadení, ktorých výsledky by bolo nutné spojiť, a až tak by dostal potrebné informácie o maľbe. Keďže sú THz zariadenia schopné nahradiť viacero prístrojov, zredukovali by sa tak napríklad náklady na zaškolenia. Stačilo by zaškoliť zamestnancov na jeden terahertzový prístroj a už by sa nemuseli učiť ovládať celú škálu röntgenových, infračervených a ultrafialových zariadení. Terahertzové zariadenia sú však ešte vo vývoji, ktorý ale napreduje veľmi rýchlym tempom. Jedná sa o pomerne nové technológie, ktoré zatiaľ našli uplatnenie len v laboratórnych podmienkach, kde sa ale rozvíjajú rapídny tempom. Ich zasadenie do galérií je ale ešte ďaleko, vzhľadom na ich cenu, rozmery a nároky na obsluhu. Spolu s ich vývojom však klesá aj ich cena a postupne sa dostávajú aj do komerčnej sféry (napr. použité zariadenie TPS Spectra 3000 je jedným z prvých komerčných THz spektrometrov na trhu).

### 8.2 Odhaľovanie falošných obrazov

V súčasnosti je obrovským problémom rozoznať originálnu maľbu od falzifikátu. Falšovatelia sú dnes vo svojom obore skúsení a na rozpoznanie ich diela od originálu potreba niekedy viac ako len jedného odborníka. Falšovatelia obrazov sa však zlepšili nielen kvalitatívne, ale aj kvantitatívne, o čom nasvedčujú údaje Galérie Miloša Alexandra

Bazovského v Trenčíne, kde zaznamenávajú žiadosti o určenie pravosti obrazu takmer každý tretí deň, z čoho až tretina je vyhodnotená ako falošná. Jedná sa hlavne o obrazy Miloša A. Bazovského, kedy je galéria schopná niekedy s istotou určiť, že je obraz falzifikát, pretože originál, ktorý galérii daroval sám Bazovský majú vo svojej zbierke. Inokedy vedia posúdiť originalitu podľa podpisu, prípadne techniky maľby. [22] M. A. Bazovský bol slovenský maliar, ktorý nebol celosvetovo príliš známy. Preto ak sa jeho obrazy falšujú s takou veľkou mierou, je len otázne, koľko slávnych maliarov je denne falšovaných (aj keď najviac boli „starí“ majstri falšovaní za doby ich života, kedy sa mnoho iných umelcov snažilo zarobiť na ich sláve). V minulosti a ani dnes však nie je ťažké nájsť profesionálne dielne, kde sa falšujú známe obrazy. Známym prípadom bolo masové falšovanie diel surrealistického maliara Salvadora Dalí, kde sa odhaduje, že bolo počas posledných 15 rokov predaných vyše 100 000 falzifikátov jeho tvorby [23]. Niektorí falšovatelia sa nestránia dokonca zničiť (či už kvôli analýze alebo premaľovaním) originálny obraz od maliara, ktorého idú falšovať, aby čo najlepšie napodobnili jeho štýl a techniku. Je preto zrejmé, že falšovanie obrazov je veľkým problémom, a práve THz technológia môže byť tým pravým nástrojom pre odhaľovanie falzifikátov. Opäť by sa dali vyzdvihnúť vlastnosti THz vln, kedy je možné výsledky z viacerých prístrojov dosiahnuť jediným terahertzovým zariadením. Kvalitne sfalšovať obraz nie je ľahkou úlohou, pretože pri falšovaní treba poznať techniky, ktoré boli pri maľovaní originálu použité. Ak sa podarí falšovateľovi napodobniť techniku a vzhľad celého obrazu, tak je ďalšou prekážkou podpis maliara, ktorý musí byť napodobený s vysokou precíznosťou (na druhej strane niektorí maliari nemali celý život rovnaký podpis – M. A. Bazovský sa podpisoval priezviskom, ale aj iniciálkami MAB [22]). Najťažšou prekážkou pri falšovaní je však zvolenie správnych materiálov. Ak použije falšovateľ iné materiály ako sú použité v origináli, obraz síce vyzerá rovnako vo viditeľnom spektre, ale v spektre terahertzovom sú rozdiely jasne viditeľné. Tento rozdiel je najlepšie vidieť na *Obr. 32*, kde sú v maľbe použité dva rôzne druhy karmínovej farby a vo viditeľnom spektre sa javia ako rovnaký odtieň, avšak v THz spektre je rozdiel jasne viditeľný. Ďalej je pri falšovaní ťažké napodobniť praskliny a defekty povrchu maľby spôsobené jej mechanickým namáhaním a vekom. Veľmi rýchlym vysúšaním (napr. fénom) môžu farby síce popraskať, ale tieto praskliny by mali byť ľahko odlišiteľné od prasklín spôsobených vekom. Analýzu prasklín a defektov je možné vykonať vo viditeľnom svetle s použitím techniky malého uhla, ale aj v spektre terahertzovom, ako bolo názorne prezentované v kapitole 6.5.



## ZÁVER

V tejto práci sa podarilo dokázať, že terahertzové technológie sú vhodné pre nedeštruktívnu a neinvazívnu analýzu a zobrazovanie malieb, za účelom využitia v reštaurátorstve a v obore rozoznávania falošných umeleckých diel. Praktické výsledky poukazujú na výhody tejto metódy, ktorá by mohla v nasledujúcich rokoch výrazne konkurovať metódam dnes používaným. Špecifické vlastnosti terahertzového žiarenia ho predurčujú k ďalšiemu vývoju a na základe výsledkov tejto práce je možné povedať, že tento vývoj bude stále rapídne pokračovať.

Práca si kládla za cieľ overiť použiteľnosť terahertzových vln pri analýze a zobrazovaní malieb, avšak použité prístroje vytvorili určité obmedzenia, hlavne čo sa týka veľkosti vzoriek. To však ciele práce príliš nezmenilo, pretože jej hlavným cieľom bolo dokázať, či je vôbec možné (a ak áno, v akej miere) použitie terahertzových technológií. Praktické výsledky ukazujú, že vybrané pigmenty je možné podrobne skúmať a pri zobrazovaní dokonca od seba odlíšiť. Táto práca by tak mohla potenciálne vytvoriť odrazový mostík pre analýzu a zobrazovanie celých malieb. Toho je možné dosiahnuť za pomoci nadstavby pre použité terahertzové zariadenie, ktorá v tejto práci bola predstavená. Tá by umožnila naskenovať nielen celý obraz, ale aj iné rozmerné a veľkoplošné predmety, čo by mohlo posunúť použité prístroje z laboratórneho prostredia do komerčnej sféry. Tým by sa terahertzové technológie dostali do väčšieho povedomia verejnosti, ktorá by ich ochotne prijala ako doplnkovú metódu pri rôznych úkonoch (napríklad spomínaná kontrola kvality solárnych panelov). Využitie sa samozrejme naskytuje aj pre galérie a múzeá, ktoré by pravdepodobne uvítali túto metódu pri analýze obrazov v ich zbierke, či pri prípadnom rozhodovaní o pravosti maľby. Terahertzové technológie samozrejme ale nekončia pri maľbách a zobrazovať je možné aj iné umelecké, či historické diela. Môže sa jednáť o rôzne nádoby, knihy, sochy, nástenné maľby, archeologické vykopávky a iné.

Analýza obrazov nedeštruktívnou cestou je veľmi lákavým postupom, pri ktorom nie je maľba poškodená a aj napriek tomu je možné o nej zistiť mnoho užitočných informácií. Terahertzové technológie sú pre takúto aplikáciu horúcim kandidátom, pretože ako bolo v tejto práci dokázané, dokážu nielen relatívne presne analyzovať a vyhodnocovať údaje o použitých materiáloch, ale dokážu aj zobrazit štruktúru maľby a odhaliť tajomstvá, ktoré sa skrývajú pod okom viditeľnou vrstvou. Túto kombinovanú vlastnosť nemá žiadna iná používaná metóda, a preto je očividné, že terahertzové technológie si svoje miesto nájdu.

**ZOZNAM POUŽITEJ LITERATURY**

- [1] ROSTAMI, Ali, Hassan RASOOLI a Hamed BAGHBAN. *Terahertz technology: fundamentals and applications*. New York: Springer Verlag, c2011, xiii, 245 p. Lecture notes in electrical engineering, v. 77. ISBN 36-421-5792-0.
- [2] Laboratory of Terahertz Spectroscopy, Prague. *Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i.* [online]. 2012 [cit. 2014-03-07]. Dostupné z: <http://lts.fzu.cz/>
- [3] LEE, Yun-Shik. *Principles of Terahertz Science and Technology*. 1. ed. Berlin: Springer US, 2008. ISBN 978-038-7095-394.
- [4] DOBROIU, Adrian, Chiko OTANI a Kodo KAWASE. Terahertz-wave sources and imaging applications. *Measurement Science and Technology* [online]. 2006-11-01, vol. 17, issue 11, R161-R174 [cit. 2014-03-07]. DOI: 10.1088/0957-0233/17/11/R01.
- [5] GAVENDA, Martin. *Využití terahertzových frekvencí v bezpečnostních aplikacích*. Fakulta aplikované informatiky, 2011. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [6] KHAZAN, Maxim. *Time-Domain Terahertz Spectroscopy and Its Application to the Study of High-Tc Superconductor Thin Films*. Hamburg, 2002. Dizertačná práce. Universität Hamburg.
- [7] SMITH, Ray. *Encyklopedie výtvarných technik a materiálů*. 1. vyd. Praha: Slovart, 2000, 352 s. ISBN 80-720-9245-6.
- [8] SLÁNSKÝ, B. *Technika v malířské tvorbě*. Praha: Mladá fronta, 1976.
- [9] The Mysterious Fayum Portraits. In: *Hellenica* [online]. [cit. 2014-03-23]. Dostupné z: <http://www.mlahanas.de/Greeks/Arts/Fajum.htm>
- [10] WebExhibits. *Pigments through the Ages* [online]. 2010 [cit. 2014-05-21]. Dostupné z: <http://www.webexhibits.org/pigments/>
- [11] FELLER, Robert L, Ashok ROY, Elisabeth West FITZHUGH a Barbara Hepburn BERRIE. *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*. Washington: National Gallery of Art, c1986-2007, v. <1-4>. ISBN 97819049822344.
- [12] The Feast of the Gods. In: *National Gallery of Art* [online]. © 2014 [cit. 2014-05-26]. Dostupné z: <http://www.nga.gov/collection/gallery/gg17/gg17-1141.0.html>

- [13] High-speed THz Spectrometer. *Menlo Systems* [online]. 2014 [cit. 2014-05-27]. Dostupné z: <http://www.menlosystems.com/products/thz-time-domain-solutions/tera-oscat/>
- [14] TPS Spectra 3000. *Tera View Limited* [online]. © 2013 [cit. 2014-05-27]. Dostupné z: <http://www.teraview.com/products/terahertz-pulsed-spectra-3000/>
- [15] *Aparatura* [online]. © 2014 [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: <http://www.aparatura.ro/>
- [16] *Lintech* [online]. © 1997-2014 [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: <http://www.lintechmotion.com/>
- [17] *Velmex Inc.* [online]. © 2014 [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: <http://www.velmex.com/>
- [18] KAORI FUKUNAGA, IWAO HOSAKO, YUICHI OGAWA a SHIN'ICHIRO HAYASHI. THz Spectroscopy for analysis of paintings. 2007 Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena [online]. IEEE, 2007 [cit. 2014-01-29]. DOI: 10.1109/CEIDP.2007.4451489.
- [19] FUKUNAGA, Kaori, Marcello PICOLLO, J.F. WHITAKER, I.N. DULING, S.L. WILLIAMSON, M. MENU a G.A. MOUROU. Terahertz spectroscopy applied to the analysis of artists' materials. *Applied Physics A* [online]. IEEE, 2010, vol. 100, issue 3, s. 527-532 [cit. 2014-01-29]. DOI: 10.1007/s00339-010-5643-y.
- [20] ABRAHAM, E., A. YOUNUS, J. C. DELAGNES, P. MOUNAIX, S.L. WILLIAMSON, M. MENU a G.A. MOUROU. Non- invasive investigation of art paintings by terahertz imaging. *Applied Physics A* [online]. IEEE, 2010, vol. 100, issue 3, s. 1-2 [cit. 2014-01-29]. DOI: 10.1007/s00339-010-5642-z.
- [21] ADAM, A.J.L., P.C.M. PLANKEN, S. MELONI a J. DIK. Terahertz imaging of hidden paint layers on canvas. In: *Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2009. IRMMW-THz 2009. 34th International Conference on* [online]. 2009 [cit. 2013-11-06]. DOI: 10.1109/ICIMW.2009.5324616.
- [22] Galéria Miloša Alexandra Bazovského v Trenčíne
- [23] Forgeries. *Museum Security Network* [online]. 2012 [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: <http://www.museum-security.org/forgeries.htm>

**ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK**

BWO	Backward Wave Oscillator – oscilátor spätnej vlny.
C18	Rad molekúl obsahujúcich 18 atómov uhlíka C.
FEL	Free - Electron Laser – laser voľných elektrónov.
FFT	Fast Fourier Transform – rýchla Fourierova transformácia.
IRCCD	Infrared CCD – infračervená metóda využívajúca CCD čipy.
IRFC	Infrared False Colour – infračervená reflektografia v nepravých farbách.
IRR	Infrared Reflectography – infračervená reflektografia.
PVA	Polyvinylacetát.
PVC	Polyvinylchlorid.
THz	Terahertz a všetky jeho tvary prídavného mena.
THz-TDS	Terahertzová časovo závislá spektroskopia.
UVF	Ultraviolet Fluorescence – ultrafialová fluorescencia.
UVFC	Ultraviolet False Colour – ultrafialová reflektografia v nepravých farbách.
UVR	Ultraviolet Reflectography – ultrafialová reflektorgrafia.
X*	Zápis komplexného tvaru čísla X.
Z	Protónové číslo.

**ZOZNAM OBRÁZKOV**

<i>Obr. 1 Elektromagnetické spektrum [2]</i> .....	11
<i>Obr. 2 Absorpčné spektrum vzduchu</i> .....	12
<i>Obr. 3 THz snímok RFID karty</i> .....	13
<i>Obr. 4 THz generovanie v nelineárnom médiu [3]</i> .....	14
<i>Obr. 5 THz generovanie pomocou urýchlených elektrónov [3]</i> .....	16
<i>Obr. 6 Koherentná detekcia THz žiarenia [3]</i> .....	17
<i>Obr. 7 Kroky určenia indexu lomu z časového priebehu</i> .....	18
<i>Obr. 8 Zjednodušená schéma THz-TDS [6]</i> .....	19
<i>Obr. 9 Fayumské portréty na dreve [9]</i> .....	20
<i>Obr. 10 Typy papieru [7]</i> .....	21
<i>Obr. 11 Základné väzby: a - plátňová, b - keprová, c – atlasová [8]</i> .....	22
<i>Obr. 12 Typy používaných akvarelových farieb [7]</i> .....	26
<i>Obr. 13 Lesklé (1), matové (2) a gélové (3) médium [7]</i> .....	28
<i>Obr. 14 Časová os používania modrého pigmentu [10]</i> .....	29
<i>Obr. 15 Porovnanie dvoch techník analýzy vo viditeľnom spektre [10]</i> .....	31
<i>Obr. 16 Maľba pod viditeľným (a) a UV (b) svetlom [10]</i> .....	32
<i>Obr. 17 Vytvorenie IRFC snímky [10]</i> .....	33
<i>Obr. 18 Belliniho Hostina Bohov vo viditeľnom a röntgenovom spektre [12]</i> .....	34
<i>Obr. 19 Porovnanie priepustnosti vybraných spektier [10]</i> .....	34
<i>Obr. 20 Princíp technológie OSCAT [13]</i> .....	37
<i>Obr. 21 Zariadenie TERA OSCAT bez podpornej ovládacej elektroniky [13]</i> .....	38
<i>Obr. 22 Ukážka softvéru OSCAT TeraScan</i> .....	39
<i>Obr. 23 Vľavo TPS Spectra 3000 [14] a vpravo komora pre vzorky [15]</i> .....	40
<i>Obr. 24 Externé vývody emitoru a detektoru [15]</i> .....	41
<i>Obr. 25 2D motorizovaný stôl [16]</i> .....	41
<i>Obr. 26 2D rám spoločnosti Velmex [17]</i> .....	42
<i>Obr. 27 Vzorky farieb pre spektroskopickú analýzu</i> .....	43
<i>Obr. 28 Vzorky farieb pre určenie počtu vrstiev</i> .....	44
<i>Obr. 29 Vzorky farieb pre zobrazovacie účely</i> .....	44
<i>Obr. 30 Indexy lomu troch meraných farieb</i> .....	45
<i>Obr. 31 Absorpčné spektrum pre čiernu syntetickú a červenú temperovú farbu</i> .....	46
<i>Obr. 32 Porovnanie malieb vo viditeľnom a THz spektre [18]</i> .....	47

---

<i>Obr. 33</i> Vplyv olejov na charakteristické peaky pigmentu [19] .....	48
<i>Obr. 34</i> Tvar pulzu po prechode podložkou .....	48
<i>Obr. 35</i> Tvar pulzu po prechode jednou vrstvou farby .....	49
<i>Obr. 36</i> Tvar pulzu po prechode dvomi vrstvami farby .....	49
<i>Obr. 37</i> Tvar pulzu po prechode tromi vrstvami farby .....	50
<i>Obr. 38</i> Zobrazenie kresby bez vrstvy farby .....	51
<i>Obr. 39</i> Zobrazenie kresby s 1 vrstvou farby v dvoch rôznych časových úsekoch .....	52
<i>Obr. 40</i> Vplyv rôznych pigmentov na zobrazenie kresby [20] .....	52
<i>Obr. 41</i> Zobrazenie štruktúry vrstvy .....	53
<i>Obr. 42</i> Porovnanie dvoch používaných metód [21] .....	54