

太赫兹技术在文化遗产实践中的应用

李晨毓, 曲亮*

故宫博物院, 文物保护标准化研究所, 北京 100009

摘要 太赫兹技术因具有透视性、低能性、光谱分辨和时间分辨等特性而广泛应用于无损检测领域。对于珍贵的文物来说,太赫兹技术具有很高的实用价值。太赫兹技术不仅能够探测组成文物材料的光谱信息,也能够通过成像的方式探测文物的内部结构,这些结果能够为后续的文物修复提供数据支撑。归纳总结了太赫兹光谱技术和太赫兹成像技术在国内外的一些研究成果,这些结果表明太赫兹技术在无损和原位检测方面有着广阔的应用前景。太赫兹技术与国家文物保护的需求相契合,有助于切实解决国内文物修复的问题,具有一定的推广价值,对国家文物保护具有重要意义。

关键词 太赫兹; 文化遗产; 太赫兹光谱技术; 太赫兹成像技术

中图分类号 TN206;O439

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP230978

Application of Terahertz Technology in Cultural Heritage Conversation

Li Chenyu, Qu Liang*

Conservation Standards Research Institute, the Palace Museum, Beijing 100009, China

Abstract Terahertz technology is widely used in the field of nondestructive testing owing to its unique characteristics such as excellent perspective, low energy, high spectral resolution, and exceptional time resolution. The terahertz technology is particularly useful in obtaining the spectral information of precious cultural relics and can confirm the defect positions in their internal structure. These results can provide the technical support for subsequent conservation of cultural relics. This paper summarizes the domestic and international application prospects of terahertz spectroscopy and imaging technology in nondestructive and *in situ* testing. Terahertz technology can satisfy the requirements of national conversation, which is contributed to solve the exact problem of domestic cultural relic restoration. It has a certain promotion value and is of considerable significance for national conversation.

Key words terahertz; cultural heritage; terahertz spectroscopy technology; terahertz imaging technology

1 引言

电磁波广泛应用于无损检测领域。它的一个重要属性是频率,频率决定电磁波的各种性质和作用,而不同材料的电磁响应也取决于频率;穿透深度和空间分辨率也由频率和物体的物理特性组合决定。不同频带都有各自的优势,文物工作者尝试使用所有可用的频率区域。例如,微波区域的探测雷达已被用于寻找埋藏在地下的文物或者遗迹;红外区域以上的光学频率范围已用于材料成分分析和基于这些材料成分信息的成像;傅里叶变换红外光谱技术(FTIR)在各个行业中常用作化学分析的工具,并已广泛用于材料识别;光纤反射光谱技术(FORS)用于无损性地分析不同大师的

作品;对于红外区域(IR),IR和近红外(NIR)相机能够高灵敏度地检测炭黑,使隐藏在油漆下的图纸和使用炭黑书写的褪色文本可视化;当某些有机染料和清漆表现出特定的反应时,可以使用紫外光(UV)对其进行检测,但紫外光可能会引起光化学反应而影响物体本身;X射线也是一种电磁波,但它是一种电离辐射,除了传统的X射线照相术(XRR),X射线荧光(XRF)和X射线衍射(XRD)常用于元素分析,如矿物颜料分析^[1-9]。自20世纪60年代以来,这些基于电磁波的文化遗产科学分析方法得到广泛应用,提供大量关于文物的信息。

太赫兹(THz)波段,一般指频率范围为0.1~10 THz的波段。太赫兹波最先广泛应用于无线通信、

收稿日期: 2023-03-29; 修回日期: 2023-04-26; 录用日期: 2023-05-04; 网络首发日期: 2023-05-15

基金项目: 国家重点研发计划专项(2020YFE0204600)

通信作者: *lionat528@hotmail.com

生物医学、安全检测和天文观测等方面。20 世纪 90 年代,文物保护工作者们才开始将太赫兹频段应用于文化遗产领域。由于太赫兹辐射处于电磁波谱中交叉的频率位置,具备光学与电子学的一些优点,并且还具有不同于其他波段的优良性质:1)透视性,太赫兹波对介电材料和非极性物质衰减很弱,可透过固体材料并对其进行透视成像,可以作为 X 射线和超声波成像等成像方式的补充,应用于安全检查或者质量检查等领域^[10-16];2)低能性,从量级上来说,太赫兹波的光子能量是 X 射线光子能量的兆分之一,低于各种化学键的键能,不会引起生物体内各种化学组成的电离,照射在文物上也不会产生电离,非常适用于文化遗产领域的文物分析^[17-20];3)光谱分辨本领,虽然太赫兹辐射的光子能量数值相对来说较低,但是这一频段仍然包含丰富的光谱信息。许多文物的制作材料在太赫兹频段拥有较好的特征光谱,因此太赫兹技术在颜料的鉴别等方面具有很大的应用潜力^[21-30]。

本文主要从几个方面总结归纳太赫兹技术在文化遗产领域的应用与发展。第一,简要介绍基于太赫兹波的技术,太赫兹光谱技术与太赫兹成像技术;第二,分别归纳总结太赫兹光谱技术和太赫兹成像技术在文化遗产领域中的应用,这些应用为我国的文化遗产领域的发展提供了参考与借鉴。

2 太赫兹光谱技术在文化遗产领域的应用

2.1 太赫兹光谱技术

由于太赫兹辐射的独特性质和潜在的应用价值,科学家早已注意到这一波段,并发展多种技术来填补太赫兹空隙。20 世纪 70 年代, Auston 和 Lee^[31-32]用锁模的铷玻璃激光分别在高阻硅和半绝缘砷化镓样品上实现了光电导开关的过程。1984 年,他们用光电导开关发射了具有皮秒脉冲宽度的电磁脉冲,在该脉冲传播一段距离后,又用一个与发射装置对称的装置探测该脉冲。太赫兹脉冲的产生和探测装置才进而相继出现,推动了太赫兹技术的发展。随之出现一种研究太赫兹谱段物质特性的技术,即太赫兹光谱技术。在太赫兹光谱技术中,最为常见的是太赫兹时域光谱(TDS)技术,基于此技术搭建了太赫兹时域光谱系统。系统组成一般包括飞秒激光器、太赫兹发射装置、太赫兹探测装置、光学平移台等。图 1 是太赫兹时域光谱系统的示意图。飞秒激光器发出超短激光脉冲,脉冲经偏振分束镜(PBS)分成两束:一束用来产生太赫兹波,另外一束用来探测太赫兹波。与其他光谱探测技术相比,THz-TDS 系统的主要特点^[24-27, 33]有:1)记录的是太赫兹脉冲的电场随时间的演化,不仅含有振幅信息,还包括相位信息,并且不需要采用 Kramers-Kronig 关系进行转换,对得到的太赫兹时域光谱进行傅里叶变换,能够得到样品很多的物理和化

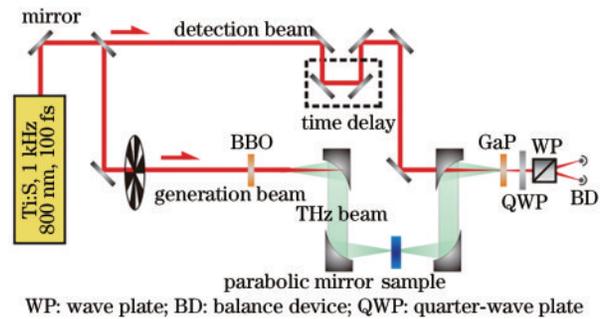


图 1 THz-TDS 示意图

Fig. 1 Schematic of THz-TDS

学参数信息,例如吸收系数和折射率等;2)太赫兹脉冲具有皮秒的脉冲宽度,可以进行时间分辨的光谱测量,用来探测待测样品的动态性质;3)太赫兹脉冲的测量属于相干探测,可以探测载流子的相干过程等;4)系统的信噪比很高,可以摒除大部分的背景噪声,即使在很强的背景辐射的情形下,仍能够探测太赫兹光谱。

2.2 太赫兹光谱技术在物质成分分析上的应用

20 世纪 60 年代以来,中红外光谱技术发展迅速,已成为化学家常用的工具。研究学者已经建立了标准测量协议、标准化学品的光谱库和通用数据库。对于文化遗产领域广泛使用的颜料、染料及其他修复材料来说,各种光谱数据库已包含中红外区域,包括一个世界领先的遗产科学机构组成的在线数据库 <http://www.irug.org/>,但目前在太赫兹波段的商业光谱数据库仍处于空白^[34-36]。

Fukunaga^[37]主要研究绘画所需材料的太赫兹光谱,例如颜料、黏合剂及其混合物。如图 2 所示,显微镜照片显示蓝色颜料是由相同矿物颜料制成的,通过改变颗粒的大小来改变色调,蓝色和绿色阴影所使用的颗粒平均直径为 $5 \mu\text{m}$,较暗颜色的颗粒直径为 $30 \mu\text{m}$ 。以尾形光琳的《八桥图屏风》为例,其中花和叶子通过改变颗粒大小从极细到粗来实现。为了分析这类艺术品,必须考虑颗粒大小对光谱的影响。图 2(b)和图 2(c)分别显示了 THz-TDS 和 FTIR 测量的具有不同粒度的天青石颗粒样品的太赫兹光谱。当颜料颗粒尺寸小于 $40 \mu\text{m}$,使用粗颜料时,获得的暗淡特征可能是由 Mie 散射造成的。

图 3 是 5 种白色颜料的太赫兹光谱。这 5 种颜料的颜色对于肉眼来说是相同的,但每种颜料的透射光谱都与其他颜料完全不同,这表明可以利用主成分分析(PCA)来区分不同颜料。石灰白被广泛用作主体颜料,原因在于它与油基黏合剂混合时,在油漆中变得透明。虽然无法明显识别在油漆中的石灰白,但在太赫兹频段可以很容易地检测到其特定特征。

图 4 是不同矿物颜料的太赫兹光谱。除了炭黑和土色颜料外,大多数颜料都出现了尖锐的峰。光谱特征不仅仅取决于主要元素的存在,分子结构也起着重

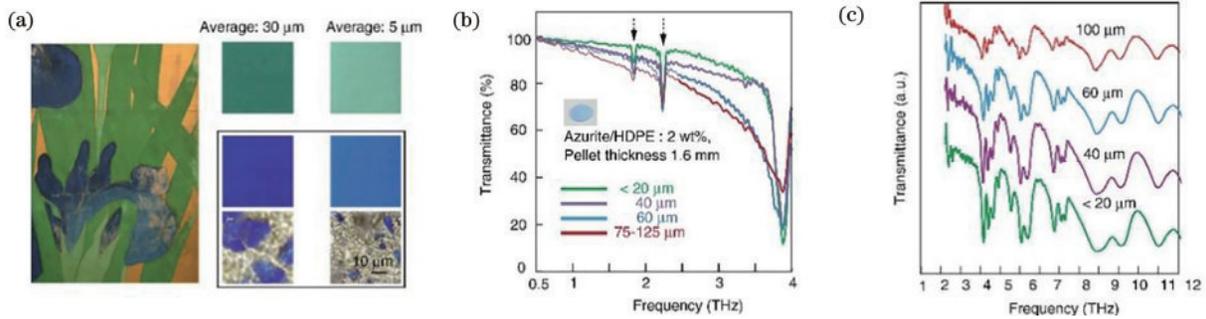


图2 颜料颗粒度对太赫兹光谱的影响^[37]。(a) 改变颗粒的大小以改变颜色;(b) 不同颗粒度的天青石的太赫兹光谱;(c) 不同颗粒度大小的FTIR光谱

Fig. 2 Influence of pigment particle size on THz spectra^[37]. (a) Change of colors by varying particle size; (b) THz spectra of celestite with different particle sizes; (c) spectra of painted samples observed by FTIR

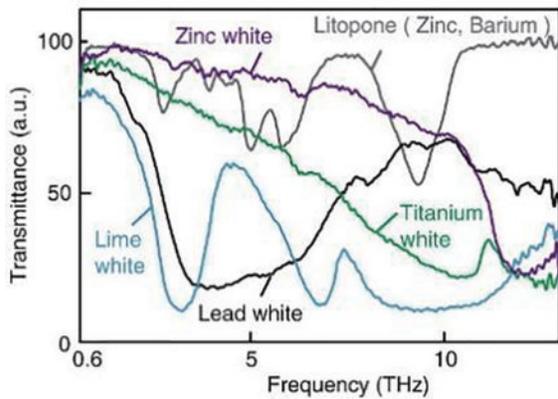


图3 5种白色颜料的太赫兹光谱^[37]

Fig. 3 THz spectra of five white pigments^[37]

要作用。图4(a)所示的铅白色和锂黄色都显示出宽的峰,而铅丹和锑黄具有许多尖锐的峰,矿物岩石中的孔雀石和天青石颜料具有相似的光谱,图中显示这些矿物颜料的透射率很低,原因可能是组成颗粒尺寸相对较大。Verderame在化学式上与孔雀石相同,是人工制成的铜氧化物,如图4(b)所示。由图3可知石灰白具有特定的透射光谱,而同样由 CaCO_3 组成的珊瑚红也显示出非常相似的光谱,如图4(c)所示。土色颜料,主要是氧化铁的复合物,往往表现出宽谱的特性,这些土色颜料很容易从天然土壤中获得,颜色取决于开采区域,如图4(d)所示。基于炭黑的黑色颜料在太赫兹区域是透明的,如图4(e)所示,然而,象牙黑有不同的特点,原因在于象牙黑本身只含有少量的炭黑,其成分主要是超过80%的磷酸钙。钴复合材料显示出尖锐的峰值,以钴蓝为例,光谱特征可以总结为如图4(f)所示的两种类型。当氧化锌用作锌白时,其在10 THz以上显示出宽光谱特征,而其他锌复合物,如锌黄在较低频率区域显示出几个特定的峰。锌钡白是 BaSO_4 和 ZnS 的混合物,锌黄是锌和铬的复合物,如图4(g)所示,不能简单地通过主元素的存在来确定整个频谱。镉黄(CdS)在7 THz左右显示出一个相对宽的峰值,如图4(h)所示,镉红和黄是由 CdS 和 CdSe 的

混合物制成的,在5.1 THz附近出现了一个新的峰值。镉绿是绿色和镉黄的混合物,该混合物的特征与图4(g)所示的锌钡白相似。普鲁士蓝是一种含铁的人造颜料($\text{C}_{18}\text{Fe}_7\text{N}_{18}$),与氧化铁不同,这种颜料在太赫兹区域出现较宽的峰值,可能是因为普鲁士蓝中的铁以一种复合盐的形式存在。锰紫($\text{H}_4\text{NMnO}_7\text{P}_2$)在宽吸收范围内显示出小的尖锐峰,如图4(i)所示。一些天然矿物颜料也在逐渐消失,例如雄黄,它是一种砷化合物,其光谱如图4(j)所示。目前禁止任何含有铅、镉或任何引起环境问题的物质,但可能会影响文化遗产领域专家的研究。

图5是天然和人工有机染料的太赫兹光谱。如图5(a)所示,从昆虫中提取的胭脂虫和棕褐色几乎是透明的。而来源于植物染料的光谱往往不同,如图5(b)所示,来源于根部的染料往往呈现出尖锐的峰值。人造的染料通常用于现代绘画,这些染料的数量和类型正在不断增加。图5(c)显示了传统的人造染料的太赫兹光谱,这些人造染料在太赫兹频段出现清晰的尖峰。

图6是黏合剂的太赫兹光谱。从图中可以观察到无论是天然的还是人造的黏合剂,在太赫兹频段都是相对透明的,除图6(c)所示的蜂蜡,所以利用太赫兹光谱识别绘画中的黏合剂是相当困难的。然而从成像角度来看,太赫兹频段清漆的透明度是一个优势,因为太赫兹波可以穿透到涂层中,颜料的太赫兹光谱不受清漆存在的影响。

太赫兹光谱的结果显示了混合黏合剂的光谱特征来源于混合物。图7是对上述结论的证实。威尼斯松节油是油和树脂的天然混合物。Beva®是文物保护领域常用的材料,它是聚醋酸乙烯酯(PVAc)和天然树脂的混合物。Beva®的光谱如图7(b)所示,较宽的峰来源于图6(d)所示的PVAc和图6(b)所示的树脂。黑油是一种人造快干油漆油,由图4(a)所示的氧化锂与图6(a)所示的天然油混合制造。与天然油的光谱相比,氧化锂的影响可以在黑色油的光谱中识别出来。

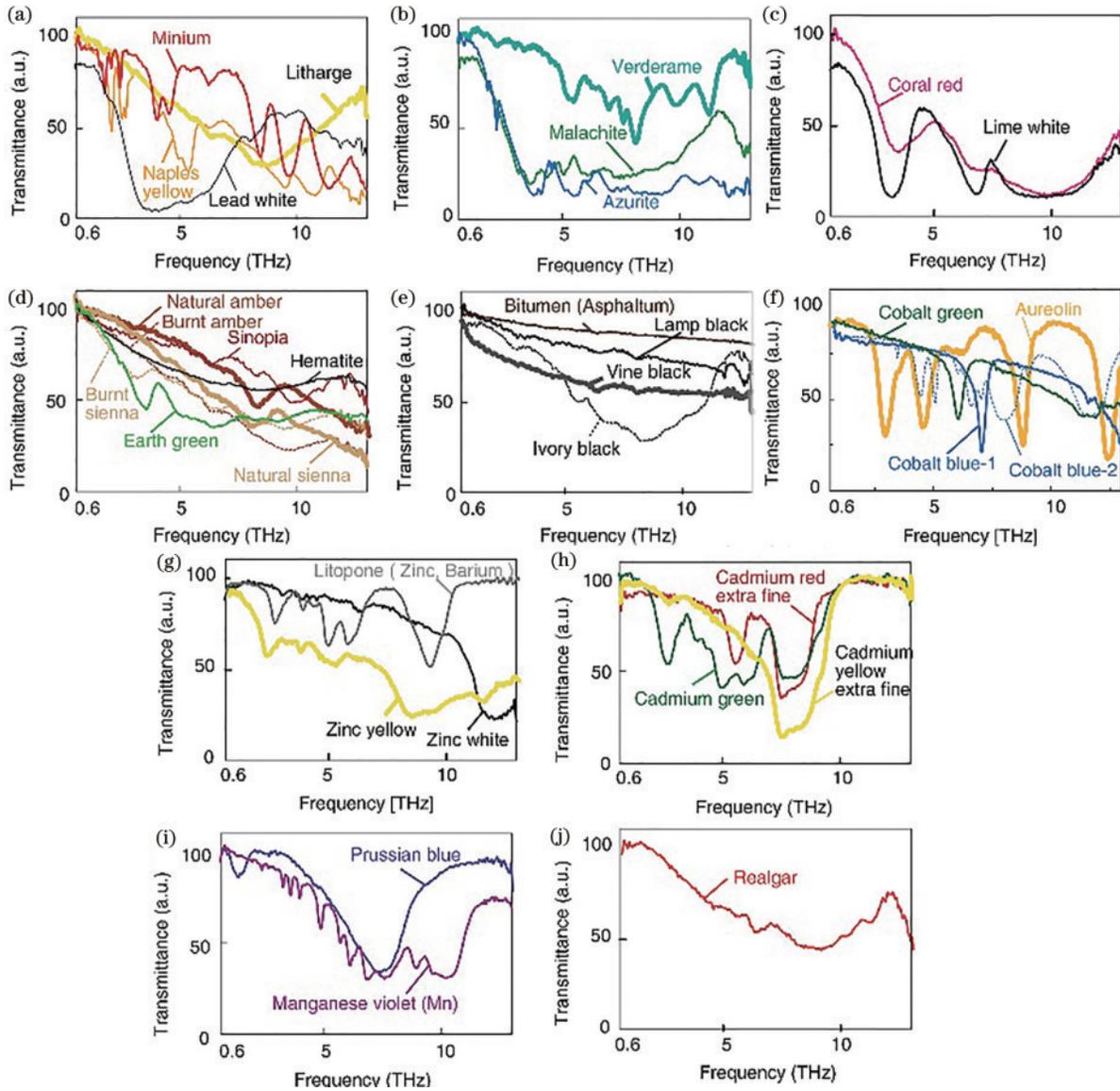


图 4 矿物颜料的太赫兹光谱^[37]。(a) 天然/人造铅(Pb)复合材料;(b) 天然/人造铜(Cu)复合材料;(c) 天然钙(Ca)复合材料;(d) 天然土颜料(Fe、Mn、Al)复合材料;(e) 天然炭黑和象牙黑颜料;(f) 人造钴蓝;(g) 人造 Zn 复合材料;(h) 人造 Cd 复合材料;(i) 人造 Fe 和 Mn 复合材料;(j) 人造 As 复合材料

Fig. 4 THz spectra of mineral pigments^[37]. (a) Natural/artificial lead (Pb) composites; (b) natural/artificial copper (Cu) composites; (c) natural calcium (Ca) composites; (d) natural earth pigment (Fe, Mn, Al)-based composites; (e) natural carbon black and ivory black pigments; (f) artificial cobalt (Co) composites; (g) artificial zinc (Zn) composites; (h) artificial cadmium (Cd) composites; (i) artificial iron (Fe) and manganese (Mn) composites; (j) artificial arsenic (As) composites

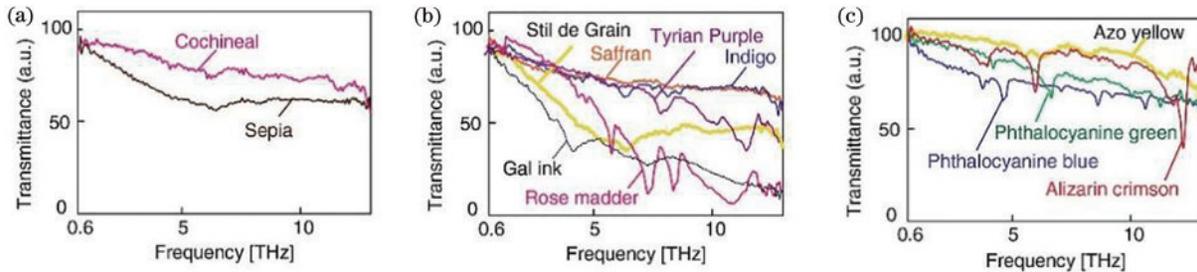


图 5 有机染料太赫兹光谱^[37]。(a) 源自昆虫和鱿鱼的天然染料;(b) 源自植物的天然染料;(c) 人造染料

Fig. 5 THz spectra of organic dyes^[37]. (a) Natural dyes derived from insects and squid; (b) natural dyes derived from plants; (c) artificial dyes

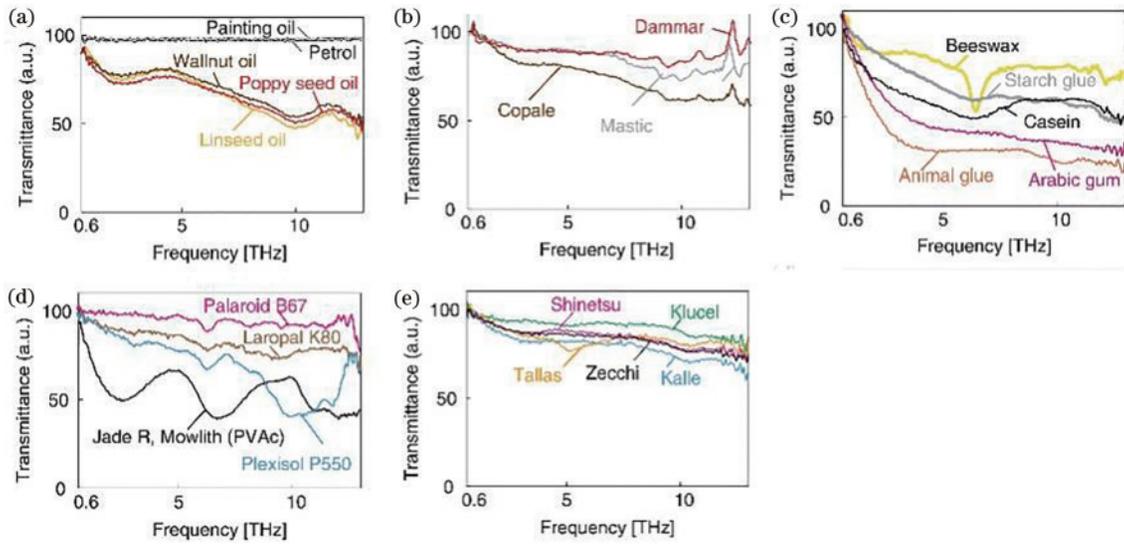


图 6 黏合剂的太赫兹光谱^[37]。(a) 油；(b) 天然树脂；(c) 各种黏合剂、蜂蜡、酪蛋白、阿拉伯胶和胶水；(d) 人造聚合物黏合剂；(e) 人造纤维素型胶水

Fig. 6 THz spectra of binders^[37]. (a) Oils; (b) natural resins; (c) various binders, beeswax, casein, gum arabic, and glues; (d) artificial polymeric binders; (e) artificial cellulose-type glues

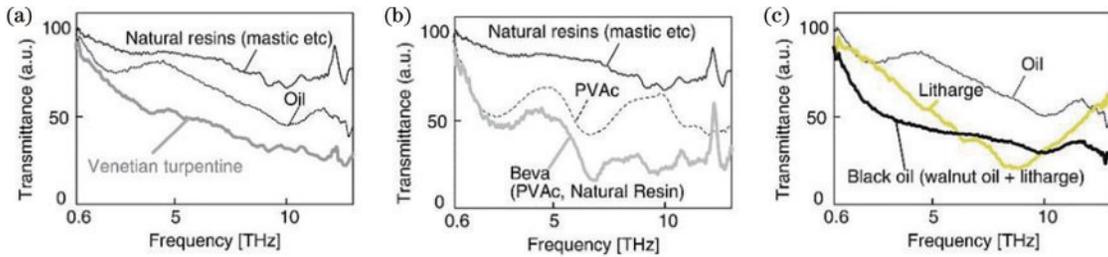


图 7 混合黏合剂太赫兹光谱^[37]。(a) 威尼斯松节油或油树脂，油和树脂的天然混合物；(b) Beva, PVAc 和天然树脂的混合物；(c) 黑油，核桃油和锂的混合物

Fig. 7 THz spectra of mixed binders^[37]. (a) Venetian turpentine or oleo-resin, a natural mixture of oil and resin; (b) Beva, a mixture of PVAc and natural resin; (c) black oil, a mixture of walnut oil and litharge

绘画通常是由颜料与黏合剂组成的，这两种物质的光谱特征如图 8 所示。用于作画的钴蓝色颜料，是由图 8(a) 所示的天然油和图 8(b) 所示的丙烯酸树脂

的混合物制成的，钴蓝的峰值足够尖锐，足以与两种黏合剂的光谱吸收特性区分开来。太赫兹频段不仅适用于有机-无机复合材料，也适用于氢键等弱键^[38-41]。

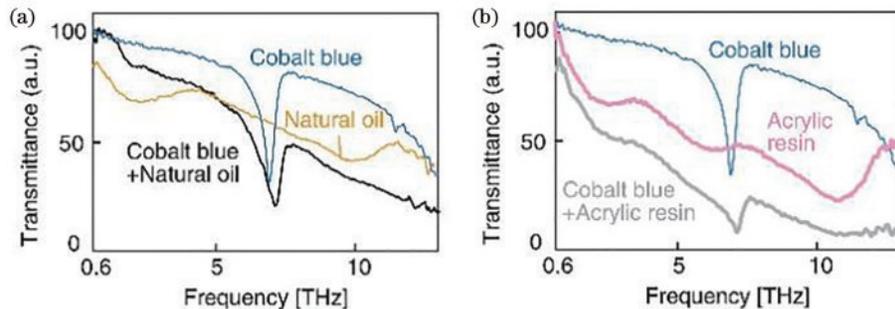


图 8 钴蓝色颜料的太赫兹光谱^[37]。(a) 与天然油的混合物；(b) 与一种丙烯酸树脂的混合物

Fig 8 THz spectrum of cobalt blue pigment^[37]. (a) Mixture with natural oil; (b) mixture with an acrylic resin

来自韩国首尔延世大学物理与应用物理研究所的 Ha 等^[42]用 4 种不同的方法，在 0.1~3 THz 频率范围内对 3 种具有代表性的粉末形式的中国传统颜料(天青、朱砂和砷黄)进行了太赫兹时域光谱分析，如图 9 所

示，同时获得了光学常数折射率和消光系数。这些研究不仅有助于建立一个文化遗产材料修复数据库，而且可以用于现场诊断和实验室分析。

首都师范大学太赫兹光电子学实验室张存林课题

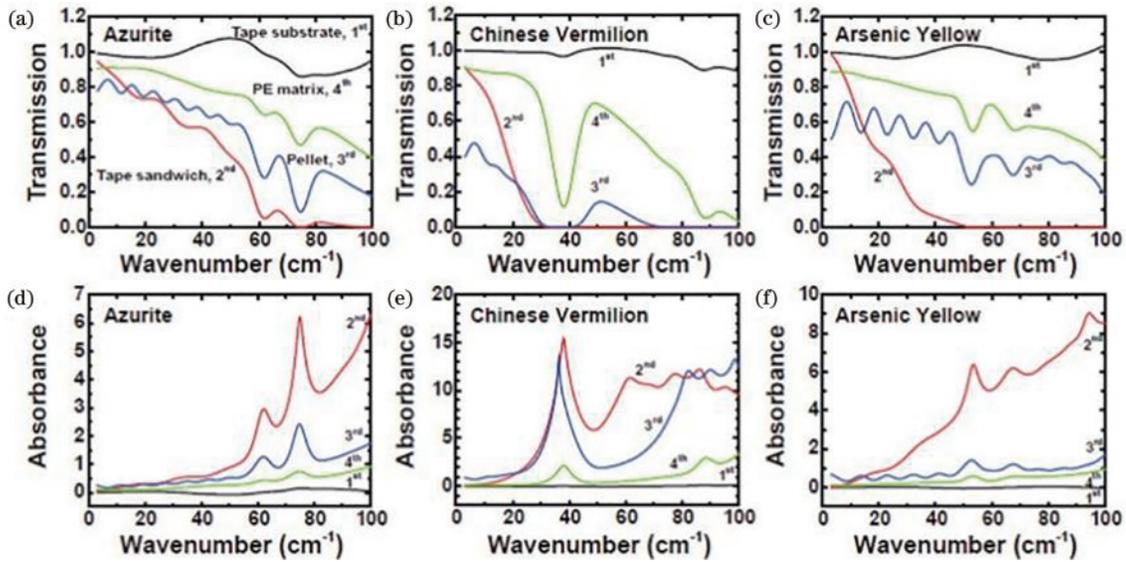


图 9 三种中国传统颜料的太赫兹透射光谱和吸收光谱^[42]。(a)(d)蓝色颜料天青;(b)(e)红色颜料朱砂;(c)(f)黄色颜料砷黄
Fig. 9 THz transmission spectra and absorption spectra of three traditional Chinese pigments^[42]. (a)(d) Blue pigment azure; (b)(e) red pigment cinnabar; (c)(f) yellow pigment, arsenic yellow

组^[43]对 7 种中国传统颜料(铅丹、雌黄、雄黄、牡蛎壳白、石青、石绿和朱砂)进行了太赫兹时域光谱和傅里叶红外光谱测试,得到了 0.25~7 THz 范围内的光谱结果,如图 10 所示。在两种方法重合的频段,曲线具有高度的一致性。太赫兹光谱清晰地表示出了颜料的吸收峰,这对于中国传统颜料的鉴别有很大的意义。该课题组同时还对中国的红色传统颜料即朱砂、猩红、

红铅、红赭石、胭脂红和茜素进行了太赫兹光谱的测试,与参考文献[44-45]研究的传统颜料的的结果几乎一致。他们将结果应用于 19 世纪的紫禁城富臣寺壁画中,成功鉴别出朱砂颜料。太赫兹的光谱分析存在一定的困难,并缺少相应的理论分析来进行解谱,因此研究人员不仅应注意实验方面的创新,也应同时注重理论方面的创新。

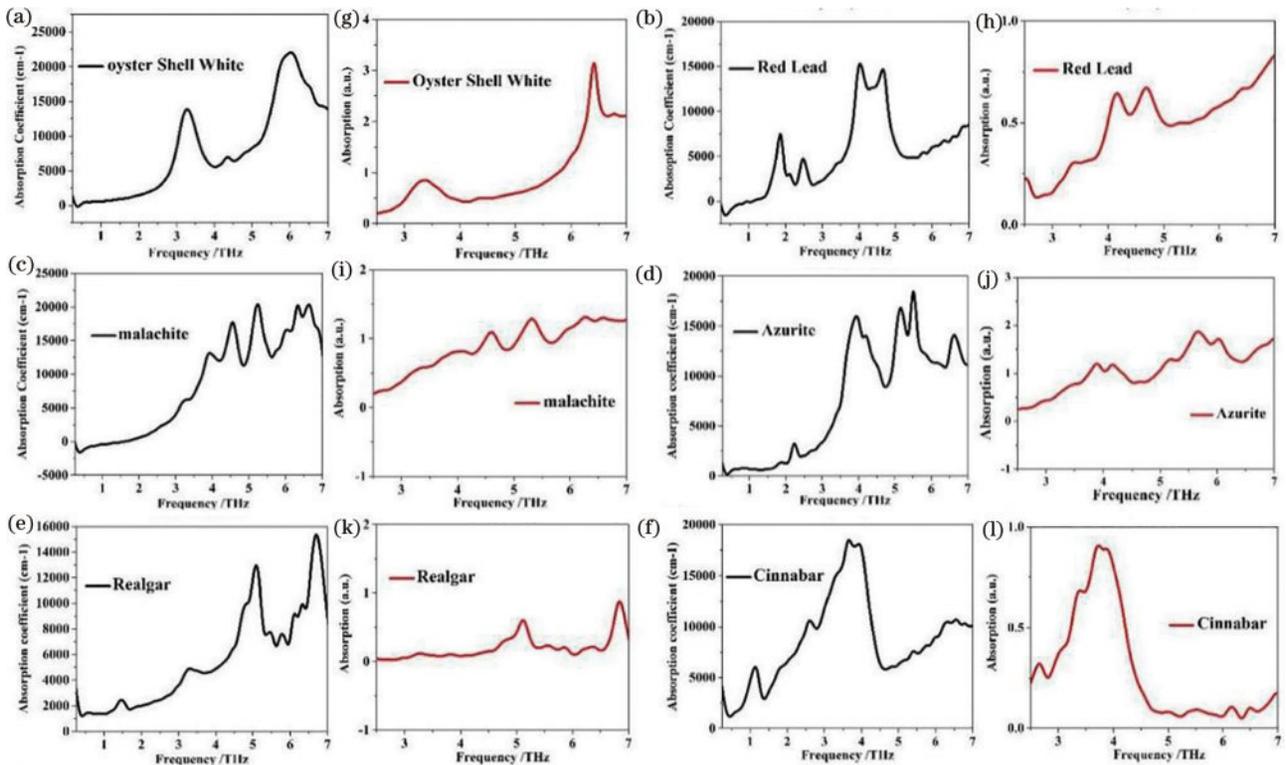


图 10 7 种中国传统颜料^[43]。(a)-(f)颜料的太赫兹吸收光谱;(g)-(l)傅里叶红外光谱仪(FTIRS)的吸收光谱
Fig. 10 Seven traditional Chinese pigments^[43]. (a)-(f) THz absorption spectra of seven pigments; (g)-(l) absorption spectra of the FTIRS

3 太赫兹成像技术在文化遗产领域的应用

3.1 太赫兹成像技术

太赫兹光谱技术促进了太赫兹成像技术的发展。最基本的太赫兹成像方法如图 11 所示,太赫兹波经聚焦元件聚焦于空间一点,成像的物体放在此点。对与太赫兹波垂直的平面内的物体进行一个二维扫描,从物体每一点透射或者反射的时域波形被记录下来,形成物体的太赫兹图像。与 THz-TDS 相比,太赫兹成像系统多了多维度的扫描平移台和后期的图像处理部分。与普通的光学成像不同的是,太赫兹成像的每一个像素点不仅包含单一的光强信息,同时还包含振幅和相位信息,对所得到的信息进行傅里叶变换,可以得到该点的光谱图,对得到的这些透射或者反射光谱图进行数据处理分析,即可得到样品的太赫兹成像图。因此太赫兹成像技术不仅能够对物体进行成像,同时还可以获得光谱图来确定物体的组成成分。利用反射或者透射扫描都可以对物体进行成像,成像方式主要取决于成像的物体及成像系统的性质。根据不同的需求,可以采取不同的扫描方式。一般简单 THz-TDS 系统所采集的数据是三维数据,主要包括 x 轴、 y 轴和一维的时间轴数据,对这三维数据进行处理即可得到太赫兹图像。另外由于在一个时间点上的太赫兹图像所包含的信息量很少,所以通常要获取整个三维数据的集合。对太赫兹图像的重构主要有 5 种方法,分别

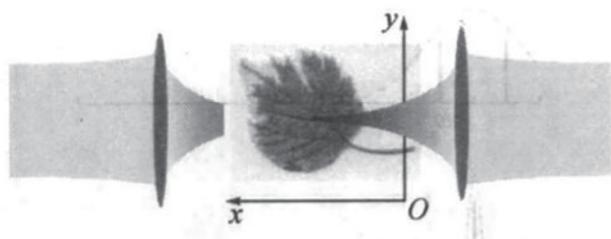


图 11 太赫兹波扫描成像原理^[26]

Fig. 11 Schematic of THz wave scanning imaging^[26]

是飞行时间成像、时域最大值和最小值与峰值成像、特定频率振幅(相位)成像、功率谱成像、脉宽成像。目前使用较多的太赫兹成像方法有太赫兹实时焦平面成像、连续波成像、近场扫描成像、层析成像等。

1995 年, Hu 等^[46]在 THz-TDS 中增加二维扫描平移台,获得了第一幅芯片和树叶的太赫兹图像。而太赫兹成像系统在文化遗产领域中的首次应用是 2006 年利用透射模式对一幅 19 世纪的帆布油画进行了成像^[47]。图 12 显示了典型绘画模型的电磁波穿透深度示意图。太赫兹波可以比红外光穿透得更深,能从对于 X 射线是相对透明的介电材料中获得结构信息。太赫兹成像不仅可以应用于绘画的成像,还可以对多层结构组成的文物进行成像,因此在文化遗产领域有着很大的应用潜力。

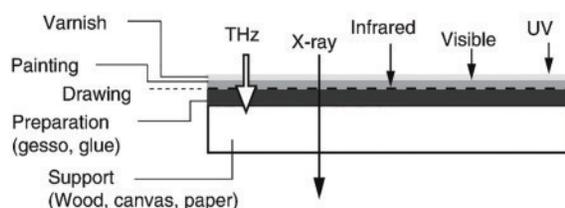


图 12 典型的绘画模型和各个电磁波的穿透深度^[37]

Fig. 12 Typical drawing model and penetration depth of each electromagnetic wave^[37]

3.2 太赫兹成像技术在文化遗产领域的应用

来自美国密歇根大学的 J. Bianca Jackson 在文化遗产领域的应用兴趣一般包括壁画、绘画、木板画、木制艺术品、陶瓷和腐蚀的金属制品等,并在近 10 年间一直致力利用太赫兹技术解决文物上的难题。2008 年, Jackson 等^[48-49]将太赫兹反射光谱应用于壁画的隐藏层信息探测上,共研究 2 个样品。第 1 个样品是由 4 mm 厚的巴黎石膏为基底,其上绘制的石墨蝴蝶,用 4 种颜料(混合的黑色碳铁氧化物、钛白色、黄赭色和赭褐色)在 4 个象限中画出草图,如图 13(a)所示。图 13(b)是从绘画覆盖层分辨出的蝴蝶的太赫兹图像。图 13(c)是从 4 mm 厚的巴黎石膏方向获得的太赫兹图像。第

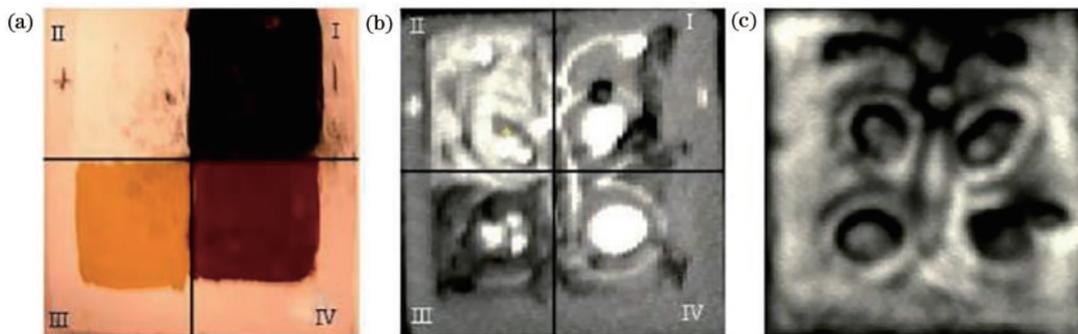


图 13 模拟样品^[48]。(a)油漆下石墨蝴蝶的光学照片;(b)从图 13(a)方向入射的太赫兹图像;(c)从 4 mm 厚灰泥方向入射的太赫兹图像

Fig. 13 Simulated sample^[48]. (a) Optical photograph of graphite butterfly sketch under paint; (b) THz image of sketch under paint seen in Fig. 13(a); (c) THz image of sketch through 4-mm thick plaster

2 个样品如图 14 所示,5 mm 厚的熟石灰灰泥和沙子混合沉积在塑料基底上,在其上画了一幅由 5 种不同颜料组成的图片,其模仿了法国大教堂的一段壁画。将另一层 5 mm 厚、相同的沙子/灰泥混合物涂抹在绘画上,使用从石膏/涂料/石膏界面反射的脉冲或加权峰值时间计算方法,能够更好地分辨绘画的色域,特别是白色、黑色和黄色颜料。2009 年, Jackson 等^[50]利用太赫兹反射脉冲研究几个木材样本的年轮生长模式,与参考年表相比,天然木材样本的年轮统计精度良好。太赫兹测量获得了足够的信息,可以对年轮与参考年表进行比较,对木材的测量得到了初步的结果。虽然使用 X 射线已产生令人满意的结果,但太赫兹技术仍有望应用于木制品,特别是木版画等。2011 年, Jackson 等^[51]又尝试利用太赫兹透射成像来研究黏土类物质。现代的白黏土(贝克陶瓷)被用来制作不同厚度的陶瓷板,由专业的陶瓷家烧制了 4 个陶瓷板,大小为 10 cm×10 cm,厚度在 4 mm 到 14 mm 之间。埃及

黏土容器高 53 cm,最大直径为 28 cm,由于是密封的黏土容器,无法测量其壁厚和容量。通过 4 个陶瓷板测量了黏土的物理参数,例如折射率、介电常数等,能够观察到封闭黏土容器中的物质。2015 年,在芝加哥大学东方研究所,相关研究人员^[52]研究了永久收藏的物品,1 具古埃及鸟类木乃伊和 3 具古苏美尔人腐蚀的铜合金物品。实验结果证实了早期的证据,太赫兹成像可以更好地显示低密度区域,太赫兹成像结果与木乃伊 X 射线计算机断层扫描(XRCT)所获得的信息互补,结果表明太赫兹成像可以区分金属伪像中的矿化层。2016 年, Jackson 与乔治亚理工学校的 Dong 等合作^[53],测试一幅 20 世纪中期的意大利油画 Ausonio Tanda 的《钓鱼后》,利用太赫兹技术对绘画进行反射成像,通过太赫兹频域小波去卷积的方法进行数据处理。基于去卷积的太赫兹数据,重建了整个绘画过程,这种方法清晰地显示了底层信息的特征。证明此种方法可以有效地提供绘画类文物不同层次的有效信息。



图 14 壁画^[48]。(a)原始壁画的光学照片;(b)新壁画在原始壁画上的光学照片;(c)模糊壁画的底层太赫兹图像

Fig. 14 Wall paintings^[48]. (a) Optical photograph of the original mural; (b) optical photo of the new mural on the original mural; (c) underlying THz image of blurred murals

Fukunaga^[37]不仅对颜料的太赫兹光谱有很深入的研究,而且对太赫兹成像的研究也颇有成效。图 15(a)显示了一组叠放在另一层上的织物片,颜色较深的一块是油和树脂渗透的,而新亚麻布下面较亮的一块则是油渗透的。这两块碎片都取自 1850 年的

帆布画,一块新的亚麻布放在两块碎片的顶部。太赫兹反射图像清楚地显示,新的亚麻布对太赫兹波几乎是透明的。图 15(b)所示为同一织物的双层结构,区别在于有无绘画。太赫兹反射图像显示,通过织物可以清楚地检测到绘画本身。

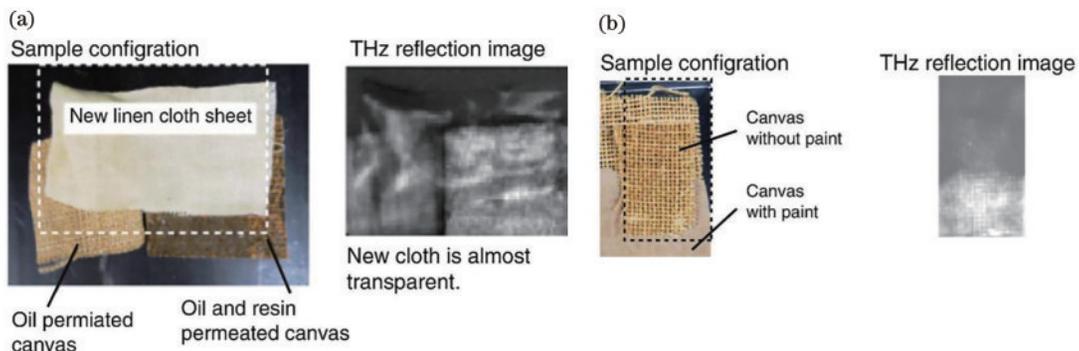


图 15 1850 年帆布画的多层织物片^[37]。(a)在新亚麻布片下含有油和/或树脂含量的多层织物片;(b)带有或不带有油漆的双层织物片及其太赫兹图像

Fig. 15 Multilayer fabric sheet from canvas painting in 1850^[37]. (a) Multi-layer fabric sheet containing oil and/or resin content under the new linen sheet; (b) double layer fabric sheet with or without paint and its THz image

图 16 是最初用于包裹木乃伊的多层织物片的太赫兹反射图像。纽约大都会艺术博物馆的保护人员对使用太赫兹脉冲成像技术研究木乃伊感兴趣。图 16(a) 所示的刺绣织物片用于实验测量。在观察原始片材后,将另外两个织物片材(由 A 和 B 表示)放置在顶部,刺绣图案出现在太赫兹图像中。如图 16(b) 所示,沿着白线 aa' 的横截面图像表明,刺绣部分由不同的片材制成,两者在边缘处缝合在一起,边缘约为 5 mm 厚。从另外两张织物片仍然可以看到图案,如图 16(c) 所示。上述结果证实了太赫兹脉冲可以穿透多个织物层的结论。如图 17 所示,木乃伊来自埃及第 22 王朝(公元前 825—712 年)期间的哈鲁舍尔(美国纽约大都会艺术博物馆;物品编号为 MMA86. 1. 35;来自不同捐赠者的资金,1986 年),此前该博物馆与纽约医院放射科合作进行了 X 射线 CT 检查^[54-56]。这是太赫兹脉冲对完全包裹

的木乃伊的首次观察,T-Ray 4000 系统放置在木乃伊上方,如图 17(a) 所示。太赫兹图像显示了不可见的包裹图案。横截面图像清楚地显示了表面上的两个非常薄的层和下面的其他层。最上面的两层显然是绷带和内层结构,表明了木乃伊化的过程。为了阐明存在的层数,提取了图 18(a) 中横截面 aa' 上位置 A 处的输出信号波形,波形如图 18(c) 所示,内部绷带按照特定的规则进行包裹,总共 4 层。木乃伊内部绷带的层结构首次被无损地观察到。博物馆对木乃伊的兴趣在于研究埃及时代的生活。太赫兹波无法从表面到达人体,因此太赫兹脉冲成像技术没有为历史学家提供任何关于人体的新信息,但太赫兹脉冲成像技术提供了关于多层织物结构和多层织物覆盖物体的丰富信息。对包裹的鸟类木乃伊的研究也显示了令人印象深刻的结果,包括 X 射线无法看到的鸟脚图像^[57-61]。

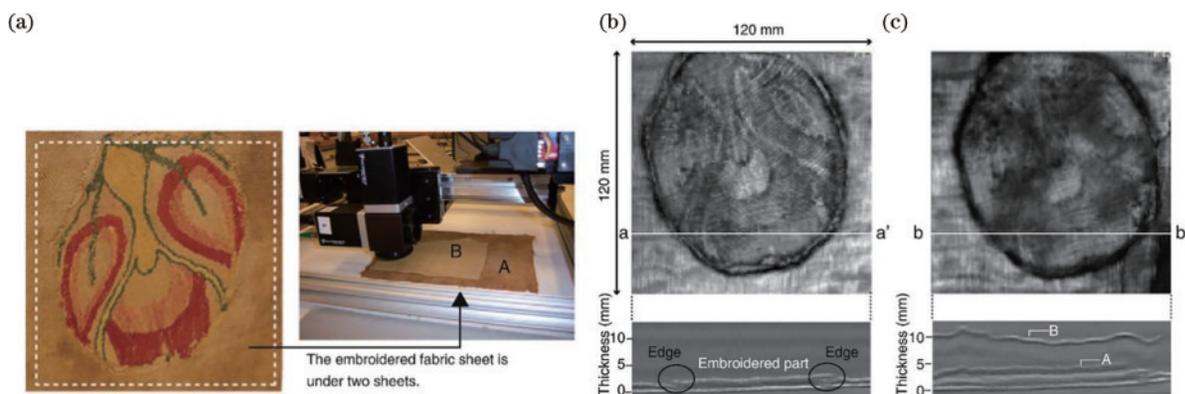


图 16 来自木乃伊的多层织物片的太赫兹图像^[37]。(a) 样品和测量区域;(b) 刺绣织物片的太赫兹反射图像和横截面;(c) 两个以上织物覆盖的刺绣织物的太赫兹反射图像和横截面

Fig. 16 THz image of a multi-layer fabric sheet from a mummy^[37]. (a) Sample and measurement area; (b) THz reflection image and cross section of embroidered fabric sheets; (c) THz reflection image and cross section of embroidered fabrics covered by more than two fabrics

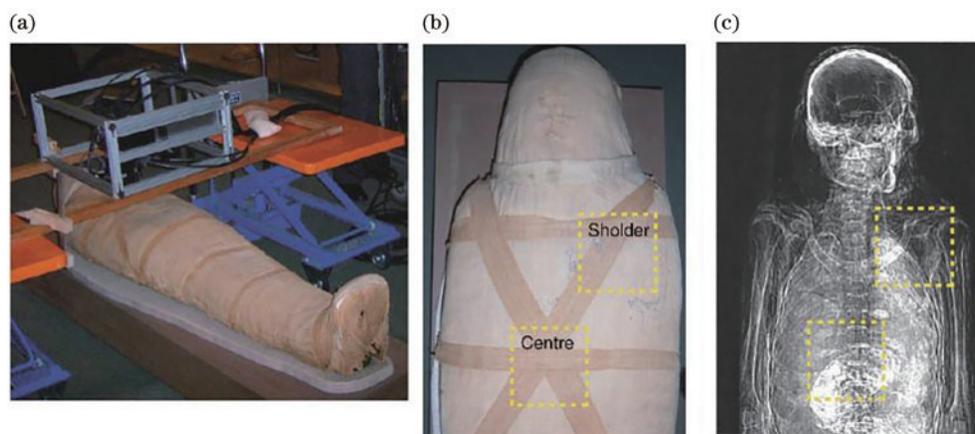


图 17 纽约大都会艺术博物馆一具包裹木乃伊的太赫兹图像^[37]。(a) 测量装置;(b) 观察区域;(c) X 射线 CT 扫描系统获得的图像
Fig. 17 THz image of a wrapped mummy at the Metropolitan Museum of Art in New York^[37]. (a) Measurement device; (b) observation area; (c) images obtained by X-ray CT scanning system

如图 19 所示,东亚大陆的壁画往往具有粗纤维的厚制备层。奈良国家文化财产研究所与内蒙古博物馆

和中国国家文化财产协会就丹照寺的壁画开展了一项研究合作,丹照寺建于 1580 年明朝,是内蒙古最古老

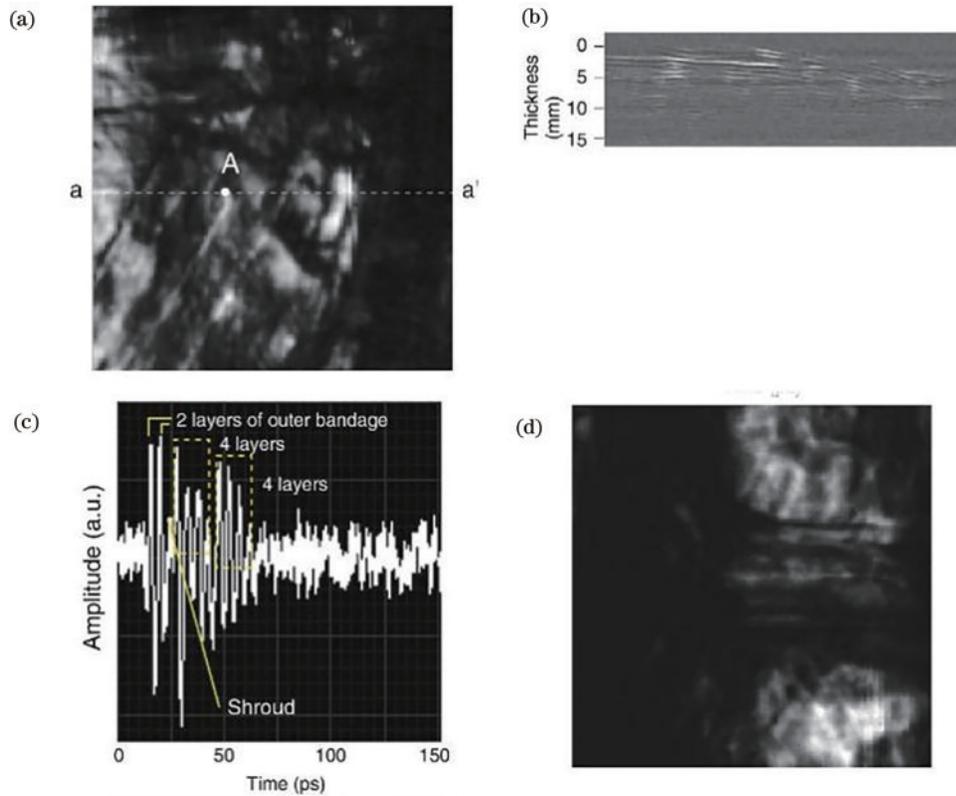


图 18 木乃伊肩部和中部的太赫兹图像^[37]。(a)肩部的反射图像;(b)沿虚线 aa'的横截面图像;(c)A 点的部分输出信号;(d)中心区域的太赫兹区域图像

Fig. 18 THz image of the mummy's shoulder and center^[37]. (a) Reflection image of the shoulder; (b) cross-sectional image along dashed line aa'; (c) part of the output signal at point A; (d) THz region image of the central region

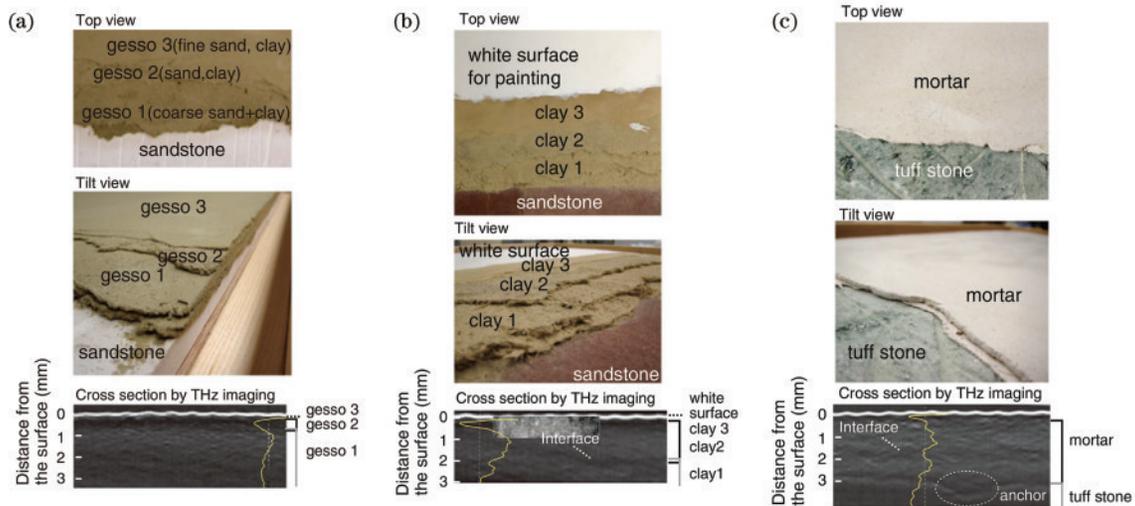


图 19 干式工艺的制备层模型及其太赫兹截面图像^[37]。(a)埃及;(b)中国;(c)日本

Fig. 19 Preparation layer model and THz cross-sectional image of dry process^[37]. (a) Egypt; (b) China; (c) Japan

保存完好的喇嘛佛教寺院。研究人员曾经使用 X 射线荧光光谱仪和激光拉曼光谱分析了墙上绘画的碎片, 2010 年, 利用太赫兹成像系统对其进行了分析。如图 20(a)所示, 字母 a 至 e 表示的是拉曼光谱的测试点位, 裙状部分的鲜艳橙色颜料为铅丹, 红色颜料为朱砂, 两种颜料对太赫兹脉冲具有相对高的反射水平。图 20(c)中的太赫兹反射图像显示, 涂有铅丹的橙色

部分比红色部分更具反射性。然而, 白色虚线正方形中的橙色腰带未能出现在太赫兹反射图像中, 类似橙色的臂膀和手镯则被清晰地检测到。因此, 进行了 X 射线荧光光谱的元素分析以研究橙色位置, 结果如图 20(d)所示。太赫兹图像中具有高反射特性的橙色部分是用基于铅的颜料涂覆的, 分析可能是铅丹, 红色部分涂有水银颜料, 即朱砂。在白色虚线正方形中, 只

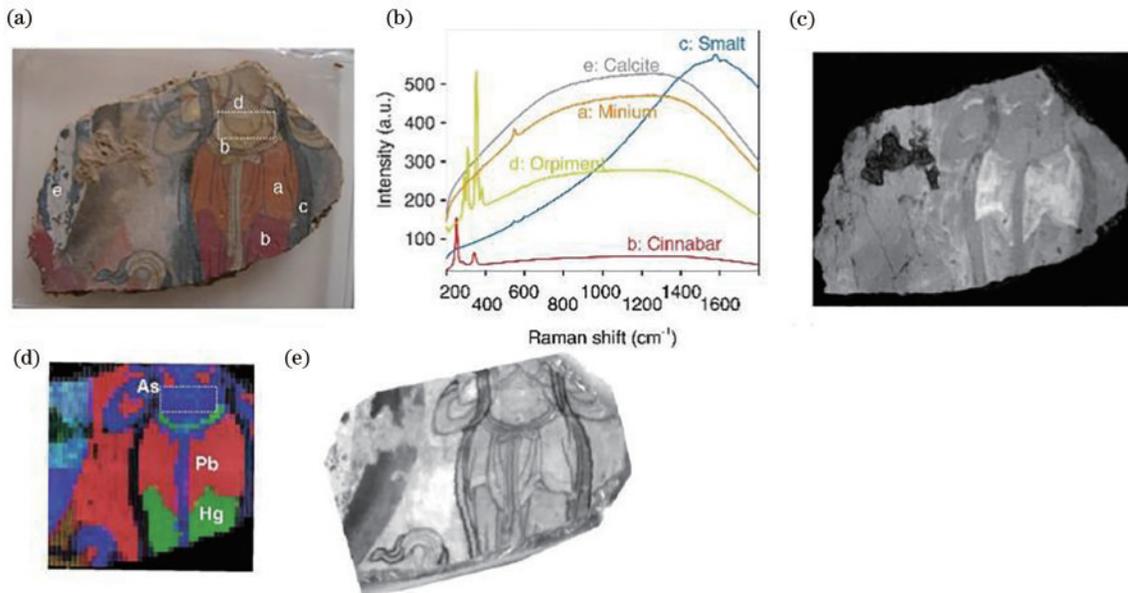


图 20 内蒙古丹照寺壁画碎片的无损分析结果^[37]。(a)拉曼光谱的测试点位;(b)基于拉曼光谱的颜料识别;(c)太赫兹反射图像;(d) XRF 元素分析测试结果;(e)近红外反射图像

Fig. 20 Nondestructive analysis results of fragments of Danzhao Temple murals in Inner Mongolia^[37]. (a) Test points of Raman spectrum; (b) pigment recognition based on Raman spectroscopy; (c) THz reflection image; (d) XRF element analysis result; (e) near infrared reflection image

发现了砷基颜料,如雌黄,在橙色带上没有发现特定的矿物。因此,橙色可能是用有机染料绘画而成。图 20(e)所示的近红外反射图像清楚地显示了使用碳黑颜料绘制的线条以及太赫兹反射图像显示的身体上不可见的线条。

丹麦技术大学的 Dandolo 等^[62]也一直致力于将太赫兹技术应用于文化遗产领域。2013 年,利用反射的太赫兹成像系统对一个漆画的复制品进行了研究,结果如图 21 所示,对漆器的科学分析为保护人员提供了有关组成层的成分和厚度的重要信息,有助于制定适当的保护处理方法。待检测的漆器是一块木板,上面覆盖着多层复杂的漆和灰泥,利用脉冲太赫兹时域成像(THz-TDI)反射模式,可视化复制品的信息,同时利用 RGB 伪彩色渲染,材料分布得到了增强,这也是彩色渲染技术首次应用于太赫兹反射图像的报道。金属支架上的绘画在欧洲得到最大传播的时间是 16 世

纪中叶,而这种绘画技术的衰落大约始于 17 世纪下半叶。然而,绘画的使用是在整个 18 世纪,金属的使用一直在继续。2017 年,调查了两幅可能追溯到 18 世纪的金属支架绘画,它由圣特雷莎神庙收藏(墨西哥哈利斯科州瓜达拉哈拉)。第一幅(铁箔油画,15 cm×11.5 cm,图 22)是一位加冕的圣母站在乡村,第二幅画(锡纸油画,25 cm×20 cm,图 23)是 San Geronimo 手持十字架。太赫兹成像技术已被证明是金属支架上绘画成像的有效辅助工具^[63]。同年,太赫兹成像技术首次对亚洲漆器进行了扫描,并与 X 射线的结果进行了对比,研究考察了 3 种不同的漆器,即 Kentai、Kiji 和 Hikimono,如图 24 所示,太赫兹成像技术能够成功鉴定所研究漆器的下部结构制造技术。与 X 射线相比,太赫兹成像技术能够检测到一些薄的、不连续的、波纹状的和重叠的子结构。迄今为止,利用太赫兹时域成像扫描真正的架上绘画的人很少^[64]。对于太赫兹在文

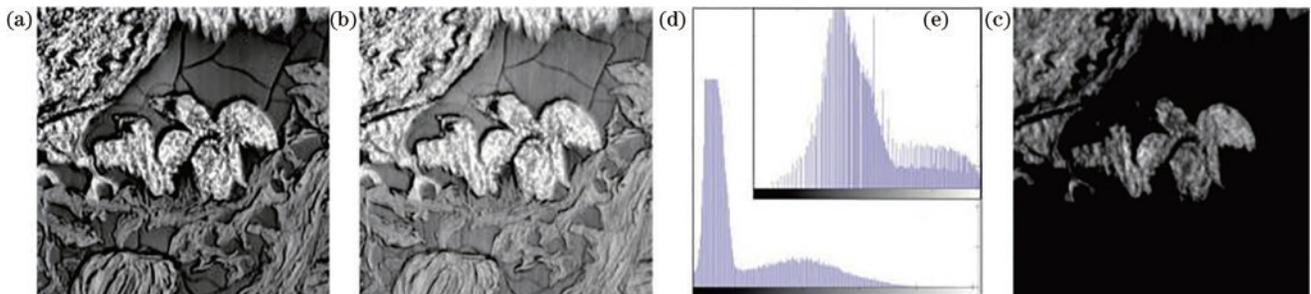


图 21 数据处理的结果^[62]。(a)(b)数据处理后的太赫兹图像;(c)未进行数据处理的太赫兹图像;(d)(e)数据处理过程

Fig. 21 Results of data processing^[62]. (a)(b) THz images after data processing; (c) THz images without data processing; (d) (e) data processing processes

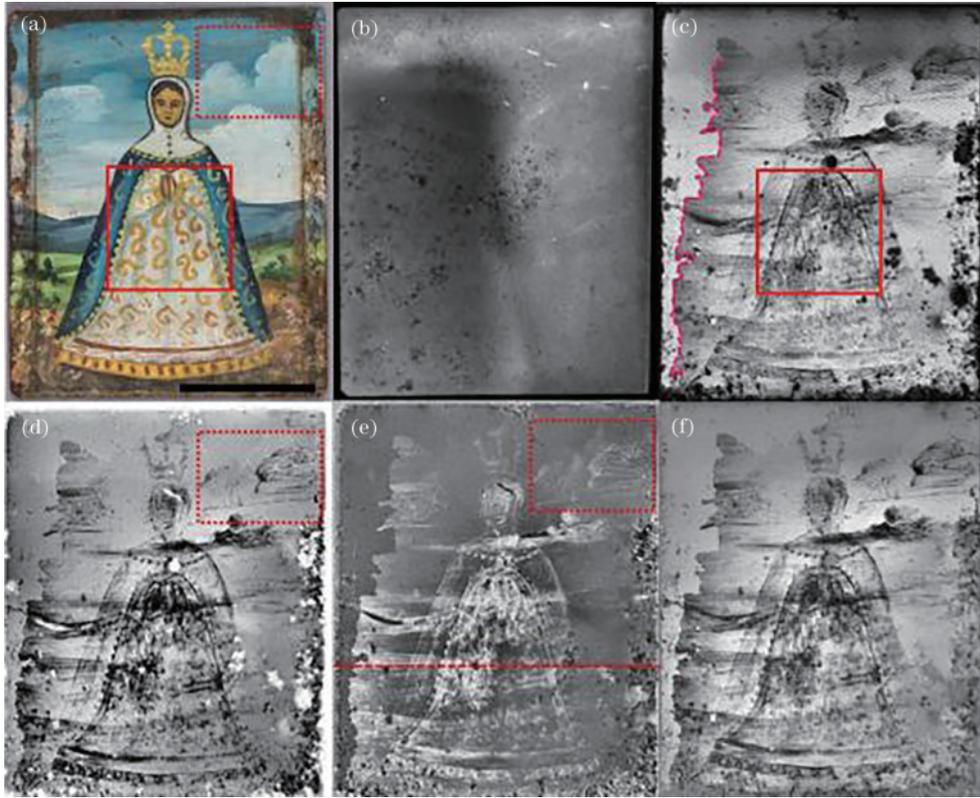


图 22 铁箔油画,大小为 $15\text{ cm} \times 11.5\text{ cm}$,是一位加冕的圣母站在乡村^[37]

Fig. 22 Oil painting on iron foil with size of $15\text{ cm} \times 11.5\text{ cm}$, a crowned Virgin standing in the countryside^[37]

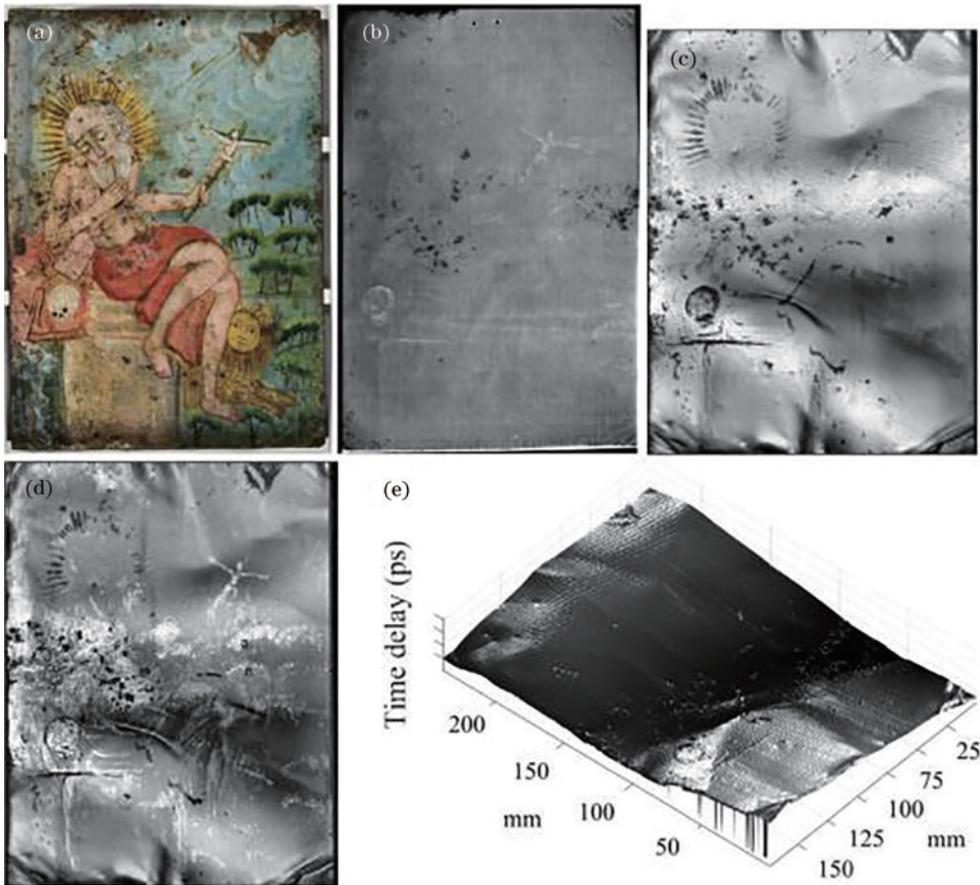


图 23 锡纸油画,大小为 $25\text{ cm} \times 20\text{ cm}$,是 San Geronimo 手持十字架^[37]

Fig. 23 Oil painting on tinfoil with size of $25\text{ cm} \times 20\text{ cm}$, San Geronimo holding a cross^[37]



图 24 三种不同的漆器,分别为 Kentai、Kiji 和 Hikimono^[64]

Fig. 24 Three different types of lacquerware, including Kentai, Kiji, and Hikimono^[64]

物上的应用,国外应用案例还有很多,不仅有平板类的物体,还有一些圆形的文物,例如陶瓷罐,如图 25 所示。太赫兹断层成像技术测试了第十八代王朝的埃及密封陶器,该陶器保存在阿基坦博物馆。二维和三维的太赫兹图像显示出陶罐的内部结构,而未使用 X 射线成像的原因在于担忧产生不可逆的辐射,太赫兹成像技术可以用于检测历史物体中的隐藏材料,特别是对于埃及文物的研究,该技术可实现无创和无损分析^[65]。

国内将太赫兹成像技术首次应用于文化遗产领域

的是来自山西大同大学的杨成全教授团队^[66],他们利用 THz-TDS 对云冈石窟进行了研究,并通过对比不同样品的光谱,定性区分了不同石窟。2013—2016 年,陕西省文物保护研究院承担了科研课题“太赫兹成像技术对壁画结构探查应用研究”,对壁画上的花纹彩绘进行了分析。2014—2016 年,首都师范大学与故宫博物院联合承担北京市科委的项目“太赫兹与红外热波文物多维信息获取与评估系统研究”,对一幅油画进行了深入研究^[67]。但国内对研究太赫兹成像技术在文物上的应用并不深入,但其具有广阔的应用前景,开发并研究适用于国内文物的保护装备迫在眉睫。

4 总结与展望

文物是见证人类文明发展的产物,对文物的保护和修复也是一项长期的工作,这项工作需要多个学科的共同配合,用无损的手段去检测文物一直是文物保护工作者的追求。对于文物的无损检测一般分为两个方向:成像和光谱。成像可以通过获得文物表面和内部信息来说明不同类型文物的制造工艺等,一般使用的成像方式包括 X 射线和高光谱成像等;光谱可以说明文物的组成成分,根据组成成分来选择后续修复所使用的材料,常用的原位分析方法有拉曼光谱和荧光光谱等。太赫兹技术作为近 20 年来新兴的一种无损检测技术,能够与上述所说的成像和光谱等方法形成电磁光谱上的互补。本文介绍了近几年来太赫兹技术在文化遗产领域上的研究进展,利用太赫兹指纹谱,可对文物的组成材料进行判断和区分。国际上,关于太赫兹的文物组成的指纹谱库正在建立,但仍缺少实验细节和统一标准。利用太赫兹穿透性和时间分辨本领等特性,太赫兹波可以穿透文物表面而对内部进行成

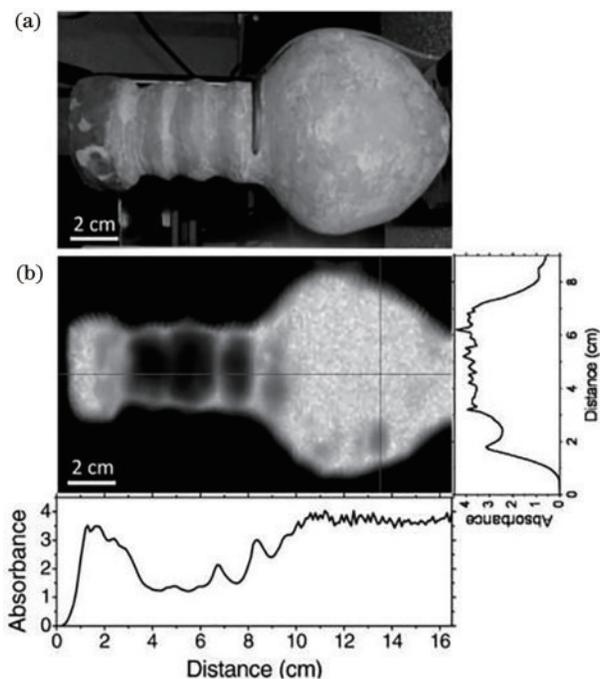


图 25 陶瓷罐的太赫兹图像^[65]

Fig. 25 THz image of a ceramic can^[65]

像,从而发现文物内部的隐藏物和瑕疵。目前太赫兹技术在国外的文物保护科学领域应用较为广泛,而国内的研究者较少,光谱数据库的建立也都是基于国外文物的。研究的文物类型也以油画、木版画等文物类型为主,而我国寺观壁画、墓葬壁画众多,彩绘、陶瓷的文物也不在少数。根据太赫兹技术的特点以及国外现有的研究成果,针对我国文物的特点,太赫兹技术一方面填补指纹谱的空白,一方面进行文物内部成像,与其他科学方法一起为文物事业的发展添砖加瓦。

参 考 文 献

- [1] Keck S. Radiation and optical techniques in the visual examination of paintings[J]. *Applied Optics*, 1969, 8(1): 41-48.
- [2] 韩冰, 葛锦蔓, 任心仪, 等. 基于光频梳的太赫兹器件面形测量技术研究[J]. *中国激光*, 2022, 49(17): 1704001.
Han B, Ge J M, Ren X Y, et al. Research on surface shape measurement technology of terahertz devices based on optical frequency comb[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(17): 1704001.
- [3] 王奇书, 牟达, 周桐宇, 等. 玻纤复合材料分层缺陷太赫兹无损检测技术[J]. *光学学报*, 2021, 41(17): 1712003.
Wang Q S, Mu D, Zhou T Y, et al. Terahertz nondestructive test of delamination defects in glass-fiber-reinforced composite materials[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(17): 1712003.
- [4] Mittleman D M, Gupta M, Neelamani R, et al. Recent advances in terahertz imaging[J]. *Applied Physics B*, 1999, 68(6): 1085-1094.
- [5] Fukunaga K, Hosako I, Kohdzuma Y, et al. Terahertz analysis of an East Asian historical mural painting[J]. *Journal of the European Optical Society: Rapid Publications*, 2010, 5: 10024.
- [6] Ling S J, Qi Z M, Knight D P, et al. Synchrotron FTIR microspectroscopy of single natural silk fibers[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(9): 3344-3349.
- [7] Kliebisch O, Heinecke D C, Dekorsy T. Ultrafast time-domain spectroscopy system using 10 GHz asynchronous optical sampling with 100 kHz scan rate[J]. *Optics Express*, 2016, 24(26): 29930-29940.
- [8] Clark R J H. The scientific investigation of artwork and archaeological artefacts: Raman microscopy as a structural, analytical and forensic tool[J]. *Applied Physics A*, 2007, 89(4): 833-840.
- [9] Anitha A, Brasoveanu A, Duarte M, et al. Restoration of X-ray fluorescence images of hidden paintings[J]. *Signal Processing*, 2013, 93(3): 592-604.
- [10] Ho L, Müller R, Römer M, et al. Analysis of sustained-release tablet film coats using terahertz pulsed imaging[J]. *Journal of Controlled Release*, 2007, 119(3): 253-261.
- [11] Fitzgerald A J, Cole B E, Taday P F. Nondestructive analysis of tablet coating thicknesses using terahertz pulsed imaging[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2005, 94(1): 177-183.
- [12] 葛新浩, 吕默, 钟华, 等. 反射式太赫兹返波振荡器成像系统及其应用[J]. *红外与毫米波学报*, 2010, 29(1): 15-18, 31.
Ge X H, Lü M, Zhong H, et al. Terahertz wave reflection imaging system based on backward wave oscillator and its application[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2010, 29(1): 15-18, 31.
- [13] Novikova A, Markl D, Zeitler J A, et al. A non-destructive method for quality control of the pellet distribution within a MUPS tablet by terahertz pulsed imaging[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2018, 111: 549-555.
- [14] Kawase K, Ogawa Y, Watanabe Y, et al. Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints[J]. *Optics Express*, 2003, 11(20): 2549-2554.
- [15] Federici J F, Schulkin B, Huang F, et al. THz imaging and sensing for security applications: explosives, weapons and drugs[J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2005, 20(7): S266-S280.
- [16] Shen Y C, Lo T, Taday P F, et al. Detection and identification of explosives using terahertz pulsed spectroscopic imaging[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(24): 241116.
- [17] Woodward R M, Appleby R. Terahertz and millimetre wave technology in port and harbour security[J]. *Proceedings of SPIE*, 2005, 5780: 145-152.
- [18] Chen J, Chen Y Q, Zhao H W, et al. Absorption coefficients of selected explosives and related compounds in the range of 0.1–2.8 THz[J]. *Optics Express*, 2007, 15(19): 12060-12067.
- [19] Melinger J S, Laman N, Grischkowsky D. The underlying terahertz vibrational spectrum of explosives solids[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(1): 011102.
- [20] Ferguson B S, Wang S H, Zhong H A, et al. Powder detection with T-ray imaging[J]. *Proceedings of SPIE*, 2003, 5070: 7-16.
- [21] Zhou Q L, Zhang C L, Mu K J, et al. Optical property and spectroscopy studies on the explosive 2, 4, 6-trinitro-1, 3, 5-trihydroxybenzene in the terahertz range[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(10): 101106.
- [22] Zhao Y H, Li Z, Liu J J, et al. Intermolecular vibrational modes and H-bond interactions in crystalline urea investigated by terahertz spectroscopy and theoretical calculation[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 189: 528-534.
- [23] Hamraoui K, Babilotte P, Billard F, et al. Terahertz pulse shaping through propagation in a gas of symmetric top molecules[J]. *Physical Review A*, 2017, 96(4): 043416.
- [24] 李晨毓, 张宏飞, 曲亮, 等. 太赫兹飞行时间成像在漆盒上的应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(6): 0604001.
Li C Y, Zhang H F, Qu L, et al. Application of terahertz time-of-flight imaging to lacquer box[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(6): 0604001.
- [25] 李晨毓, 杨舟, 周庆莉, 等. 结构对太赫兹超材料光调控

- 特性的影响[J]. 红外与激光工程, 2016, 45(7): 0703002.
- Li C Y, Yang Z, Zhou Q L, et al. Influence of structures on optical modulation in terahertz metamaterials[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(7): 0703002.
- [26] 许景周, 张希成. 太赫兹科学技术和应用[M]. 北京: 北京大学出版社, 2007.
- Xu J Z, Zhang X C. Terahertz science and technology and its application[M]. Beijing: Peking University Press, 2007.
- [27] 张存林, 张岩, 赵国忠. 太赫兹感测与成像[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- Zhang C L, Zhang Y, Zhao G Z. Terahertz sensing and imaging[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008.
- [28] Lee Y S. Principles of terahertz science and technology [J]. *Contemporary Physics*, 2012, 53(6): 526-527.
- [29] Kohdzuma Y. Analysis of inorganic pigments with laser Raman spectroscopy[R]. Kinomotocho: Annual Report of Nara National Research Institute for Cultural Properties, 2002: 20-21.
- [30] Redo-Sanchez A, Zhang X C. Terahertz science and technology trends[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2008, 14(2): 260-269.
- [31] Auston D H. Picosecond optoelectric switching and gating in silicon[J]. *Applied Physics Letters*, 1975, 26(3): 101-103.
- [32] Lee C. Picosecond optoelectric switching in GaAs[J]. *Applied Physics Letters*, 1977, 30(2): 84-86.
- [33] Peiponen Kai-Erik, Zeitler J. Axel, Kuwata-Gonokami Makoto. 太赫兹光谱与成像[M]. 崔万照, 李韵, 史平彦, 等, 译. 北京: 国防工业出版社, 2016.
- Peiponen K E, Zeitler J A, Kuwata-Gonokami M. Terahertz spectroscopy and imaging[M]. Cui W Z, Li Y, Shi Y P, et al., Transl. Beijing: National Defense Industry Press, 2016.
- [34] 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[J]. *文物保护与考古科学*, 2016, 28(4): 133-143.
- Zhou P, Qi Y, Li Z Y, et al. Application of terahertz technology in culture heritage conservation[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2016, 28(4): 133-143.
- [35] 杨静, 邱杰夫, 姜辉, 等. 太赫兹技术在绘画类文物上的应用与展望[J]. *红外与毫米波学报*, 2022, 41(1): 218-229.
- Yang J, Qiu J F, Jiang H, et al. The application of terahertz technology in paintings[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2022, 41(1): 218-229.
- [36] 卢民. 太赫兹技术应用于文物保护及修复中的探索[J]. *现代信息科技*, 2022, 6(12): 96-100.
- Lu M. Exploration on the application of terahertz technology in the preservation and restoration of cultural relics[J]. *Modern Information Technology*, 2022, 6(12): 96-100.
- [37] Fukunaga K. THz technology applied to cultural heritage in practice[M]. Tokyo: Springer Japan, 2016.
- [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(48): 9011-9021.
- [39] Schmuttenmaer C A. Exploring dynamics in the far-infrared with terahertz spectroscopy[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(4): 1759-1780.
- [40] 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(4/5/6): 166-170.
- [41] Takahashi M. Terahertz vibrations and hydrogen-bonded networks in crystals[J]. *Crystals*, 2014, 4(2): 74-103.
- [42] Ha T, Lee H, Sim K I, et al. Optimal methodologies for terahertz time-domain spectroscopic analysis of traditional pigments in powder form[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2017, 70(9): 866-871.
- [43] 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[J]. *Proceeding of SPIE*, 2017, 10459: 1045902.
- [44] Hong T, Choi K, Ha T, et al. Terahertz time-domain and Fourier-transform infrared spectroscopy of traditional Korean pigments[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2014, 64(5): 727-731.
- [45] Zhang S B, Zhao G Z, Zhao X Y. Terahertz spectra of edible pigments[J]. *Chinese Optics Letters*, 2011, 9(s1): s10502.
- [46] Hu B B, Nuss M C. Imaging with terahertz waves[J]. *Optics Letters*, 1995, 20(16): 1716-1718.
- [47] Manceau J M, Nevin A, Fotakis C, et al. Terahertz time domain spectroscopy for the analysis of cultural heritage related materials[J]. *Applied Physics B*, 2008, 90(3): 365-368.
- [48] Jackson J B, Mourou M R, Whitaker J F, et al. Terahertz time-domain reflectometry applied to the investigation of hidden mural paintings[C]//2008 Conference on Lasers and Electro-Optics and 2008 Conference on Quantum Electronics and Laser Science, May 4-9, 2008, San Jose, CA, USA. New York: IEEE Press, 2008.
- [49] Jackson J B, Mourou M, Whitaker J F, et al. Terahertz imaging for non-destructive evaluation of mural paintings [J]. *Optics Communications*, 2008, 281(4): 527-532.
- [50] Jackson J B, Mourou M, Labaune J, et al. Terahertz pulse imaging for tree-ring analysis: a preliminary study for dendrochronology applications[J]. *Measurement Science and Technology*, 2009, 20(7): 075502.
- [51] Jackson J B, Bowen J, Walker G, et al. A survey of terahertz applications in cultural heritage conservation science[J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2011, 1(1): 220-231.
- [52] Jackson J B, Labaune J, Bailleul-Lesuer R, et al. Terahertz pulse imaging in archaeology[J]. *Frontiers of Optoelectronics*, 2015, 8(1): 81-92.
- [53] Dong J L, Jackson J B, Melis M, et al. Terahertz frequency-wavelet domain deconvolution for stratigraphic and subsurface investigation of art painting[J]. *Optics*

- Express, 2016, 24(23): 26972-26985.
- [54] Mininberg D T. The museum's mummies: an inside view [J]. Neurosurgery, 2001, 49(1): 192-199.
- [55] Hoffman H, Torres W E, Ernst R D. Paleoradiology: advanced CT in the evaluation of nine Egyptian mummies [J]. Radiographics, 2002, 22(2): 377-385.
- [56] Cesarani F, Martina M C, Ferraris A, et al. Whole-body three-dimensional multidetector CT of 13 Egyptian human mummies[J]. American Journal of Roentgenology, 2003, 180(3): 597-606.
- [57] Stringer M R, Lund D N, Foulds A P, et al. The analysis of human cortical bone by terahertz time-domain spectroscopy[J]. Physics in Medicine and Biology, 2005, 50(14): 3211-3219.
- [58] David A R. Egyptian mummies: an overview[M]//David A R. Egyptian mummies and modern science. Cambridge: Cambridge University Press, 2008: 10-18.
- [59] Öhrström L, Bitzer A, Walther M, et al. Technical note: terahertz imaging of ancient mummies and bone[J]. American Journal of Physical Anthropology, 2010, 142(3): 497-500.
- [60] Bessou M, Chassagne B, Caumes J P, et al. Three-dimensional terahertz computed tomography of human bones[J]. Applied Optics, 2012, 51(28): 6738-6744.
- [61] Öhrström L, Fischer B M, Bitzer A, et al. Terahertz imaging modalities of ancient Egyptian mummified objects and of a naturally mummified rat[J]. The Anatomical Record, 2015, 298(6): 1135-1143.
- [62] Dandolo C L K, Jepsen P U, Christensen M C. Characterization of European lacquers by terahertz (THz) reflectometric imaging[C]//2013 Digital Heritage International Congress, October 28-November 1, 2013, Marseille, France. New York: IEEE Press, 2014: 89-94.
- [63] Dandolo C L K, Gomez-Sepulveda A M, Hernandez-Serrano A I, et al. Examination of painting on metal support by terahertz time-domain imaging[J]. Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2017, 38(10): 1278-1287.
- [64] Dandolo C L K, Fukunaga K, Kohzuma Y, et al. Inspection of Asian lacquer substructures by terahertz time-domain imaging (THz-TDI)[J]. Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2017, 38(4): 425-434.
- [65] Caumes J P, Younus A, Salort S, et al. Terahertz tomographic imaging of XVIIIth dynasty Egyptian sealed pottery[J]. Applied Optics, 2011, 50(20): 3604-3608.
- [66] 杨成全, 孟田华, 卢玉和. 云冈石窟石质、降尘样品的太赫兹光谱分析[J]. 山西大同大学学报(自然科学版), 2011, 27(2): 17-19.
Yang C Q, Meng T H, Lu Y H. Research on terahertz spectrum of the YunGang grotto samples[J]. Journal of Shanxi Datong University (Natural Science Edition), 2011, 27(2): 17-19.
- [67] Zhang Z W, Wang K J, Lei Y, et al. Non-destructive detection of pigments in oil painting by using terahertz tomography[J]. Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 2015, 58(12): 124202.