



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN ÓPTICA, A.C.

Aplicación de la espectroscopía en terahertz para el control de calidad en pieles y caracterización de pinturas al óleo.



Asesor: Dr. Enrique Castro-Camus.

Estudiante: Fís. Arturo Ignacio Hernández Serrano.

Maestría en ciencias (Óptica)

Octubre de 2014
León, Guanajuato, México

Resumen

En este trabajo utilizamos la espectroscopía en terahertz en el dominio del tiempo (THz-TDS) para medir simultáneamente la cantidad de agua y el grosor de muestras de piel utilizados en la industria del curtido de pieles. Usamos radiación en la banda de terahertz ya que ésta es fuertemente absorbida por el agua. Debido a que la radiación no es ionizante, este es un método seguro y por ser una técnica de no contacto este método es no invasivo, y por lo tanto un buen candidato para el control de calidad como método alternativo a las técnicas actuales.

Mediante la deshidratación de una muestra de piel obtuvimos la permitividad compleja de la muestra de piel seca. Esta permitividad junto con la permitividad compleja del agua pueden ser combinadas por medio de un modelo de medio efectivo con el fin de encontrar la permitividad compleja efectiva de la combinación de piel y agua para diferentes fracciones volumétricas.

El modelo matemático fue implementado en un algoritmo computacional, y mediante un ajuste de mínimos cuadrados encontramos los valores de cantidad de agua y grosor que mejor ajustan el modelo con datos experimentales. Se midieron 4 muestras de piel en la configuración de transmisión, cada una de estas muestras diferían en cantidades de agua y grosores. Las muestras de piel presentaban acabado terminado, es decir, ya habían pasado por la última etapa de curtido. Los resultados del algoritmo muestran un error dentro del 2% para grosor y la cantidad de agua medidos con los métodos convencionales; prueba gravimétrica y mediante resistencia eléctrica.

Además se integra una breve sección sobre la aplicación de THz a la conservación de patrimonio histórico, en particular se reporta el índice de refracción complejo en el rango de THz de algunos pigmentos, selladores y bases de preparación utilizados en el siglo XIX.

Agradecimientos

En primer lugar quiero extender un agradecimiento a mis padres por toda la confianza en mí estos últimos 2 años y los consejos que me proporcionaron. También a mi asesor de tesis por la paciencia durante mi trabajo y el conocimiento proporcionado. Por último quiero extender un agradecimiento a la estudiante de licenciatura en bienes muebles Alma Montserrat Gomez Sepúlveda por el trabajo en conjunto sobre aplicaciones de THz a la restauración. Los resultados mostrados en el capítulo 4 son el resultado del trabajo en conjunto.

Publicaciones

A.I. Hernandez-Serrano et. al. “*Quality control of leather by terahertz time-domain spectroscopy*”. Appl. Opt. (under review 2014)

Índice general

1. Introducción	1
1.1. La banda de Terahertz	3
1.1.1. Aplicaciones de la radiación en terahertz	5
1.2. Descripción del trabajo	7
2. Espectroscopía en terahertz en el dominio del tiempo	8
2.1. Sistema THz-TDS	9
2.1.1. Detección mediante PCA	12
2.1.2. Detección mediante cristales electroópticos	13
2.2. Caracterización de materiales mediante THz-TDS en modo de transmisión	16
2.3. Teoría de medio efectivo	20
3. Resultados	24
3.1. Permitividad compleja de piel seca	24
3.2. Determinación de humedad y grosor	27
4. Aplicaciones al estudio de material de obras de arte	32
4.1. Parametros ópticos de pigmentos utilizados en el siglo XIX	34
5. Conclusiones	39
5.1. Trabajo a futuro	40
A. Códigos MATLAB	42
Bibliografía	51

Capítulo 1

Introducción

El curtido es el proceso por el cual la piel animal se convierte en cuero imputrescible, el cual posteriormente se procesa para convertirlo en productos de uso común como zapatos, vestiduras para autos, ropa, etc. Este sector de la industria presenta tanta demanda que se ha logrado alcanzar un alto grado de automatización en distintas etapas del proceso. Desafortunadamente, aún no se cuentan con sistemas de control de calidad en tiempo real. La mayor parte de este control de calidad se realiza a mano y de manera subjetiva sobre el producto terminado. Estas técnicas de control por lo general son muy lentas y dependen del entrenamiento y criterio del personal que las realiza, además, en ocasiones son invasivas, pues es necesario hacerle cambios permanentes al producto. Dos de los parámetros de mayor importancia para garantizar un pliego de piel de calidad son la humedad y el grosor, ya que éstos determinan en buena medida el valor de la pieza.

Actualmente uno de los métodos de medición para la humedad consiste en incrustar electrodos en una muestra de piel, medir la resistencia eléctrica entre estos y en base a esta medición determinar el porcentaje de humedad.

La desventaja de esta técnica, aparte de que deja marcas permanentes a la pieza, es que solo es posible aplicarla a muestras aleatorias, además de que la lectura del instrumento no es confiable cuando el valor de la humedad sobrepasa el 40 %.

Otro método de medición de humedad es mediante un análisis gravimétrico. Este consiste en cortar una muestra de un pliego de piel aleatorio y pesarlo, luego se introduce en un horno a una temperatura de aproximadamente 200 °C para que el agua presente se evapore, posteriormente, se vuelve a pesar la muestra y la diferencia entre el peso inicial y el final determinan la cantidad de agua, es decir, la humedad presente en el pliego completo. El problema con esta técnica radica en que es un método destructivo, además de que el secado de la muestra toma alrededor de tres minutos, algo inaceptable para una línea de producción. La medición del grosor típicamente se realiza utilizando un micrómetro manual con resolución de 0.1 mm.

Es por eso que se necesita de una técnica no-destructiva capaz de medir estos dos parámetros en tiempo real, de manera que pueda ser implementado directamente en la línea de producción y permita un control de calidad eficiente y confiable.

En este trabajo demostramos la posibilidad de realizar la medición del porcentaje de humedad y el grosor mediante espectroscopía en terahertz en el dominio del tiempo (THz-TDS) en modo de transmisión, de manera que la obtención de estos dos parámetros pueda ser realizada en tiempo real y sin necesidad de destruir la muestra. Debido al tiempo de recuperación de estos parámetros, el método de control de calidad usando THz-TDS es un buen candidato para ser implementado en línea de producción.

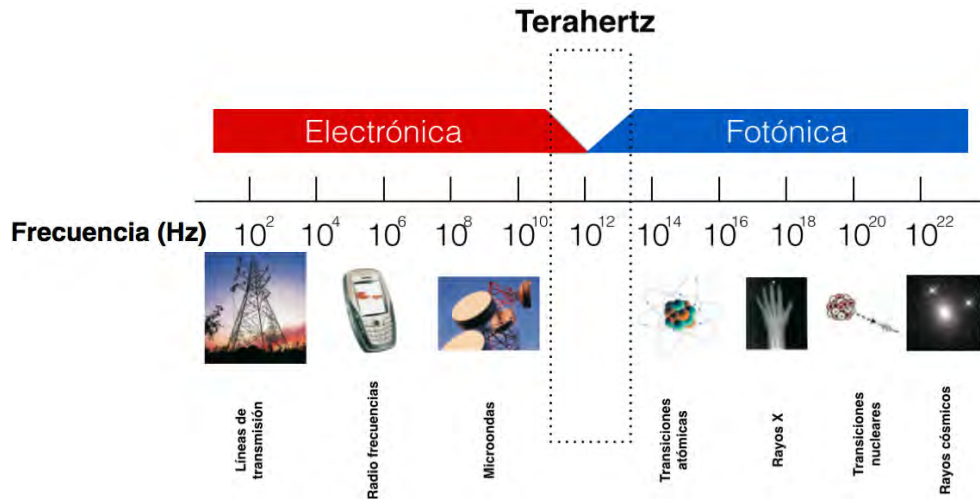


Figura 1.1: Espectro electromagnético incluyendo la banda de terahertz. Se muestran también las diferentes fuentes de radiación para cada banda de frecuencias.

1.1. La banda de Terahertz

La radiación de terahertz (THz), o infrarrojo lejano, se encuentra situada entre las frecuencias de 300 GHz y 10 THz ($30 \mu\text{m}$ a $1000 \mu\text{m}$). En la Figura 1.1 se muestra su ubicación dentro del espectro electromagnético. Como se observa en la figura anterior estas frecuencias se encuentran entre la región infrarroja y las microondas. Sin embargo esta banda de frecuencias no había sido explorada debido a la falta de emisores y detectores para estas frecuencias particulares [1]. Por el lado de la electrónica la oscilación en la frecuencia de THz esta limitada por la respuesta en frecuencia de los transistores. Esta limitante está determinada por el tiempo que le toma a un electrón viajar a través del dispositivo, que a su vez está determinado por el tamaño del dispositivo y por la movilidad del portador de carga [2]. Por el lado de la óptica tampoco fue posible acceder a esta banda puesto que no existían detectores capaces de observar esta radiación, ya que la energía

incoherente de radiación de un cuerpo negro a temperatura ambiente es de 25 meV que es aproximadamente 6 veces mas grande que la de un fotón de 1 THz, es decir la detección de radiación de THz no es posible con los detectores ópticos convencionales debido a que el ruido termico ambiental es mucho mayor. Además de que un fotón de THz es incapaz de excitar electrones hacia la banda de conducción de un fotodiodo. Fue el advenimiento de los láseres de pulsos ultracortos lo que permitió a los espectroscopistas acceder a esta región. Auston introdujo por primera vez una antena de semiconductor capaz de generar o detectar radiación en terahertz mediante la excitación de un láser de femtosegundos [3]. Años despues se demostró la posibilidad de generar y detectar esta misma radiación mediante rectificación óptica utilizando cristales no lineales y electro-ópticos, generando anchos de banda por encima de los 4 THz [4]. Desarrollos posteriores produjeron dispositivos más eficientes que dieron como resultado la producción y detección de pulsos coherentes de terahertz, hasta el desarrollo de lo que hoy se conoce como espectroscopía en terahertz en el dominio del tiempo (THz-TDS) [5]. Debido a que esta técnica devuelve el valor del campo eléctrico, THz-TDS tiene una ventaja sobre otras técnicas espectroscópicas (Raman, Infrarroja, etc.) debido a que mediante la transformada de Fourier se puede obtener la amplitud y fase del campo [6]. Esto da la posibilidad de poder extraer el índice de refracción complejo de una muestra [7, 8]. Debido a que el índice de refracción complejo es característico de cada material, es posible identificar diferentes medios mediante la información espectral del pulso que se transmite o se refleja de dicha muestra [9, 10].

1.1.1. Aplicaciones de la radiación en terahertz

Con el advenimiento de la tecnología de terahertz, se ha podido determinar el comportamiento de la materia en esta banda. El número de aplicaciones de esta técnica se ha incrementado con el paso de los años dentro de distintos campos como lo son la seguridad [11], comunicaciones [12], imágenes biomédicas [13, 14], dinámica molecular [15, 16], etc. A continuación se enlistan algunas aplicaciones importantes:

- Espectroscopía de sólidos cristalinos y no cristalinos: Las marcas espectrales de cada muestra cristalina, pueden dar la pauta a crear un catálogo de reconocimiento espectral que contenga varias sustancias o productos importantes como explosivos, aditivos de comidas o biomoléculas [17]. Además con esta técnica es posible extraer parámetros como la conductividad eléctrica [18].
- Estudio de líquidos y biomoléculas: La radiación de terahertz es sensible a los movimientos colectivos y de relajación de algunas moléculas [19]. Algunas aplicaciones de este hecho incluyen la determinación de cantidad de glucosa, alcohol, petróleo y contenido de agua en diversas muestras [20, 21]. Mediante esta técnica se han encontrado nuevos modos vibracionales colectivos de alcoholes [22, 23], así como cambios en la dinámica de relajación en líquidos iónicos [24, 25].
- Semiconductores: La dinámica de los portadores de carga dentro de los semiconductores sucede en tiempos de femtosegundos a nanosegundos y es posible estudiarla con radiación en THz [18, 26]. Dichos estudios son llamados de excitación-prueba (pump-probe), donde los pulsos de

excitación y prueba pueden ser una combinación de pulso de terahertz, visible o luz continua [27].

- **Imágenes biomédicas:** De acuerdo con la teoría cuántica la energía de un fotón a 1 THz es igual a $6,6 \times 10^{-22}$ J ó 4.1 meV. Ya que la energía para ionizar un átomo es 1,000 veces mayor, entonces la radiación en terahertz se puede considerar no ionizante. Debido a que el agua es bastante opaca en la región de THz, es posible seguir la dinámica de hidratación o deshidratación de un tejido mediante la cantidad de radiación transmitida a través de él. Además, encontrando la función dieléctrica de un tejido es posible detectar tumores [28], cáncer de piel [29, 30], caries [31, 32], etc.
- **Imágenes de seguridad:** Con la realización de imágenes en THz es posible identificar objetos peligrosos como armas, drogas o explosivos, esto gracias que éstos presentan una respuesta dieléctrica característica en esta banda de frecuencia [11]. Esta identificación espectral en particular puede servir en aeropuertos de manera que se pueda revisar a una persona sin necesidad de invadirla [33].
- **Conservación de obras de arte:** La formación de imágenes usando radiación en la banda de THz es un nuevo método no destructivo con el cual analizar la estructura interna de obras de arte. Como esta radiación puede penetrar en materiales opacos en el visible, la técnica se ha utilizado para encontrar la composición de capas que componen un trabajo de arte dando información suficiente para su conservación y restauración [34–36].

1.2. Descripción del trabajo

En este trabajo se propone un nuevo método para el control de calidad de pliegos de piel para la industria del curtido. Mediante la técnica de THz-TDS, combinado con un modelo de medio efectivo, se encuentran el porcentaje de humedad y el grosor de muestras de piel en las cuales estos dos parámetros difieren. En el capítulo 2 se muestra el arreglo experimental para THz-TDS en el modo de transmisión así como los detalle técnicos del espectrómetro usado y de los sistemas de emisión y detección de los pulsos de THz. En este mismo capítulo se muestra el modelo matemático usado para la extracción de los parametros ópticos de la piel. Para finalizar este capítulo se detalla el procesamiento de la señal dada por el espectrómetro, así como el algoritmo de ajuste con el cual es posible encontrar los parametros de interés. En el capítulo 3 se muestran los resultados del algoritmo de ajuste y estos se comparan con los obtenidos mediante las técnicas convencionales. En el capítulo 4 se presenta la aplicación de THz-TDS en conservación de obras de arte, en particular, se reporta el índice de refracción de algunos pigmentos, selladores y bases de preparación utilizados en el siglo XIX por el pintor mexicano Hermenegildo Bustos. El capítulo 5 se reserva para la discusión y conclusiones sobre esta nueva técnica, además del trabajo a futuro. En el apéndice se incluye el código para el ajuste utilizado.

Capítulo 2

Espectroscopía en terahertz en el dominio del tiempo

En este capítulo se presenta el sistema THz-TDS utilizado para la realización de este trabajo, así como los principios teóricos necesarios para la extracción del índice de refracción complejo de materiales para esta banda de frecuencias.

En la sección 2.1 se describe el sistema THz-TDS, así como los dispositivos conocidos como antena fotoconductive (PCA, por sus siglas en inglés) y cristales no lineales, que son usados para la emisión y detección de radiación de THz. En la sección 2.2 se presenta la teoría necesaria para modelar la transmisión de radiación a través de un material. Usando este formalismo es posible extraer el índice de refracción complejo de la muestra. A partir de los espectros medidos para la muestra, en esta misma sección se detalla la metodología para la extracción del índice de refracción complejo. Por último en la sección 2.3 se describe la teoría de medio efectivo, que servirá para conocer la permitividad compleja de un medio conformado por varios mate-

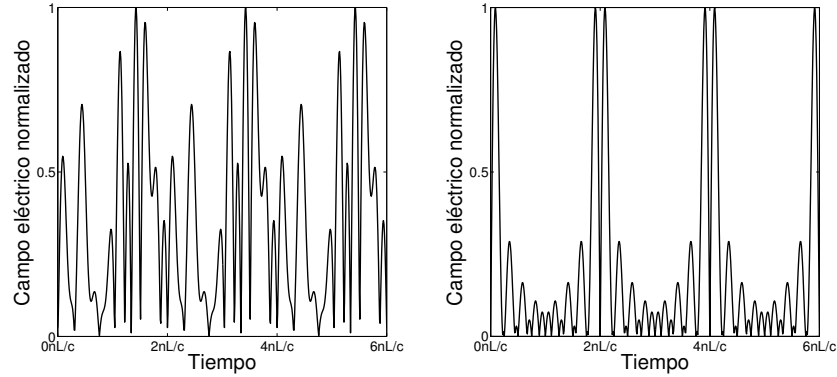


Figura 2.1: Pulsos producidos por la cavidad resonante de un láser. La frecuencia de repetición de cada pulso es $2nL/c$ donde n es el índice de refracción de la cavidad, L la longitud de la cavidad y c la velocidad de la luz. a) Modos con relación de fase aleatoria. b) Modos con relación de fase bien definida. En este cálculo se utilizaron ocho modos resonantes de la cavidad

riales a partir de la permitividad de los materiales individuales y la fracción volumétrica que ocupan cada uno de estos en el medio.

2.1. Sistema THz-TDS

Los sistemas para realizar THz-TDS están basados en láseres emisores de pulsos con duración de entre 10 y 100 femtosegundos aproximadamente [37]. Estos láseres generan pulsos de alta energía (en comparación con los láseres de onda continua) y periódicos, empleando la técnica de amarre de modos [5]. La cavidad del láser, que contiene un medio activo, soporta el laséo de varios modos de la cavidad simultáneamente. Sin embargo si estos modos no presentan una relación de fase lineal definida, la salida fluctuará aleatoriamente sobre un valor promedio de la amplitud. Si los modos de la cavidad

presentan una relación de fase lineal, el resultado serán pulsos bien definidos y periódicos, con la periodicidad dada por la longitud de la cavidad [1]. Esto se muestra en la Figura 2.1. Para generar pulsos cortos es necesario un medio activo con una banda de emisión ancha que pueda amplificar varios modos de la cavidad. El medio activo más utilizado es el Ti:Zafiro, este material tiene un ancho de banda de 650 nm hasta 1,100 nm [38].

El arreglo del sistema THz-TDS es el que se muestra en la Figura 2.2. Un pulso de femtosegundos centrado en 800 nm es dividido mediante un divisor de haz, uno de estos pulsos va directamente hacia el emisor de THz, éste generalmente se conoce como haz de generación. El pulso de THz generado es colectado y enfocado en la muestra. La otra parte del pulso de femtosegundos es conocido como haz de disparo y es dirigido hacia una línea de retardo variable, para después hacerlo llegar hacia el detector. Variando éste retardo es posible muestrear al pulso de THz a lo largo de su duración.

En este trabajo se utilizó un láser amplificado de Ti-Zafiro (Coherent, modelo Libra HE) que emite pulsos con duración de 50 fs centrados a 800 nm, con potencia promedio de 3.5 W a una tasa de repetición de 1 kHz. Los cristales generador y detector de THz fueron de ZnTe con orientación [110].

Debido a la naturaleza de detección del sistema THz-TDS, un pulso de THz solo puede ser detectado cuando el pulso de femtosegundos también se encuentra presente. Esto asegura que el sistema es insensible a ruido ambiental. Una explicación de esto se deja hasta las secciones 2.1.1 y 2.1.2.

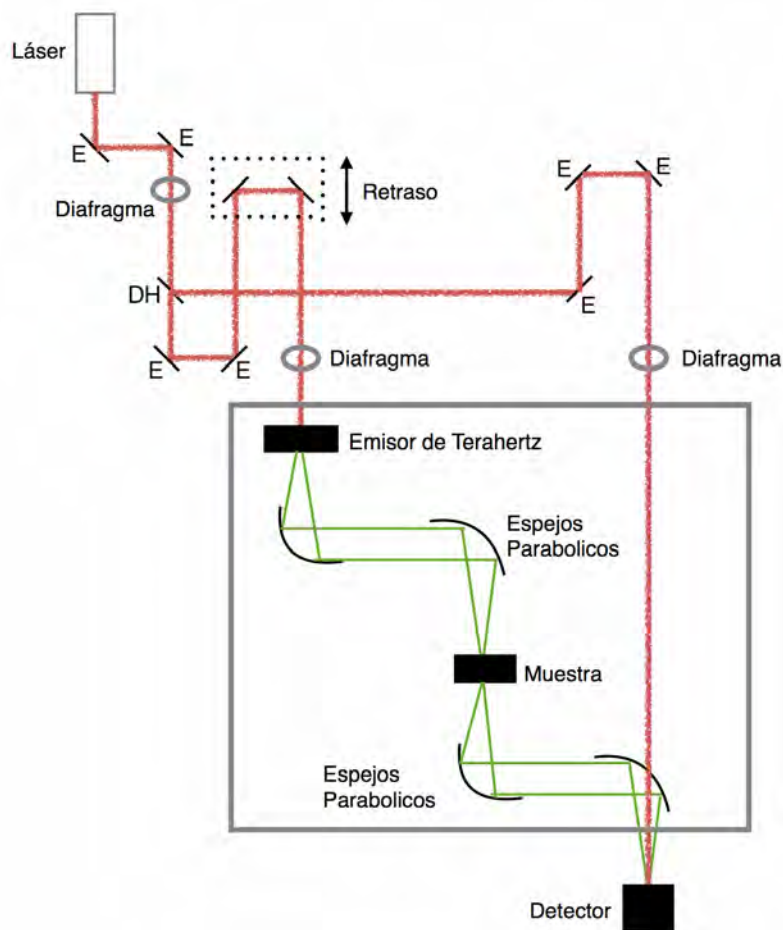


Figura 2.2: Arreglo para THz-TDS en modo de transmisión. El pulso de femtosegundos es dirigido mediante espejos (E) y dividido mediante un divisor de haz (DH). Uno de estos pulsos llega al emisor de THz mientras que el otro se utiliza para detectar el pulso de THz. El retraso variable se utiliza para acoplar en diferentes tiempos el pulso de femtosegundos con el de THz.

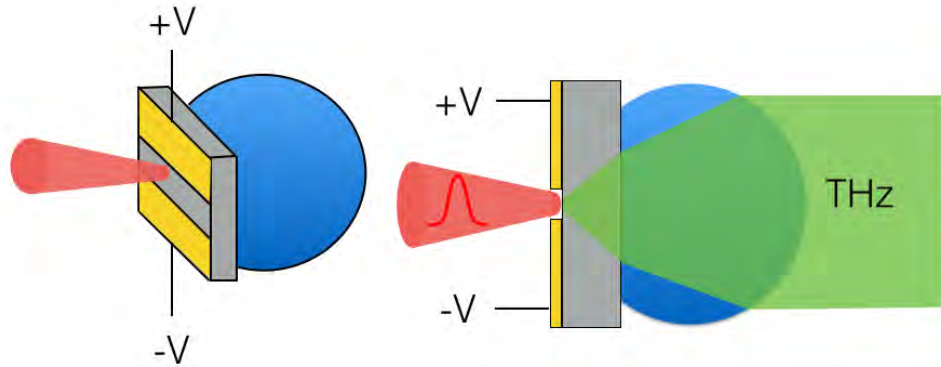


Figura 2.3: Antena generadora de radiación de terahertz. Cuando el pulso óptico crea el par electrón-hueco, la diferencia de potencial en los electrodos acelera las cargas creando un transiente electromagnético que contiene frecuencias en la banda de terahertz. Un lente hiperhemisférico de silicio es colocado detrás de la antena para colimar la radiación.

2.1.1. Detección mediante PCA

El primer dispositivo que se estudiará para la generación y detección de THz es la antena fotoconductive. Ésta consiste en un par de electrodos, conectados a una diferencia de potencial, sobre un sustrato semiconductor. La geometría de esta antena se muestra en la Figura 2.3 [1].

Un pulso óptico con duración de femtosegundos es enfocado en el espacio entre los electrodos, este pulso tiene una longitud de onda que excede la energía de banda prohibida del semiconductor, y en consecuencia, se crean pares electrón-hueco. Estas cargas son aceleradas hacia los electrodos debido a la diferencia de potencial a la cual están sometidos. Para el GaAs estos portadores de carga acelerados son nuevamente recapturados dentro del semiconductor en una escala de tiempo que pueden ser de algunas decenas de nanosegundos hasta algunas centenas de femtosegundos [39], dependiendo del semiconductor, y el sistema regresa al equilibrio. Se puede demostrar que en el campo lejano este transiente de cargas aceleradas genera un campo

eléctrico dado por [40, 41]

$$E_{\text{THz}} \propto \frac{\partial I_{PC}}{\partial t}, \quad (2.1)$$

donde E_{THz} es el campo eléctrico de THz lejos del emisor e I_{PC} es la fotocorriente generada entre los electrodos. Existe mucha investigación acerca de los materiales para fabricar una PCA pero el más comunmente usado es arseniuro de galio crecido a baja temperatura (LT-GaAs) [37].

Para la detección de THz con antena fotoconductiva, el pulso de femtosegundos incidente en la antena genera pares electrón-hueco. En este caso los electrodos de la PCA no están sometidos a alguna diferencia de potencial, en cambio, es el campo eléctrico de THz el que acelera estas cargas antes de que sean recapturadas dentro del semiconductor [39]. Como resultado, se genera una corriente eléctrica entre los electrodos dada por

$$J(t) = \int_{-\infty}^{\infty} E_{\text{THz}}(t')\sigma(t-t')dt', \quad (2.2)$$

donde t es el retraso relativo entre ambos pulsos y σ es la conductividad inducida por el pulso de femtosegundos. La corriente generada es amplificada y convertida en voltaje para después ser detectada. Los métodos de detección de este voltaje se analizarán en la siguiente sección.

2.1.2. Detección mediante cristales electroópticos

El efecto electroóptico ocurre en cristales que no poseen simetría de inversión [42]. En estos materiales, la polarización inducida por un campo eléctrico

externo está dada por [42]

$$P_i^{(2)} = \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{i,j,k}^{(2)} E_j E_k, \quad (2.3)$$

donde $P_i^{(2)}$ es la i -ésima componente de la polarización de segundo orden, $\chi_{i,j,k}$ es la componente (i, j, k) del tensor de susceptibilidad eléctrica de segundo orden y ϵ_0 la constante dieléctrica del vacío. Para la generación de THz se pueden utilizar distintos cristales electroópticos, como GaAs, GaP, InP, GaSe, ZnTe [3]. Para todos éstos la polarización inducida depende de la dirección en la que incide el campo eléctrico y en particular para el GaAs se puede demostrar que [42]

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} \propto E_0^2 \text{sen} \theta \begin{pmatrix} \cos \theta \text{sen} \phi \\ \cos \theta \cos \phi \\ \text{sen} \theta \text{sen} \phi \cos \phi \end{pmatrix}, \quad (2.4)$$

donde θ y ϕ son los ángulos azimutal y polar respectivamente, este cristal fue utilizado para la realización de este trabajo. En los casos de cristales con estructura zinc blenda la polarización máxima ocurre cuando el campo eléctrico es paralelo a las direcciones $[\bar{1}11]$ ó $[1\bar{1}1]$ [43]. Un pulso de femtosegundos se puede modelar matemáticamente como $E(t) = E_0 e^{-at^2} e^{i\omega t}$, donde a esta relacionada con la duración del pulso y ω es la frecuencia central. Colocando el modelo matemático del pulso dentro de la ec.2.4 se obtiene que la polarización inducida en el cristal es

$$\vec{P} \propto E_0^2 e^{2at^2}. \quad (2.5)$$

Esta polarización es proporcional a la envolvente del pulso de femtosegundos. La polarización dependiente del tiempo funciona como término fuente de radiación de THz, la cual puede ser calculada por la ecuación de onda dada por [44]

$$\nabla^2 \vec{E}_T - \frac{n_T^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}_T}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{(2)}}{\partial t^2}, \quad (2.6)$$

donde el subíndice T denota THz.

Para la detección de THz mediante cristal se hace uso del efecto Pockels; cuando un campo eléctrico se aplica sobre un cristal electroóptico, éste presentará un cambio en su índice de refracción. Aquí el campo (cuasi-)estático es el pulso de THz, ya que éste es aproximadamente cien veces más largo temporalmente que el pulso óptico. Cuando el pulso de THz llega en cierto instante de tiempo, éste vuelve birrefringente al cristal, simultáneamente el pulso óptico se propaga en el cristal y cambia su estado de polarización de lineal a elíptico debido a que el cristal ahora se comporta como una placa de onda. Posteriormente este pulso pasa a través de una placa de cuarto de onda que cambia el estado de polarización del pulso a elíptico para después ser separado en sus componentes de polarización mediante un prisma Glan-Taylor. Finalmente la intensidad es detectada en un par de fotodiodos conectados a un amplificador "lock-in". Estos fotodiodos se encuentran al mismo voltaje de manera que cuando no existe pulso en ellos el voltaje neto es cero. El grado de birrefringencia del cristal depende de la amplitud del campo eléctrico (cuasi-)estático. El sistema de detección por cristal se muestra en la Figura 2.4 [1].

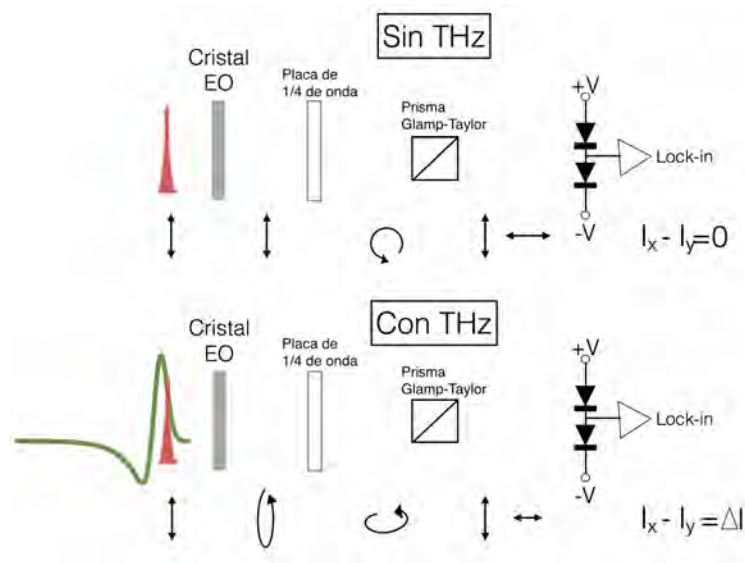


Figura 2.4: Sistema de detección de mediante cristal electroóptico (EO). La detección se realiza mediante la manipulación del estado de polarización del pulso de femtosegundos. Los fotodiodos detectan la diferencia entre las polarizaciones x e y .

2.2. Caracterización de materiales mediante THz-TDS en modo de transmisión

Debido a que THz-TDS permite obtener información acerca de amplitud y fase del pulso, es posible encontrar el índice de refracción complejo de diferentes materiales sin necesidad de recurrir a las ecuaciones de Kramer-Kronig. En la Figura 2.5 se muestra esquemáticamente la propagación del pulso dentro de un material con índice de refracción complejo $\tilde{n}_s = n + i\kappa$ y grosor d .

Para obtener los parámetros ópticos del material es necesario obtener el campo eléctrico como función del tiempo en ausencia de muestra. Este es el campo eléctrico de referencia $E_{\text{ref}}(t)$. Después, la muestra es colocada para obtener el campo eléctrico transmitido. A éste se le conoce como campo

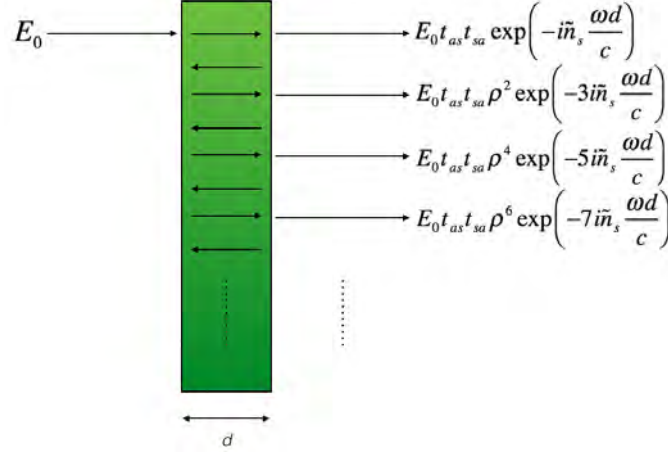


Figura 2.5: Propagación del pulso a través de un medio homogéneo. El índice de refracción del dieléctrico es \tilde{n}_s , mientras que el del espacio libre se denota con n_0 . El grosor del dieléctrico es d . t_{as} y t_{sa} son los coeficientes de Fresnel de transmisión de la interfaz aire-muestra y muestra-aire, respectivamente, mientras que ρ es el coeficiente de Fresnel de reflexión en la interfaz muestra-aire. En la figura se muestran varias propagaciones intermedias que se encuentran separadas espacialmente para una mejor visualización.

eléctrico de muestra $E_{samp}(t)$. Ambos campos son trasladados al dominio de frecuencias mediante la transformada de Fourier. Estos campos se denotan por $\tilde{E}_{ref}(\omega) = E_{ref}(\omega)e^{i\phi_{ref}(\omega)}$ y $\tilde{E}_{samp}(\omega) = E_{samp}(\omega)e^{i\phi_{samp}(\omega)}$. La transmitancia compleja se define como el cociente del campo eléctrico de muestra entre el campo eléctrico de referencia, todo en el dominio de frecuencias, y viene dado por

$$\tilde{T}(\omega) = \frac{\tilde{E}_{samp}(\omega)}{\tilde{E}_{ref}(\omega)} = \frac{E_{samp}}{E_{ref}} e^{i(\phi_{samp}(\omega) - \phi_{ref}(\omega))}. \quad (2.7)$$

El caso mostrado en la Figura 2.5 es de incidencia normal, por lo que los pulsos que corresponden a las reflexiones internas en la muestra se traslapan. De manera teórica esta transmitancia se puede modelar utilizando el índice de refracción complejo \tilde{n} y los coeficientes de Fresnel de transmisión, $t_{as} = \frac{2}{(\tilde{n}+1)}$

y $t_{sa} = \frac{2\tilde{n}}{(\tilde{n}+1)}$. La transmisión total es la suma de todas las ondas transmitidas como [45]

$$E_t(\omega) = t_{as}t_{sa}e^{-i(n-i\kappa-i\kappa_{scatt})\frac{\omega d}{c}}FP(\omega)E_0, \quad (2.8)$$

donde FP es el termino de Fabry-Perot que surge como consecuencia de las reflexiones múltiples dentro del material y κ_{scatt} es una corrección a la parte imaginaria del índice de refracción debido a la rugosidad de la superficie del dieléctrico que está dado por [39]

$$\kappa_{scatt} = \frac{c}{\omega d} \left((\sqrt{\epsilon} - 1) \frac{4\pi\tau \cos \theta}{\lambda} \right)^2, \quad (2.9)$$

donde ϵ es la permitividad del material, τ es la rugosidad de la superficie y θ es el angulo de incidencia.

Si se supone reflexiones infinitas dentro del material el término de Fabry-Perot toma la forma

$$FP(\omega) = \left(1 - \rho^2 e^{-2i\tilde{n}_s(\omega)\frac{\omega d}{c}} \right)^{-1}. \quad (2.10)$$

Para un tamaño de ventana temporal que sólo contenga el pulso principal, el término de Fabry-Perot se aproxima a 1 y no vuelve a figurar en las ecuaciones. En caso contrario se debe tomar en cuenta al momento de estimar los parámetros ópticos. Para este trabajo, el tamaño de la ventana fue tal que el temino de Fabry-Perot se desprecia en las ecuaciones.

El algoritmo para obtener el índice de refracción complejo se basa en el método numérico del punto fijo [46]. Las ecuaciones a resolver son:

$$n_s = g_1(n_s, \kappa_s) = -\frac{c}{\omega d} \left(\arg[T_{meas}(\omega)] - \arg\left[\frac{4\tilde{n}_s n_0}{(\tilde{n}_s + n_0)^2}\right] + n_0 \right) \quad (2.11)$$

y

$$\kappa_s = g_2(n_s, \kappa_s) = -\frac{c}{\omega d} \left(\ln |T_{meas}(\omega)| - \ln \left| \frac{4\tilde{n}_s n_0}{(\tilde{n}_s + n_0)^2} \right| \right), \quad (2.12)$$

donde n_s y κ_s son la parte real e imaginaria del índice de refracción complejo \tilde{n}_s respectivamente, n_0 es el índice de refracción del aire y $T_{meas}(\omega)$ es la transmitancia compleja medida. Para obtener el índice de refracción complejo mediante estas ultimas dos ecuaciones primero hay que suponer un valor inicial para n_s y κ_s . Luego estos valores son colocados del lado derecho de las ecuaciones 2.11 y 2.12 para obtener nuevos valores de n_s y κ_s . El proceso se repite para estos dos nuevos valores hasta que la diferencia entre los resultados anteriores y los nuevos sea menor a un cierto error establecido por el usuario. En particular para este trabajo se utilizó un valor de 0.01 %.

Como se observa en la ec. 2.11 es necesario utilizar la información de fase para la extracción de los parametros ópticos. Esta fase se define como $\tan^{-1}\left(\frac{Im(T_{meas}(\omega))}{Re(T_{meas}(\omega))}\right)$. Debido a la periodicidad de la funcion tangente, es decir $\tan(\phi) = \tan(\phi + 2\pi n)$, donde n es un número entero, los valores de ϕ generalmente se acotan entre π y $-\pi$, es decir la fase se encuentra envuelta. La manera común para desenvolver esta fase es sumar o restar multiplos de 2π en cada punto de discontinuidad de la fase, es decir, donde la fase pase de $-\pi$ a π o en sentido contrario,

$$\phi(\omega) = \angle T_{meas}(\omega) \pm 2\pi N, \quad (2.13)$$

donde N es un entero. La señal con la mejor razón de señal-ruido es aproximadamente después de 300 GHz, antes de esta frecuencia la señal presenta una cantidad considerable de ruido, lo que genera discontinuidades artificia-

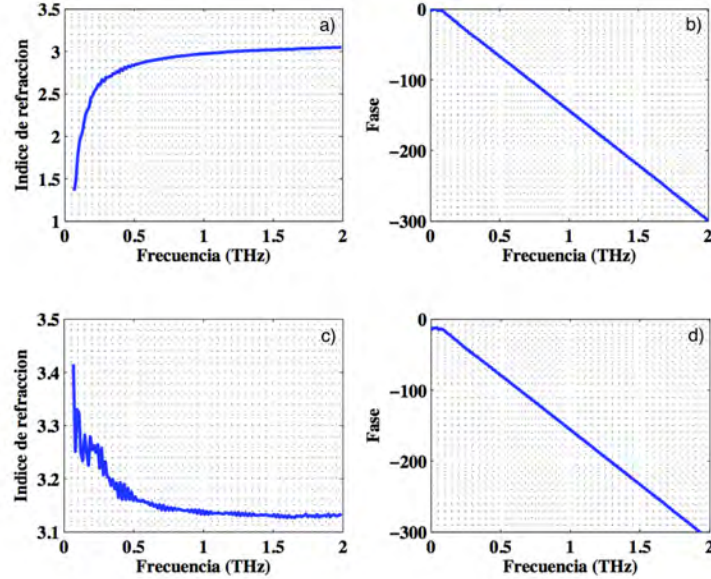


Figura 2.6: Desenvolvimiento de fase. a) parte real del índice de refracción obtenido usando la fase mostrada en b) para una muestra de piel. c) Índice de refracción obtenido usando la fase mostrada en d) después de extrapolar la parte por debajo de 300 GHz.

les y un mal desenvolvimiento de fase. La obtención del índice de refracción complejo utilizando la fase con el ruido en baja frecuencia puede llevar a resultados erróneos. Para aliviar este problema es necesario ajustar una recta a la parte de la fase con mejor relación señal-ruido. En la mayoría de los casos la suposición de una fase lineal es suficiente [46]. La recta ajustada es de la forma $ax + b$, teniendo esta información se resta b a la fase. Un ejemplo de lo anterior se muestra en la Figura 2.6.

2.3. Teoría de medio efectivo

La teoría de medio efectivo (EMT por sus siglas en inglés) es útil para encontrar la permitividad de un medio conformado por dos o más materiales, esto si se conocen las permitividades de los materiales por separado y la

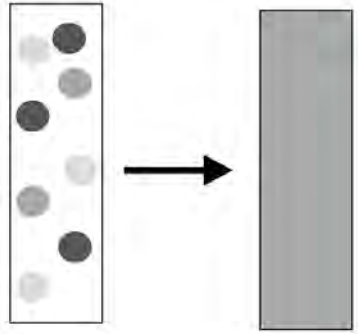


Figura 2.7: Descripción esquemática de la teoría de medio efectivo. Los círculos denotan los diferentes componentes en el material matriz. Después de aplicar EMT lo que se obtiene es un medio con propiedades homogéneas equivalentes al medio inhomogéneo.

fracción volumétrica que éstos ocupan en el medio. Una restricción de esta teoría es que las inclusiones en el medio deben ser tan pequeñas que el espaciamiento de la radiación es despreciable [47]. En la Figura 2.7 se muestran estas ideas.

Existen diferentes modelos de medio efectivo, cada uno resultado de diferentes suposiciones sobre los componentes que conforman el medio. A continuación se listan algunos:

- Modelo de Clausius-Mossotti: La deducción de este modelo depende solamente del concepto de campo eléctrico molecular, que es el campo eléctrico en una posición molecular dentro de un dieléctrico producido por todas los campos externos y moleculares a excepción de la molécula en el punto de consideración [15]. La forma matemática de este modelo es

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_j, \quad (2.14)$$

donde ϵ es la permitividad efectiva del medio, α_j es la polarizabilidad de las moléculas componentes y N_j el número de moléculas j con pola-

rizabilidad α_j . La desventaja de este modelo es que supone un campo uniforme para todas las moléculas.

- Modelo de Maxwell-Garnet: Este modelo asume una forma esférica para las inclusiones de material dentro del medio receptor. La forma matemática de este modelo es

$$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} = \sum_j \eta_j \frac{\epsilon_j - \epsilon_0}{\epsilon_j + 2\epsilon_0}, \quad (2.15)$$

donde ϵ_0 es la permitividad de la matriz, ϵ_i la permitividad de cada componente y η_j la fracción volumétrica de cada componente con respecto al volumen total. La desventaja de este método radica en su deducción debido a que supone componentes esféricas dentro del material.

- Modelo de Bruggeman: Este modelo es una mejora al modelo de Clausius-Mossotti, debido a que toma en cuenta un campo eléctrico diferente que afecta a cada molécula dentro del material. En este caso las funciones dieléctricas cumplen

$$\sum_j \eta_j \frac{\epsilon_j - \epsilon}{\epsilon_j + 2\epsilon} = 0. \quad (2.16)$$

Esta ecuación tiene una gran similitud con la del modelo de Maxwell-Garnett y ésto es debido a que en este modelo también se suponen inclusiones esféricas, lo que representa una desventaja.

- Modelo de Landau-Lifshitz-Looyenga (LLL): Este modelo se deduce bajo la suposición de que las diferencias de las permitividades entre los materiales que componen el medio son pequeñas comparadas con

los valores mismos de la permitividad. La forma matemática de este modelo viene dada por:

$$\epsilon^{1/3} = \sum_j \eta_j \epsilon_j^{1/3} \quad (2.17)$$

La ventaja de este modelo es que no supone alguna forma en particular para las componentes del medio.

Capítulo 3

Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de los experimentos realizados a cuatro muestras de piel que difieren en porcentaje de humedad y grosor. Se midió la transmitancia en THz de estas muestras y se ajustó a un modelo teórico tomando como variables de ajuste el porcentaje de humedad y grosor, utilizando el modelo LLL como medio efectivo [45]. Para poder usar este modelo, primero se mide la permitividad compleja de una muestra de piel seca. Para la permitividad compleja del agua se utiliza el modelo doble de Debye [48]. La información se procesa en un algoritmo de ajuste de mínimos cuadrado obteniéndose así los parámetros buscados.

3.1. Permitividad compleja de piel seca

Todos los modelos de medio efectivo necesitan conocer la permitividad de los componentes por separado. Es por eso que si se quiere encontrar la cantidad de agua presente en una muestra de piel, primero hay que conocer la permitividad de la piel seca. Para conocer esta permitividad, primero se

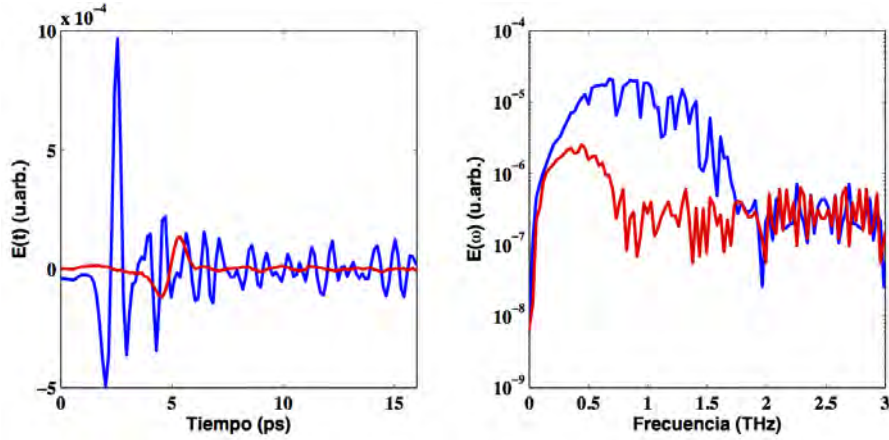


Figura 3.1: Campo eléctrico de referencia y a través de la muestra. En a) campo de referencia (aire) y el transmitido a través de la piel seca. b) espectros de los campos correspondientes.

deshidrató una muestra dentro de un horno a 90°C durante tres días. En la Figura 3.1 se muestran los campos eléctricos y espectros de los pulsos de referencia (aire) y el transmitido a través de la muestra de piel seca. Con ésta información es posible utilizar las ecuaciones 2.11 y 2.12 para extraer la permitividad de la piel seca. Ésta se muestra en la Figura 3.2 donde ϵ_{eff} es la permitividad efectiva de la piel seca. Un polinomio de segundo grado se ajusta a los datos experimentales con el fin de interpolar los valores de la permitividad compleja para cualquier frecuencia entre 0.2 hasta 1 THz. Una vez teniendo la permitividad de la piel seca y conociendo la permitividad del agua a las frecuencias de interés mediante el modelo doble de Debye, es posible utilizar la ecuación 2.16 de medio efectivo para modelar la permitividad de la piel con diferentes porcentajes de humedad. En la Figura 3.3 se muestra la permitividad efectiva de la piel con porcentajes de humedad desde 0% hasta 100% en incrementos de 20%.

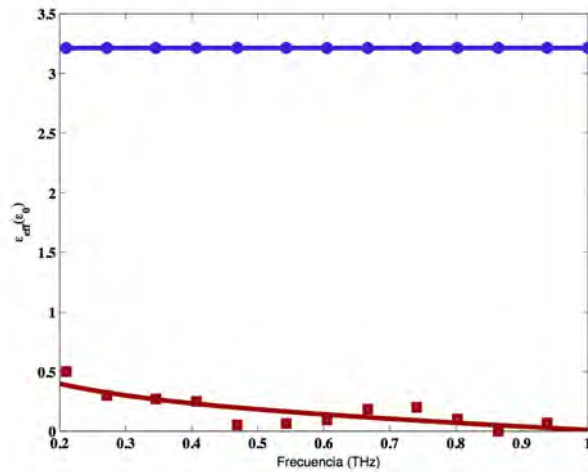


Figura 3.2: Permitividad de la muestra de piel seca. Los puntos azules representan la parte real mientras que los rojos la parte imaginaria, ambos obtenidos experimentalmente. Ambas partes fueron ajustadas a un polinomio de segundo grado con el fin de obtener el valor de la permitividad compleja a cualquier frecuencia dentro de 0.2 THz hasta 1 THz.

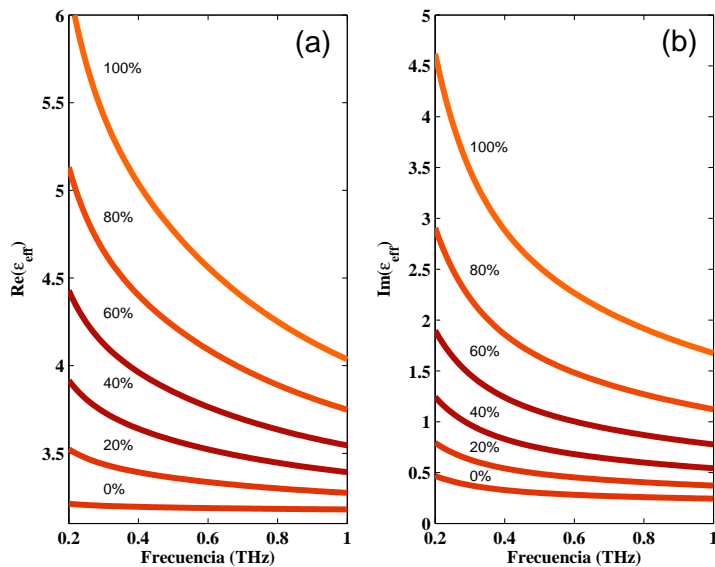


Figura 3.3: Permitividad compleja de piel hidratada. a) Parte real y b) parte imaginaria de la permitividad. Se muestran diferentes porcentajes de humedad desde 0% hasta 100% con incrementos de 20%.

3.2. Determinación de humedad y grosor

Una vez teniendo la permitividad de la piel para cualquier frecuencia y cualquier porcentaje de humedad, es posible implementar un algoritmo iterativo que ayude a conocer el porcentaje de humedad y el grosor ajustando el espectro transmitido con la expresión teórica de éste. El algoritmo que utilizamos emplea el método numérico de mínimos cuadrados.

Para el porcentaje de humedad, lo que el algoritmo ajusta es la fracción volumétrica de agua a_w que está relacionada con el porcentaje de humedad mediante

$$H_{\%} = \frac{a_w \rho_w}{a_w \rho_w + a_s \rho_s} 100 \%, \quad (3.1)$$

donde $H_{\%}$ es el porcentaje de humedad, a_s es la fracción volumétrica de la piel seca, ρ_w es la densidad del agua, ρ_s es la densidad de la piel seca. Si se considera un material conformado solamente por dos componentes entonces $a_w = 1 - a_s$ y solo se tiene un parámetro libre en 3.1.

Para la validación del algoritmo se midió la humedad y el grosor de cuatro muestras distintas de piel. A cada una se les aplicó diferentes cantidades de agua. Estas fueron almacenadas dentro de bolsas herméticas durante cuatro días con el fin de obtener una completa homogeneización del agua dentro de la muestra.

Pasados estos cuatro días, las muestras fueron cortadas en dos partes iguales y almacenadas en bolsas herméticas separadas. Una parte de cada muestra se midió inmediatamente en el espectrómetro, mientras que las otras se llevaron a la empresa “Curtidos y acabados Kodiak” con el fin de caracterizarlas con los métodos convencionales. El modo de operación de los aparatos utilizados convencionalmente se lista a continuación:

- Porcentaje de humedad

1. Hidrómetro Delmhost HD67: éste consiste en cuatro electrodos que se insertan en una muestra aleatoria de piel. Si el instrumento no se maneja con cuidado es capaz de marcar permanentemente la muestra. El intervalo de confianza para la medición arrojada por este dispositivo va desde 10 % hasta 28 % de humedad. Debido a la manera en que funciona este instrumento no es posible utilizarlo en una línea de producción.
2. Medidor gravimétrico MH-53: para medir la humedad con este instrumento es necesario cortar una sección de aproximadamente 1 cm² de un pliego aleatorio de piel de la línea de producción. Esta muestra se pesa, después se mete en un horno a 200 °C durante 2 a 5 minutos dependiendo del nivel de hidratación de la muestra. Una vez seca por completo, se vuelve a pesar la muestra. El porcentaje de humedad se obtiene utilizando la fórmula:

$$H_{\%} = \frac{M_{humeda} - M_{seca}}{M_{humeda}} 100 \% \quad (3.2)$$

Donde M es la masa de la muestra. Este método calcula el porcentaje de humedad desde 0 % hasta 100 %. Debido al tiempo de secado de la muestra, este método tampoco es candidato para ser implementado en una línea de producción.

- Grosor

1. Vernier: Una muestra aleatoria es tomada y medida con este instrumento. Este instrumento permite medir el grosor de cada mues-

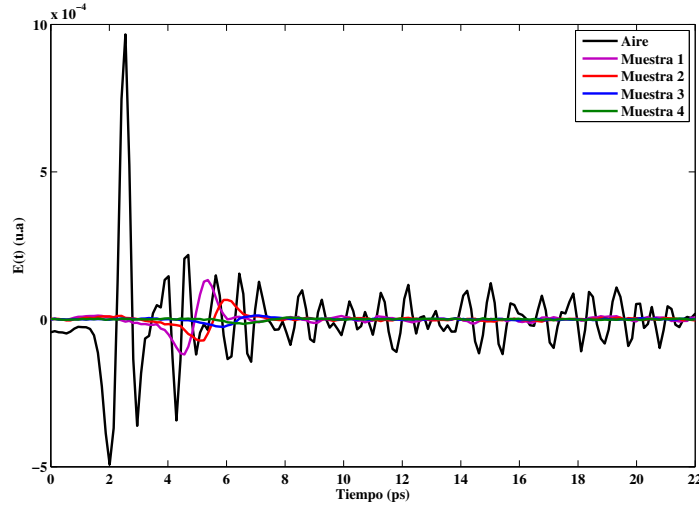


Figura 3.4: Campos eléctricos de referencia y transmitidos a través de las cuatro muestras de piel. Se observa que la amplitud del campo eléctrico transmitido va disminuyendo conforme la cantidad de agua presente en las muestras va aumentando.

tra de piel con un error de ± 0.1 mm.

Para la caracterización usando THz-TDS se midió el campo eléctrico transmitido a través de cada una de las muestras junto con el campo eléctrico de referencia (aire). Estos campos se muestran en la Figura 3.4. De esta figura se puede observar como la cantidad de agua presente en las muestras va aumentando debido a la baja transmitancia que presentan, siendo la muestra 1 la menos húmeda y la muestra 4 la más húmeda. Introduciendo esta información en el programa de ajuste se obtienen los resultados mostrados en la Figura 3.5 en el dominio de la frecuencia. El parámetro de rugosidad fue medido mediante un perfilómetro dando un valor de $\tau = 90 \mu\text{m}$ y fue utilizado en el proceso de ajuste.

Los resultados del proceso de ajuste junto con los resultados usando los métodos convencionales se muestran en la Figura 3.6. Como se observa en

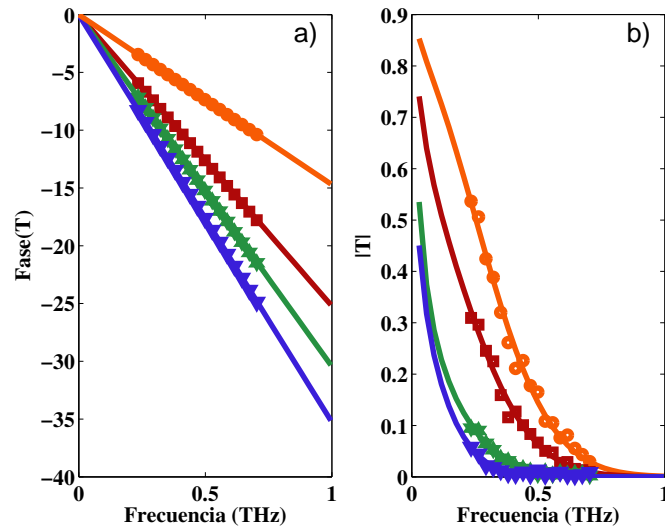


Figura 3.5: a) Fase y b) espectro experimental (puntos) y ajustada (líneas continuas) mediante el programa.

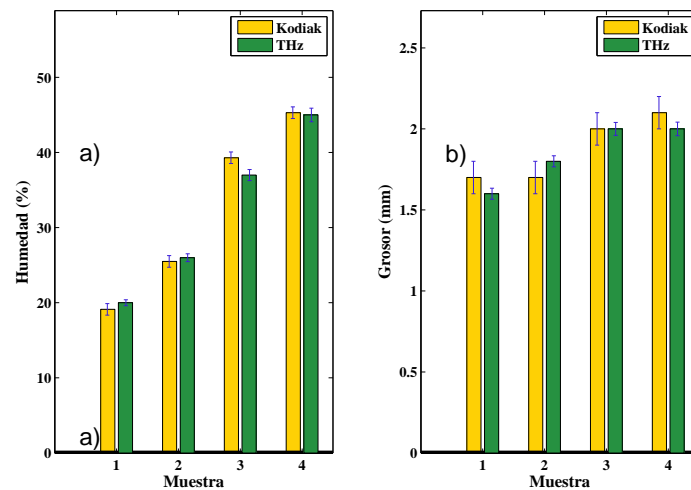


Figura 3.6: Comparación entre a) porcentaje de humedad y b) grosor de las cuatro muestras usando los métodos convencionales (gravimétrico y vernier) y THz-TDS. La correlación entre los métodos convencionales y THz-TDS muestran una desviación estandar de 2% para la humedad y 0.15 mm para el grosor.

esta figura, existe una excelente correlación entre el ajuste y los datos experimentales dentro de el rango de frecuencias de 0.2 THz hasta 0.7 THz, en particular para la humedad la desviación estandar entre los datos fue de 2 % mientras que para el grosor fue de 0.15 mm.

Una desventaja de este método es que no es posible medir humedad más allá del 45 % debido a que la amplitud del campo eléctrico decrece considerablemente y se tiene una muy baja razón señal-ruido dando como resultado una mala estimación de los parámetros.

Capítulo 4

Aplicaciones al estudio de material de obras de arte

El análisis cuantitativo de los materiales utilizados en pinturas de caballete es un tema esencial que se debe atender con el fin de preservar y aportar datos históricos de obras de valor artístico y patrimonial. Actualmente las técnicas más utilizadas para estudiar estos materiales son: microscopio electrónico de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman y fluorescencia de rayos X [43]. Por las características de estas técnicas en la mayoría de los casos es necesario realizar la extracción de una muestra estratigráfica, es decir, es necesario remover un fragmento de la obra.

Recientemente la espectroscopía en THz ha sido un nuevo candidato para el estudio de obras de arte debido a que es un método no invasivo y que puede penetrar objetos opacos en el rango visible [49], de igual forma permite obtener las huellas espectrales de cada material dando la posibilidad de identificar los pigmentos que fueron utilizados para realizar una obra de

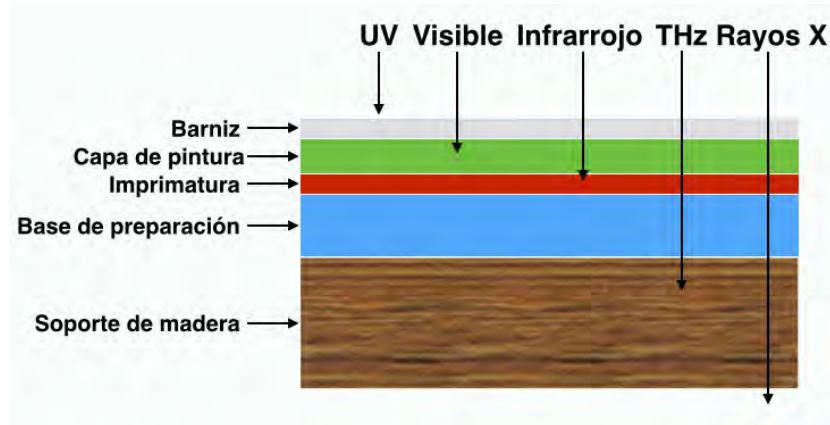


Figura 4.1: Profundidad de penetración para las diferentes frecuencias de radiación utilizadas en el diagnóstico estratigráfico de obras de arte en pinturas sobre tabla.

arte [36].

Otra ventaja de la espectroscopía en THz es que es posible observar la estructura interna de objetos no metálicos por lo que en pintura de caballete es posible observar capas internas, dibujos preparatorios e imágenes de las distintas capas que la componen [50]. Todo lo anterior aporta información importante al estudio de obras de arte, permitiendo a restauradores conocer el estado de conservación de la obra.

En la Figura 4.1 se muestra el alcance de penetración de la radiación de THz y de otros tipos de radiación utilizados en el área del análisis científico del patrimonio cultural [43]. En esta figura se observa que la radiación en THz es capaz de penetrar hasta la capa más interna de la obra. Estas mediciones se realizan en el modo de reflexión como se muestra en la Figura 4.2 de manera que, midiendo el tiempo de retraso de las diferentes reflexiones del pulso entre las capas y conociendo el índice de refracción de los pigmentos es posible extraer el grosor de cada capa [50, 51].

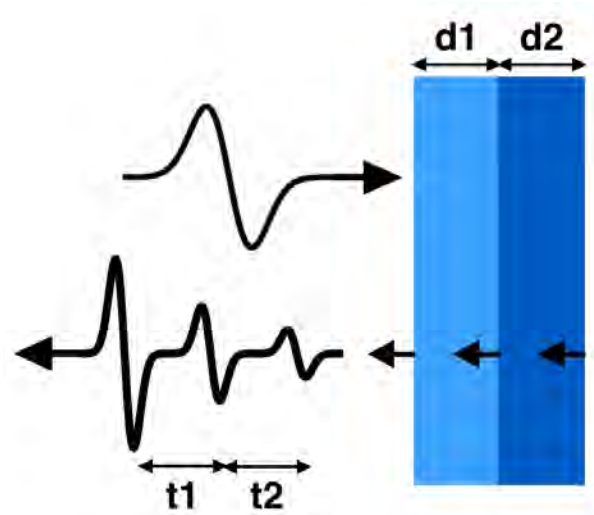


Figura 4.2: Principio para la obtención de la estructura interna de un sistema de varias capas mediante las reflexiones del pulso de THz entre las mismas.

4.1. Parámetros ópticos de pigmentos utilizados en el siglo XIX

En esta sección se reportan mediciones del índice de refracción complejo de algunos pigmentos utilizados en el siglo XIX [52]. La metodología utilizada para obtener el índice de refracción de los pigmentos fue el mismo que el utilizado en la Sección 3.1 para encontrar la permitividad de la piel seca, ya que $\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon}$ donde $\tilde{\epsilon}$ es la permitividad del pigmento. El arreglo se colocó en modo de transmisión. El índice de refracción, así como el coeficiente de extinción de los pigmentos se muestran en la Figura 4.3. Los valores numéricos de estos índices se muestra en la Cuadro 4.1. Otro punto importante que se debe de tomar en cuenta es que la obra no se compone solamente de pigmentos, además de estos, están los selladores, la base de preparación y el soporte textil de lino. Los índices de refracción de algunos de estos materiales se muestran en las Figuras 4.4 y 4.5, mientras que los valores numéricos

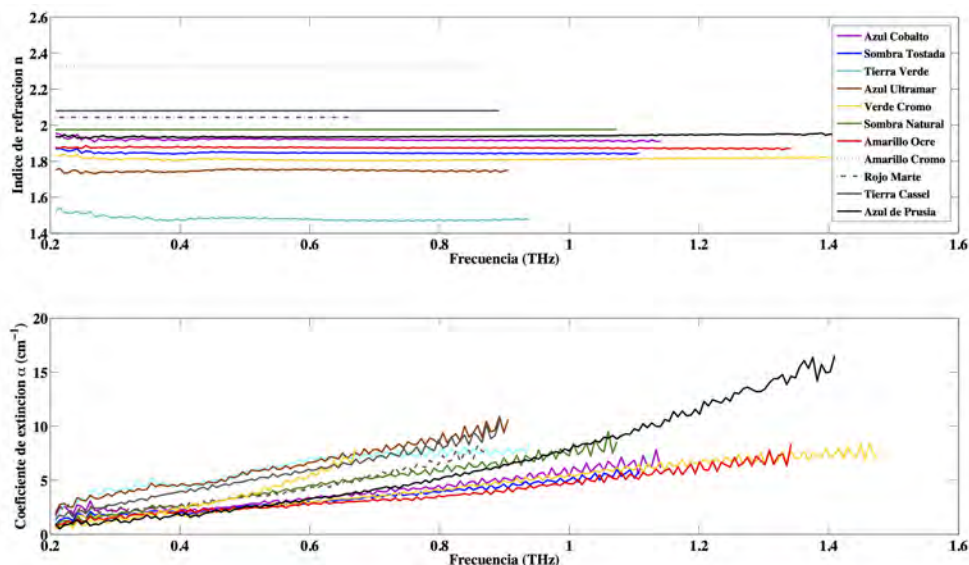


Figura 4.3: a) Índice de refracción y b) coeficiente de extinción de algunos pigmentos utilizados en el siglo XIX.

respectivos se muestran en los Cuadros 4.2 y 4.3.

Esta base de datos permite utilizar la radiación en THz para el reconocimiento de los materiales que conforman el trabajo de arte dando información a los restauradores sobre el estado de conservación de la obra así como de su autenticidad. Además, utilizando la técnica de tomografía por tiempo de vuelo y conociendo el índice de refracción de los pigmentos que conforman la pintura es posible la obtención del grosor de cada estrato del trabajo [43]. Esta información de capas ayuda a los restauradores a decidir sobre la mejor estrategia para la conservación de la obra. Como se muestra en [49] el conocimiento del índice de refracción de los pigmentos ayuda a crear imágenes de “color falso”, es decir, es posible formar una imagen en dos dimensiones de manera que la transmitancia quede codificado en un sistema de colores RGB. Dicha transmitancia queda determinada por los coeficientes de Fresnel

Nombre	Índice de refracción	Rango de validez (THz)	Categoría
Amarillo Ocre	1.874	0.2-1.34	Natural
Tierra Cassel	2.33	0.2-0.89	Natural
Rojo Marte	2.357	0.2-0.67	Natural
Tierra Verde	1.481	0.2-0.93	Natural
Sombra Natural	2.224	0.2-1.07	Natural
Sombra Tostada	1.845	0.2-1.10	Natural
Amarillo Cromo	2.621	0.2-0.87	Sintético
Verde Cromo	1.812	0.2-1.47	Sintético
Azul Cobalto	1.919	0.2-1.14	Sintético
Azul Ultramar	1.747	0.2-0.95	Sintético
Azul de Prusia	1.930	0.2-1.40	Sintético

Cuadro 4.1: Índice de refracción promedio de los pigmentos mostrados en la Figura 4.3.

Nombre	Índice de refracción	Rango de validez (THz)	Característica
Lino	1.11	0.2-1.34	-
Beva	1.02	0.2-1.60	Película
Goma Colofonia	1.52	0.2-0.93	Piedra
Goma Copal	1.54	0.2-1.20	Piedra
Goma Damar	1.55	0.2-1.07	Piedra
Aceite de Linaza	1.44	0.2-1.40	Líquido
Aceite de Nuez	1.48	0.2-1.00	Líquido

Cuadro 4.2: Índice de refracción promedio de los materiales mostrados en la Figura 4.4.

Nombre	Índice de refracción	Rango de validez (THz)
Sulfato de Calcio	2.34	0.2-0.60
Carbonato de Calcio	2.31	0.2-1.00
Rojo Marte Pastilla	2.28	0.2-1.54
Base Blanca	1.81	0.2-1.67
Base br	1.78	0.2-1.40
Base rb	1.62	0.2-1.44

Cuadro 4.3: Índice de refracción promedio de las bases de preparación mostradas en la Figura 4.5.

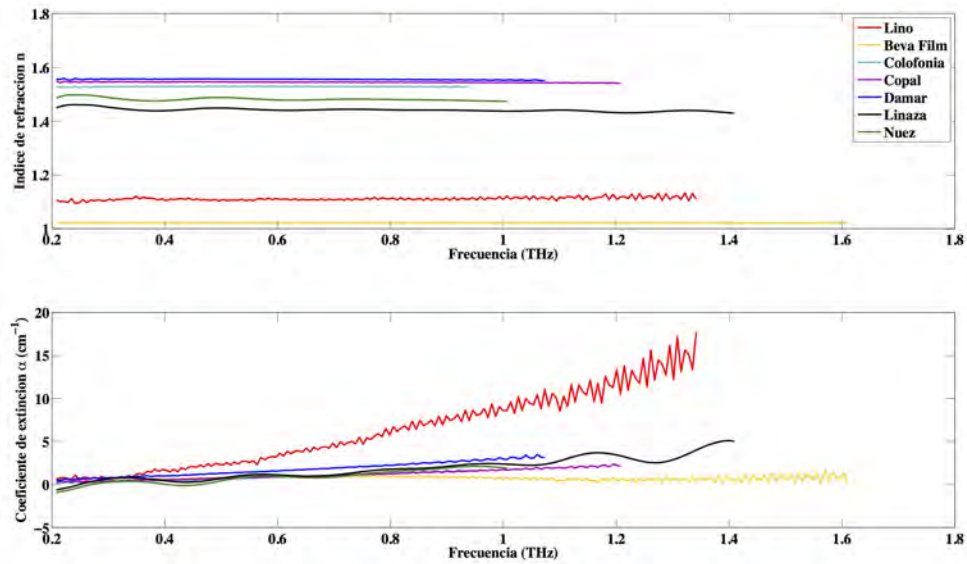


Figura 4.4: a) Índice de refracción y b) coeficiente de extinción para algunos selladores y del lino.

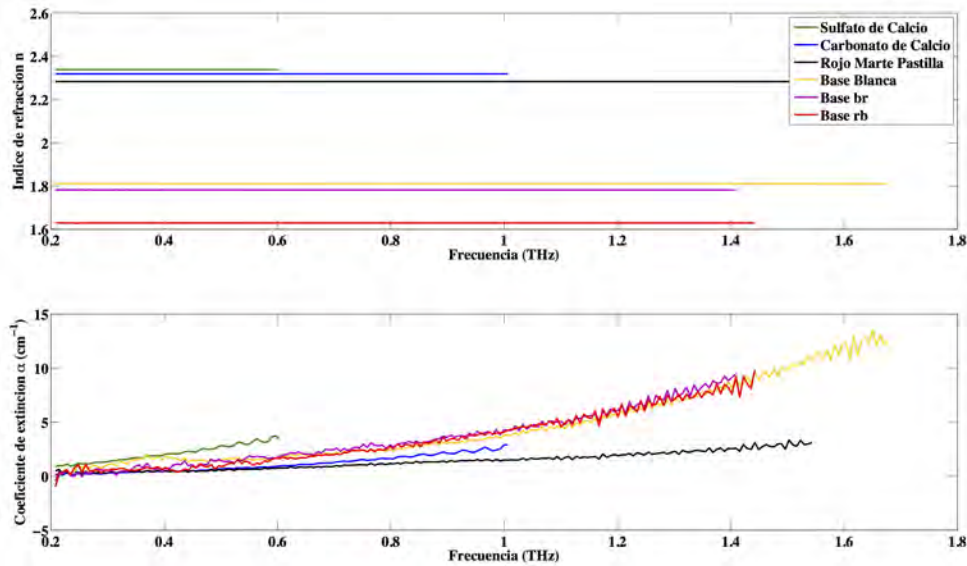


Figura 4.5: a) Índice de refracción y b) coeficiente de extinción de algunas bases de preparación utilizados.

de transmisión que a su vez es función del índice de refracción. Entonces con este mapa de colores es posible identificar la presencia de pigmentos en la pintura, información de utilidad para los restauradores.

Capítulo 5

Conclusiones

En éste trabajo se demostró la posibilidad de encontrar el porcentaje de humedad y el grosor de pliegos de piel usando THz-TDS en conjunto con la teoría de medio efectivo.

Se tomó ventaja de que la radiación en la banda de terahertz es fuertemente absorbida por el agua. Mediante un algoritmo de mínimos cuadrados se ajustó la transmitancia compleja teórica con la transmitancia compleja experimental variando la cantidad de agua del modelo del medio efectivo y el grosor. Los resultados obtenidos mediante esta técnica presentan una excelente correlación con los resultados obtenidos mediante las técnicas convencionales, resultando en una desviación del 2% para el porcentaje de humedad y 0.15 mm para el grosor.

La ventaja de la técnica propuesta es que es un método de no contacto y no destructivo, además de que ésta devuelve resultados en tiempo cuasi-real, característica que ningun método actual tiene, de manera que es un gran candidato para su implementación en las líneas de producción, con el fin de poder analizar todas las muestras y no solo unas cuantas elegidas de manera

aleatoria.

En lo que respecta a los materiales utilizados en pinturas al oleo se observa que dentro del rango de validez, (0.2-1 THz aprox.), el índice de refracción no presenta características dispersivas, es decir, presenta un valor casi constante dentro de este rango, entonces para poder identificar pigmentos dentro de pinturas el reconocimiento mediante huellas espectrales no es el método adecuado. Una alternativa es utilizando la relación existente entre la amplitud de los pulsos reflejados y el pulso incidente mediante los coeficientes de Fresnel. Aprovechando el hecho de no dispersión del índice de refracción es posible suponerlo constante y despejarlo de las formulas de Fresnel.

5.1. Trabajo a futuro

Una vez demostrado el funcionamiento del algoritmo para la caracterización de pieles, la segunda parte de este trabajo es la implementación del sistema THz-TDS en una línea de producción que permita la medición en tiempo real de los parametros de ajuste. Uno de los factores importantes para el montaje del sistema es el ambiente en el cual se va a encontrar el sistema, pues en estas fabricas abunda la humedad y las fluctuaciones de temeperatura siendo estas parametros importantes a evaluar para un buen desempeño del espectrómetro. Gracias a los nuevos sistemas de THz-TDS acoplados por fibra este problema puede se fácil de sobrellevar ya que estos espectrómetros presentan una gran estabilidad ante la temeperatura así como un sistema de emisión y detección acoplado por fibra que permite la monitorización a distancia.

Por lo que respecta al trabajo de arte como trabajo a futuro queda utilizar

el conocimiento obtenido de los materiales del siglo XIX a trabajos de esa época con el fin de reconocer la presencia de éstos, dando una idea de la autenticidad de la obra. Además, como la radiación en THz puede penetrar en estos materiales, se pretende obtener imágenes de las diferentes capas que conforman la pintura, obteniendo que materiales se encuentran debajo y el grosor de la capa. Con esta información los restauradores puede reconocer el estado de conservación de la obra así como imágenes ocultas valiosas para los historiadores.

Apéndice A

Códigos MATLAB

Funcion generadora para la permitividad de la piel seca

```
function E=dry_leather(f)
ft=f*1e-12;
p1=[0.0006   -0.0008   1.8094];
p2=[-0.0117   0.0738  -0.0132];
E1=polyval(p1,ft);
E2=polyval(p2,ft);
En=E1+1i*E2;
E=En.^2;
```

Modelo doble de Debye

```
function EB = debye(f)
T=21;
```

```
TT=1-300./(273.15+T);
i=sqrt(-1);
fG=f/1e9;
fT=f/1e12;
E0=77.66+103.3*TT;
E1=0.0671*E0;
E2=3.52+7.52*TT;
g1 = 20.20 + 146.4 * TT + 316 * TT^2;
g2 = 39.8 * g1;
EM = E0 - fG.* ( ( E0 - E1 ) ./ ( fG + i*g1 ) +...
( E1 - E2 ) ./ ( fG + i*g2 ) );
A1=25.03;
A2=282.4;
f1=5.11;
f2=18.2;
g1=4.46;
g2=15.4;
ER= ( A1./( f1^2 - fT.^2 - i*g1*fT ) - A1./f1^2 ) +...
( A2./( f2^2 - fT.^2 - i*g2*fT ) - A2./f2^2 );
EB=EM+ER;
```

Funcion generadora de la permitividad efectiva

```
function F=eeff(ca,f)
ea=debye(f);
```

```
eb=(dry_leather(f));  
F=(ca*(ea).^ (1/3)+vb*(1-ca)*(eb).^ (1/3)).^3;
```

Coeficientes de Fresnel de transmision dependientes de la cantidad de agua

```
function F=t(ca,f)  
F=(4*real(sqrt(eeff(ca,f))))./(1+real(sqrt(eeff(ca,f))))).^2;
```

Funcion de esparcimiento

```
function f=scatt(eeff,fx,t,angulo,d)  
lambda=3e8./fx;  
angrad=pi*angulo/180;  
deltae=real(sqrt(eeff))-1;  
F=(deltae*4*pi*t*cos(angrad)./lambda).^2.*1/d;  
f=F.*3e8./(4*pi*fx);
```

Funcion de ajuste entre la transmitancia teorica y experimental

```
function F=Ht(x,fx,Hmeas,l,k,theta)  
fac=2*pi/(2.99e8);  
Hmeas=Hmeas(1:k)';  
fx=fx(1:k);  
Fit=polyfit(fx,unwrap(angle((Hmeas))),1);  
Phase=Fit(1).*fx;  
Fit1=polyfit(fx,(unwrap(angle((t(x(2),fx).*exp(+1i.*(sqrt(eeff(x(2),fx))+1i*...
```



```
    scatt(eeff(x(2),fx),fx,x(1),theta,x(3))-1)*x(3).*fx*fac))))),1);
Phase1=Fit1(1).*fx;
F=[(abs(Hmeas)) Phase]-[(abs(t(x(2),fx).*exp(+1i.*(sqrt(eeff(x(2),fx))+1i*...
    scatt(eeff(x(2),fx),fx,x(1),theta,x(3))-1)*x(3).*fx*fac))) ...
Phase1];
```

Funcion principal

```
function M=ajustepiel(referencia,muestra,l,k,x0)
ref=load(referencia);
samp=load(muestra);
muestras=size(samp,1);
t1=1e-12*ref(1:muestras,1);
t1=-abs(min(t1))+t1;
y1=ref(1:muestras,2);
y2=samp(1:muestras,2);
dt=(max(t1)-min(t1))/length(t1);
N=nextpow2(length(t1));
F1=(fft(diff(y1)))/length(t1);
F2=(fft(diff(y2)))/length(t1);
freqf=(1/dt);
Hmeas=F2./F1;
fx=freqf/2*linspace(0,1,2^N/2+1);
theta=0;
[n,m]=lsqnonlin(@ (x) Ht(x,fx,Hmeas,l,k,theta),x0,[7e-6 50e-6]);
```

$$n_2 = n(2) * 1000 / (n(2) * 1000 + (1 - n(2)) * 581.7) * 100;$$

$$M = [n(1) * 1e6 \quad n(2) * 1e3];$$

Bibliografía

- [1] Y.S. Lee. *Principles of Terahertz Science and Technology*. Springer, 2010.
- [2] Simon M Sze and Kwok K Ng. *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons, 2006.
- [3] D. H. Auston and M. C. Nuss. Electrooptic generation and detection of femtosecond electrical transients. *IEEE J. Quantum Electron.*, 24:184–197, 1988.
- [4] M Bass, P A Franken, J F Ward, and G Weinreich. Optical rectification. *Phys. Rev. Lett.*, 9:446–448, 1962.
- [5] Orazio Svelto and David C Hanna. *Principles of lasers*. 1998.
- [6] D. H. Auston and K. P. Cheung. Coherent time-domain far-infrared spectroscopy. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2:606–612, 1985.
- [7] Timothy D Dorney, Richard G Baraniuk, and Daniel M Mittleman. Material parameter estimation with terahertz time-domain spectroscopy. *JOSA A*, 18(7):1562–1571, 2001.
- [8] Lionel Duvillaret, Frédéric Garet, J-F Roux, and J-L Coutaz. Analytical modeling and optimization of terahertz time-domain spectroscopy experiments, using photoswitches as antennas. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 7(4):615–623, 2001.
- [9] EPJ Parrott, JA Zeitler, LF Gladden, SN Taraskin, and SR Elliott. Extracting accurate optical parameters from glasses using terahertz time-domain spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(37):1824–1827, 2009.
- [10] Vasilis Apostolopoulos, Geoff Daniell, and Aaron Chung. Complex refractive index determination using planar and converging beam transfer functions. In *Terahertz Spectroscopy and Imaging*, pages 81–94. Springer, 2013.

-
- [11] John F Federici, Brian Schulkin, Feng Huang, Dale Gary, Robert Barat, Filipe Oliveira, and David Zimdars. Thz imaging and sensing for security applications, explosives, weapons and drugs. *Semiconductor Science and Technology*, 20(7):S266, 2005.
- [12] Dwight L Woolard, William R Loerop, and Michael Shur. *Terahertz sensing technology: emerging scientific applications & novel device concepts*, volume 2. World scientific, 2003.
- [13] Nick C. J. van der Valk, Willemine A. M. van der Marel, and Paul C. M. Planken. Terahertz polarization imaging. *Opt. Lett.*, 30(20):2802–2804, 2005.
- [14] P Uhd Jepsen, David G Cooke, and Martin Koch. Terahertz spectroscopy and imaging—modern techniques and applications. *Laser & Photonics Reviews*, 5(1):124–166, 2011.
- [15] J. M. Chamberlain. Where optics meets electronics: recent progress in decreasing the terahertz gap. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 362:199–211, 2004.
- [16] Benjamin Born, Seung Joong Kim, Simon Ebbinghaus, Martin Gruebele, and Martina Havenith. The terahertz dance of water with the proteins: the effect of protein flexibility on the dynamical hydration shell of ubiquitin. *Faraday discussions*, 141:161–173, 2009.
- [17] Ernest V Loewenstein, Donald R Smith, and Robert L Morgan. Optical constants of far infrared materials. 2: Crystalline solids. *Applied optics*, 12(2):398–406, 1973.
- [18] D. F. Liu and J. Y. Qin. Carrier dynamics of terahertz emission from low-temperature-grown GaAs. *Appl. Opt.*, 42:3678–3683, 2003.
- [19] Peter Uhd Jepsen, Hannes Merbold, et al. Investigation of aqueous alcohol and sugar solutions with reflection terahertz time-domain spectroscopy. *Optics Express*, 15(22):14717–14737, 2007.
- [20] Yoshiki Yomogida, Yuki Sato, Ryusuke Nozaki, Tomobumi Mishina, and Junichiro Nakahara. Comparative study of boson peak in normal and secondary alcohols with terahertz time-domain spectroscopy. *Physica B: Condensed Matter*, 405(9):2208–2212, 2010.
- [21] SR Keiding. Dipole correlation functions in liquid benzenes measured with terahertz time domain spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(29):5250–5254, 1997.

- [22] Partha Dutta and Keisuke Tominaga. Dependence of low frequency spectra on solute and solvent in solutions studied by terahertz time-domain spectroscopy. *Molecular Physics*, 107(18):1845–1854, 2009.
- [23] Asako Oka and Keisuke Tominaga. Terahertz spectroscopy of polar solute molecules in non-polar solvents. *Journal of non-crystalline solids*, 352(42):4606–4609, 2006.
- [24] Youngseon Shim and Hyung J Kim. Dielectric relaxation, ion conductivity, solvent rotation, and solvation dynamics in a room-temperature ionic liquid. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(35):11028–11038, 2008.
- [25] Mattijs Koeberg, Chien-Ching Wu, Doseok Kim, and Mischa Bonn. Thz dielectric relaxation of ionic liquid: water mixtures. *Chemical physics letters*, 439(1):60–64, 2007.
- [26] H. Nemeč, A. Pashkin, P. Kuzel, M. Khazan, S. Schnull, and I. Wilke. Carrier dynamics in low-temperature grown GaAs studied by terahertz emission spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 90:1303–1306, 2001.
- [27] B. G. Danly, S. G. Evangelides, R. J. Temkin, and B. Lax. A tunable far infrared-laser. *IEEE J. Quantum Electron.*, 20:834–837, 1984.
- [28] Anthony J Fitzgerald, Vincent P Wallace, Mercedes Jimenez-Linan, Lynda Bobrow, Richard J Pye, Anand D Purushotham, and Donald D Arnone. Terahertz pulsed imaging of human breast tumors. *Radiology-Radiological Society of North America*, 239(2):533–540, 2006.
- [29] Jun-ichi Nishizawa, Tetsuo Sasaki, Ken Suto, Tetsuya Yamada, Tadao Tanabe, Takenori Tanno, Takashi Sawai, and Yasuhiro Miura. Thz imaging of nucleobases and cancerous tissue using a gap thz-wave generator. *Optics communications*, 244(1):469–474, 2005.
- [30] E Pickwell, BE Cole, AJ Fitzgerald, M Pepper, and VP Wallace. In vivo study of human skin using pulsed terahertz radiation. *Physics in Medicine and Biology*, 49(9):1595, 2004.
- [31] Shengyang Huang, Philip C Ashworth, Kanis W Kan, Yang Chen, Vincent P Wallace, Yuan-ting Zhang, and Emma Pickwell-MacPherson. Improved sample characterization in terahertz reflection imaging and spectroscopy. *Optics express*, 17(5):3848–3854, 2009.
- [32] E Pickwell and VP Wallace. Biomedical applications of terahertz technology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(17):R301, 2006.

-
- [33] Wenhui Fan. Broadband terahertz spectroscopy. *Chinese Optics Letters*, 9(11):110008, 2011.
- [34] Aurélie JL Adam, Paul Planken, Sabrina Meloni, and Joris Dik. Terahertz imaging of hidden paint layers on canvas. *Optics Express*, 17(5):3407–3416, 2009.
- [35] JB Jackson, M Mourou, JF Whitaker, IN Duling III, SL Williamson, M Menu, and GA Mourou. Terahertz imaging for non-destructive evaluation of mural paintings. *Optics Communications*, 281(4):527–532, 2008.
- [36] Kaori Fukunaga and Marcello Picollo. Characterisation of works of art. In *Terahertz Spectroscopy and Imaging*, pages 521–538. Springer, 2013.
- [37] KA McIntosh, KB Nichols, S Verghese, and ER Brown. Investigation of ultrashort photocarrier relaxation times in low-temperature-grown GaAs. *Applied physics letters*, 70(3):354–356, 1997.
- [38] B Sartorius, H Roehle, H Künzel, J Böttcher, M Schlak, D Stanze, H Venghaus, and M Schell. All-fiber terahertz time-domain spectrometer operating at 1.5 μm telecom wavelengths. *Optics Express*, 16(13):9565–9570, 2008.
- [39] John David Jackson and John D Jackson. *Classical electrodynamics*, volume 3. Wiley New York etc., 1962.
- [40] P. R. Smith, D. H. Auston, and M. C. Nuss. Subpicosecond photoconducting dipole antennas. *IEEE J. Quantum Electron.*, 24:255–260, 1988.
- [41] P. U. Jepsen, R. H. Jacobsen, and S. R. Keiding. Generation and detection of terahertz pulses from biased semiconductor antennas. *J. Opt. Soc. Am. B*, 13:2424–2436, 1996.
- [42] A. Yariv and P. Yeh. *Optical waves in crystals: Propagation and control of laser radiation*. Wiley inter-science, 2003.
- [43] Kai-Erik Peiponen, Axel Zeitler, and Makoto Kuwata-Gonokami. *Terahertz Spectroscopy and Imaging*. Springer, 2013.
- [44] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*. Cambridge University Press, 1999.
- [45] E Castro-Camus, M Palomar, and AA Covarrubias. Leaf water dynamics of *Arabidopsis thaliana* monitored in-vivo using terahertz time-domain spectroscopy. *Scientific reports*, 3, 2013.

-
- [46] Withawat Withayachumnankul, B Ferguson, T Rainsford, Samuel P Mickan, and Derek Abbott. Material parameter extraction for terahertz time-domain spectroscopy using fixed-point iteration. In *Microtechnologies for the New Millennium 2005*, pages 221–231. International Society for Optics and Photonics, 2005.
- [47] XC Zeng, DJ Bergman, PM Hui, and D Stroud. Effective-medium theory for weakly nonlinear composites. *Physical Review B*, 38(15):10970, 1988.
- [48] Hans J Liebe, George A Hufford, and Takeshi Manabe. A model for the complex permittivity of water at frequencies below 1 thz. *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 12(7):659–675, 1991.
- [49] Kaori Fukunaga, Yuichi Ogawa, Shin’ichiro Hayashi, and Iwao Hosako. Terahertz spectroscopy for art conservation. *IEICE Electronics Express*, 4(8):258–263, 2007.
- [50] K Fukunaga, I Hosako, Y Kohdzuma, T Koezuka, M-J Kim, T Ikari, and X Du. Terahertz analysis of an east asian historical mural painting. *Journal of the European Optical Society-Rapid publications*, 5, 2010.
- [51] Jean-Pascal Caumes, Ayesha Younus, Simon Salort, Bruno Chassagne, Benoît Recur, Anne Ziégélé, Alain Dautant, and Emmanuel Abraham. Terahertz tomographic imaging of xviiiith dynasty egyptian sealed pottery. *Applied optics*, 50(20):3604–3608, 2011.
- [52] J.M. Velasco, Museo Nacional de Arte (Mexico), H. Bustos, and Instituto Nacional de Bellas Artes (Mexico). *La materia del arte: José María Velasco y Hermenegildo Bustos : Museo Nacional de Arte, junio 15-octubre 3, 2004*. CONACULTA-INBA, 2004.