

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

БАЛАХНИНА Ирина Александровна

**ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, ОПТОАКУСТИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ И ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ
ЕСТЕСТВЕННО СОСТАРИВШИХСЯ БУМАГ И КРАСОК**

Специальность 01.04.05 – оптика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук,
доцент Брандт Н. Н.

Москва

2018

Оглавление

Оглавление	2
Введение	5
Глава 1. Оптические методы исследования и очистки естественно состарившейся бумаги и красочных слоев	12
1.1. Особенности естественно состарившихся бумажных материалов	12
1.1.1. Состав бумажных материалов	12
1.1.2. Основы производства бумаги	17
1.1.3. Физико-химические процессы, происходящие в бумаге со временем	20
1.2. Количественное определение цвета	21
1.3. Методы определения молекулярных изменений	24
1.3.1. Основы ИК-Фурье спектроскопии НПВО	26
1.3.2. Основы КР спектроскопии	31
1.3.3. ИК спектроскопия бумаги	34
1.3.4. КР спектроскопия бумаги	39
1.3.5. Диагностика бумаги методом флуоресцентной спектроскопии	41
1.4. Оптоакустический метод определения механических свойств бумаги	43
1.5. Лазерная абляция в реставрации бумаги	45
1.5.1. Проблемы химической реставрации бумаги	45
1.5.2. Использование лазерного излучения для очистки бумаги от поверхностных загрязнений	47
1.5.3. Отбеливание бумаги с использованием лазерного излучения	48
1.5.4. Механизмы лазерной абляции	49
1.6. Колебательная спектроскопия, проблемы пробоотбора и датировки произведений масляной живописи	52
1.6.1. ИК спектроскопия в исследовании красок	52
1.6.2. Проблема датировки произведений масляной живописи	54
1.6.3. Методики пробоотбора в реставрации	55
Заключение к главе 1	56
Глава 2. Материалы, методики измерений и обработки результатов	57
2.1. Исследуемые образцы бумаг	57

2.2. Образцы красок для определения изменений при высыхании.....	59
2.3. Образец красочного слоя для отбора проб лазерным излучением	60
2.4. Образцы для исследования изменений красок при старении.....	61
2.5. Параметры экспериментальных установок.....	62
2.5.1. Спектрофотометр.....	62
2.5.2. ИК-Фурье спектрометр с приставкой НПВО.....	62
2.5.3. Конфокальный лазерный КР микроспектрометр.....	64
2.5.4. Оптоакустическая установка для локального определения скорости звука в материале.....	64
2.5.5. Система сбора продуктов при лазерной абляции	65
2.5.6. Флуоресцентный спектрометр.....	67
2.6. Методика обработки результатов	68
2.6.1. Приведение спектров к единому фону	68
2.6.2. Нормировка спектров	69
2.6.3. Метод разложения спектров на компоненты	70
Глава 3. Диагностика бумаги методами оптической спектроскопии	72
3.1. Количественные цветовые характеристики современных и естественно состарившихся бумаг	72
3.2. Сравнение элементов молекулярной структуры современной и естественно состарившейся бумаги методом ИК-Фурье спектроскопии НПВО	75
3.3. Сравнение элементов молекулярной структуры современной и естественно состарившейся бумаг методом КР микроспектроскопии.....	78
Основные результаты главы 3.....	86
Глава 4. Определение пористости бумаги оптоакустическим методом	87
4.1. Определение плотности бумажных образцов.....	87
4.2. Скорость звука в целлюлозе и пористость образцов бумаги внутри и вне фоксингов	89
Основные результаты главы 4.....	95
Глава 5. Воздействие лазерного излучения на естественно состарившуюся бумагу и красочные слои	96

5.1. Сравнение электронного поглощения, флуоресценции и ИК поглощения естественно состарившейся бумаги при непрерывном лазерном воздействии на длине волны 532 нм...	97
5.2. Лазерная абляция естественно состарившейся бумаги излучением на длине волны 532 нм и постабляционное поведение образцов.....	102
5.2.1. Изменение спектров электронного поглощения и спектров флуоресценции при импульсном лазерном воздействии	102
5.2.2. Механизм лазерной абляции бумаги	103
5.2.3. Сравнение спектров ИК поглощения до и после импульсного и непрерывного воздействий	108
5.2.4. Постабляционное поведение бумаги	111
5.3. Абляция как метод детектирования включений в бумагу	112
5.4. Лазерная абляция как метод пробоотбора красок с картин.....	120
Основные результаты главы 5	122
Глава 6. ИК-Фурье спектроскопия и статистическая аппроксимация в исследованиях красок	123
6.1. Изменение спектров ИК поглощения желтой охры при смешивании со связующим и высушивании	123
6.2. ИК-Фурье спектроскопия НПВО образцов красок цинковых белил разного возраста	129
6.3. Пороговое определение возраста картины.....	134
6.4. Модель старения для случайной выборки произведений живописи	136
6.5. Статистическая аппроксимация данных ИК-Фурье спектроскопии	140
Основные результаты главы 6.....	143
Заключение.....	144
Основные результаты и выводы	144
***	145
Публикации автора по теме диссертации.....	146
Список литературы.....	150

Введение

Актуальность темы исследования

Диагностика объектов культурного наследия является важной научно-технической проблемой в мире искусства. Основными задачами являются идентификация и анализ использованных в художественных работах материалов: пигментов, связующих сред, наполнителей, волокон, металлов и т.д. Эта информация необходима для выбора оптимальных способов хранения и реставрации произведений искусства, а также их датировки и установления авторства.

Отбор проб с культурно-исторических объектов строго контролируется, а на методы диагностики объектов культурного наследия накладывается ряд условий. В их числе ограничения на количество вещества для анализа, возможность многократного использования пробы для исследования разными методами и высокая специфичность и чувствительность метода исследования. Таким образом, на первое место выходят методы оптической спектроскопии, которые можно сравнить друг с другом по специфичности, чувствительности, спектральному разрешению, наличию конкурирующих паразитных сигналов и возможности использования *in situ* [1]. Совместное использование нескольких неинвазивных спектроскопических методов позволяет получать подробную информацию об образцах.

Объекты культурного наследия, в частности, картины, графика и книги содержат основу (бумага, холст, камень, керамика и т.д.) и красящий слой. Таким образом, диагностика должна проводиться как в отношении слоёв краски, так и основ.

Материал основы зачастую может быть повреждён гораздо сильнее, чем красочный слой, что, в первую очередь, относится к произведениям, выполненным на бумаге. Диагностика бумажных материалов является актуальной проблемой, непосредственно связанной с сохранением и научным восстановлением старинных документов [2, 3, 4]. Помимо однородного окисления [5, 6] старение бумаги часто сопровождается возникновением жёлто-коричневых пятен (фоксингов), в которых бумажный материал более хрупкий и ломкий [7, 8]. Анализ фоксингов осложняется разнообразием исходных материалов, механической неоднородностью образцов, различными условиями их хранения. Большое научно-практическое значение имеет измерение параметров, характеризующих стадию старения бумаги.

Структурные изменения молекул целлюлозы из-за окислительных реакций могут оцениваться путём определения содержания карбонильных и карбоксильных групп.

Диагностика целлюлозосодержащих образцов может проводиться различными методами, в частности, с помощью рентгено-флуоресцентного анализа и ультразвуковых исследований [9, 4, 2, 10]. В диссертационной работе для анализа бумажных материалов используются четыре дополняющие друг друга спектроскопические методики: флуоресцентная спектроскопия, спектроскопия поглощения, ИК и КР спектроскопия.

В процессе производства в бумажную массу добавляют различные дополнительные компоненты [11, 12], идентификация которых в исторических бумагах является сложной задачей даже для современных аналитических методов. В работе предложена методика идентификации микропримесей в бумаге, основанная на сочетании лазерной абляции и КР микроспектроскопии.

Анализ образцов бумаги на молекулярном уровне может быть дополнен измерением её пористости – макроскопического механического параметра. Большинство материалов, из которых изготовлены основы объектов культурного наследия, являются пористыми средами. Размеры и концентрация пор существенно влияют на механическую прочность и срок жизни объектов. Для бумаги пористость характеризует плотность упаковки целлюлозных волокон. Анализ изменения пористости бумаги является важной проблемой прикладной физики. Для измерения пористости бумаги можно использовать газодинамический метод, основанный на сравнении давления воздушных потоков, прошедших через влажные и сухие образцы. Однако для такого метода поперечный размер исследуемой области должен быть не менее 1 см. В работе [10] был предложен оптоакустический метод измерения пористости бумаги. Пространственное разрешение метода ограничено диаметром лазерного пучка, который может быть уменьшен до нескольких микрометров. В диссертации оптоакустический метод используется для определения пористости естественно состарившейся бумаги в области фоксингов.

Красочные слои обычно представляют собой высушенную смесь пигмента и связующего вещества, в роли которого часто используется масло. Высыхают масляные краски за счёт полимеризации связующего, скорость которой зависит от типа пигмента [13, 14]. В процессе полимеризации молекулярная структура вещества изменяется, что может быть зафиксировано с помощью методов колебательной спектроскопии. На основании анализа спектров ИК поглощения образцов красок, отобранных с реальных картин, в диссертационной работе предложен способ пороговой оценки возраста произведений живописи. Кроме того, проведено численное моделирование данных ИК спектроскопии с учётом случайных изменений условий хранения и исходного состава красок.

В ряде европейских стран механический отбор проб с произведений искусства запрещён, а допускается лишь дистанционная диагностика. С другой стороны, ряд исследований просто не может быть выполнен *in situ*. В результате актуализируется задача контролируемого отбора минимально возможного количества вещества при взятии проб с объектов культурного наследия. Фактически возникает вопрос об автоматизации пробоотбора и разработке соответствующих протоколов. Для решения этого вопроса в работе предлагается использование лазерной абляции.

Таким образом, **актуальность** работы определяется комплексным подходом к применению взаимодополняющих неинвазивных спектральных методов и развитием методов лазерной физики и оптоакустики для диагностики бумажных материалов с фоксингами, идентификации материалов, лазерного пробоотбора и оценки возраста произведений живописи.

Цель и задачи диссертационной работы

Цель работы состоит в расширении комплекса лазерно-оптических методов исследования объектов культурного наследия и определении зависящих от времени и лазерно-индуцированных изменений характеристик образцов бумаги и красок оптическими методами.

В ходе выполнения работы поставлены и решены следующие задачи:

1. Сравнить элементы молекулярной структуры образцов современной и естественно состарившейся бумаги методами ИК и КР спектроскопии.
2. Измерить пористость естественно состарившейся бумаги оптоакустическим лазерным методом.
3. Определить параметры отбеливания естественно состарившейся бумаги лазерным излучением на длине волны 532 нм. Определить механизм отбеливания. Провести идентификацию аблированных частиц.
4. Определить возможность использования лазерного излучения на длине волны 532 нм для пробоотбора красок с картин.
5. Определить спектральные изменения краски, происходящие при взаимодействии пигмента со связующим и высыхании краски на различных подложках, методом ИК спектроскопии.
6. Провести численное моделирование изменений спектральных компонент при хранении картин и определить возможность датировки картин с помощью ИК спектроскопии.

Методы исследования

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Evolution 220 (Thermo Electron Corporation) с приставкой для регистрации спектров диффузного отражения (интегрирующая сфера) в диапазоне 200-1100 нм. Расчет цветовых $L^*a^*b^*$ координат проводился в программном продукте Opt-Lab. Измерения ИК-Фурье спектров проводились на спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Electron Corporation) с продувкой сухим воздухом с помощью генератора Parker Balston, эксперимент проводился с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения Smart Orbit, диапазон измерений и спектральное разрешение составляли $400-4000\text{ см}^{-1}$ и 2 см^{-1} , соответственно. Спектры комбинационного рассеяния измерялись на конфокальном КР микроспектрометре DXR (Thermo Scientific Corporation) в спектральном диапазоне $50-4500\text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением 2 см^{-1} и пространственным разрешением 1 мкм. Спектры флуоресценции измерялись на оригинальной установке, диапазон измерений составлял 300-1000 нм, спектральное разрешение 0.3 нм. Для экспериментов по лазерному воздействию на длине волны 532 нм были собраны две оригинальные установки: одна с использованием второй гармоники импульсного Nd:YAG лазера LOTIS ТП LS-214DC3, работающего в режиме модуляции добротности, вторая – с использованием диодного лазера Changchun Optoelectronics SSP-ST-532-F-1500 мВт. Локальное измерение пористости и скорости звука в целлюлозе проводилось оптоакустическим методом [10] на оригинальной установке, созданной в Московском университете.

Обработка полученных результатов проводилась с использованием компьютерных программ, разработанных сотрудниками физического факультета МГУ, и позволяющих приводить спектры к единому фону и раскладывать их на лоренцевские составляющие.

Научная новизна

1. Измерены и проанализированы КР спектры бумаги возраста до 170 лет в области жёлто-коричневых пятен (фоксингов) и проведено их сравнение с КР спектрами бумаги вне фоксингов. В КР спектрах обнаружены спектральные интервалы, чувствительные к старению бумаги.
2. Оптоакустическим лазерным методом измерена пористость бумаги возраста до 170 лет вне и внутри фоксингов.
3. Доказано, что лазерное отбеливание естественно состарившейся бумаги происходит в результате лазерной абляции.

4. Выявлен и экспериментально обоснован двухпороговый характер наносекундной лазерной абляции бумаги возраста 170 лет на длине волны 532 нм.
5. Разработана статистическая модель старения масляных красок (цинковых белил), учитывающая различия начального состава красок, а также случайные изменения условий хранения картин на временном интервале с конца XIX по конец XX века.

Практическая значимость

1. Результаты работы обосновывают выбор процедур научной реставрации. ИК и КР спектры реставрируемых образцов на бумажных носителях могут быть использованы для контроля состояния бумажной основы.
2. Определение пористости бумаги оптоакустическим лазерным методом в технологическом процессе производства бумаги является способом контроля качества.
3. Лазерная абляция бумаги является эффективным практическим методом контроля состояния исторических бумаг и обеспечивает обнаружение компонент, содержащихся в бумажных образцах в следовых количествах, с их последующей идентификацией методом КР спектроскопии.
4. ИК спектроскопия проб цинковые белила, отобранных с произведений русской масляной живописи конца XIX - XX веков, позволяет проводить пороговую оценку возраста произведений живописи.

Положения, выносимые на защиту

1. Колебательная спектроскопия показывает, что старение бумаги сопровождается увеличением содержания карбонильных и карбоксильных групп в области фоксингов.
2. Оптоакустический метод обеспечивает измерения пористости фоксингов на бумаге. Пористость фоксингов превышает пористость соответствующих образцов вне фоксингов.
3. Отбеливание естественно состарившейся бумаги наносекундным лазерным излучением на длине волны 532 нм происходит в результате лазерной абляции.
4. Лазерная абляция естественно состарившейся бумаги имеет двухпороговый характер.
5. Сочетание наносекундной лазерной абляции на длине волны 532 нм и КР микроспектроскопии является достаточным для идентификации компонент микропроб из образцов естественно состарившейся бумаги и красочных слоёв.

6. Анализ данных ИК спектроскопии цинковых белил с использованием неравенства Чебышёва позволяет проводить пороговую датировку произведений русской масляной живописи конца XIX – начала XX веков.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных экспериментальных результатов подтверждена совпадением результатов измерений тестовых образцов с соответствующими результатами из научных баз данных. Достоверность оригинальных результатов определяется их многократным воспроизведением. Измеренные спектры получены с помощью сертифицированного коммерчески доступного научного оборудования. Для обработки результатов использованы неоднократно апробированные широко распространённые математические методы и алгоритмы. Подготовка экспериментальных образцов осуществлялась согласно признанным в научном сообществе методикам.

Апробация результатов работы

Результаты работы были представлены на 16 научных конференциях и семинарах:

1. 18th International Laser Physics Workshop (LPHYS), Барселона, Испания, 13-17 июля 2009 г.
2. 3-я Высшая лазерная школа «Современные проблемы лазерной физики», Москва, Россия, 9-11 ноября 2009г.
3. 19th International Laser Physics Workshop (LPHYS), Фос-до-Игуасу, Бразилия, 5-9 июля 2010г.
4. The International Conference on Coherent and Nonlinear Optics / The Lasers, Applications, and Technologies (ICONO/LAT), Казань, Россия, 23-27 августа 2010г.
5. 5th Finnish-Russian Photonics and Laser Symposium (PALS), Санкт-Петербург, Россия, 18-20 октября 2011г.
6. Всероссийская молодежная конференция «Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики», Москва, Россия, 14-16 ноября 2011г.
7. 2nd International Symposium on Light in Conservation of Artworks (LICONA) в рамках International Conference "Laser Optics", Санкт-Петербург, Россия, 25-29 июня 2012 г.
8. IV Съезд биофизиков России, Нижний Новгород, 20-26 августа 2012 г.
9. 20th International Conference on Advanced Laser Technologies ALT'12, Тун, Швейцария, 2-6 сентября 2012 г.

10. Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies (FLAMN), Пушкин, Россия, 24-28 июня 2013 г.
11. International Conference of Raman spectroscopy (ICORS), Йена, Германия, 10-15 августа 2014.
12. International Conference Technart “Non-destructive and microanalytical techniques in art and cultural heritage”, Катания, Италия, 27-30 апреля 2015 г.
13. International Conference on the Application of Raman spectroscopy in Art and Archaeology (RAA), Вроцлав, Польша, 1-5 сентября 2015 г.
14. V Сибирский семинар по КР спектроскопии, Новосибирск, Россия, 28-30 сентября 2015 г.
15. XX научная конференция «Экспертиза и атрибуция произведений изобразительного и декоративно-прикладного искусства», Третьяковская галерея, Москва, 25-27 ноября 2015.
16. 3rd International Congress Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage (TechnoHeritage), Кадис, Испания, 21-24 мая 2017 г.

Публикации автора

Основные результаты диссертации изложены в 7 работах, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, удовлетворяющих Положению о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова [А1–А7]. Список публикаций приведён в конце автореферата перед списком литературы.

Личный вклад автора

Автором лично были получены представленные в диссертации экспериментальные результаты, разработана методика и проведена обработка и интерпретация экспериментальных данных, а также сформулированы выводы по результатам работы. Кроме этого автором лично или при его непосредственном участии были подготовлены публикации и выступления на конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения; шести глав, содержащих обзор литературы, результаты и их обсуждение; заключения и списка литературы. Работа изложена на 163 страницах, включает 16 таблиц и 70 иллюстраций. Список литературы включает 155 наименований.

Глава 1. Оптические методы исследования и очистки естественно состарившейся бумаги и красочных слоев

1.1. Особенности естественно состарившихся бумажных материалов

1.1.1. Состав бумажных материалов

Основным компонентом (до 90 %) бумажного материала являются целлюлозные волокна, которые отличаются по размеру и структуре [15]. В процессе производства бумаги могут использоваться различные виды сырья, как то однолетние растения, тряпьё, хвойная или лиственная древесина. Древесина для производства бумаги стала использоваться только со второй половины XIX века. До этого бумага производилась из хлопка, льна, бамбука и т.п. Кроме целлюлозы в состав бумаги могут входить проклеивающие вещества и наполнители в количестве порядка 10-20%.

Целлюлоза – это полимерная молекула $(C_6H_{10}O_5)_n$ из глюкозных остатков, структурная формула которой приведена на рис. 1.

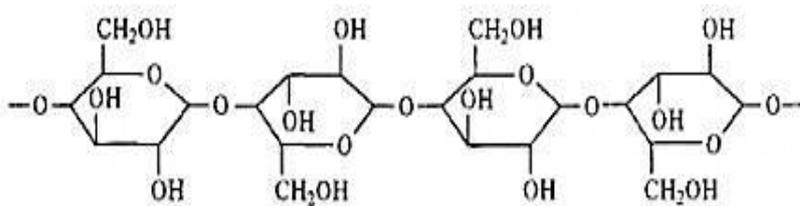


Рисунок 1. Фрагмент молекулы целлюлозы.

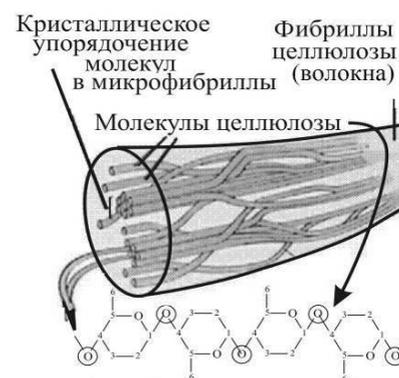


Рисунок 2. Строение волокон целлюлозы [15].

Для целлюлозы характерны два типа сил межмолекулярного взаимодействия: силы с малой энергией взаимодействия (около 4 кДж/моль или 1 ккал/моль) – силы Ван-дер-Ваальса, и водородные связи, энергия которых составляет обычно 17 – 34 кДж/моль (4 – 8 ккал/моль) [16]. Расстояние между гидроксильными группами при этом составляет 2,7 Å.

Мономерное звено целлюлозы содержит три гидроксильные группы, которые образуют внутримолекулярные и межмолекулярные водородные связи (рис. 3). Внутримолекулярные водородные связи образуются в пределах одной макромолекулы между соседними глюкопиранозными звеньями и придают жёсткость цепям целлюлозы. Межмолекулярные водородные связи образуются между соседними макромолекулами, при этом в качестве доноров электронной пары выступают атомы кислорода пиранозного цикла, гликозидной связи и OH-групп. Водородные связи в целлюлозе определяют физическую

структуру целлюлозы (форму макромолекул, фазовые и релаксационные состояния, надмолекулярную структуру) и оказывают влияние на все физико-химические свойства целлюлозы. Механические свойства технической целлюлозы и бумажного полотна также в значительной степени зависят от числа и прочности межмолекулярных водородных связей.

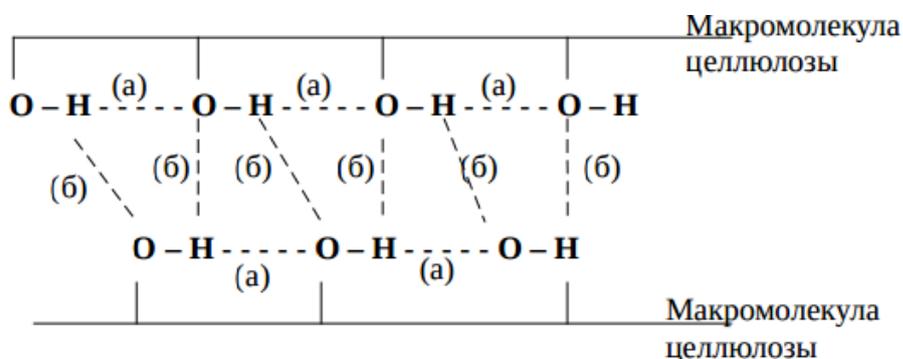


Рисунок 3. Схематичное расположение водородных связей между целлюлозными молекулами: а – внутримолекулярные Н-связи; б – межмолекулярные связи [17].

Под надмолекулярной структурой понимают взаимное расположение в пространстве макромолекул и их способ укладки. Надмолекулярная структура непосредственно связана с фазовыми состояниями полимеров. Полимеры имеют характерные особенности, резко отличающие их от низкомолекулярных соединений. Так например, они могут существовать в двух агрегатных состояниях – твёрдом и жидком, и в двух фазовых – кристаллическом и аморфном. Фазовые состояния полимеров отличаются друг от друга порядком расположения макромолекул. В кристаллическом состоянии полимера существует устойчивый дальний трёхмерный порядок в расположении макромолекул, т. е. кристаллическая решётка. Она построена из элементарных ячеек и характеризуется определёнными параметрами ячейки. Кристаллическую решетку целлюлозы относят к моноклинной сингонии. Она состоит из четырёх фрагментов, принадлежащих двум антипараллельным цепям целлюлозы. Стороны элементарной кристаллической ячейки целлюлозы равны 8,2, 10,3 и 7,9 Å, а углы при вершине ячейки составляют 90°, 90° и 84° [18]. Основными элементами надмолекулярной структуры кристаллических полимеров являются монокристаллы и фибриллы, которые имеют дальний трёхмерный порядок. В аморфном состоянии наблюдается лишь ближний порядок в расположении макромолекул (упорядоченность на расстояниях, соизмеримых с расстояниями между атомами).

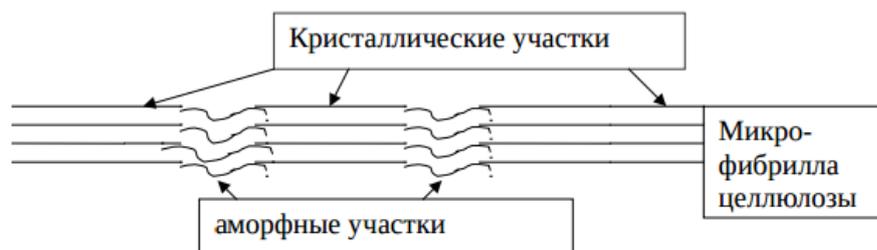


Рисунок 4. Схематичное представление надмолекулярной структуры целлюлозы [17].

Тонкая структура микрофибрилл целлюлозы была изучена с помощью рентгеноструктурного анализа. Установлено, что в процессе биосинтеза целлюлозы образуются элементарные фибриллы (мицеллы) с идеальной кристаллической структурой – ассоциаты диаметром около 3-6 нм из 20-100 параллельных молекул целлюлозы с сильным межмолекулярным взаимодействием. Пространство между элементарными фибриллами заполнено аморфной целлюлозой (рис. 4) и нецеллюлозным материалом (гемицеллюлозами). Количество кристаллических областей, определённое рентгенографическим методом, в древесной и хлопковой целлюлозе составляет около 70%, а на долю аморфных областей приходится около 30% [19]. Совместно с ними элементарные фибриллы образуют микрофибриллу толщиной порядка 25 нм, содержащую 15-20 элементарных фибрилл, которые, в свою очередь, объединены в фибриллы или волокна (рис. 2). Фибриллы (толщиной 400 нм и более), образуя сложную сетку в комплексе с другими полисахаридами, формируют основной каркас растущих растительных клеток [15]. Иерархия строения бумажных волокон представлена в табл. 1.

Таблица 1. Иерархия структуры бумажной массы.

Название элемента структуры бумаги	Описание
Молекула целлюлозы (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Полимер, углевод. Длина 1,5-20 мкм, диаметр 0,6-0,8 нм.
Элементарные фибриллы	Идеальные кристаллы (мицеллы) из 20-100 молекул целлюлозы. Диаметр 3-6 нм.
Микрофибрилла	Переплетённые между собой 15-20 элементарных фибрилл, аморфная целлюлоза и гемицеллюлозы. Диаметр 20-30 нм.
Фибрилла (волокно)	Сплетённые микрофибриллы. Диаметр 0,4-20 мкм.

Все целлюлозные молекулы отличаются главным образом длиной полимерной цепи (степенью полимеризации):

$$n = \frac{MM_{cp}}{MM_{C_6H_{10}O_5}},$$

где MM_{cp} – средняя молярная масса целлюлозы, а $MM_{C_6H_{10}O_5} = 162$ г/моль – молярная масса мономерного звена $C_6H_{10}O_5$ [16]. Целлюлоза, как и другие полимеры, представляет собой смесь макромолекул с различной степенью полимеризации, т.е. она неоднородна по молярной массе. Следовательно, определяемая молярная масса (или степень полимеризации) для целлюлозы является средней величиной, а не постоянной, как у низкомолекулярных соединений. Степень полимеризации зависит от типа растения и составляет для льна 20 000-30 000, для хлопка 5 000-12 000, а для древесины 2 500-3 000. Бумага с различной степенью полимеризации молекул целлюлозы отличается качеством.

Наряду с целлюлозой волокнистые материалы содержат большее или меньшее количество нецеллюлозных спутников: лигнина, гемицеллюлоз, пектиновых веществ, смол и жиров, а также минеральных веществ (зольных элементов). Количество их зависит от природы волокна и метода его выделения из растительного сырья. Наличие этих сопутствующих веществ оказывает большое влияние как на физико-химические свойства волокна, так и на свойства вырабатываемой из него бумаги. Наибольшее значение для бумагообразующих свойств волокна имеют гемицеллюлозы. Понятием гемицеллюлозы объединяют целую группу сходных с целлюлозой, но меньшей молярной массы (со степенью полимеризации ниже 200) веществ – полисахаридов, состоящих из остатков разных пентоз и гексоз (рис. 5). Большинство гемицеллюлоз отличается от целлюлозы лучшей растворимостью в растворах щелочей. Гемицеллюлоз в хвойных породах деревьев содержится примерно 20-25 %, в лиственных 25-40 % [16].

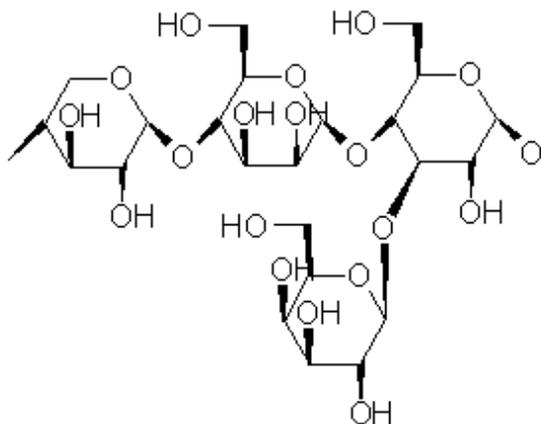


Рисунок 5. Фрагмент молекулы гемицеллюлозы.

В составе волокнистых материалов присутствует лигнин, который представляет собой сложный трёхмерный сетчатый полимер, имеющий ароматическую природу, получающийся в результате поликонденсации нескольких монолигнолов – коричных спиртов (паракумарового, конеферилового, синапового) [16] (рис. 6). Лигнин расположен в клеточных стенках и межклеточном пространстве растений и скрепляет целлюлозные волокна. Вместе с гемицеллюлозами он определяет механическую прочность стволов и стеблей. Лигнин обеспечивает герметичность клеточных стенок (для воды и питательных веществ) и, благодаря содержащимся в нём красителям, определяет цвет одревесневевшей ткани. В древесине хвойных пород содержится 23-38 % лигнина, в лиственных породах 14-25 %, в соломе злаков 12-20 % от массы [20].

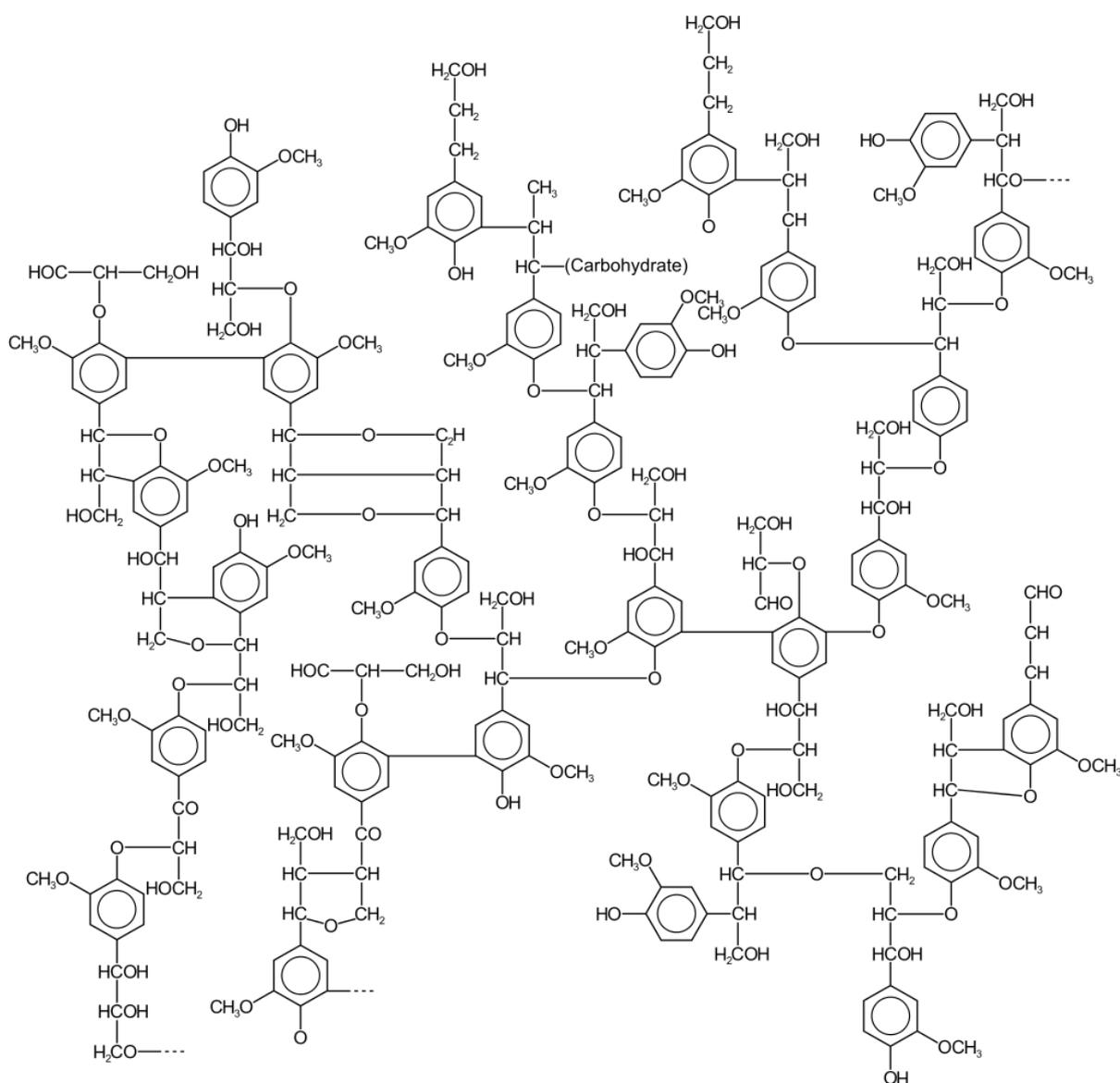


Рисунок 6. Фрагмент молекулы лигнина [21].

1.1.2. Основы производства бумаги

Производство бумаги состоит из приготовления бумажной массы (размол и смешение компонентов, проклейка, наполнение и окраска бумажной массы), выработки бумажной массы на бумагоделательной машине (разбавление водой и очистка массы от загрязнений, отлив, прессование и сушка, а также первичная отделка) и окончательной отделки (каландрирование, резка).

При размоле волокнам придают необходимые толщину и физические свойства. Размол ведется в присутствии воды при концентрации волокнистой массы 2—8 %. Главное действие размола заключается в подготовке поверхности волокон для образования межволоконных связей (водородные связи между волокнами) и в придании волокнам способности связываться между собой в прочный лист [11]. Второе, важное действие размола, заключается в укорочении волокон и частичном их расщеплении по длине, что необходимо для предотвращения флокуляции¹ волокон при листообразовании и улучшения формования, а также для придания бумаге требуемой структуры при выработке тонких, жиронепроницаемых упитывающих и других видов бумаги. Таким образом, механические процессы измельчения волокон обуславливают, главным образом, структуру бумажного листа, а коллоидно-физические процессы — связь волокон в бумаге. Благодаря межволоконным силам связи бумага приобретает плотность и прочность, а пористость и пухлость её снижаются. От развития сил связи и от структуры бумаги зависят её свойства. Регулируя степень и характер измельчения волокон, а также степень их гидратации при размоле, можно изменять свойства бумаги.

Для целлюлозы, как кристаллизующегося полимера, характерно явление полиморфизма, то есть способность образовывать кристаллиты с различными параметрами элементарной ячейки. Согласно принятым представлениям, нативная целлюлоза относится к структурной модификации "целлюлоза I". Другой важной структурной модификацией целлюлозы является "целлюлоза II" (гидратцеллюлоза), образующаяся в процессе регенерации целлюлозы I из её производных (например, сложных эфиров), при обработке природной целлюлозы концентрированными растворами гидроксидов щелочных металлов с последующей отмывкой щёлочи и сушкой. Именно поэтому искусственные целлюлозные волокна (вискозное, медно-аммиачное), технологический процесс получения которых

¹ Флокуляция (от лат. *flocculi* — клочья, хлопья) — образование рыхлых хлопьевидных агрегатов (флокул) из мелких частиц дисперсной фазы, находящихся во взвешенном состоянии в жидкой или газовой среде.

включает одну или несколько подобных операций, часто называют гидратцеллюлозными [16].

Содержание лигнина и гемицеллюлоз в очищенном целлюлозном волокне после варки и отбеливания сильно снижается, особенно лигнина, но и небольшое их количество в технической целлюлозе оказывает большое влияние на бумагообразующие свойства волокна. Лигнин придаёт волокнам жёсткость и ломкость, понижает белизну и долговечность бумаги. Гемицеллюлозы, наоборот, улучшают бумагообразующие свойства волокон: они способствуют процессу размолки волокон, облегчая диспергирование и фибрилляцию, формированию межволоконных связей в бумаге и повышению прочности листа. Однако имеется определённый оптимум в содержании гемицеллюлоз в волокне, выше которого бумага начинает приобретать уже нежелательные свойства: повышенную жёсткость, прозрачность и ломкость, особенно при низкой относительной влажности воздуха [11].

Для придания бумаге гидрофобных свойств и снижения её способности поглощать воду, необходимой для письма, осуществляют проклейку, то есть вводят в бумажную массу вещества, способствующие слипанию. В качестве проклеивающих веществ используются различные вещества растительного или животного происхождения. Первыми проклейками являлись парафин, канифоль (с XVIII века), растительные протеины (желатин, рыбий жир) и т.п. В настоящее время чаще всего используются модифицированная канифоль, стеараты, силиконы, синтетические клеи на основе димеров алкилкетенов (аквапел) и другие [11]. Для изготовления впитывающих бумаг (например, фильтровальной) проклеивающие вещества не используются. В процессе проклейки для коагуляции канифольного клея и закрепления его на волокне, начиная с XVI века и до настоящего времени, добавляли квасцы – минерал, представляющий собой двойной сульфат (соль серной кислоты) алюминия, так называемый сернокислый алюминий [12].

Другие проклеивающие вещества добавляют для повышения связи между волокнами, сомкнутости и механической прочности бумаги. К числу связующих проклеивающих материалов относятся крахмал и его производные, животный клей, казеин и растительные протеины, соевый протеин, производные целлюлозы (карбоксиметилцеллюлоза, метилцеллюлоза, диоксиэтилцеллюлоза), некоторые растительные камеди (манногалактаны), жидкое стекло, синтетические полимеры – поливиниловый спирт, поливинилацетат, полиакриламид, альгинаты, латексы и др. Для увеличения прочности бумаги не только в сухом, но и во влажном состоянии добавляют различные «влагопрочные», мочевино- и меламино-формальдегидные смолы [11]. Действие всех этих веществ основано на том, что они сообщают немолотому или недостаточно размолотому волокну коллоидные свойства

поверхности размолотого волокна, в результате чего волокна лучше связываются между собой через водородные связи.

Для улучшения специфических качеств бумаги используются минеральные наполнители. Основная цель введения наполнителей в бумагу заключается в том, чтобы сообщить ей такие свойства, как белизну, непрозрачность, мягкость, гладкость, впитывающую способность и др. В качестве наполнителей применяют каолин (белая глина) ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), кальцит (CaCO_3), тальк ($3\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), асбестин, бланфикс (BaSO_4), сульфид цинка (ZnS), двуокись титана (TiO_2) и некоторые другие минеральные вещества, обладающие белым цветом [11]. Для получения оттенков добавляют анилиновые или минеральные красители. Однако наполнители придают бумаге и отрицательные свойства: понижают механическую прочность и степень проклейки бумаги. Некоторые виды бумаги, например, впитывающие и электроизоляционные, вырабатываются без проклейки и наполнения. Бумага из конопляной массы и рисовая бумага белее бумаги из древесной целлюлозы, поэтому зачастую не требуют дополнительного химического отбеливания волокон. Для большинства наполнителей, кроме мела, истинное их содержание в бумаге мало отличается от значения её зольности. По содержанию наполнителей все виды бумаги условно можно разбить на четыре группы: бумага с естественной зольностью волокна (без наполнителей), малозольная (с содержанием золы до 5%), средней зольности (до 12-15% золы) и высокозольная бумага с содержанием золы выше 15%.

Пористость, характеризуемая воздухопроницаемостью, и впитывающая способность бумаги при использовании минеральных наполнителей возрастают. Показатели эти увеличиваются тем больше, чем крупнее частицы наполнителя. Средний размер частиц у титановых и цинковых пигментов не превышает 0,5 мкм. У каолина, мела и обожжённого гипса находится в пределах 0,5-5 мкм. У талька и необожжённого гипса составляет 1-10 мкм [11]. Действие минеральных наполнителей на показатели воздухопроницаемости и впитывающей способности объясняется тем, что частицы наполнителя разъединяют волокна и понижают межволоконные силы связи в бумажном листе, что приводит к повышению пористости, впитывающей способности и мягкости бумаги и уменьшению сопротивления разрыву и излому. При каландрировании бумага с минеральным наполнителем уплотняется, и её воздухопроницаемость понижается.

1.1.3. Физико-химические процессы, происходящие в бумаге со временем

Основными причинами разрушения бумажных материалов являются гидролитическая и окислительная деструкции² целлюлозы [22, 16]. Целлюлоза легко подвергается окислению даже под действием кислорода, из-за чего в бумаге появляются новые функциональные группы. Окислительная деструкция идёт одновременно с окислением спиртовых гидроксильных групп, поэтому практически любой образец целлюлозы содержит карбонильные и карбоксильные группы. Окисление целлюлозы проходит в несколько стадий, перекрывающихся между собой во времени [16]. На начальной стадии происходит частичное окисление спиртовых групп, потом деструкция цепи. При последующем окислении образуются низкомолекулярные моно- и дикарбоновые кислоты. Характер окисления зависит от типа окислителя и pH окружающей среды. В кислой и нейтральной средах образуются, как правило, оксицеллюлозы с преобладанием карбонильных групп. При окислении в щелочной среде получают окисленные целлюлозы кислотного типа с высоким содержанием карбоксильных групп. Вследствие сложного характера процесса окисления продукты окисления целлюлозы всегда химически и физически неоднородны.

Наряду с этим сульфат алюминия из квасцов, использованных при приготовлении бумаги, несмотря на хорошую растворимость в воде (при комнатной температуре около 40 %), постепенно разлагается в бумаге, образуя серную кислоту. При взаимодействии серной кислоты с целлюлозными волокнами происходит деструкция макромолекул [12].

Помимо окисления в бумаге происходят химические реакции между продуктами окисления, неокисленной целлюлозой и другими веществами, содержащимися в бумаге. Отметим, что продукты окисления (например, оксалиновые кислоты) могут формировать соли при взаимодействии с металлами из наполнителей (карбонат кальция), связующих веществ, поверхностных загрязнений, включений или чернил и краски. Состав пыли книжного хранилища в Российской государственной библиотеке был исследован в работе [23]. Анализ показывает, что пыль содержит щёлочно-земельные металлы (кальций и магний).

Кроме того результатом старения бумаги является формирование бурых пятен на её поверхности, называемых фоксингами³. Известно, что структура и характеристики бумажного материала в области фоксингов меняются, бумага становится более хрупкой [24,

² Деструкция – реакция, протекающая с разрывом химических связей в главной цепи макромолекулы. Эти реакции приводят к понижению молярной массы полимера без изменения его химического состава.

³ от англ. foxings

8]. Первые исследования причин возникновения фоксингов начались в 1984 году [25]. В настоящее время известны два разных пути образования фоксингов: биотический и абиотический (или химический, как результат окисления в присутствии ионов металлов) [26]. Первый тип относится к тем пятнам, которые являются результатом жизнедеятельности микроорганизмов и образованием колоний грибов, что связано с намоканием бумаги или с хранением во влажной среде [12]. С другой стороны, в процессе естественного старения на бумагу попадает пыль и другие загрязнения, в состав которых входят металлы с переменной валентностью, более легко окисляемые, чем целлюлоза. Кроме того, на поверхности могут присутствовать надписи или печати, сделанные, например, железо-галловыми чернилами. В результате их воздействия окислительная деструкция целлюлозных волокон может локально протекать ускоренно, что выражается в формировании бурых пятен. Окисляясь кислородом воздуха, ионы металлов с переменной валентностью становятся центрами ускоренного свободнорадикального окисления целлюлозы.

Несмотря на то, что на протяжении длительного времени разные авторы пытаются проводить анализ и систематизацию фоксингов [24, 8, 26, 12, 27, 7, 28], и исследовать способы устранения фоксингов с поверхности бумаги [29, 30, 31], фоксингообразование остаётся мало изученным.

1.2. Количественное определение цвета

Для количественного определения изменений цвета образца используются цветовые координаты различных палитр (цветовых моделей), которые могут быть определены непосредственно при помощи трёхцветных колориметров или компараторов цвета, либо могут быть получены путём преобразования спектров поглощения с помощью соответствующего программного обеспечения. Определяемый цвет характеризуется тремя независимыми цветовыми координатами, заданными в определённом трёхмерном цветовом пространстве.

Существует большое количество различных цветовых моделей, самые известные из которых RGB и CMYK.

Модель RGB (Red, Green, Blue) – наиболее известная аддитивная (цвета получаются путём добавления к чёрному) цветовая модель. Выбор базисных цветов обусловлен особенностями физиологии восприятия цвета сетчаткой человеческого глаза.

CMYK (Cyan, Magenta, Yellow, Key color) – субтрактивная (из белого вычитаются первичные цвета) схема формирования цвета, используемая в полиграфии для стандартной триадной печати. По сравнению с RGB она обладает небольшим цветовым охватом.

В 1931 году во Франции был создан международный комитет по колориметрии CIE⁴, и разработаны различные цветовые модели для конкретных задач обработки цвета. Цель комитета была в создании системы цветов, которая позволила бы производителям печатной краски, красителей и материалов точно устанавливать цвета. Эта система цветов должна была быть основана на принципах их восприятия человеческим глазом, но с корректировкой на нелинейность восприятия цвета. Так появилась модель CIE 1931 XYZ. В качестве базиса в ней была выбрана система RGB, а свободный пересчёт одних координат в другие позволял производить различного рода измерения и сравнения. Стремясь уменьшить нелинейность изменения цвета в разных областях цветового охвата, комитет в дальнейшем определил целый ряд цветовых моделей: CIE L*u*v*, CIE L*c*h* (яркость, цветность, оттенок), CIE L*a*b*, а также CIE HVC (оттенок, значение, цветность) [32].

Наиболее часто используемой в научном сообществе является модель CIE 1976 L*a*b*, созданная в 1976 г. В этой модели одинаковое изменение значений координат цвета в разных областях цветового пространства производит одинаковое ощущение изменения цвета. Таким образом, математически корректируется нелинейность восприятия цвета человеком. Кроме того, CIE ввёл понятие «стандартного источника света» - теоретического источника видимого света с заданным спектральным распределением мощности, которым освещается образец при измерении спектра. Источники обозначаются буквой (тип источника) и цифрой (цветовая температура). Существуют осветительные приборы А (средних ламп накаливания), В (прямого солнечного света) и С (среднего дневного света), D (фазы дневного света), F (люминесцентные лампы различного состава). Таким образом, CIE D65 – имитация дневного света с цветовой температурой 6504К (нейтральный оттенок)

В отличие от цветовых пространств RGB или CMYK, которые являются, по сути, набором аппаратных данных для воспроизведения цвета на бумаге или на экране монитора (цвет может зависеть от типа печатной машины, марки красок, влажности воздуха в цехе или производителя монитора и его настроек), L*a*b* однозначно определяет цвет. В этой модели созданы стандартные атласы цветов, с помощью которых можно, например, сравнивать диапазоны устройств ввода и вывода с целью обеспечения постоянства цвета при передаче данных между монитором, сканером и принтером. На рис. 7 показан цветовой охват трёх цветовых моделей.

⁴ Commission Internationale de l'Eclairage (фр.)

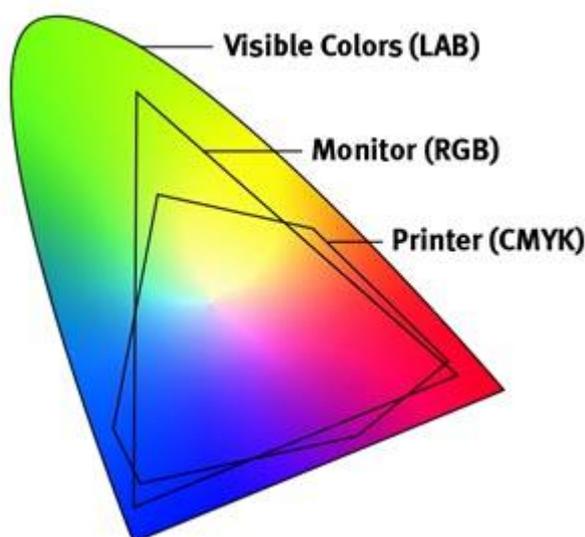


Рисунок 7. Соотношение моделей RGB, CMYK и L*a*b*. Источник рисунка [33]

В модели L*a*b* приняты следующие обозначения (рис. 8 [34]):

L* (Lightness) – яркость цвета, измеряется от 0 до 100%. По величине $\Delta L = L' - L$ можно определять изменения яркости изображения.

a* – диапазон цвета по цветовому кругу от зелёного до красного ($-128 \leq a^* \leq 127$);

b* – диапазон цвета от синего до жёлтого ($-128 \leq b^* \leq 127$);

Для определения величины отклонения одного цвета от другого используется величина, названная показателем цветовых различий $\Delta E = \sqrt{(L - L')^2 + (a - a')^2 + (b - b')^2}$, где L, a, b и L', a', b' – координаты двух цветов.

Это цветовое пространство широко используется для определения цветовых изменений бумажных материалов. Для этого измеряются спектры поглощения или цифровые изображения, которые затем переводятся в цифровые координаты L*a*b* с использованием определенного программного обеспечения [35, 31, 36, 37, 38, 39, 40]. В химических реакциях, приводящих к деградации бумаги (например, реакции окисления), в качестве продуктов появляются хромофоры, поглощающие в синей спектральной области и, таким образом, снижающие яркость и увеличивающие желтизну образца. В то же время, успешная процедура очистки увеличивает яркость и уменьшает желтизну. Таким образом, необходимо использование такой цветовой палитры, в которой можно сравнивать значения яркости (белизны) и жёлтого цвета (желтизны).

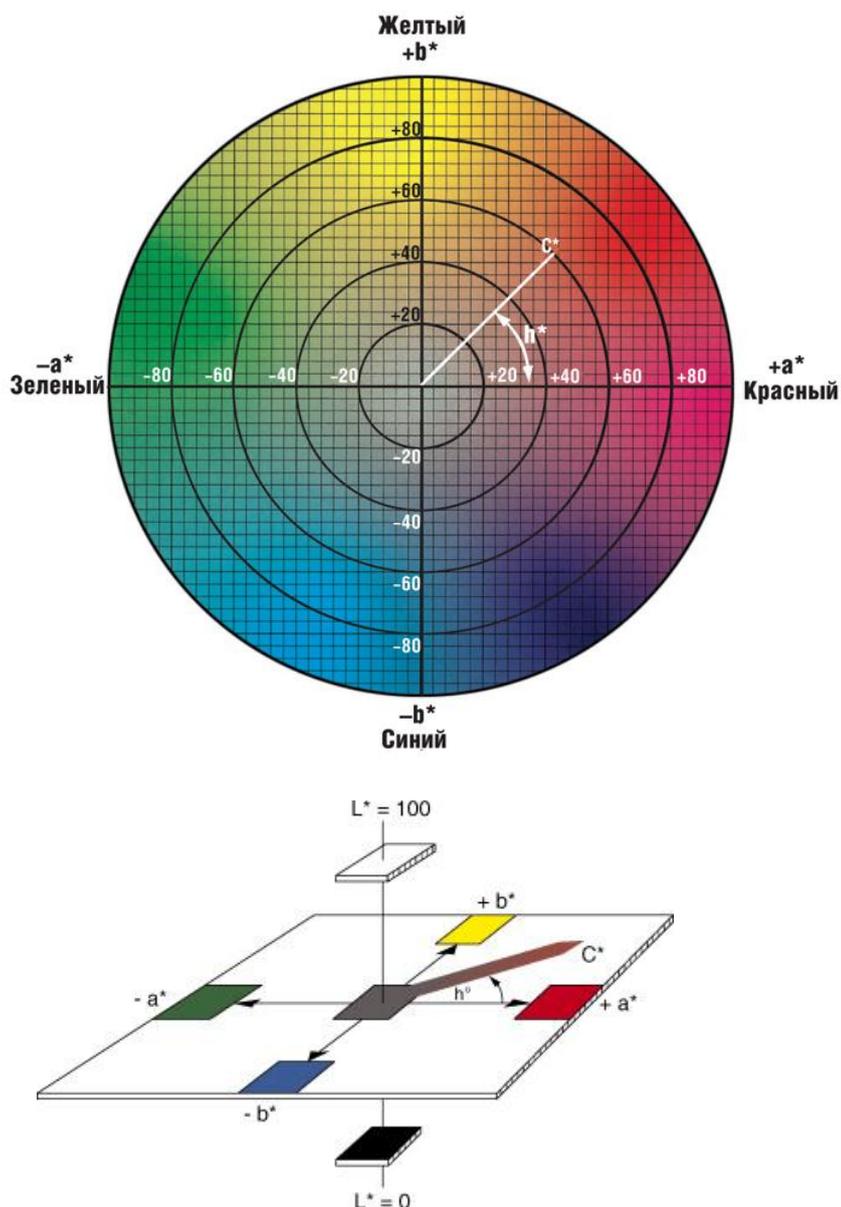


Рисунок 8. Цветовая модель CIE 1976 $L^*a^*b^*$. Источник рисунка [34].

1.3. Методы определения молекулярных изменений

Колебательная спектроскопия используется для получения информации о химической структуре вещества по частотам нормальных мод молекулы или кристаллической решётки. Сравнение этих частот с литературными данными позволяет проводить идентификацию вещества, а отнесение тех или иных частот к характерным частотам определённых групп, составляющих молекулу, помогает в определении строения неизвестных веществ.

Число колебаний многоатомных молекул определяется числом колебательных степеней свободы, минимальным числом независимых параметров для однозначного описания положения всех атомов молекулы. Молекула, имеющая N атомов, имеет $3N$ степеней свободы. Если число атомов в молекуле больше трёх, то по динамическим

свойствам молекулы делят на линейные (например, HCN или CO₂) и нелинейные (например, H₂O). В линейных молекулах атомы расположены вдоль одной прямой, поэтому три степени свободы приходятся на поступательное движение и две на вращательное. Остальные 3N-5 являются колебательными степенями свободы, которые называются нормальными колебаниями. Для нелинейной молекулы по три степени свободы приходятся на поступательное и на вращательное движение. Таким образом, для неё нормальных колебаний будет 3N-6. Произвольное колебательное движение молекулы всегда можно представить как комбинацию нормальных колебаний.

Каждое вещество характеризуется уникальным набором собственных частот молекулярных колебаний. Существует две основные категории колебаний: валентные и деформационные. Валентные колебания заключаются в изменении межатомных расстояний вдоль оси связи двух атомов, они бывают симметричные и асимметричные. Деформационные колебания характеризуются изменением угла между связями и бывают четырёх типов: ножничные, маятниковые, веерные и крутильные (см. рис. 9).

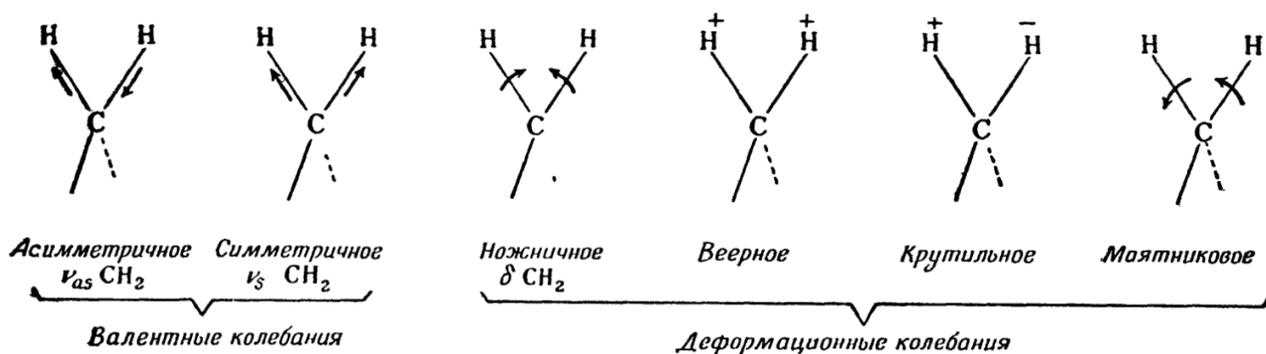


Рисунок 9. Типы молекулярные колебаний в молекуле, содержащей три атома: а) валентные (ν) – симметричные и асимметричные; б) деформационные (δ) – ножничные, веерные, крутильные и маятниковые. Знак «+» означает движение к читателю, знак «-» - движение от читателя [41].

Инфракрасная (ИК) спектроскопия и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света являются наиболее известными и широко используемыми методами получения колебательного спектра. При этом, согласно правилам отбора ИК поглощение наблюдается для тех мод, которые изменяют дипольный момент молекулы, в то время как КР связано с модами, приводящими к изменению ее поляризуемости. Таким образом, для получения наиболее полной картины о молекулярном составе вещества целесообразно применять ИК и КР спектроскопию совместно [1].

1.3.1. Основы ИК-Фурье спектроскопии НПВО

ИК спектроскопия является одним из важнейших методов определения и характеристики структуры молекул. ИК диапазон электромагнитного спектра ($10\text{-}14000\text{ см}^{-1}$) делится на три области: ближнюю ($4000\text{-}14000\text{ см}^{-1}$ или $0,7\text{-}2,5\text{ мкм}$), среднюю ($400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ или $2,5\text{-}25\text{ мкм}$) и дальнюю ($10\text{-}400\text{ см}^{-1}$ или $25\text{-}1000\text{ мкм}$) (см., например, [42]). Средний ИК диапазон соответствует колебательному спектру и называется также областью "отпечатков пальцев" молекул, поскольку спектр в этом диапазоне с высокой степенью точности однозначно характеризует структуру данной молекулы.

При прохождении света через вещество электромагнитное поле волны взаимодействует с электронами в атомах и молекулах среды. Интенсивность поглощённого света I в слое образца толщиной d пропорциональна интенсивности падающего света I_0 в соответствии с законом Бугера:

$$I = I_0 e^{-\beta_\lambda d},$$

где β_λ — показатель поглощения, зависящий от длины волны.

Колебания молекул могут быть описаны в терминах квантовой механики как набор не взаимодействующих гармонических осцилляторов, каждый из которых имеет дискретные значения энергии:

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\omega, \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots),$$

где ν – колебательное квантовое число, h – постоянная Планка.

Согласно правилам отбораквантовой механике в этой модели могут реализовываться переходы только между соседними колебательными уровнями, то есть при $\Delta\nu = \pm 1$. Для одного колебания молекулы наблюдается лишь один пик поглощения. Однако большинство молекул являются ангармоническими осцилляторами, что приводит к нестрогому выполнению правил отбора и переходам с $\Delta\nu = \pm 2, \pm 3, \dots$. Такие переходы ответственны за появление линий обертонов и составных полос.

ИК излучение взаимодействует с электрическим дипольным моментом молекулы.

Согласно [43] интенсивность поглощения: $I \sim \frac{N\pi}{3c^2} \left[\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right]^2$, где Q – нормальная координата колебания, N – концентрация образца, c – скорость света. Поэтому, в соответствии с правилами отбора, для того чтобы колебательная мода была активна в ИК области,

необходимо изменение дипольного момента молекулы при переходе в возбуждённое колебательное состояние.

Таким образом, ИК спектр представляет собой спектр энергий (частот) поглощённого или прошедшего через образец излучения, который может быть соотнесён со структурой молекул исследуемого вещества. Интерпретация ИК спектра состоит в сопоставлении каждой полосы поглощения конкретному типу колебательного движения молекулы.

1.3.1.1. ИК-Фурье спектроскопия

На сегодняшний день наиболее распространена ИК спектроскопия с Фурье-преобразованием (ИК-Фурье спектроскопия), позволяющая существенно уменьшить время измерения и добиться более высокого спектрального разрешения.

Основу ИК-Фурье спектрометра составляет интерферометр Майкельсона. В интерферометре используется полупрозрачное зеркало (светоделитель), который расщепляет падающее на него ИК излучение на два когерентных пучка. Один из них попадает на неподвижное плоское зеркало и отражается на светоделитель, другой отражается от плоского зеркала, которое совершает возвратно-поступательное перемещение вдоль пучка, и тоже возвращается на светоделитель. Эти два когерентных пучка интерферируют между собой, в результате чего они могут либо усиливать, либо ослаблять друг друга в зависимости от разности хода между ними. Для калибровки спектрометра по длинам волн, контроля положения зеркал, проверки юстировок и запуска процесса сбора данных используется излучение He-Ne лазера.

Детектор регистрирует интерферограмму – зависимость интенсивности выходящего из интерферометра светового потока от оптической разности хода, которая может быть различной – от сантиметров до метров. В интерферограмме содержится полная информация о спектральном составе излучения, идущего от источника. Если $I(x)$ интенсивность света, попадающего на приёмник, x – смещение зеркала в сантиметрах, $B(\nu)$ – интенсивность источника как функция волнового числа ν в см^{-1} , то интенсивность сигнала для полихроматического источника с бесконечным числом частот изменяется по закону:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi x\nu) d\nu.$$

Для получения спектра исходного ИК излучения нужно провести преобразование Фурье по косинусам. Восстановленный спектр описывается уравнением:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cos(2\pi x \nu) dx$$

Для получения ИК спектра образца находят отношение спектров в присутствии и в отсутствие образца.

ИК-Фурье спектроскопия имеет следующие преимущества по сравнению с дисперсионной ИК спектроскопией.

- Скорость. Поскольку все частоты измеряются одновременно, большинство измерений занимает несколько минут (выигрыш Фелжетта).
- Чувствительность. Высокая чувствительность ИК-Фурье спектрометров обеспечивается более чувствительными детекторами, более высоким оптическим пропусканием (выигрыш Жакино).
- Механическая простота. Отсутствие дисперсионных элементов приводит к отсутствию монохроматора, который заменяется интерферометром с постоянно движущимся зеркалом.
- Внутренняя калибровка. ИК-Фурье спектрометры являются самокалибрующимися из-за использования He-Ne лазера в интерферометре (выигрыш Конна).



Рисунок 10. Качественная схема получения спектра методом ИК Фурье-спектроскопии. В компьютере производится преобразование Фурье от интерферограммы, измеренной при наличии и в отсутствие образца. Источник рисунка [44].

При этом ИК-Фурье спектроскопия обладает также всеми общими достоинствами ИК спектроскопии.

- Универсальность метода позволяет исследовать газы, жидкости, твёрдые тела, полимеры, порошки и т.д.
- Высокая информативность за счёт уникальности спектроскопической информации для каждого типа молекул.
- Неинвазивность – отсутствие разрушающего воздействия на образец в процессе измерения спектров.
- Высокая воспроизводимость спектров при многократном измерении одного и того же образца.

Однако ИК спектроскопия имеет также ряд недостатков.

- В ИК спектре сложной смеси линии поглощения обычно перекрываются, что затрудняет анализ спектра без знания спектров чистых компонент.
- В ИК диапазоне вода имеет ряд широких интенсивных полос поглощения, поэтому идентификация компонент в водном растворе сильно усложняется.
- ИК спектр содержит паразитные полосы поглощения паров воды и углекислого газа из воздуха.

1.3.1.2. Нарушенное полное внутреннее отражение

В традиционной инфракрасной спектроскопии исследуется спектр излучения, прошедшего через образец. Однако такой метод требует проведения особой пробоподготовки твёрдых веществ (размельчение, вакуумирование и прессование). Кроме того, такой анализ является разрушающим. В связи с этим в работе был использован метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-Фурье НПВО). В геометрии НПВО образец помещается в контакт с внутренним отражающим элементом (кристаллом), а ИК излучение источника направляется на этот элемент под определённым углом θ так, что на границе раздела кристалл/образец наблюдается полное внутренне отражение (ПВО) (рис. 11).

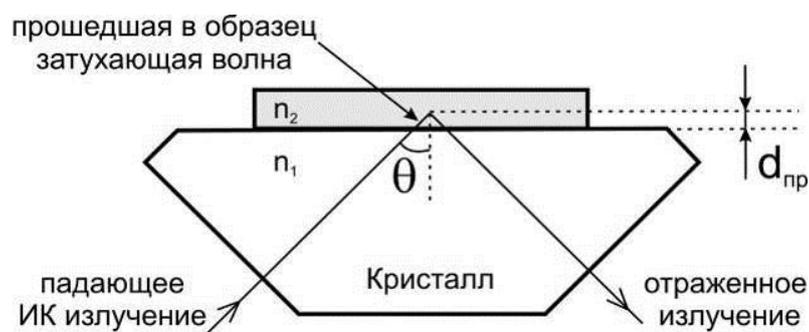


Рисунок 11. Схема хода луча при наблюдении НПВО.

Чтобы наблюдать явление ПВО, угол падения θ должен превышать критический угол $\theta_{кр}$, являющийся функцией показателей преломления образца (n_2) и кристалла (n_1): $\sin \theta_{кр} = n_2/n_1$. При полном внутреннем отражении часть излучения проходит в образец, а глубина проникновения d_{np} (расстояние, на котором интенсивность излучения в образце уменьшается в e раз) оказывается равной [42]:

$$d_{np} = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}}, \quad (1)$$

где λ - длина волны излучения. Для среднего ИК диапазона характерные значения глубины проникновения составляют порядка нескольких микрометров. Прошедшее в образец излучение поглощается на частотах ИК переходов молекул образца, что вносит соответствующий вклад в отражённую волну.

При выборе кристалла НПВО необходимо удовлетворить трём основным требованиям:

- прозрачность в измеряемом спектральном диапазоне;
- высокий показатель преломления для минимизации критического угла и возможности измерения веществ со всевозможными значениями показателя преломления;
- прочность и твёрдость, чтобы выдерживать давления, необходимые для обеспечения плотного контакта образца с кристаллом.

Материалы, используемые для изготовления кристаллов НПВО, приведены в табл. 2.

ИК спектры не идентичны в геометриях НПВО и "на прохождение" [45]. Из соотношения для d_{np} следует, что глубина проникновения излучения в образец увеличивается с ростом длины волны. Это приводит к тому, что интенсивности линий с меньшими частотами будут завышены. Кроме того, показатели преломления НПВО

кристалла и образца также являются нелинейными функциями частоты, что приводит к искажению не только интенсивностей, но и формы линий. Рассмотренные эффекты учитываются с помощью так называемой НПВО коррекции [46].

Таблица 2. Материалы кристаллов НПВО, используемых в ИК спектрометрах.

Материал	Диапазон прозрачности, см ⁻¹	Показатель преломления	Описание
ZnSe	550-10000	2,4	твёрдый и хрупкий, нерастворимый в большинстве растворителей, слабо растворим в кислотах
KRS-5	250-15000	2,37	мягкий, деформируется под давлением, растворим в щелочах
AgCl	400-25000	2,0	очень мягкий, чувствительный к видимому свету, нерастворимый в воде
Ge	600-20000	4,0	твёрдый и хрупкий, химически инертный
Алмаз	200-30000	2,4	твёрдый, нерастворимый, инертный

1.3.2. Основы КР спектроскопии

Метод КР спектроскопии широко используется для получения информации о структуре различных связей в веществе, находящемся в любом агрегатном состоянии, на основании спектрального состава рассеянного на образце лазерного излучения.

Наиболее полно теоретические основы эффекта КР обобщены в монографии М.М. Сущинского [47].

Явление комбинационного рассеяния света связано с модуляцией падающей световой волны колебаниями атомов в молекулах, что приводит к появлению в рассеянной волне смещённых по частоте составляющих.

Основные закономерности явления были впервые установлены в работах Л. И. Мандельштама и Г. С. Ландсберга при рассмотрении КР в кристаллах [48, 49]. Было показано, что в процессе комбинационного рассеяния смещение частот не зависит от длин

волн возбуждающего излучения, являясь характерным для данного вещества набором комбинационных линий (спутников), расположенных симметрично относительно возбуждающей линии. Интенсивности спутников, смещённых в область больших длин волн (стоксовых линий), оказались более значительными, чем интенсивности соответствующих им спутников, смещённых в область меньших длин волн (антистоксовых спутников). При этом, чем больше величина смещения, тем более резка разница интенсивностей стоксовых и антистоксовых линий. При больших смещениях по частоте антистоксовы линии вообще не наблюдаются. Частоты спутников определяются формулой

$$\omega' = \omega \pm \omega_k,$$

где ω — частота падающей световой волны; ω_k — частота одного из внутренних колебаний молекул или частиц кристалла (плюс соответствует антистоксовым, минус — стоксовым линиям). Частоты спутников получаются путём комбинации частоты возбуждающего света с собственными частотами среды, в связи с этим явлением было названо «комбинационным рассеянием света».

Одновременно и независимо индийские физики Ч.В. Раман и К.С. Кришнан обнаружили эффект в жидкостях. Однако в 1930 году Нобелевская премия по физике была вручена только Ч.В. Раману.

Комбинационное рассеяние возникает вследствие связи колебаний электронов в молекуле с колебаниями ядер. Дипольный момент молекулы, индуцированный полем световой волны $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$, в линейном приближении может быть записан, как

$$\vec{P}(t) = \alpha(q_i) \cdot \vec{E}(t),$$

где $\alpha(q_i)$ — тензор поляризуемости молекулы, а q_i — обобщенная координата, описывающая i -ое колебательное движение молекулы. Для малых амплитуд колебаний тензор $\alpha(q_i)$ можно разложить в ряд Тейлора вблизи нуля и ограничиться только линейным по q_i членом в разложении:

$$\alpha(q_i) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \dots \quad (2)$$

Считая, что $q_i = q_{i0} \cos(\omega_i t + \varphi_i)$ получим

$$\begin{aligned} \vec{P}(t) = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 \vec{E}_0 q_{i0} \cos[(\omega - \omega_i)t + \varphi_i] + \\ + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 \vec{E}_0 q_{i0} \cos[(\omega + \omega_i)t + \varphi_i] + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Последнее выражение показывает, что в результате модуляции колебаний индуцированного момента колебаниями ядер в спектре рассеянного света появляется набор частот, сдвинутых на $\pm\omega_i$ от частоты возбуждающего излучения. Учёт слагаемых высшего порядка в выражении для $\alpha(q_i)$ приведёт к появлению обертонов и составных частот в индуцированном дипольном моменте молекулы.

В КР спектрах наблюдаются линии на частотах только тех колебаний, при которых изменяется поляризуемость молекулы. Для поглощения ИК излучения с частотой ω_k , необходимо, чтобы при нормальном колебании с этой частотой изменялся дипольный момент молекулы. То есть условия, определяющие интенсивности линий в КР и ИК спектрах, различны. Эти интенсивности зависят, прежде всего, от симметрии соответствующего нормального колебания. Таким образом, КР и ИК спектры в общем случае не повторяют, а дополняют друг друга.

В КР спектроскопии в качестве источников излучения используются лазеры. Пространственное разрешение метода, таким образом, ограничено лишь диаметром перетяжки лазерного излучения. В КР микроспектрометрах пространственное разрешение может быть менее 1 мкм.

Однако при измерении КР спектров существует сложность наличия широкополосного флуоресцентного фона, интенсивность которого на несколько порядков может превосходить интенсивность КР линий. Устранить флуоресцентный сигнал можно изменив длину волны возбуждения. Для этого обычно используют ИК излучение полупроводниковых или твердотельных лазеров.

Для соотнесения линий в КР спектрах с конкретными молекулярными колебаниями сегодня используются электронные базы данных (см. например, [50]) или пользуются опубликованными таблицами.

1.3.3. ИК спектроскопия бумаги

Первой систематизацией исследований целлюлозы методом ИК спектроскопии явилась монография Р.Г. Жбанкова, изданная в 1964 году [51]. Впоследствии данные дополнялись и уточнялись, и теперь в литературе можно найти соответствия между практически всеми линиями ИК целлюлозы и колебаниями соответствующих молекулярных групп.

Интервал частот $400\text{-}900\text{ см}^{-1}$ сложен для интерпретации из-за широкого размытого поглощения и ряда линий, отвечающих колебаниям пиранозного кольца и деформационным колебаниям гидроксильных групп. В области $400\text{-}700\text{ см}^{-1}$ проявляются внеплоскостные деформационные колебания гидроксильных групп с максимумами в интервале $570\text{-}580\text{ см}^{-1}$ [20]. На частоте около 800 см^{-1} видны колебания глюкопиранозного кольца, связанные с СН и СН₂ маятниковыми колебаниями. Полоса $\sim 900\text{ см}^{-1}$ в спектре исходной целлюлозы характеризует асимметричное колебание кольца в противофазе [52]. При механической и химической модификации целлюлозы происходит усиление последней полосы и поэтому её называют полосой кристалличности [53].

В области $950\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ в спектре целлюлозы наблюдается широкая полоса, разложение которой на составляющие практически невозможно из-за перекрытия линий различных молекулярных групп, частоты которых расположены в этом интервале. Однако в ряде работ проводятся попытки интерпретации отдельных линий этого диапазона. Было показано, что в этой области лежат линии валентных колебаний групп С-О-С, С=С, С-Н, а также деформационных колебаний ОН групп в первичных спиртах [2, 54, 55, 6]. Полосы 1000 , 1015 и 1035 см^{-1} соотносят с валентными колебаниями С-О-связи в первичной спиртовой группе в различных конформациях [2]. Полосу 1060 см^{-1} приписывают валентному колебанию С-О-связи в С³Н-ОН-группе. Полоса 1111 см^{-1} отнесена [6] к валентному колебанию глюкопиранозного кольца [55]. Полоса 1075 см^{-1} характеризует колебание моста С-О-С глюкопиранозного кольца. Полоса 1115 см^{-1} характеризует валентные колебания С-О связи вторичной спиртовой группы С²Н-ОН. Полосу 1163 см^{-1} относят к асимметричным валентным колебаниям моста С-О-С [55], однако ряд авторов относят её к валентным С-О или деформационным О-Н колебаниям С-ОН-группы [56]. В спектре целлюлозы II эта полоса сдвигается в область меньших волновых чисел и проявляется около 1156 см^{-1} .

Наиболее информативным диапазоном при исследовании целлюлозы и её производных является диапазон $1200\text{-}1800\text{ см}^{-1}$. Полосу 1202 см^{-1} относят к симметричным

валентным колебаниям гликозидной связи [57]. Полосу поглощения 1225 см^{-1} характеризуют как деформационные колебания O–H, 1277 см^{-1} – как деформационные колебания C–H, 1315 см^{-1} – как деформационные колебания CH_2 . Полоса 1375 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям C–H связей (как правило, с одинаковой интенсивностью для образцов целлюлозы I и II), 1335 см^{-1} – деформационные O–H-группы в плоскости. Полоса $\sim 1429\text{ см}^{-1}$ в спектре целлюлозы I соответствует ножничным колебаниям метиленовой группы. В спектре целлюлозы II этому колебанию соответствует полоса $\sim 1420\text{ см}^{-1}$. Эту полосу, как и линию 900 см^{-1} , называют полосой кристалличности, так как при аморфизации происходит её ослабление [53]. Полосы 1450 и 1430 см^{-1} отвечают деформационным плоскостным колебаниям OH-групп.

Подавляющая часть изменений, происходящих при окислении целлюлозы, проявляется в диапазоне $1500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, поскольку именно в этой области находится большинство полос, отвечающих колебаниям групп C=O. В связи с этим, при анализе деградации бумаги в литературе, в первую очередь, уделяется внимание именно этому диапазону [5, 58, 59]

В этом же диапазоне находится линия лигнина, входящего в состав древесины (см. 1.1.1). Лигнин можно идентифицировать по линиям колебаний ароматического кольца на частотах 1540 и 1510 см^{-1} [5].

Линия на частоте 1620 см^{-1} в литературе имеет различные интерпретации. Например, авторы работы [58] приписывают эту линию (так же как и линию на частоте 1610 см^{-1}) колебаниям солей дикарбоновых кислот (COO^-). В работе [59] эта линия соответствует колебаниям сопряжённых карбонильных групп $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$. В то же время эта линия может быть приписана колебаниям сульфата кальция (гипса) [7], который часто использовался при производстве бумаги в качестве отбеливателя.

Слабые C=C колебания на частоте $\sim 1640\text{ см}^{-1}$ перекрываются деформационными колебаниями молекул адсорбированной воды.

Полоса на частоте $\sim 1660\text{ см}^{-1}$ может соответствовать либо сопряжённым карбонильным группам $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ [54], либо таутомерам энола $\text{C}=\text{C}(\text{OH})-\text{C}=\text{O}$ [54, 5].

Линии поглощения на частоте $\sim 1740\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям карбонильных групп C=O. Это могут быть кетоны R-CO, альдегиды R-COH или соединения с карбоксильными группами R-COOH (табл. 4). Достаточно сложно провести дифференциацию этих соединений, однако существуют химические исследования окислений, частично решающие эту проблему [51]. В работе [5] предлагается следующая

интерпретация: линия на частоте 1745 см^{-1} соответствует колебаниям карбоксильной группы, линия на частоте 1732 см^{-1} – колебаниям альдегидной группы, а линия на частоте 1713 см^{-1} – колебаниям группы кетонов.

В области $1800\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ целлюлоза не имеет полос поглощения. В этом диапазоне во всех ИК спектрах можно выделить линию на частоте 2350 см^{-1} , соответствующую колебаниям CO_2 из воздуха.

Область $2700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ в основном соответствует валентным колебаниям групп CH , CH_2 и CH_3 . Ввиду сильного взаимодействия групп CH_2 с ближайшими структурными элементами, как правило, трудно разделить частоты валентных колебаний групп CH_2 и CH , которые могут варьироваться в зависимости от объекта в широких пределах. Также важно проводить анализ этого диапазона с учётом возможной изомерии групп вокруг связи C-C [2, 51].

В области $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре целлюлозы проявляются валентные колебания гидроксильных групп (OH), входящих в молекулы многих химических соединений, например, воды, спиртов или щелочей. По полосе гидроксильных групп можно получить информацию о водородных связях в целлюлозе и её производных, однако расшифровка возможных типов водородных связей представляется довольно сложной задачей.

В результате анализа литературных данных была составлена таблица соответствий частот линий диапазона $400\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ в спектре целлюлозы колебаниям конкретных молекулярных групп (табл. 3), структура некоторых из которых приведена в табл. 4.

В литературе описаны также изменения ИК спектра целлюлозы в процессе искусственного окисления. При окислении во влажном воздухе при температуре 150°C в ИК спектре появляются линии на частотах 1710 и 1620 см^{-1} , а при температуре 250°C происходят лишь небольшие изменения полос на частоте $\sim 1730\text{ см}^{-1}$ и в диапазоне $1670\text{--}1770\text{ см}^{-1}$ [5, 60]. Теми же авторами при исследовании изменений в сухом воздухе при температуре 150°C выявлено увеличение интенсивности пика на частоте 1720 см^{-1} , а также рост интенсивности линий на частотах 1710 и 1740 см^{-1} . В работе [58] описаны изменения ИК спектра целлюлозы под действием FeCl_3 и CuCl_3 в разных молярных концентрациях.

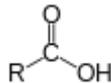
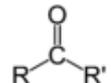
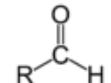
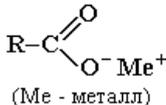
Таблица 3. Соответствие частот линий в ИК спектре целлюлозы в интервале 400-4000 см⁻¹ колебаниям молекулярных групп⁵ [2, 5, 60, 54, 58, 59, 7, 20, 61, 62].

ν , см ⁻¹	Колебания молекулярных групп
430	$\delta(\text{OH})$ внеплоскостные
515	$\delta(\text{OH})$ внеплоскостные
555	$\delta(\text{OH})$ внеплоскостные
570-580	$\delta(\text{OH})$ внеплоскостные
600	$\delta(\text{OH})$ внеплоскостные
620	$\delta(\text{OH})$ внеплоскостные
660	$\delta(\text{OH})$ внеплоскостные
700	$\delta(\text{OH})$ внеплоскостные
745	«дыхательное» колебание кольца
800	$\delta(\text{CH})$ и $\delta(\text{CH}_2)$ маятниковые
900	$\nu_s(\text{C-O-C})$ мостик и $\delta(\text{C-H})$
990	$\delta(\text{CH}_2)$ маятниковые
1000	$\nu(\text{C-O})$
1015	$\nu(\text{C-O})$
1030	$\nu(\text{C-O})$
1055	$\nu_a(\text{C-O-C})$ мостик и $\nu(\text{C-O})$
1100	$\nu(\text{C-O})$
1160	$\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C-C})$ и $\delta(\text{C-OH})$
1204	$\delta(\text{C-H})$, $\delta(\text{O-H})$
1247	$\delta(\text{C-H}_2)$
1280	$\delta(\text{C-H})$
1314	$\delta(\text{C-H}_2)$ и $\delta(\text{CH})$

⁵ δ – деформационные колебания, ν_s - валентные симметричные и ν_a валентные асимметричные колебания

1335	$\delta(\text{OH})$ и $\delta(\text{CH})$
1356	$\nu(\text{COO}^-)$
1370	$\delta(\text{C-H})$
1427	$\delta(\text{C-H}_2)$ и $\delta(\text{C-H})$ плоскостные
1455	$\delta(\text{C-OH})$ плоскостные
1510	лигнин
1540	лигнин, $\nu(\text{C=C-C=C})$ (в ароматическом кольце)
1590	$\nu(\text{COO}^-)$
1600	$\nu(\text{COO}^-)$
1610	$\nu(\text{C=C-C=C})$ (в ароматическом кольце) и $\nu(\text{COO}^-)$
1620	$\nu(\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C=C-C=O})$ и сульфаты (гипс)
1640	$\delta(\text{H-O-H})$, $\nu(\text{C=C})$ и $\nu(\text{C=O})$
1658	$\nu(\text{C=C-C=O})$ и $\nu(\text{C=C(OH)-C=O})$
1666	$\nu(\text{C=C-C=O})$
1688	$\nu(\text{C=C-C=O})$ и $\nu(\text{C=O})$
1714	$\nu(\text{C=O})$
1741	$\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{COOH})$
1785	$\nu(\text{COOH})$
2700-3000	$\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{CH}_2)$ и $\nu(\text{CH}_3)$
3000-3700	$\nu(\text{OH})$

Таблица 4. Структура основных молекулярных групп, дающих вклад в ИК спектр бумаги в интервале 1200-1800 см⁻¹.

Группа	Химическое строение
Карбонильная группа	-C=O
Карбоксильная группа	
Кетоны	
Альдегиды	
Соль дикарбоновой кислоты	 (Me - металл)

Исследование фоксингов методом ИК спектроскопии широко представлено в литературе [27, 29, 7, 24, 28]. В работах было показано, что фоксинги характеризуются дополнительным окислением и соответствующим спектральным изменением в области частот 1500–1800 см⁻¹.

1.3.4. КР спектроскопия бумаги

Данные КР спектроскопии позволяют дополнить и/или подтвердить данные ИК спектроскопии. В частности, в работе [63] исследуется гидротермическая деградация бумаги, при которой происходит образование карбонильных групп. Авторы [3] исследуют окисленную бумагу, изготовленную из хлопковой целлюлозы, и показывают изменения в спектральном интервале 1500-2750 см⁻¹, которые хорошо согласуются с результатами ИК спектроскопии.

Анализ КР полос позволяет определять конформации молекул целлюлозы, то есть отличать целлюлозу I и целлюлозу II [64, 65]. Основные отличия наблюдаются в интервалах 200-700 см⁻¹ [3] и 1100-1300 см⁻¹ [64].

Полосы на частотах 1600 и 1660 см⁻¹ соответствуют колебаниям лигнина [63, 66].

Эксперименты с окисленными бумагами в основном показывают спектральные изменения в интервале 1500-1900 см⁻¹. В частности, спектры окисленной бумаги имеют

линию на частоте 1577 см^{-1} , положение и интенсивность которой зависят от ориентации волокон в поляризационно-чувствительных измерениях [3]. Искусственное старение ведёт к спектральным изменениям в интервале $1500\text{-}2000\text{ см}^{-1}$: увеличиваются интенсивности линий на частотах 1500 и 1590 см^{-1} (C=C валентные) и в диапазонах $1750\text{-}1900\text{ см}^{-1}$ (C=O валентные колебания кетонов и карбоновых кислот и алленов) и $2000\text{-}2100\text{ см}^{-1}$ (кетоны) [63].

В работе [63] было проведено моделирование старения бумаги методом гидротермального окисления. Сравнение исходных и деградированных образцов показывает, что линия на частоте 1664 см^{-1} сдвигается на 7 см^{-1} в низкочастотную область, проявляясь как плечо линии на частоте 1602 см^{-1} , а через 15 дней после начала воздействия полностью исчезает. Смещение двух КР линий при деградации интерпретируется как медленное превращение кристаллической структуры в аморфную. Однако, авторы не обсуждают исчезнувшие линии, первоначально находившиеся на 1274 и 1340 см^{-1} , и уменьшение интенсивности линии на 1461 см^{-1} .

Спектральные изменения, спровоцированные окислением, обсуждаются в работе [3]. В окисленных бумагах наблюдаются линии на частотах 1600 (C=C валентные), 1850 (перекрывание C=O и алленовых валентных) и 2550 см^{-1} (по-видимому, обертоны и комбинации частот карбоновых групп).

Подробный анализ изменений в КР спектрах при деградации бумаг отсутствует, несмотря на значительное количество работ, в которых исследовались старые и деградированные бумаги. В большинстве работ обсуждаются спектральные изменения в интервале $1600\text{-}1900\text{ см}^{-1}$, в то время как спектральные изменения ниже 1600 см^{-1} игнорируются. Кроме того, спектры трудно сравнивать из-за разных фоновых сигналов. В литературе можно найти лишь несколько работ со сравнением КР спектров различных старых бумаг.

Несмотря на актуальность проблемы анализа фоксингов данные по их КР спектроскопии практически отсутствуют. Авторы работы [67] анализируют КР спектры фоксингов биотического происхождения на поверхности чёрно-белых фотографий, показывая что спектр бумаги в области фоксинга имеет дополнительные широкие линии в области $1200\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ с максимумами на частотах 1351 и 1667 см^{-1} , появление которых авторы объясняют образованием аморфного углерода. В работе [29] приводят Фурье-КР спектры тряпичной бумаги в области фоксинга и отмечают, что спектры в области фоксингов отличаются от спектров вне фоксингов в диапазонах $1500\text{-}1700$ и $2700\text{-}2800\text{ см}^{-1}$.

1.3.5. Диагностика бумаги методом флуоресцентной спектроскопии

Флуоресценция – это испускание фотонов при релаксации в основное состояние из синглетных электронно-возбуждённых состояний [68]. В синглетном возбуждённом состоянии электрон на энергетически более высокой орбитали и электрон на орбитали с более низкой энергией имеют противоположную ориентацию спинов. Такие переходы квантовомеханически разрешены, а времена жизни в возбуждённом состоянии составляют порядка 10^{-11} – 10^{-6} с.

Поглощение и испускание света иллюстрирует диаграмма, предложенная А. Яблонским (рис. 12). Основное, первое и второе электронные состояния обозначены S_0 , S_1 и S_2 , соответственно. Каждый из этих уровней состоит из нескольких колебательных подуровней. Так как поглощение света происходит за время порядка 1 фс, слишком короткое для заметного смещения ядер (принцип Франка-Кондона), то переходы между различными уровнями обозначаются вертикальными линиями. Возбуждение флуорофора, как правило, происходит до некоторого высокого колебательного уровня электронного состояния S_1 или S_2 . За некоторыми исключениями, для молекул в конденсированной фазе характерна быстрая релаксация на самый нижний колебательный уровень электронного состояния S_1 . Этот процесс называется внутренней конверсией и происходит за время порядка 1 пс. Поскольку типичные времена флуоресценции близки к 10 нс, испускание фотонов обычно осуществляется из термически равновесного возбуждённого состояния.

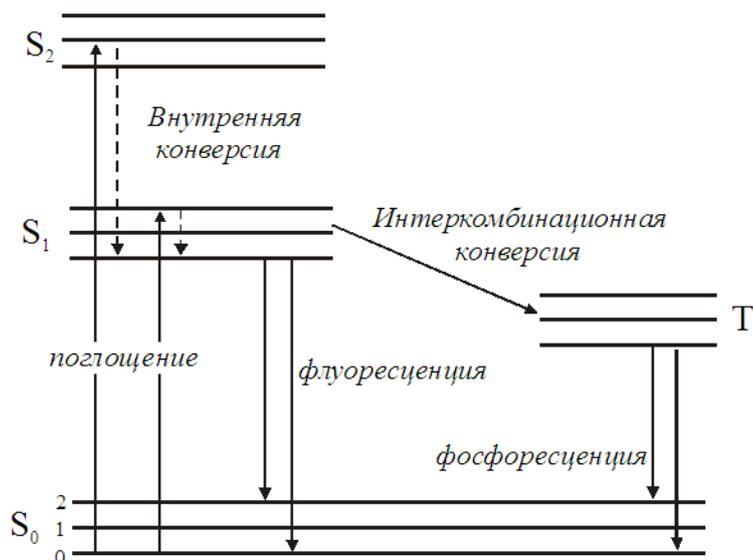


Рисунок 12. Диаграмма Яблонского [68].

Один и тот же флуорофор может неоднократно переходить в возбуждённое состояние и испускать квант флуоресценции. При этом для флуорофора существует вероятность претерпеть фотодеструкцию. В результате при достаточно интенсивном возбуждении число флуорофоров уменьшается. В простейшем случае невзаимодействующих между собой флуорофоров одного типа уменьшение числа флуорофоров со временем имеет экспоненциальный характер аналогично кинетике затухания возбуждённого состояния: $N(t) = N_0 e^{-kt}$. Здесь $N(t)$ и N_0 – концентрации флуорофоров в произвольный момент времени t и в начальный момент времени, соответственно. Константа k определяет время жизни флуорофора $\tau = 1/k$, то есть его устойчивость к возбуждению на данной длине волны.

В общем случае для разных длин волн времена жизни флуорофоров могут быть различными. Тогда применяется метод флуоресцентной спектхронографии, позволяющий измерять серию спектров флуоресценции в зависимости от длительности возбуждения. В результате получается трёхмерная поверхность, каждый срез которой на фиксированной длине волны задаёт кинетику фотодеструкции флуорофоров и позволяет определить соответствующее время жизни флуорофора. Так может быть построена зависимость времени жизни от длины волны.

При наличии в образце нескольких типов флуорофоров задача усложняется, а кинетика фотодеструкции флуорофоров имеет вид многоэкспоненциального затухания.

Возможности применения флуоресцентной спектроскопии в исследовании различных типов целлюлоз представлены в работах [69, 70, 71, 72]. В частности, в работе [72] были измерены спектры флуоресценции разных образцов древесной массы и целлюлозы при возбуждении на длине волны 320 нм, соответствующей максимуму спектра поглощения ароматическими карбонильными соединениями. Было показано, что спектр древесной массы смещен в длинноволновую область относительно спектра чистой целлюлозы. На форму спектра влияет процесс варки целлюлозы, отбеливание перекисью водорода и облучение УФ светом. Авторы высказывают предположение, что спектры флуоресценции древесной массы могут быть проинтерпретированы как спектры целлюлозы, уменьшенные за счёт поглощения лигнином.

1.4. Оптоакустический метод определения механических свойств бумаги

Пористость является важной объёмной характеристикой неоднородных сред, которая влияет на прочность материала. Пористость бумаги может достигать 70%. Для определения пористости используются денсиметры, которые газодинамическим методом определяют давление воздушного потока, прошедшего через образец. Сопротивление бумаги измеряется как время, затраченное на прохождение определённого объема воздуха через образец в заданных условиях. Сопротивление прохождению воздуха является косвенным индикатором степени уплотнения волокон и типа и количества наполнителей. Однако измерения пористости в фоксингах этим методом невозможны, так как его поперечное разрешение составляет около одного сантиметра [73].

В работе [10] для определения пористости бумажных материалов предлагается оптоакустический (ОА) метод, основанный на измерении фазовых скоростей ультрозвуковых (УЗ) импульсов в образце. Пространственное разрешение метода ограничено диаметром перетяжки лазерного излучения, который может быть уменьшен до нескольких микрометров. Таким образом, метод позволяет проводить локальные измерения пористости в фоксингах.

Принцип метода заключается в использовании лазерного источника ультразвука [10]. Возбуждение широкополосного УЗ импульса происходит при поглощении импульса лазерного излучения в специально подобранной среде – источнике ультразвука. УЗ импульсы пропускаются через бумажный образец, пропитанный жидким наполнителем, и измеряется фазовая скорость продольных звуковых волн.

Для определения пористости используется теоретическая модель двухфазной среды, состоящей из волокон бумаги и жидкости. Пористостью бумаги P будем называть отношение объемов газовой и конденсированной фазы. Тогда плотность ρ_0 бумаги, пропитанной наполнителем, может быть выражена через плотность целлюлозы ρ_y и плотность наполнителя $\rho_{ж}$:

$$\rho_0 = (1 - P)\rho_y + P\rho_{ж}. \quad (4)$$

Если в пористой среде с наполнителем распространяется плоская акустическая волна, то её фазовую скорость можно выразить через приращения акустического давления и плотности среды [74]:

$$c^2 = \frac{\partial p}{\partial \rho_0} \approx \frac{\Delta p}{\Delta \rho_0}. \quad (5)$$

Приращение плотности рассматриваемой двухфазной среды определяется как

$$\frac{\Delta\rho_0}{\rho_0} = P \frac{\Delta\rho_{жс}}{\rho_{жс}} + (1-P) \frac{\Delta\rho_{ц}}{\rho_{ц}}. \quad (6)$$

Плотность воздуха пренебрежимо мала, поэтому $(1-P)\rho_{ц} = \rho_{\bar{o}}$ – плотность сухой бумаги, которая может быть определена взвешиванием и измерением толщины.

Тогда, выражение для фазовой скорости звуковой волны в бумаге, пропитанной наполнителем, примет вид:

$$\begin{aligned} c^2 &= \frac{\Delta p}{\Delta\rho_0} = \frac{\Delta p}{\rho_0 \left(P \frac{\Delta\rho_{жс}}{\rho_{жс}} + (1-P) \frac{\Delta\rho_{ц}}{\rho_{ц}} \right)} = \frac{\Delta p}{\left((1-P)\rho_{ц} + P\rho_{жс} \right) \left(P \frac{\Delta\rho_{жс}}{\rho_{жс}} + (1-P) \frac{\Delta\rho_{ц}}{\rho_{ц}} \right)} = \\ &= \frac{\Delta p}{(\rho_{\bar{o}} + P\rho_{жс}) \left(P \frac{\Delta\rho_{жс}}{\rho_{жс}} + (1-P)^2 \frac{\Delta\rho_{ц}}{\rho_{\bar{o}}} \right)} = \frac{1}{(\rho_{\bar{o}} + P\rho_{жс}) \left(\frac{P}{\rho_{жс}} \frac{\Delta\rho_{жс}}{\Delta p} + \frac{(1-P)^2}{\rho_{\bar{o}}} \frac{\Delta\rho_{ц}}{\Delta p} \right)} = \\ &= \frac{1}{(\rho_{\bar{o}} + P\rho_{жс}) \left(\frac{P}{\rho_{жс}} \frac{1}{c_{жс}^2} + \frac{(1-P)^2}{\rho_{\bar{o}}} \frac{1}{c_{ц}^2} \right)}, \end{aligned}$$

где $c_{жс}$ и $c_{ц}$ – скорости звука в жидкости и в целлюлозе, соответственно. Предполагая, что плотности, скорости звука в жидкости и скорости звука в образце, смоченном жидкостью, могут быть измерены, то неизвестными величинами в последнем уравнении являются пористость P и скорость звука в целлюлозе $c_{ц}$.

Для двух разных жидкостей получится система из двух уравнений с двумя неизвестными P и $c_{ц}$:

$$\begin{cases} c_1^2 = \frac{1}{(\rho_{\bar{o}} + P\rho_{жс1}) \left(\frac{P}{\rho_{жс1}} \frac{1}{c_{жс1}^2} + \frac{(1-P)^2}{\rho_{\bar{o}}} \frac{1}{c_{ц}^2} \right)} \\ c_2^2 = \frac{1}{(\rho_{\bar{o}} + P\rho_{жс2}) \left(\frac{P}{\rho_{жс2}} \frac{1}{c_{жс2}^2} + \frac{(1-P)^2}{\rho_{\bar{o}}} \frac{1}{c_{ц}^2} \right)} \end{cases}. \quad (7)$$

где c_1 и c_2 – скорости звука в образце, смоченном первой и второй жидкостью, соответственно. Чем больше будет различие между плотностями жидкостей, тем точнее может быть рассчитана пористость. Предложенный подход можно использовать, если жидкости полностью заполняют объём пор, но не изменяют структуру бумаги.

1.5. Лазерная абляция в реставрации бумаги

1.5.1. Проблемы химической реставрации бумаги

Художественные произведения на бумаге (гравюры, рисунки) со временем могут загрязняться, желтеть, приобретать затеки и пятна и поражаться плесенью. Реставрационный процесс разделяется на консервацию (механическую очистку от загрязнений, водную промывку и укрепление произведения без изменения его внешнего вида) и реставрацию (поверхностное отбеливание или локальное удаление загрязнений химическими реагентами, дополнение утрат, ламинирование) [12].

Ранее консервацию и реставрацию бумаги проводили с помощью природных материалов, так, для укрепления бумаги применялись клеи на основе крахмала или желатина, а для удаления загрязнений – мыла. В настоящее время реставрационные процессы ведутся с применением природных, модифицированных природных и синтетических полимеров. Также используются органические растворители, окислители и дезинфицирующие вещества.

В зависимости от стойкости изображения, прочности бумаги и её состава разработан ряд способов реставрации произведений на бумаге. Однако, сложность использования химических методов в том, что для каждого образца необходимо проводить целенаправленный выбор реставрационных веществ, проводить проверку их действия на бумагу. Кроме того работа с токсичными растворителями может быть опасна для реставратора.

Одна из стадий реставрации бумаги – отбеливание. Как правило, его проводят с использованием органических растворителей и окислителей, которые не должны уменьшать время жизни бумаги и степень полимеризации целлюлозы. Для тряпичной бумаги, её смесей с целлюлозной (древесной) бумагой и для чисто целлюлозной бумаги рекомендуется использовать разные окислители. Например, для древесной бумаги лучше использовать пероксид водорода, поскольку хлорсодержащие окислители образуют с лигнином окрашенные соединения. При тщательном соблюдении условий применения окислителей они не оказывают существенного влияния на прочность бумаги [12]. Некоторые из часто используемых протоколов отбеливания бумаги приведены в табл. 5.

После отбеливания экспонаты промываются в проточной воде не менее 30 мин, а затем в дистиллированной воде. При использовании хлорсодержащих окислителей удаление хлора контролируется по иод-крахмальной бумаге.

Для локального удаления пятен масел, воска, жиров, смол широко применяются органические растворители: предельные углеводороды (в том числе бензин), хлорированные углеводороды (тетрахлорэтилен, тетрахлорметан, хлороформ), а также смеси растворителей (этилацетат-бутилацетат, хлороформ-тетрахлорметан, тетрахлорметан-диэтиловый эфир, бензол-диэтиловый эфир, тетрахлорэтилен-изопропиловый спирт).

В начале XIX века в связи с развитием технологий в европейской реставрационной практике для механической очистки бумаги и удаления загрязнений с поверхности образцов начали использовать наносекундное импульсное лазерное излучение. Эти исследования можно разделить на лазерную очистку и лазерное отбеливание.

Таблица 5. Протоколы отбеливания бумаги химическими реагентами [12].

Проблема	Активное вещество	Протокол
Общее пожелтение и образование пятен на тряпичной или целлюлозной бумаге	Раствор перманганата калия и фосфорной кислоты (возможно использование щавелевой, лимонной или уксусной кислоты)	Погружение листа в 0,5 % раствор перманганата калия и 0,4 % фосфорной кислоты на 5-20 минут. После просушивания на фильтровальной бумаге проводится обработка 5 % раствором гидросульфита натрия.
Устойчивые пятна плесени	Водный раствор гипохлорита натрия NaClO	Погружение листа на 30 минут в раствор 2% активного хлора при pH = 4/
Пятна плесени на гравюрах, отпечатанных черной угольной краской, или на рисунках карандашом или углем на нетонированной бумаге	Раствор диоксида хлора ClO ₂ в дистиллированной воде или пары диоксида хлора	Погружение листа в раствор активного хлора (4-6 г/л) или помещения его в пары диоксида хлора (12 г/л) на 2 часа. В процессе отбеливания могут обесцветиться некоторые краски.
Пожелтение произведений графики, бумаги с акварельными и литографскими красками	Раствор хлорамина Б C ₆ H ₅ SO ₂ NCINa•3H ₂ O в дистиллированной воде при разных концентрациях и температуре	Погружение листа (тампонирование загрязненных мест) в 10% растворе хлорамина Б (25—23 г/л активного хлора) при pH ≈ 9.

Пожелтение произведений графики, содержащих древесную массу	Раствор пероксида водорода	Погружение бумаги в 3% раствор пероксида водорода в 48 % этиловом спирте с добавкой аммиака при pH ≈ 10.
---	----------------------------	--

1.5.2. Использование лазерного излучения для очистки бумаги от поверхностных загрязнений

В последнее время наблюдается значительный интерес к применению лазерной абляции в проблемах сохранения и восстановления культурного наследия. Лазерная абляция возникает в результате поглощения лазерного излучения примесями на поверхности артефакта. В частности, эта процедура используется для удаления загрязняющих веществ, ржавчины, коррозионного слоя металла и плёнок с окисленного серебра [75, 76, 77, 78, 79, 80, 81]. Таким методом можно очищать изделия из камня, картины, керамику, стекло, металлы и дерево.

Лазерная очистка бумаги – устранение чернил, красок, штампов и поверхностных загрязнений. Излучение позволяет локально воздействовать на образцы, устраняя тонкий поверхностный слой загрязнений без повреждения основного, что является более эффективным по сравнению с химическими методами. Положительным аспектом лазерного метода является отсутствие необходимости в токсичных растворителях и механическом контакте. Кроме того, ход луча по поверхности можно запрограммировать, что позволяет полностью автоматизировать очистку.

Анализу существующих и разработке новых методов устранения загрязнений был посвящён международный проект Eurocare project 1681 LACLEPA – «Laser Cleaning of Paper and Parchment» (см., например, [36, 82, 83, 84]). В ходе выполнения проекта было изучено влияние на современную загрязнённую бумагу импульсного лазерного излучения на различных длинах волн (1064 нм, 532 нм, 355 нм, 266 нм, 248 нм) и различной интенсивности. В частности, эксперименты с облучением на длине волны 532 нм проводились с использованием наносекундных импульсов с частотой повторения несколько герц при плотностях энергий 1,14, 1,6 и 2,5 Дж/см² [35, 82]. Показано, что излучение на длине волны 532 нм очищает бумагу эффективнее ластика, а наилучшая очистка достигается при плотности энергии на поверхности образца, равной 1.14 Дж/см² за один импульс длительностью 17 нс, что соответствует пиковой интенсивности 67 МВт/см². Однако облучение загрязнённых образцов приводит к образованию в бумаге жёлтых хромофоров, то

есть к деградации целлюлозы [84]. И в качестве специфических эффектов упоминается дегидратация целлюлозы, разрыв гликозидных и образование эфирных связей [36].

Международный проект «Paper Restoration with Laser Technology – PARELA» (см., например, [85, 86, 87]) был посвящён очистке бумажных образцов от клейкой ленты, чернил и штампов. Было определено, что для удовлетворительной очистки возможно использовать излучение на длине волны 532 нм с плотностью энергии 1.35 Дж/см^2 за один импульс длительностью 13 нс. В работах описаны различные нежелательные побочные эффекты. Наиболее часто наблюдалось разрыхление волокон, утончение вследствие абляции, обугливание и обесцвечивание поверхности.

1.5.3. Отбеливание бумаги с использованием лазерного излучения

Лазерное отбеливание – возвращение бумаге оптических свойств, измененных со временем (устранение однородного пожелтения и фоксингов). Отбеливание бумаги лазерными методами практически не исследуется в литературе, хотя некоторые группы занимаются вопросами в близких к этой задаче областях.

В работе [29] представлены результаты импульсного лазерного воздействия на длине волны 532 нм на тряпичную бумагу. Показано, что лазерное излучение (длительность импульса – 5 нс, частота повторения – 10 Гц, диаметр лазерного пятна на образце – 5 мм, мощность лазерного излучения около 3 Вт) позволяет не только удалять поверхностные загрязнения и типографскую краску с бумаги, но и существенно уменьшать степень однородного пожелтения и локального изменения цвета в области фоксингов. Однако в работе не обсуждаются ни механизм, приводящий к такому отбеливанию, ни последующие изменения в бумаге.

Ряд работ был посвящён исследованию воздействия лазерного излучения на ткани из целлюлозных материалов. Влияние излучения с длиной волны 248 нм с различными плотностями энергий и числом импульсов на хлопок, лён и шерсть исследовалось в работе [88], где был проведён визуальный анализ зависимости изменения образцов (в том числе с использованием СЭМ) от плотности энергии (от 40 до 1600 мДж/см^2) и числа импульсов (от 1 до 10000 импульсов).

Исследование влияния импульсного излучения на длине волны 532 нм проводилась группой учёных [89], которые обнаружили, что при плотности энергии $0,6 \text{ Дж/см}^2$ не происходит повреждения волокон хлопкового полотна, при $2,0 \text{ Дж/см}^2$ повреждается примерно половина волокон, а при $5,5 \text{ Дж/см}^2$ все волокна разрушаются.

Авторы работ [90, 91] показали, что фоксинги с поверхности старых бумаг можно устранить с помощью импульсного лазерного излучения с длиной волны 157 нм.

Использование нелазерного источника света для отбеливания бумаги приводится в работе [92], где авторы исследовали влияние различных окислительных и восстановительных отбеливателей на две естественно состарившиеся тряпичные бумаги. В частности, одним из способов отбеливания было видимое излучение лампы дневного света Osram Lumilux Deluxe (средняя мощность 36 Вт, длительность воздействия 5 ч, УФ излучение фильтровалось органическим стеклом). Было показано увеличение яркости образца после воздействия.

Влияние непрерывного лазерного излучения на бумагу в литературе не исследуется.

1.5.4. Механизмы лазерной абляции

Лазерная абляция широко применяется в различных областях науки и техники. Теория и практические применения лазерной абляции твёрдых тел (металлов, полупроводников и диэлектриков) с использованием импульсов с различной длительностью рассмотрены в многочисленных обзорах и монографиях (см., например [93, 94]). Модели лазерной абляции полимеров подробно обсуждались в работе [95, 96]. Аналитические методы, основанные на лазерной абляции, были рассмотрены в работах [97, 98]. Среди методов исследования вещества основанных на лазерной абляции, можно выделить лазерно-индуцированную спектроскопию оптического пробоя (LIBS) [99], масс-спектроскопию с индуктивно связанной плазмой (LA-ICP-MS) [100] и лазерно-абляционный молекулярный изотопный анализ (LAMIS) [101]. Эти методы используются для идентификации подделок [102], изучения ядерных материалов [103, 104], биоизображений [105, 106], анализа пищевых продуктов [107, 108] и геохимического и экологического анализа [109].

Абляция – совокупность сложных физико-химических процессов, результатом которых является удаление (вынос) вещества с поверхности или из объёма твёрдого тела. Лазерная абляция является пороговым процессом, связанным с непосредственным поглощением лазерного импульса в материале, а её результатом является формирование плазменного облака. [93].

Классификацию лазерной абляции можно провести по различным параметрам: длительности импульса, интенсивности излучения, длине волны возбуждения и другим. В зависимости от этих параметров меняется механизм абляции [93]. Так, при работе с непрерывными лазерами и лазерами с милли- и наносекундными импульсами главное внимание уделяется квазистационарным режимам абляции при температурах, значительно

меньших критической, соответствующим тепловой модели лазерного испарения. При использовании субпикосекундных импульсов квазистационарного режима не достигается и используется так называемая двухтемпературная (субпикосекундная) модель для описания переходных явлений в неравновесном электронном газе и решётке.

Рассмотрим подробнее тепловую модель. Вблизи порога лазерной абляции ($\Phi \approx \Phi_{пор}$) наблюдается линейная зависимость толщины h аблируемого слоя от плотности энергии Φ в импульсе [93]:

$$h = \beta(\Phi - \Phi_{пор}), \beta \approx \frac{1-R}{L}, \quad (8)$$

где R – коэффициент отражения излучения, L – скрытая теплота испарения на единицу объёма твёрдого тела.

При высоких плотностях энергии необходимо учитывать экранировку парогазовым облаком продуктов абляции:

$$h = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{\Phi}{\Phi_{пор}} \right), \quad (9)$$

где α – эффективный коэффициент поглощения излучения в паре, нормированный на плотность твёрдого тела.

Таким образом, если зависимость толщины аблированного слоя от дозы облучения соответствует вышеприведенным, то можно говорить о тепловом механизме лазерной абляции. Типичный вид зависимостей $h = h(\Phi)$ представлен на рис. 13.

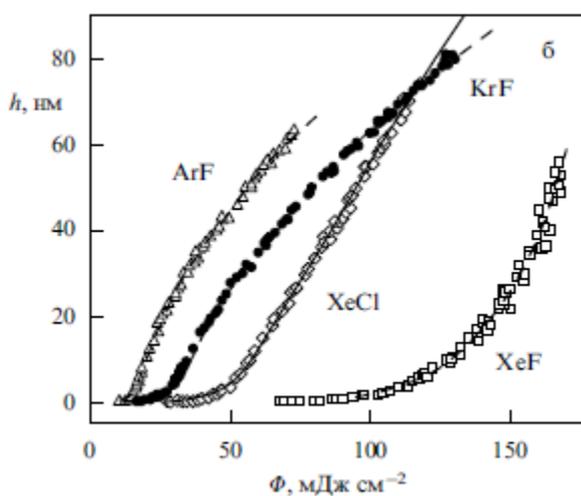


Рисунок 13. Толщина аблированного за первый импульс слоя материала под действием излучения эксимерных лазеров в линейных координатах [93].

Бумага представляет собой пористую многокомпонентную структуру, которая может содержать проклеивающие, связывающие и отбеливающие агенты. Поэтому лазерная абляция такого материала может иметь специфические особенности. В частности, можно предположить многопороговый характер абляции, связанный с разницей спектров поглощения и энергии связи компонентов бумаги и значительной (до 40%) пористостью материала. Пороги абляции бумаг до и после искусственного загрязнения были определены с использованием оптической микроскопии и СЭМ [110, 40, 39]. Пороговые значения в цитируемых работах сильно различаются, что может быть связано с различием исследуемых бумаг. Кроме того, авторы использовали косвенные методы определения количества аблированного вещества – измерялся диаметр аблированного пятна. Однако, с учётом возможного многопорогового характера абляции бумаги возможно отсутствие видимых изменений образца. Поэтому целесообразно исследовать абляцию бумаги, используя прямое обнаружение абляционного материала.

1.6. Колебательная спектроскопия, проблемы пробоотбора и датировки произведений масляной живописи

1.6.1. ИК спектроскопия в исследовании красок

Основными задачами в исследовании произведений масляной живописи являются идентификация и диагностика использованных материалов (красок, пигментов, связующих, грунта и др.) для дальнейшего применения этой информации при реставрации, определения возраста и авторства произведения [111]. Отбор проб с исторических памятников в последнее время жёстко ограничен. В связи с этим, необходимыми условиями, накладываемыми на метод исследования, являются малое количество вещества для анализа, неdestructивность метода (возможность многократного использования одного и того же образца) и специфичность (однозначное соответствие получаемой информации конкретному веществу). В связи с этим методы колебательной спектроскопии активно используются в музеях и галереях при анализе красок [112, 113, 114, 115].

Метод ИК спектроскопии позволяет идентифицировать вещества с аморфной или слабо выраженной кристаллической структурой (например, глинистые минералы – основные компоненты земляных красок), что, учитывая малое количество исследуемого вещества, практически невозможно делать с помощью, например, рентгенофазового анализа. По ИК спектрам удаётся различать многочисленные сорта жёлтых, коричневых и красных природных пигментов, тогда как с помощью микрохимического анализа в большинстве пигментов определяются одни и те же элементы (Fe, Si, Al, Ca и др.).

Краски — это вещества натурального или искусственного происхождения, окрашивающие материал, не соединяясь с ним химически. Краски состоят из двух фаз: твёрдого пигмента (цветовая основа краски) и жидкого связующего, роль которого состоит в создании единой жидкой массы, твердеющей при высыхании.

При спектроскопической идентификации пигментов непосредственно на произведениях искусства в качестве эталонного спектра чаще всего используется либо спектр сухого порошка пигмента, либо спектр краски, высушенной на стекле. Однако такой метод может оказаться некорректным. Действительно, если при взаимодействии со связующим или другими пигментами, а так же при высыхании краски на подложке происходят молекулярные изменения, то в качестве опорного спектра необходимо использовать спектр уже изменённого пигмента, а не исходного. В противном случае идентификация может быть проведена ошибочно или неоднозначно. Помимо этого, полученный спектр краски может существенно зависеть от вида и способа обработки

подложки, на которую нанесён образец. Вопрос об изменении спектра при высыхании чистого льняного масла широко обсуждается в литературе [13, 14]].

Одним из часто используемых в живописи пигментов является охра, имеющая сложный химический состав и большое количество оттенков. Как живописный материал она известна со времён пещерных росписей (например, Капова пещера в России или пещера Альтамира в Испании [116]) и использовалась во всех техниках, благодаря устойчивости минеральных пигментов к воздействию света и химических веществ, а также невысокой стоимости [117].

С течением времени охрами стали называть и глинистые породы, окрашенные окислами и гидроокислами железа в жёлтые, коричневые и красные тона. Охры различаются по месту добычи или приобретения, например, греческая, калужская, коломенская, копорская, неаполитанская, немецкая, римская, русская, французская, царьградская и другие. Неоднозначность определения привела к тому, что одни и те же пигменты описывались как охры, сиены, марсы, мумии и т.д.

Пигментные свойства охр обусловлены присутствием в них гидроокислов железа, главным образом, их альфа формы – гётита (FeOOH) и гидрогётита ($\text{FeOOH}_n\text{H}_2\text{O}$), весьма редко – гамма формы (лепидокрокита). Жёлтый цвет охр обусловлен наличием игольчатых кристаллов гётита (гидрогётита). Кроме гидроокислов в охрах могут присутствовать оксиды железа (гематит), а также глинистые минералы (каолинит, галлуазит, монтмориллониты, хлориты), тальк, слюды и гидрослюды, кварц, халцедон. При нагревании до температуры выше 230°C , гидроокислы теряют кристаллизационную воду и переходят в гематит. При этом они меняют цвет с жёлтого на красный или коричнево-красный. На этом явлении основано получение жжёных сортов охр.

Состав примесей непосредственно связан с условиями формирования охры. В пигментах, сформировавшихся в условиях болот, в высоких концентрациях содержатся органические вещества и водорастворимые соли. В пигментах, залегающих в непосредственной близости от месторождений сульфидов металлов (меди, свинца, цинка), могут присутствовать водорастворимые соли и большие количества свинца, цинка, меди, кадмия в минеральной и сорбированной формах, а также, золото и серебро. В «озёрных» охрах часто присутствует сидерит (FeCO_3) [118].

В ИК спектре большинства красок охры присутствует ряд основных характеристических линий. Линия на частоте 466 см^{-1} соответствует колебаниям кварца, а на частоте 914 см^{-1} – отвечает колебаниям Al-O-H. Особое внимание стоит уделить дублету в

интервале 1008-1032 см^{-1} . Эти линии соответствуют валентным колебаниям Si-O-Al и Si-O-Si, и играют большую роль в идентификации компонентов охры. Для всех видов охры характерны линии на частотах 3150 см^{-1} (FeOOH) и 3436 см^{-1} (H_2O), которые могут быть использованы в качестве внутренних стандартов интенсивности при сравнении спектров [117].

1.6.2. Проблема датировки произведений масляной живописи

Датировка произведений живописи является частью процесса атрибуции – установления авторства анонимного произведения искусства, времени и места его создания. В настоящее время вопрос датировки картин остро стоит не только в связи с огромным числом подделок, но и с частым отсутствием чёткого провенанса (происхождения) картин. Так, например, в 2012 году лондонский Высший суд анализа установил, что картина «Одалиска» приписываемая Борису Кустодиеву, купленная на аукционе дома Christie's, является подделкой, хотя до этого ни у одного из экспертов сомнений в подлинности картины не возникало.

Проблема датировки заключается в том, что на сегодняшний день не существует единой методики определения возраста живописи. Так, для археологических образцов наиболее известным является метод радиоуглеродного датирования. Он основан на радиоактивном распаде нестабильного изотопа углерода ^{14}C : если известно начальное содержание ^{14}C в образце, то, измерив его содержание в текущий момент времени, по известной экспоненциальной зависимости распада можно определить возраст образца. Метод может применяться на интервалах от нескольких сотен до 60-70 тысяч лет. Однако помимо сложностей реализации этого метода на практике, его погрешность может достигать нескольких тысяч лет, что неприемлемо при работе с живописью.

Для экспертизы произведений искусства существуют общие требования, сформулированные в государственном стандарте [119]. Сегодня атрибуция проводится на основании исследования искусствоведческих и технологических особенностей живописных произведений прошлого. В искусствоведческий входят иконографический (жанрово-сюжетный) и стилистический (композиционный, колористический, светотеневой, линейно-пластический и пр.) анализы, с помощью которых эксперты могут предположить авторство, время создания и школу живописи. Однако без объективных химических исследований точного вывода о времени создания сделать невозможно. Датировка живописи в основном основана на определении химического состава пигментов и связующего, и установлении хронологических рамок написания картины: невозможно создать произведение живописи

XVII века пигментами, впервые полученными в XVIII веке, также как художник XVIII века не мог использовать краски, произведённые в XIX веке [120, 121]. Разумеется, этот способ даёт только пороговые значения времени создания. Кроме того, для датировки красочных слоёв можно использовать химический состав масла и степень его полимеризации. Например, присутствие в красочном слое синтетических материалов или модифицированных масел позволяет, как и в случае с пигментами, говорить только о второй трети XX века, как о периоде создания произведения. Все синтетические материалы имеют конкретную дату начала их применения в живописи [122].

Анализ эффектов, связанных со старением картин, сегодня является актуальной прикладной задачей. Большинство работ по изучению подлинности картин посвящено анализу отдельных полотен или небольших групп картин, характерных для одного автора, художественной школы или периода создания. Универсальные методы датировки картин отсутствуют, несмотря на наличие результатов всестороннего анализа старения масляных красок (например, [123]).

Разработку такого метода можно провести на основании анализа образцов, содержащих, например, цинковые белила, которые широко использовались со второй половины XIX века. ИК спектры краски цинковых белил не содержат полос поглощения пигмента в диапазоне «отпечатков пальцев». При этом химические [124, 125] и механические [126] изменения, происходящие при деградации цинковых белил известны. Продукты старения (например, карбоксилаты цинка) изучались несколькими экспериментальными методами, включая ИК и КР спектроскопию (см., например, [127, 128]).

1.6.3. Методики пробоотбора в реставрации

Отбор проб с произведений искусства в некоторых странах Европы запрещён, а разрешены только неразрушающие дистанционные методы исследования. Несмотря на это, отбор проб с картины остаётся актуальной исследовательской задачей. Это связано с тем, что при идентификации материалов произведений живописи возможности дистанционных методов часто ограничены, и требуется химический и физико-химический анализ частиц красок, что требует отбора проб. В настоящее время специалисты проводят отбор микропроб размером до 1 мм под микроскопом с использованием скальпеля [120] или иглы.

Контролируемый пробоотбор с соответствующим протоколом может позволить минимизировать повреждение произведений искусства. В работе предлагается использование лазерной абляции как контролируемого метода отбора проб с картин с последующей идентификацией аблированных частиц методом КР микроспектроскопии.

Заключение к главе 1

В современном мире активно применяются научно-технические методы исследования объектов культурного наследия. Диагностика предметов искусства необходима для выбора оптимальных способов их хранения и реставрации, а также датировки и установления авторства. Объекты культурного наследия, в частности, картины, графика и книги содержат основу (бумага) и красящий слой.

Бумага состоит из целлюлозных волокон (до 90%), проклеивающих веществ и наполнителей (10-20%). Бумажные материалы производятся из различного вида сырья: однолетних растений, тряпья, хвойной или лиственной древесины, при этом древесина стала использоваться только со второй половины XIX века. Основная причина деградации бумаги со временем связана с окислительной деструкцией с образованием C=O связей, проявляющаяся в виде однородного пожелтения и образования жёлто-коричневых пятен (фоксингов).

Для диагностики бумаги используются различные методы, в том числе методы оптической спектроскопии. Для количественного определения цвета бумаги используются спектры поглощения, переведенные в цветовые координаты пространства CIE $L^*a^*b^*$, что позволяет сравнивать значения белизны (координата L^*) и желтизны (координата b^*). Методы колебательной (ИК и КР) спектроскопии используются для изучения молекулярных изменений, происходящих в структуре бумаги при старении. В качестве макроскопического параметра бумаги используют пористость. Для локального измерения пористости может использоваться оптоакустический метод. Для отчистки (от поверхностных загрязнений) и отбеливания естественно состаренных бумажных материалов и устранения фоксингов используется наносекундное импульсное лазерное излучение на длине волны 532 нм.

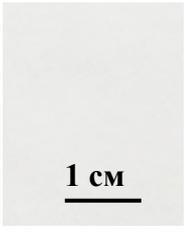
Краски состоят из двух компонентов: пигмента и связующего (масло, вода, яичный желток). Колебательная спектроскопия активно используется для идентификации красок и диагностики красочных слоев при хранении произведений живописи. Несмотря на наличие результатов всестороннего анализа старения масляных красок, универсальные методы датировки картин в литературе отсутствуют. Кроме этого, при анализе произведений живописи остро стоит вопрос контролируемого отбора проб с картин, позволяющего минимизировать повреждение произведения искусства. В работе предлагается использование лазерной абляции как контролируемого метода отбора проб с картин с последующей идентификацией аблированных частиц методом КР микроспектроскопии.

Глава 2. Материалы, методики измерений и обработки результатов

2.1. Исследуемые образцы бумаг

В работе были исследованы образцы бумаг, отличающиеся исходным сырьем, местом и датой производства (табл. 6).

Таблица 6. Исследуемые образцы бумаг.

Обозначение	Фотография	Год ⁶	Образец	Материал	Примечания
Б1		2001	Хроматографическая бумага	Чистый хлопок	
Б2		1990	Хлопковая бумага	Чистый хлопок	Изготовлен по технологии 19 века в Российской Государственной Библиотеке (Санкт-Петербург)
Б2_Y		1990	Хлопковая бумага	Чистый хлопок	Та же бумага, что и образец Б2, но этот образец хранился на свету
Б3		1846	Немецкая географическая карта	Тряпичная бумага (лён)	Однородное пожелтение, образец покрыт небольшим числом фоксингов диаметром от 0.5 до 5 мм
Б4		1929	Методика русской грамматики	Древесная целлюлоза	Однородное пожелтение, содержит небольшое число фоксингов диаметром от 0.5 до 3 мм

⁶ Год – год производства бумаги или год выпуска книги, из которой взят образец.

Б5		1950е	Одиночные листы	-	Листы серого цвета ворсистой структуры, фоксинги расположены на одной стороне листа диаметром от 5 до 15 мм
Б6		1904	Отчет о торговле	Древесная целлюлоза	Однородное пожелтение, образец содержит большое число фоксингов диаметром от 0.5 до 3 мм
Б7		1850е	Одиночные листы географической карты без печати, Россия	Тряпичная бумага	Однородное пожелтение, образец покрыт большим числом фоксингов диаметром от 0.5 до 5 мм
Б8		2011	Хроматографическая бумага	Чистый хлопок	
Б3_И		1846	Немецкая географическая карта	Тряпичная бумага (лён)	Образец Б3, облученный импульсным лазерным излучением непосредственно перед исследованием
Б3_И/5		1846	Немецкая географическая карта	Тряпичная бумага (лён)	Образец Б3, облученный импульсным лазерным излучением за 5 лет до исследования
Б3_Н		1846	Немецкая географическая карта	Тряпичная бумага (лён)	Образец Б3, облученный непрерывным лазерным излучением непосредственно перед исследованием

Типы волокон (кроме Б1, Б2 и Б8) были определены по реакции Герцберга в соответствии с ГОСТом 7500-85 [129]. Образцы Б3, Б4 и Б6 были охарактеризованы по морфологическим признакам: в образцах Б4 и Б6 определены окаймлённые поры (см. рис. 14), а в образце Б3 – перегородки, проходящие поперёк волокон.

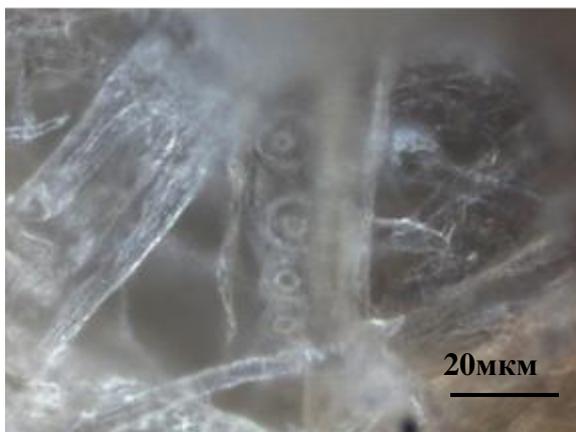


Рисунок 14. Микрофотография образца Б4 в области окаймленных пор (50х объектив).

Образцы Б4 и Б6 получены из частных коллекций, а остальные образцы предоставлены Государственным научно-исследовательским институтом реставрации.

Пять образцов покрыты фоксингами, при этом фоксинги на образце Б5 отличаются от остальных тем, что расположены только на одной стороне листа, в то время как на остальных образцах они сквозные. Для образцов с фоксингами к обозначению образца добавляется буква F, например, Б3_F.

В экспериментах использовались прямоугольные фрагменты образцов без чернил.

2.2. Образцы красок для определения изменений при высыхании

Для исследования высыхания красок образцы были приготовлены путём смешивания пигментов охры со связующим с соблюдением концентраций, использовавшихся иконописцами XVIII века при работе с охрой. Роль связующего выполняло рафинированное отбеленное льняное масло для художественно-живописных работ, изготовленное ЗК Невская палитра, Санкт-Петербург.

Были приготовлены четыре образца на основе разных пигментов: светло-жёлтая уральская охра (№22), жёлтая уральская охра (№213), жёлтая французская охра (№131) и красная охра (№17) (производитель - ПБОЮЛ Кочергин, номера по каталогу производителя).

Для исследования изменений при смешивании были приготовлены краски на основе льняного масла из смесей пигментов охра-аурипигмент и охра-азурит.

В качестве подложек для нанесения красок были использованы липовая доска и предметное стекло. Образцы были высушены при нормальных условиях без использования катализаторов (сиккативов) до полного затвердевания на обеих подложках. Время высыхания на дереве составило 7 дней, на стекле – 14 дней. Дополнительно были приготовлены образцы чистого льняного масла, высушенного на стекле. Часть деревянных подложек была предварительно обработана поливиниловым спиртом марки 16/1 для реставрации живописи, другая часть была покрыта краской (смесь ультрамарина с цинковыми белилами и того же льняного масла, в качестве связующего). Все материалы были предоставлены ГосНИИР.

2.3. Образец красочного слоя для отбора проб лазерным излучением

Для проверки возможности проведения пробоотбора с применением лазерной абляции была приготовлена модельная накраска, которая воспроизводит красочный слой на холсте. Красочный слой состоял из трёх масляных красок (см. табл. 7 и рис. 15).

Таблица 7. Краски для модельной картины

Обозначение	Название (Фирма)	Код пигмента
Um	Ультрамарин (“Lefranc&Bourgeois”)	PB29
Cd	Винзор красный (“Winsor&Newton”)	PR170, PR188
CdUm	Ультрамарин (“Lefranc&Bourgeois”) и Винзор красный (“Winsor&Newton”) в пропорции 1:1	PB29, PR170, PR188



Рисунок 15. Фотография фрагментов, нарисованных красками (а) Cd, (б) Um и (в) CdUm.

2.4. Образцы для исследования изменений красок при старении

В Государственном научно-исследовательском институте реставрации (ГосНИИР) группой реставраторов во главе с доктором искусствоведения Ю.И. Гренбергом был проведён анализ 493 образцов краски белого цвета, отобранных с 230 произведений живописи русских художников. В частности, образцы были отобраны с картин А.К. Саврасова (1891), К.Е. Маковского (1900), П.П. Кончаловского (1908, 1919, 1921, 1923, 1924, 1928-1932, 1934, 1937-1940, 1952, 1953), М.Ф. Ларионова (1909, 1912, 1913), В.В. Кандинского (1909), Н.И. Альтмана (1910, 1919), К.С. Малевича (1913, 1915, 1916, 1928), Б.М. Кустодиева (1914), А.М. Родченко (1915, 1918, 1919), Р.Р. Фалька (1916) и А.В. Лентулова (1916) (в скобках указаны годы создания картин). Картины были предоставлены несколькими российскими музеями, а также частными коллекционерами. На большинстве картин указано авторство и дата создания. Кроме того, для всех произведений имеются заключения искусствоведческой экспертизы.

Сотрудниками ГосНИИР был осуществлён отбор проб красок. Размер образцов был порядка десятых долей миллиметра. Все образцы очищались от посторонних механических включений. Из всего массива образцов были отобраны 219, в которых методом микрорентгеноспектрального анализа было подтверждено присутствие цинковых и отсутствие свинцовых белил. Отметим, что 219-и анализируемым образцам соответствует 54 различных значения возраста картин (для каждого возраста картины, за исключением четырёх, имеется несколько образцов).

Все пробы были переданы в Государственный Эрмитаж для исследования на ИК-Фурье микроспектрометре Nuregion 1000 (Bruker). Измерения проводились в спектральном интервале $600-4000\text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением 4 см^{-1} . Пространственное разрешение микроскопа составляло 20 мкм. Измерения проводились в геометрии на пропускание. Для спектроскопического анализа из внутренней части образца механически отделялись фрагменты размером от 20 до 50 мкм без применения органических растворителей. В таких фрагментах отсутствуют элементы лакового и подлежащего слоёв. С помощью роликового ножа из фрагментов формировались тонкие слои на пластинках KBr. Измерения и пробоподготовку проводила старший научный сотрудник отдела научно-технической экспертизы И.А. Григорьева. Результаты измерения представлены в работах [130, 131].

2.5. Параметры экспериментальных установок

2.5.1. Спектрофотометр

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Evolution 220 (Thermo Electron Corporation) с приставкой для регистрации спектров диффузного отражения (интегрирующая сфера диаметром 150 мм). Основные характеристики прибора представлены в табл. 8.

Для количественного определения изменений цвета образца использовалось преобразование спектров поглощения в цветовые координаты CIE D65 L*a*b* с помощью программного обеспечения Opt-Lab.

Таблица 8. Технические характеристики спектрофотометра Evolution 200.

Источник излучения	ксеноновая лампа
Детектор	фотодиод
Спектральный диапазон	200-1100 нм
Ширина щели	переменная, от 1 нм
Скорость сканирования	450 нм/мин
Воспроизводимость по длинам волн	0,1 нм

2.5.2. ИК-Фурье спектрометр с приставкой НПВО

Измерения колебательных спектров поглощения проводились на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Electron Corporation) с продувкой сухим воздухом с помощью генератора Parker Balston. Эксперимент проводился с использованием приставки НПВО Smart Orbit. Схема хода лучей в приборе показана на рис. 16, а схема хода лучей в приставке НПВО – на рис. 11.

ИК излучение испускается нагретым источником ETC EverGlo (керамика) в спектральном диапазоне $50-7400\text{ см}^{-1}$, преобразуется в параллельный пучок сферическим зеркалом, проходит через апертуру и попадает в интерферометр Майкельсона, одно из зеркал которого совершает поступательное движение. В качестве делителя в интерферометре используется пластинка KBr с диапазоном пропускания $350-7400\text{ см}^{-1}$. Для калибровки спектрометра по длинам волн, контроля положения зеркал, проверки юстировок и запуска процесса сбора данных используется He-Ne лазер, излучение которого также проходит через интерферометр. Далее пучок входит в приставку НПВО и попадает на образец через кристалл (рис. 11). В качестве кристалла НПВО используется алмаз. Затем пучок

фокусируется на детектор МСТ, охлаждаемый жидким азотом (диапазон чувствительности 400-7400 см⁻¹), который регистрирует зависимость интенсивности излучения от времени. Измеренная интерферограмма передаётся в компьютер и после Фурье-преобразования отображается на мониторе с помощью специального программного обеспечения OMNIC.

Для получения качественного спектра образца бумаги достаточно провести усреднение по 150 колебаниям зеркала (сканированием), что занимает около 5 минут. Все основные технические характеристики прибора сведены в табл. 9.



Рисунок 16. Оптическая схема ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700 [132]

Таблица 9. Технические характеристики спектрометра Nicolet 6700.

Диапазон измерений, см ⁻¹	400-4000
Спектральное разрешение, см ⁻¹	2
Пространственное разрешение, мм	2
Источник ИК излучения	ETC EverGlo (керамика)
Рабочая температура источника, °С	1140
Лазер	HeNe
Время одного сканирования, с	2,12
Детектор	МСТ
Кристалл НПВО	Алмаз
Угол падения на поверхность кристалла	45°
Светоделитель	KBr
Программное обеспечение	OMNIC™

2.5.3. Конфокальный лазерный КР микроспектрометр

КР спектры измерялись на конфокальном КР микроспектрометре DXR (Thermo Scientific Corporation). Длина волны возбуждения 780 нм, спектральное разрешение 5 см^{-1} , диапазон измерения $34\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$. Излучение фокусируется объективом Olympus LMPlan FLN 50X/ 0,75BD. Диаметр перетяжки лазерного пучка на образце составляет около 1 мкм, что меньше диаметра целлюлозного волокна (10 мкм). Таким образом, можно говорить об измерениях спектров в отдельных волокнах. На рис. 17 представлена микрофотография образца. Точка в центре соответствует лазерному пятну на образце. Мощность лазерного излучения на образце составляет 24 мВт, среднее время накопления одного спектра 600 секунд. Для каждого спектра измерения проводились в нескольких точках для учёта возможной неоднородности бумажного материала.

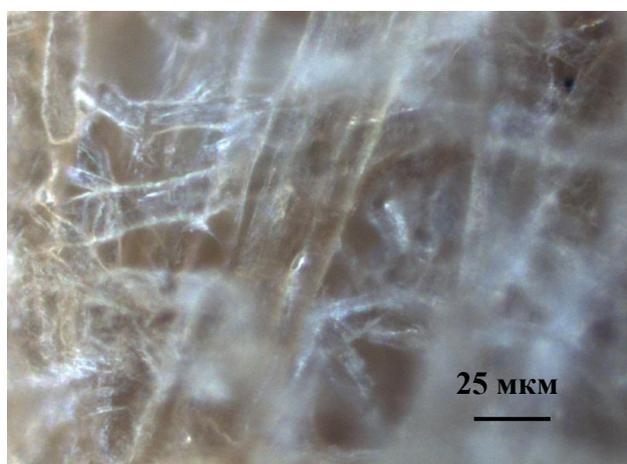


Рисунок 17. Микрофотография образца бумаги (объектив x50).

2.5.4. Оптоакустическая установка для локального определения скорости звука в материале

На рис. 15 приведена схема установки, позволяющей проводить измерения скорости звука в различных конденсированных средах с поперечным пространственным разрешением 2 мм. В качестве источника оптического излучения используется лазер на алюмо-иттриевом гранате с неодимом ($\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$), формирующий импульсы с длиной волны 1,06 мкм, длительностью 10 нс и частотой повторения 50 Гц. Энергия одного импульса составляет 10–15 мДж. Лазерное излучение попадает на цветной светофильтр СЗС-22 толщиной 3 мм. Коэффициент поглощения светофильтра на длине волны 1,06 мкм превышает 100 см^{-1} , и лазерный импульс поглощается в поверхностном слое стекла толщиной порядка 100 мкм. Тепловое расширение стекла приводит к генерации однополярного акустического импульса с экспоненциальным фронтом и спадом. Образец представляет собой стопку дисков,

вырезанных с помощью пробойника (см. раздел 4.1) и пропитанных жидкостью. Образец зажимается между светофильтром и широкополосным пьезоэлектрическим приёмником на основе кристалла LiNbO₃ (рабочая полоса частот 1-100 МГц).

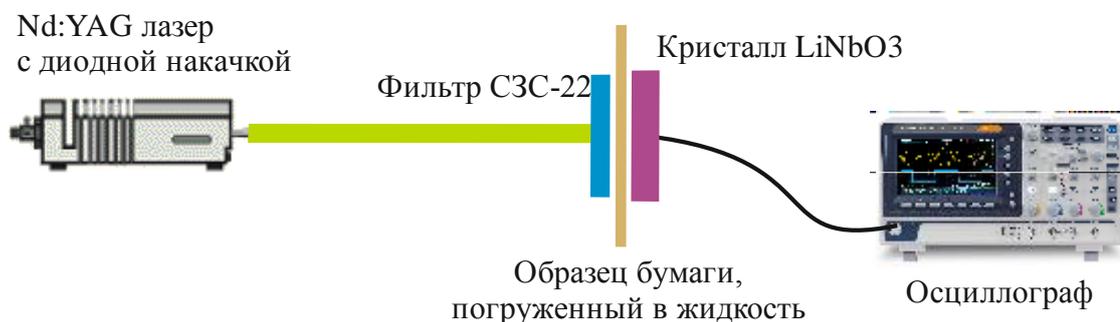


Рисунок 18. Схема экспериментальной установки по определению скорости звука в бумаге

После светофильтра акустический импульс проходит через исследуемый образец, попадает на приёмник и визуализируется цифровым осциллографом Tektronix TDS-1012 с аналоговым диапазоном частот 100 МГц. Измеряемой величиной является интервал времени между попаданием лазерного импульса на светофильтр и моментом регистрации звукового импульса пьезоприёмником. Таким образом, можно рассчитать скорость звука в образце. Диаметр ультразвукового зонда определяется диаметром лазерного пучка на поверхности источника акустического сигнала, который составляет 2 мм, что позволяет измерять пористость в области фоксингов. В качестве жидкостей, которыми были пропитаны образцы, используется этанол и трансформаторное масло.

2.5.5. Система сбора продуктов при лазерной абляции

Эксперимент по непрерывному воздействию проводится с использованием диодного лазера Changchun Optoelectronics SSP-ST-532-F-1500mW с длиной волны $\lambda=532$ нм. Мощность лазерного излучения варьируется от 0 до 300 мВт, диаметр лазерного пятна на образце составляет 4-6 мм, время воздействия – от 60 до 120 минут.

Источником импульсного излучения служит Nd:YAG лазер системы LOTIS ТП LS-214DC3, работающий в режиме модуляции добротности. В экспериментах используется вторая гармоника лазера на длине волны $\lambda=532$ нм. Длительность импульса составляет 10 нс, частота повторения – 10 Гц, энергия в импульсе до 180 мДж. Диаметр лазерного пятна на образце 6 мм, пиковая интенсивность $I_{пик}=60$ МВт/см², плотность энергии $F=64$ мДж/см².

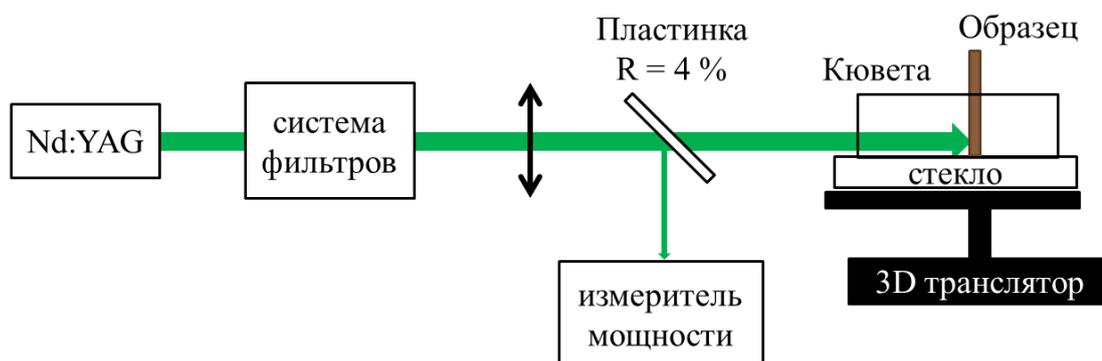


Рисунок 19. Схема экспериментальной установки по абляции бумаги.

Лазерное излучение заводится на образец в горизонтальной плоскости. Образец крепится вертикально транслятору и облучается с одной стороны.

Для сбора аблированных продуктов используется стеклянная подложка из BaF_2 толщиной 0,6 мм. Материал BaF_2 прозрачен в ИК области, а в КР спектре имеет только одну узкую характеристическую линию. Подложка фиксируется горизонтально на трансляторе на минимальном расстоянии от образца. Для предотвращения потери аблированных частиц лазерное излучение проходит сквозь прозрачное дно горизонтально расположенной кюветы размером 2x2x50 мм. Нижняя стенка кюветы отрезана, а вместо неё располагается подложка из BaF_2 (см. рис. 19). Частицы, вылетевшие из образца, под действием силы тяжести оседают на подложку и детектируются с использованием КР микроспектрометра (см. 2.5.3).

Для предотвращения термического воздействия при облучении бумажных образцов образец или смещается перпендикулярно лазерному пучку в горизонтальной плоскости со скоростью 0.2 мм/с или вращается с частотой 1 Гц. Время воздействия варьировалось от 60 до 3600 с. При таких параметрах не происходит горения бумаги или повреждения волокон, что контролируется с помощью микроскопа.

Облучение образцов красок проводится одним импульсом, сфокусированным в пятно с диаметром 0,5 мм с плотностью энергии 1,5 Дж/см².

Для определения числа и среднего размера аблированных частиц на подложке используется следующий алгоритм. Стеклянная подложка, на которую осаждаются частицы, фотографируется под микроскопом до и после лазерного облучения. Отметим, что после каждого эксперимента подложка отмывается и высушивается. Затем в программном продукте MATLAB проводится вычитание фотографии до облучения из фотографии после облучения, таким образом, чтобы на изображении оставались только частицы, аблированные из образца. Далее в программном продукте ImageJ проводится обработка полученного изображения – определяется число частиц, их средний размер и суммарная площадь всех

частиц на фотографии. Каждое измерение повторяется трижды для определения ошибки измерений.

2.5.6. Флуоресцентный спектрометр

Для измерения спектров флуоресценции бумаги с лазерным возбуждением на длине волны 532 нм был собран флуоресцентный спектрометр (рис. 20).

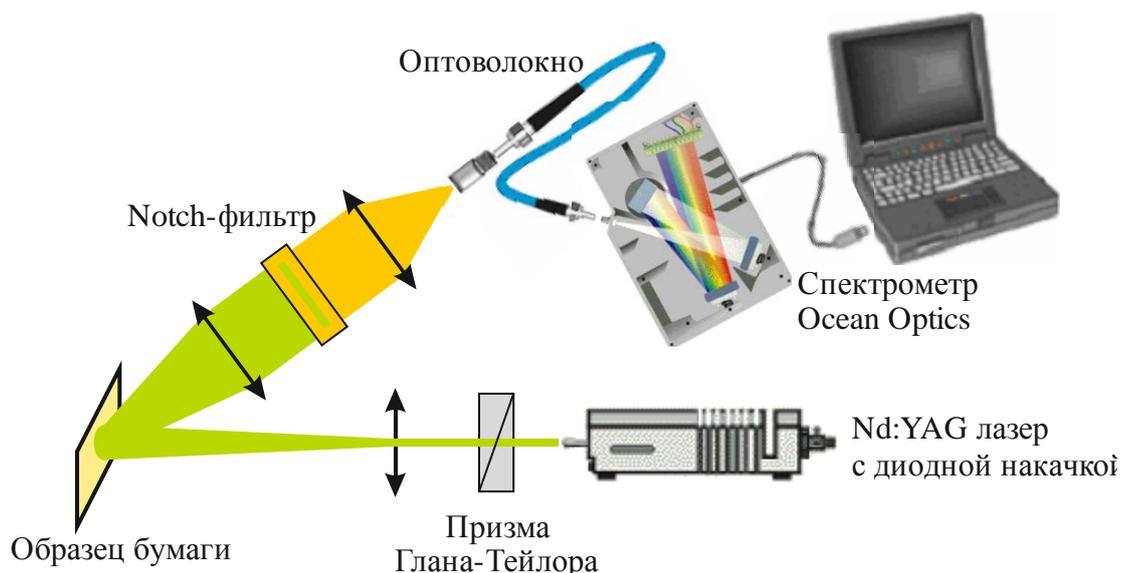


Рисунок 20. Экспериментальная установка для непрерывного лазерного воздействия и измерения спектров флуоресценции.

В качестве источника возбуждения используется Nd:YAG лазер с диодной накачкой с длиной волны 532 нм и мощностью на образце 5 мВт (интенсивность 25 мВт/см^2). Диаметр пятна фокусировки составляет 5 мм. Для регулировки мощности излучения использовался поляризатор (призма Глана-Тейлора). Система светосбора состоит из собирающей линзы (фокусное расстояние $f = 30 \text{ мм}$), Notch-фильтра, вырезающего узкую (600 см^{-1}) спектральную линию на центральной длине волны 532 нм, и фокусирующей линзы ($f=10 \text{ мм}$). Затем с помощью многомодового волокна излучение заводится в спектрометр Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR. Сигнал со спектрометра регистрируется с помощью коммерческого программного продукта SpectraSuite.

Диапазон измерений спектрометра составляет 300-900 нм, спектральное разрешение 0.3 нм. Время накопления одного спектра варьируется от 1 мс до 5 с, а их количество от 50 до 1200. После измерений из каждого спектра вычитается темновой спектр.

2.6. Методика обработки результатов

Проблема обработки спектров для их удобного представления и адекватного сравнения широко обсуждается в литературе [133, 54, 134, 135]. Можно выделить две основные задачи:

- представление одиночных спектров или небольшого их числа без фоновой составляющей;
- сравнение близких спектров, например, различных модификаций одного и того же вещества или сравнения спектров при проверке воспроизводимости результатов эксперимента,

Первая задача особенно существенна для интерпретации КР спектров, которая осложняется наличием широкополосного фона флуоресценции, интенсивность которого может существенно превышать интенсивность КР линий исследуемого вещества. Для устранения с флуоресцентного фона чаще всего дифференцируют спектр или пользуются различными методами вычитания фона, например, основанными на различии спектральных ширин фона и КР полос [133, 135]. Однако эти методы зависят от оператора, выполняющего обработку и могут приводить к появлению новых линий в спектре.

2.6.1. Приведение спектров к единому фону

В программе сравнения, предложенной в работе [134], используется алгоритм аппроксимации одного спектра другим или суперпозицией спектров с добавлением полинома заданной степени, который позволяет проводить сравнительный анализ спектров, не прибегая к устранению фонового сигнала. Спектр произвольного образца может быть представлен в виде суммы полезного сигнала и фона. Пусть в эксперименте измерены спектры N произвольных образцов $\xi_i(x_k)$ ($i=1, \dots, N$), полезные сигналы и фоны в которых задаются функциями $f_i(x_k)$ и $v_i(x_k)$, соответственно, так что $\xi_i(x_k) = f_i(x_k) + v_i(x_k)$. Здесь x_k – абсцисса k -ой спектральной точки ($k=1, \dots, M$), например, частота в спектре.

Рассмотрим спектр $\zeta'(x_k)$ модельного образца, содержащего только вещества со спектрами $\xi_i(x_k)$. Этот спектр также может быть представлен в виде суперпозиции полезного сигнала $f'_i(x_k)$ и фона $v'_i(x_k)$, причём $f'_i(x_k)$ является линейной комбинацией полезных сигналов $f_i(x_k)$: $f'(x_k) = \sum_{i=1}^n C_i f_i(x_k)$, где C_i – постоянные коэффициенты. Тогда измеряемый спектр можно представить в виде:

$$\zeta'(x_k) = \sum_{i=1}^n C_i f_i(x_k) + v_i'(x_k) = \sum_{i=1}^n C_i \xi_i(x_k) - \sum_{i=1}^n C_i v_i(x_k) + v_i'(x_k) = \sum_{i=1}^n C_i \xi_i(x_k) + \Phi(x_k),$$

где $\Phi(x_k) = v_i'(x_k) - \sum_{i=1}^n C_i v_i(x_k)$ – фоновая составляющая.

Фоны в КР и ИК спектрах большинства веществ являются медленно меняющимися функциями частоты на масштабе ширин колебательных резонансов, поэтому можно считать, что фон представим в виде полинома степени P . В результате регистрируемый сигнал можно записать в виде:

$$\zeta'(x_k) = \sum_{i=1}^n C_i \xi_i(x_k) + \sum_{j=0}^P a_j x_k^j, \quad k = 1 \dots M. \quad (10)$$

Программа сравнения осуществляет аппроксимацию спектра линейной комбинации заданных спектров и полиномом определенной степени.

Алгоритм, используемый в программе, хорошо применим для обработки и сравнения слабо отличающихся спектров. Если же спектры сильно отличаются, например, когда в одном из них присутствуют дополнительные довольно интенсивные линии, для более корректного сравнения следует весь диапазон разбить на участки, где спектры сильно отличаются, и участки, где таковых отличий нет, и производить сравнение на этих участках отдельно.

Пусть стоит задача сравнить между собой N спектров с разными фонами. Тогда спектр, который имеет наименьшую фоновую компоненту, представляется в качестве ζ'_s , а все остальные спектры из этого набора – как $\xi_{i \neq s}$. Тогда с помощью специального программного продукта спектр ζ'_s однозначно представляется как сумма каждого $\xi_{q \neq s}$ и полинома заданной степени по формуле (10).

Во всех аппроксимациях в этой работе степень полинома была равна двум согласно критериям, описанным в литературе [134].

2.6.2. Нормировка спектров

Для удобного сравнения нескольких спектров бумаги амплитуды ИК спектров нормируются на амплитуду спектральной компоненты на частоте 1427 см^{-1} , которая соответствует деформационным колебаниям CH_2 групп и остаётся неизменной при окислении [54].

2.6.3. Метод разложения спектров на компоненты

Почти все спектры содержат перекрывающиеся полосы. Для разделения спектральных компонент существует несколько методов, например, метод производных и разложение спектра на составляющие.

В ИК спектроскопии целлюлозы и её производных обычно используется разложение спектра на лоренцевские составляющие [5, 51, 54] по формуле:

$$L(\nu) = \frac{L_0 w^2}{4(\nu - \nu_0)^2 + w^2}.$$

Авторами работы [54] предложен ряд правил, по которым должно проводиться разложение:

- критерием аппроксимации является минимальное значение среднеквадратичного отклонения χ^2 аппроксимирующей кривой от измеренного спектра;
- из нескольких аппроксимаций, лучшей считается та, количество линий в которой минимально;
- частота каждой спектральной компоненты должна соотноситься с частотой известного колебания;
- ширина каждой спектральной компоненты должна сохраняться, если пик соответствующей этой линии повторяется в образцах разного происхождения;
- желательно выбирать интервал аппроксимации, на границах которого сигнал (коэффициент поглощения) близок к нулю; если это правило нарушается, то необходимо расширять диапазон.

Для аппроксимации спектров используется компьютерная программа GeneHunter, подбирающая параметры кривой на основе генетического алгоритма [136].

Для сравнения спектров образцов бумаг анализ проводится в диапазоне 1500-1800 см⁻¹, так как именно в этом диапазоне отличия в спектрах ярко выражены. Однако, так как линии, лежащие ниже по частоте чем 1500 см⁻¹, вносят существенный вклад в интенсивность линий в интересующем нас диапазоне, то для разложения на составляющие используется более широкий диапазон частот (1100-1800 см⁻¹). Так, например, для спектра образца БЗ разложение представлено на рис. 21. Положения спектральных линий согласуются с литературными данными [5, 54]. В разложении представлены полосы с максимумами на 1103, 1148, 1160, 1203, 1232, 1248, 1278, 1312, 1335, 1356, 1370, 1402, 1426, 1453, 1479, 1545, 1577, 1600, 1620, 1641, 1662, 1682 и 1736 см⁻¹.

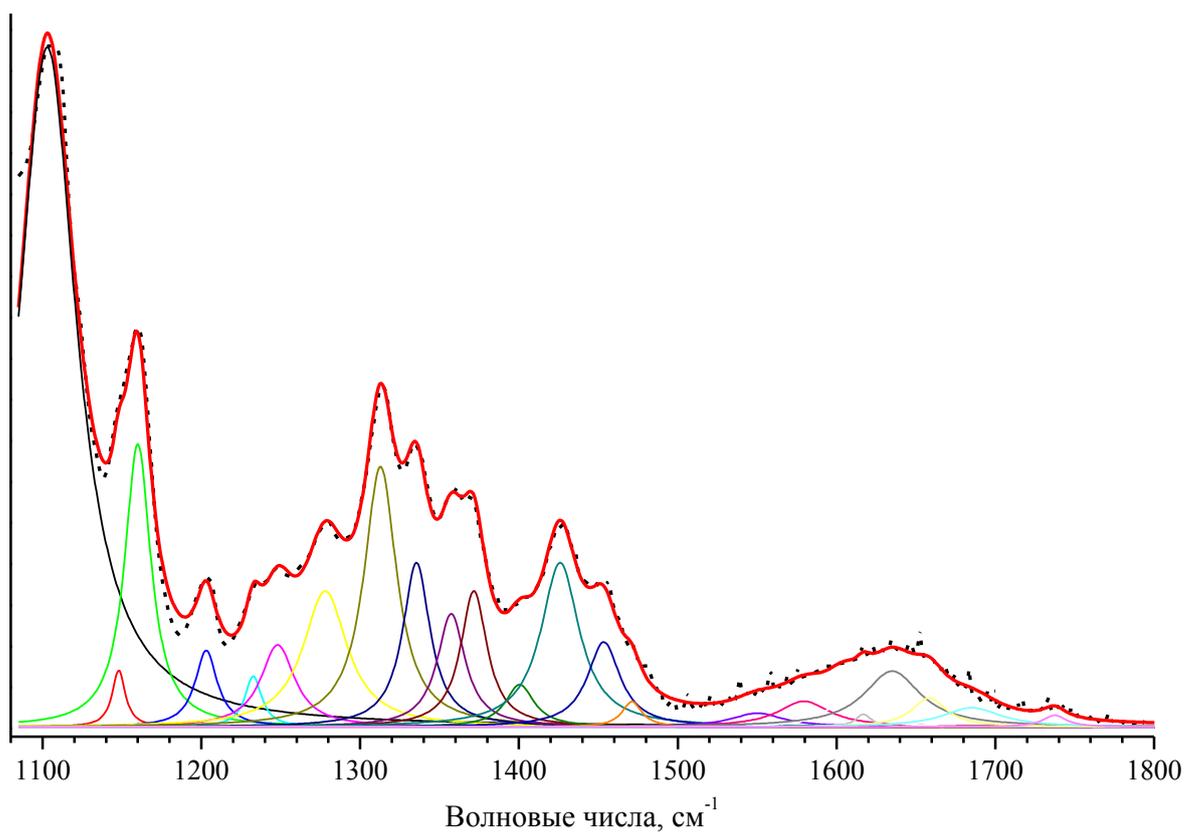


Рисунок 21. Разложения спектра образца БЗ на составляющие компоненты.

3.1. Количественные цветовые характеристики современных и естественно состарившихся бумаг

Поскольку деструктивные изменения бумаги во времени проявляются в первую очередь как изменения её цвета, то необходимо определить соответствующие количественные характеристики. Как было показано в разделе 1.2, цвет удобно описывать тремя координатами L^* , a^* и b^* , значения которых можно определить по спектру поглощения вещества. В работе были измерены спектры поглощения восьми образцов вне области фоксингов (рис. 22), а для трёх из них измерены спектры в областях фоксингов. Все спектры получены с помощью интегрирующей сферы (см. раздел 2.5.1). Программное обеспечение OptLab-SPX позволило рассчитать соответствующие каждому образцу значения цветовых координат L^* , a^* и b^* (табл. 10). Статистическая ошибка измерения координат составила $\Delta L = 0,3$, $\Delta a = 0,1$ и $\Delta b = 0,3$.

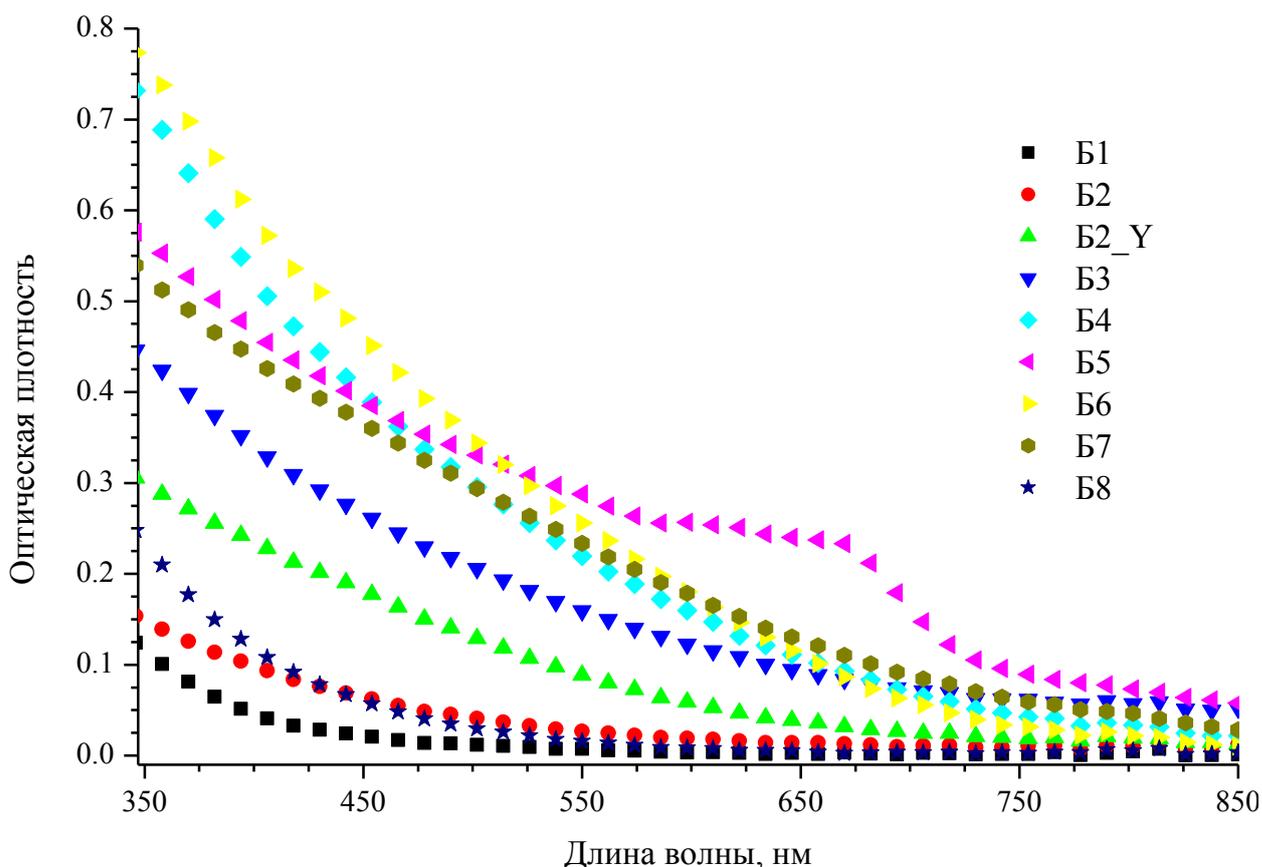


Рисунок 22. Спектры поглощения образцов Б1, Б2, Б2_У, Б3, Б4, Б5, Б6, Б7 и Б8.

Таблица 10. Цветовые $L^*a^*b^*$ координаты исследуемых образцов.

Цветовая координата	Б1	Б2	Б2_Y	Б3	Б3_F	Б4	Б4_F	Б5	Б5_F	Б6	Б7	Б8
L^*	95,5	89,6	86,4	80,6	76,7	81,0	74,5	75,4	71,3	78,7	81,5	98,4
a^*	-0,5	-0,3	0,6	3,7	5,2	1,9	5,8	1,2	4,0	6	3,7	-0,6
b^*	1,5	2,0	10,1	13,5	15,9	16,4	23,3	11,7	17,1	23,6	14,1	0,2

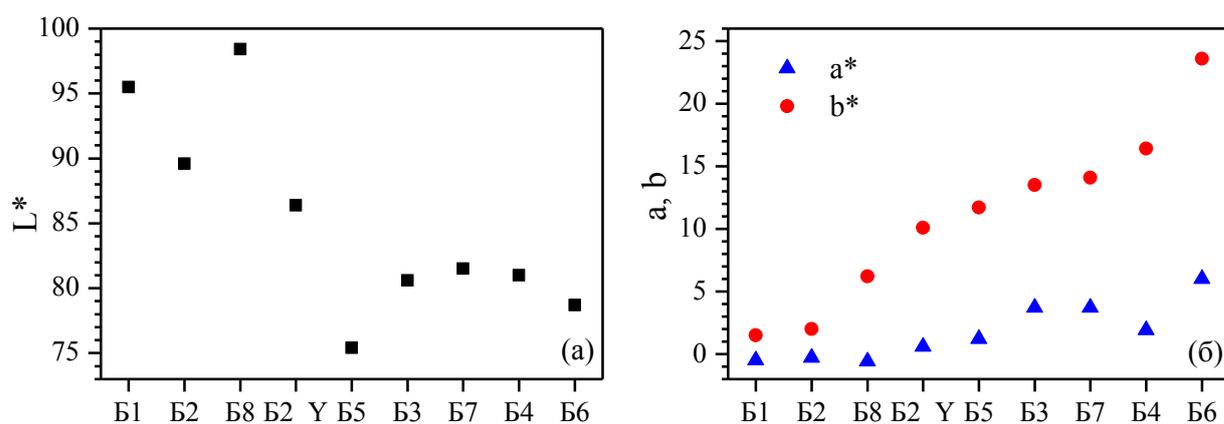


Рисунок 23. $L^*a^*b^*$ координаты исследованных образцов, расставленных по оси абсцисс в порядке возрастания координаты b^* .

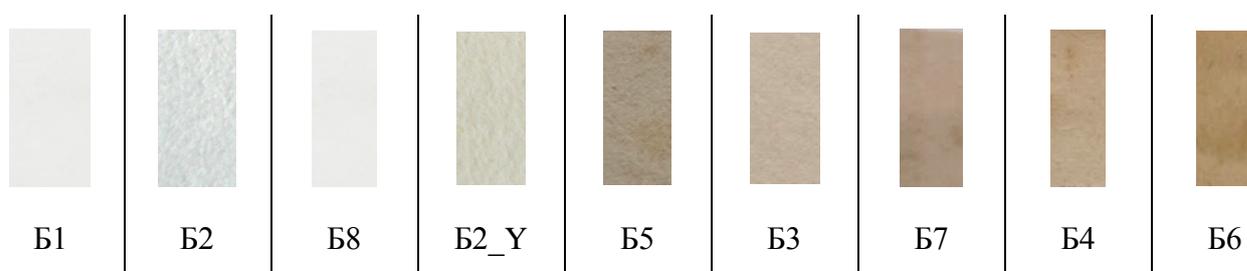


Рисунок 24. Фотографии образцов. Значение координаты b^* возрастает слева направо.

На рис. 23 значения L^* , a^* и b^* представлены графически для бумаг вне области фоксингов, причём образцы по оси абсцисс расставлены в порядке возрастания координаты b^* . На рис. 24 показаны соответствующие фотографии образцов. Видно, что желтизна образцов визуально тем интенсивнее, чем больше значение параметра b^* . Действительно цветовая координата b^* , изменяясь от -128 до +127 характеризует изменение цвета от синего к жёлтому. Изменение координаты a^* при этом менее выражено, поскольку возрастание a^*

говорит о цветовом переходе от зелёного к красному. Параметр L^* характеризует яркость образца и изменяется от 0 до 100 %, что соответствует переходу от чёрного к белому. На рис. 23а величина L^* монотонно уменьшается при увеличении координаты b^* . Исключением является образец Б5, поскольку цвет основы этой бумаги более серый в отличие от остальных образцов.

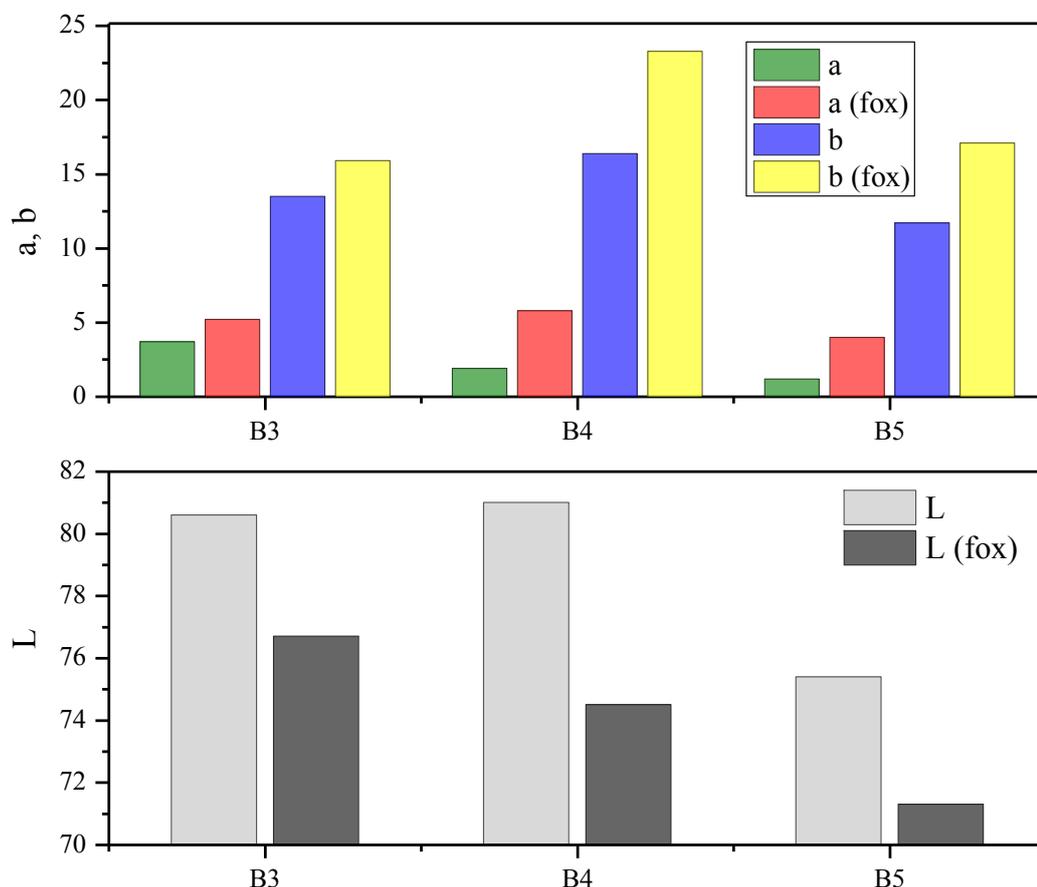


Рисунок 25. $L^*a^*b^*$ координаты для образцов Б3, Б4 и Б5 вне и внутри областей фоксингов.

На рис. 25 приведено сравнение значений L^* , a^* и b^* для образцов Б3, Б4 и Б5 вне и внутри областей фоксингов. Хорошо заметно уменьшение яркости в пределах фоксингов. Цветовые координаты a^* и b^* больше для фоксингов, однако возрастание этих двух параметров сравнимо между собой и характерно для всех образцов. Этот результат количественно отражает более красный цвет области фоксинга. Таким образом, для фоксингов характерно уменьшение яркости бумаги и смещение цвета в желто-красную область спектра.

Обращает на себя внимание различие цветовых координат образцов Б1, Б2 и Б2_У. Образец Б2 хранился с момента производства (1990 г.) в темноте при ограниченном доступе

кислорода, в то время как лист той же бумаги Б2_У хранился на свету при нормальных условиях. Ясно, что для второго образца процесс окисления происходил более интенсивно. Количественно это выражается в значительном увеличении координаты b^* и уменьшении L^* приблизительно на 3%. Координата a^* при этом остаётся практически неизменной. Интересно, что для образцов Б1 и Б2 (2001 и 1990 гг. выпуска, соответственно) координаты a^* и b^* почти совпадают, в то время как для более старой бумаги (Б2) яркость L^* меньше на 6%.

Изменение цвета бумаги при старении и образовании фоксингов должны быть связаны с изменением молекулярного состава бумаги, в чём можно убедиться с помощью методов колебательной спектроскопии.

3.2. Сравнение элементов молекулярной структуры современной и естественно состарившейся бумаги методом ИК-Фурье спектроскопии НПВО

Корректное сравнение ИК спектров НПВО необходимо проводить с использованием методик, подробно описанных в разделе 2.6. Все представленные ниже спектры приводятся к единому фону (см. раздел 2.6.1). Заметим, что ИК-Фурье спектроскопия в геометрии НПВО даёт информацию только о поверхностном слое образца, не превышающем несколько микрометров.

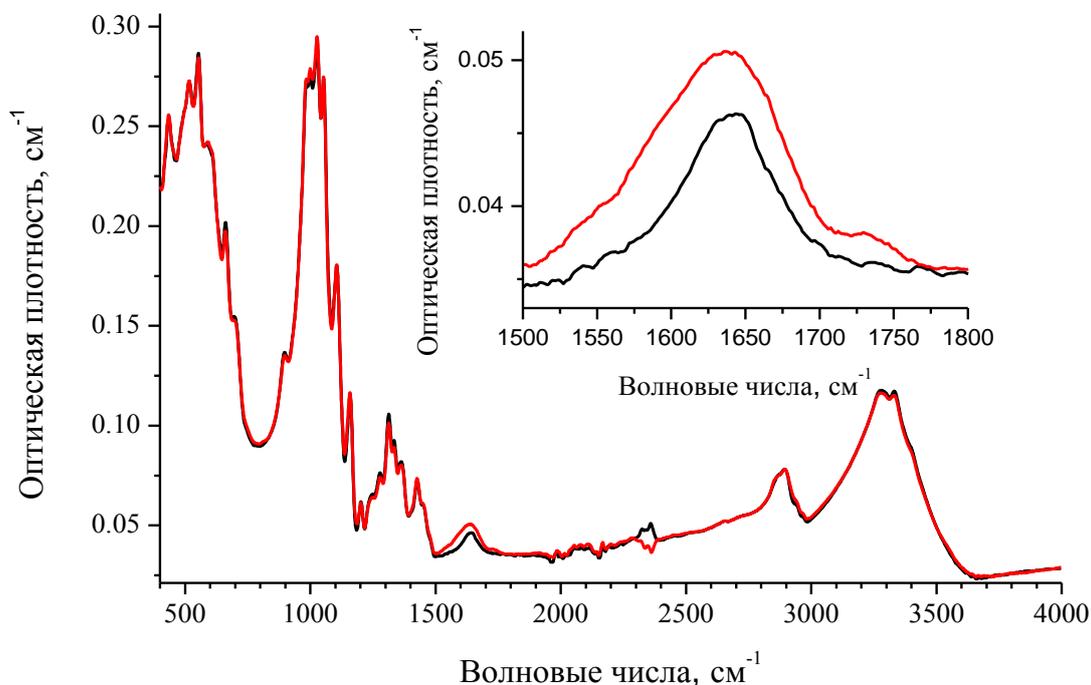


Рисунок 26. ИК спектры современной (сплошная) и естественно состарившейся (пунктир) бумаг, образцов Б2 и Б3, соответственно.

На рис. 26 приводится сравнение обработанных ИК спектров современной (Б2) и естественно состарившейся (Б3) бумаги. Все спектральные линии хорошо согласуются с литературными данными (см.1.3.3). В диапазоне $500-1500\text{ см}^{-1}$ спектральные отличия пренебрежимо малы, значимые отличия спектров наблюдаются только в диапазоне $1500-1800\text{ см}^{-1}$. Известно, что в этом диапазоне находятся линии, соответствующие следующим колебаниям: $\nu(\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C}(\text{OH})-\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{COOH})$ (см. раздел 1.3.3). Увеличение интенсивности этих линий подтверждает образование продуктов окисления в образце естественно состарившейся бумаги.

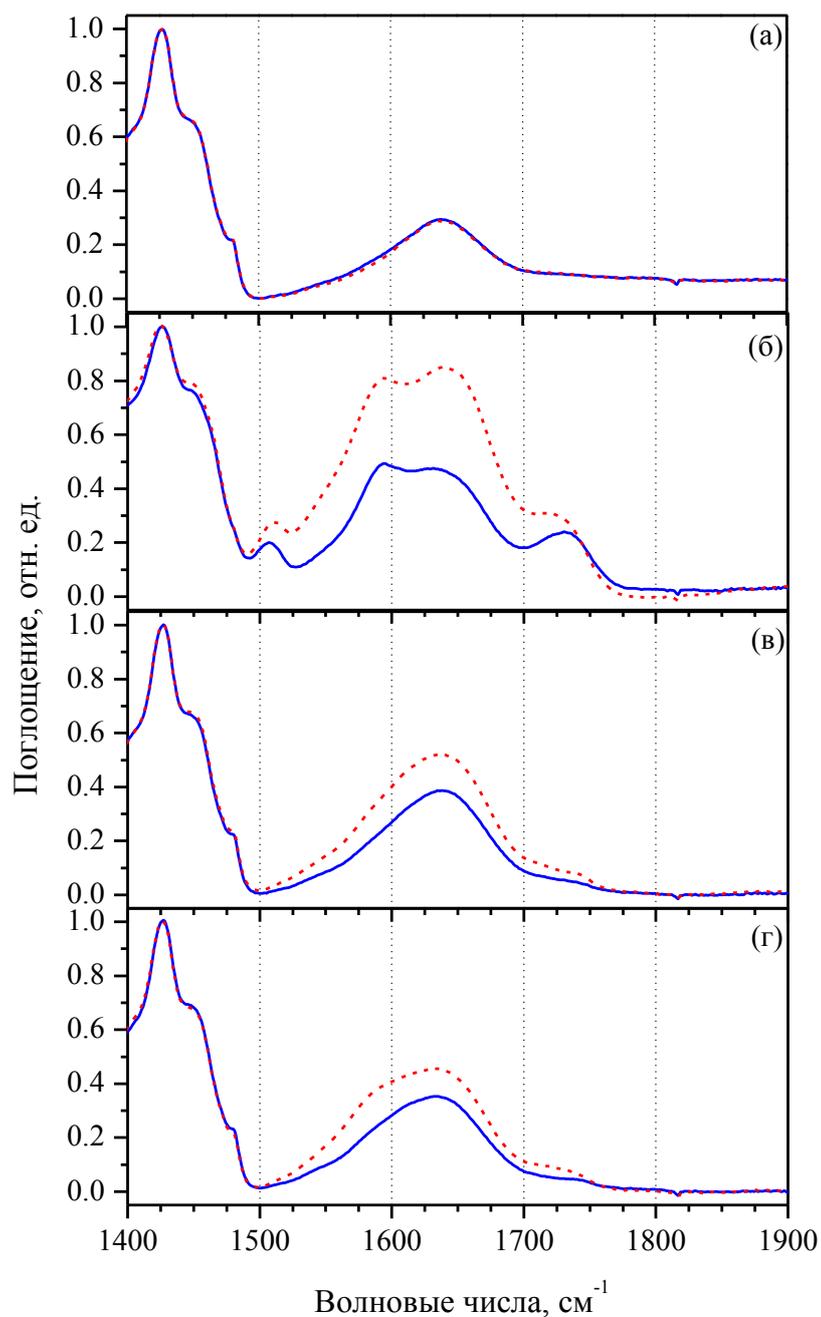


Рисунок 27. (а) ИК спектры образцов (сплошная) Б2 и (пунктир) Б2_У. (б)-(г) ИК спектры образцов Б4, Б3 и Б5 (сплошная) и Б4_Ф, Б3_Ф и Б5_Ф (пунктир), соответственно.

Сравнение образцов современной бумаги с разной степенью окисления Б2 и Б2_У приведено на рис. 27а. Отсутствие спектральных отличий этих образцов в интервале 1500-1700 см^{-1} говорит о недостаточном окислении образца Б2_У по сравнению с Б2, для того чтобы отличия можно было зарегистрировать методом ИК-Фурье спектроскопии НПВО. Цветовые различия этих образцов при этом могут быть измерены (см. раздел 3.1).

Анализ ИК спектров позволяет определить молекулярные изменения в бумаге при образовании фоксингов (рис. 27б-г). Увеличение интенсивностей линий в интервале 1500-1700 см^{-1} для фоксингов (пунктирные кривые) является результатом вклада в спектр линий продуктов окисления. Это указывает на большее окисление бумаги в области фоксингов.

3.3. Сравнение элементов молекулярной структуры современной и естественно состарившейся бумаг методом КР микроспектроскопии

Для сравнения КР спектров была проведена их обработка с использованием методики, описанной в разделе 2.6.12.6.

На рис. 28 приведены КР спектры трёх образцов современной хлопковой бумаги разных лет производства (1990, 2001 и 2011). На каждой панели показано по 3 спектра, измеренных в различных точках образца. Во всём интервале в разных точках образца Б2 спектры практически совпадают (рис. 28а). Для образца Б1, произведённого на 10 лет позднее спектры в разных точках начинают заметно отличаться в интервале 480-520 см^{-1} . Для образца Б8, выпущенного еще десятью годами позднее, спектральные отличия в разных точках становятся ярко выраженными в интервалах 300-350, 390-410, 430-530 и 550-620 см^{-1} . Несмотря на то, что статистика данных для формулировки однозначного вывода недостаточна, можно предположить, что однородное старение спектрально гомогенизирует хлопковую бумагу, что может быть причиной ее долговечности по сравнению с бумагой из древесного сырья.

Все спектры содержат пики на частотах 89, 167, 246, 305, 327, 345, 377, 402, 433, 456, 490, 515, 563, 592, 605, 722, 894, 966, 995, 1034, 1054, 1091, 1116, 1147, 1176, 1200, 1290, 1335, 1378, 1409 и 1468 см^{-1} . Кроме того, некоторые спектры образца Б8 имеют линию на частоте 505 см^{-1} . В диапазоне 400-700 см^{-1} располагаются главным образом линии колебаний тяжёлых атомов, колебаний С–О и ароматических связей [65]. В некоторых случаях внеплоскостные деформационные колебания О–Н также могут давать небольшой вклад в этот диапазон. Скручивания кольца вносят небольшой вклад интенсивность на частотах 300-400 см^{-1} , а ниже 300 см^{-1} они доминируют.

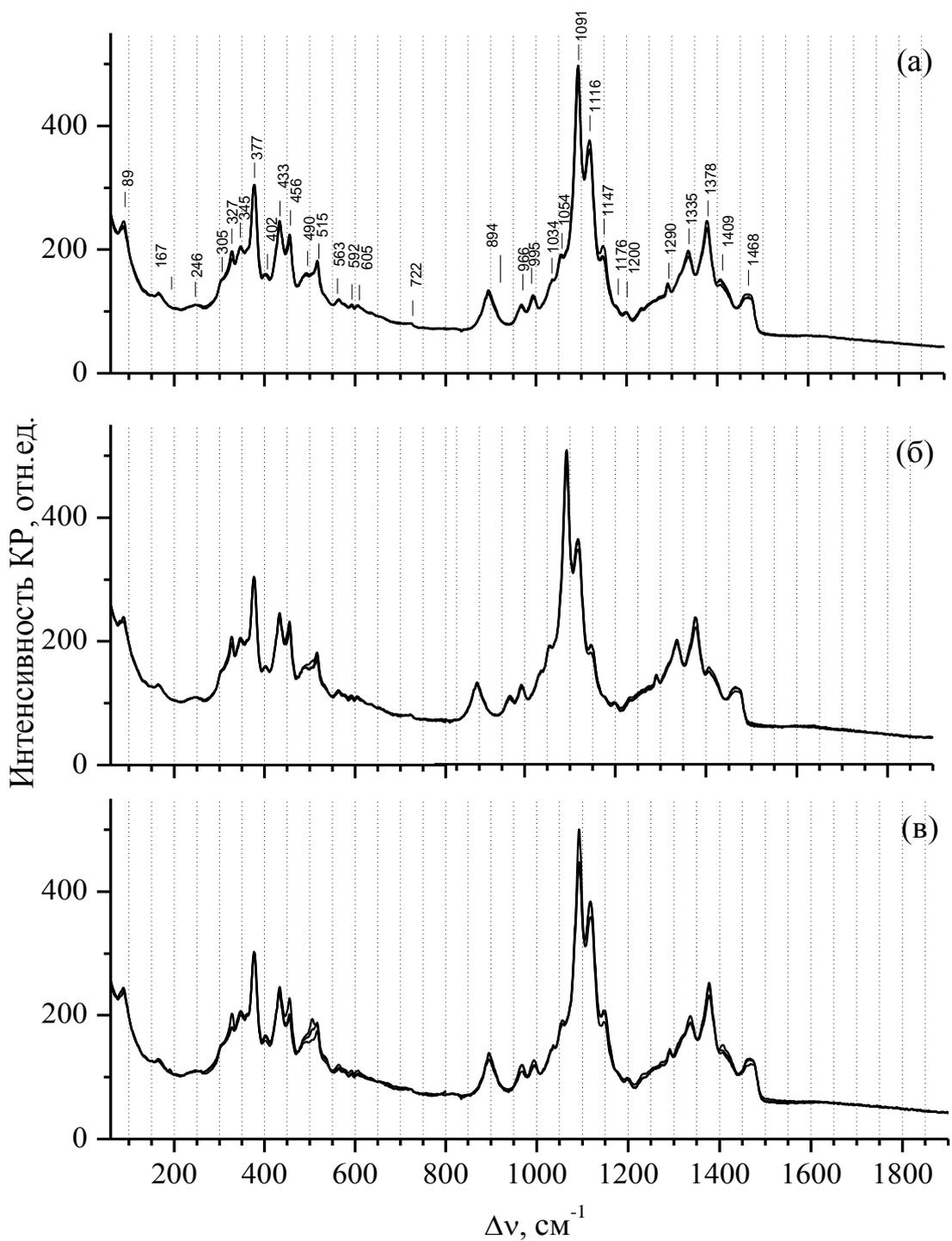


Рисунок 28. КР спектры образцов (а) Б2; (б) Б1 и (в) Б8, измеренные в различных точках каждого образца.

В разделе 3.2 было показано, что в ИК спектрах бумаги продукты окисления, появляющиеся в результате старения, дают вклад в спектральный интервал $1500-1800\text{ см}^{-1}$. В этом же интервале наблюдается линия деформационных колебаний связанной с целлюлозой воды. В КР спектрах молекулярные колебания продуктов окисления бумаги ($\text{C}=\text{O}$ связи,

карбоксильные группы, дикарбоновые кислоты) должны в первую очередь проявляться в том же диапазоне. Однако ни один из представленных на рис. 28 КР спектров не содержит спектральных особенностей на частотах больше 1500 см^{-1} . Следовательно, с одной стороны, линия воды в КР спектрах бумаги не детектируется, что упрощает анализ данных, а с другой – это говорит о невозможности использования КР микроспектроскопии для анализа изменений бумаги, связанных со старением на протяжении порядка 30 лет с момента её производства. Кроме того, все наблюдаемые для образцов Б1, Б2 и Б8 спектральные отличия в области $60\text{--}800\text{ см}^{-1}$ не связаны с окислением, а отражают неоднородность бумажных волокон. При этом структурная модификация целлюлозы во всех образцах является модификацией I по данным работы [3]. Действительно, во всех спектрах присутствует линия на частоте 377 см^{-1} и отсутствует линия на частоте 1266 см^{-1} .

Для удобства анализа изменений спектров при образовании фоксингов спектры представлены в диапазонах $60\text{--}800$ и $800\text{--}1900\text{ см}^{-1}$.

На рис. 29 показаны спектры образца Б2 (рис. 29а), фрагментов старой бумаги без фоксинга (рис. 29б–29д) и фрагментов этих же бумаг с фоксингами (рис. 29е–29и). На каждой панели представлено от четырёх до шести спектров, которые были измерены в различных точках образца. Начнём рассмотрение со спектральных изменений, связанных с однородным старением бумаги.

В спектрах естественно состарившейся бумаги в диапазоне $60\text{--}800\text{ см}^{-1}$ видно, что деградация образца ведёт к спектральным изменениям относительно спектра опорной (современной) бумаги. Линии интервала $150\text{--}300\text{ см}^{-1}$ отличаются по ширине, положению и интенсивности от линии на частоте 246 см^{-1} в спектре образца Б2 (рис. 29а). В спектрах образцов Б4 (рис. 29б), Б7 (рис. 29в), и Б3 (рис. 29г) увеличивается интенсивность линии на частоте 327 см^{-1} . Также уменьшается интенсивность в диапазоне $475\text{--}510\text{ см}^{-1}$ в спектрах образцов Б7 (рис. 29в) и Б3 (рис. 29г), и возрастает интенсивность в этом диапазоне в спектрах образцов Б4 (рис. 29б) и Б6 (рис. 29д).

Кроме того происходят изменения, характерные для отдельных образцов. В частности в спектрах образцов Б4 (рис. 29б) и Б3 (рис. 29г) появляется линия на частоте 148 см^{-1} . В спектре образца Б4 (рис. 29б) появляется плечо на частоте 276 см^{-1} , и заметно уменьшается интенсивность в области 456 см^{-1} .

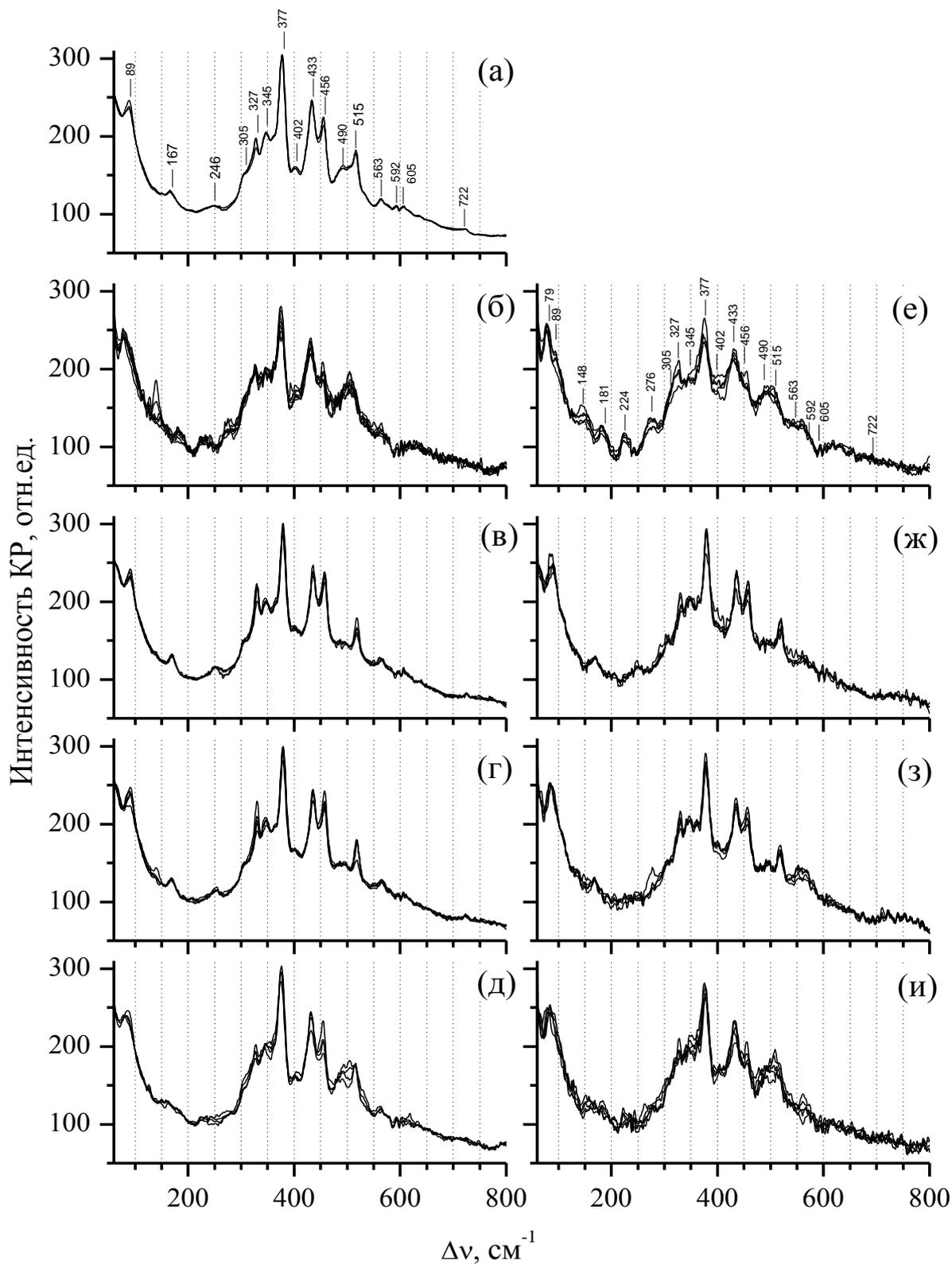


Рисунок 29. КР спектры образцов (а) Б2, (б) Б4, (в) Б7, (г) Б3, (д) Б6, (е) Б4_Ф, (ж) Б7_Ф, (з) Б3_Ф и (и) Б6_Ф, измеренные в разных точках каждого образца.

На рис. 30 представлены изменения, происходящие при старении в диапазоне 800-1900 см^{-1} . Почти во всех спектрах падает интенсивность линии на частоте 900 см^{-1} , увеличивается интенсивность и изменяются соотношения линий дублета на частотах 966 и 995 см^{-1} . Относительно узкая линия на частоте 1009 см^{-1} появляется в спектре образца Б6 (рис. 30д). В спектрах образцов Б7 (рис. 30в) и Б3 (рис. 30г) изменяются соотношения интенсивностей линий на частотах 1091 и 1116 см^{-1} . Отметим, что разброс интенсивностей некоторых линий в спектрах может быть связан с различным окислением образца в разных точках.

К колебаниям, вносящим вклад в линии спектрального интервала 900-1200 см^{-1} , относятся валентные колебания СО и СС, антисимметричные синфазные валентные колебания ароматического кольца, антисимметричные мостовые колебания СОС, а так же деформационные колебания ССН и ОСН. Валентные моды ароматического кольца дают существенный вклад в линии на частотах ниже 1200 см^{-1} и преобладают (вместе с валентными колебаниями СО) в диапазоне 950–1150 см^{-1} [137].

Характеристические линии на частотах 416, 495, 621, 1009 и 1140 см^{-1} позволяют идентифицировать наличие гипса в образце Б6 (рис. 30д) [138].

При старении изменяются соотношения интенсивностей линий на частотах 1290, 1335 и 1378 см^{-1} . Отметим, что согласно работе [63] искусственное старение ведет к уменьшению интенсивностей линий на частотах 1290 и 1335 см^{-1} . В спектрах образцов Б7 (рис. 30в) и Б3 (рис. 30г) меняется форма линии на частоте 1468 см^{-1} . Линии в диапазоне 1200–1450 см^{-1} приписываются изгибным метиновым ($=\text{CH}-$), маятниковым и веерным метиленовым (CH_2) и плоскостным изгибным колебаниям СОН, ССН, ОСН и ССН [137].

На рис. 30а–30д заметны значительные спектральные изменения в интервале 1500–1700 см^{-1} . В спектрах образцов старой бумаги появляется либо одна широкая линия на частоте 1600 см^{-1} (рис. 30в и 30г), либо два пика на частотах 1600 и 1664 см^{-1} (рис. 30б и 30д).

Линия на частоте 1600 см^{-1} соответствует комбинации колебаний карбоксильных групп (COOH) и $\text{C}=\text{C}$ связей [37], а линия на частоте 1664 см^{-1} относится к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ [51]. Отметим, что спектры образцов на рис. 30б и 30д в интервале 1550–1700 см^{-1} по форме линий похожи на спектр древесины по линиям, соответствующим лигнину (см. вставку на рис. 30д).

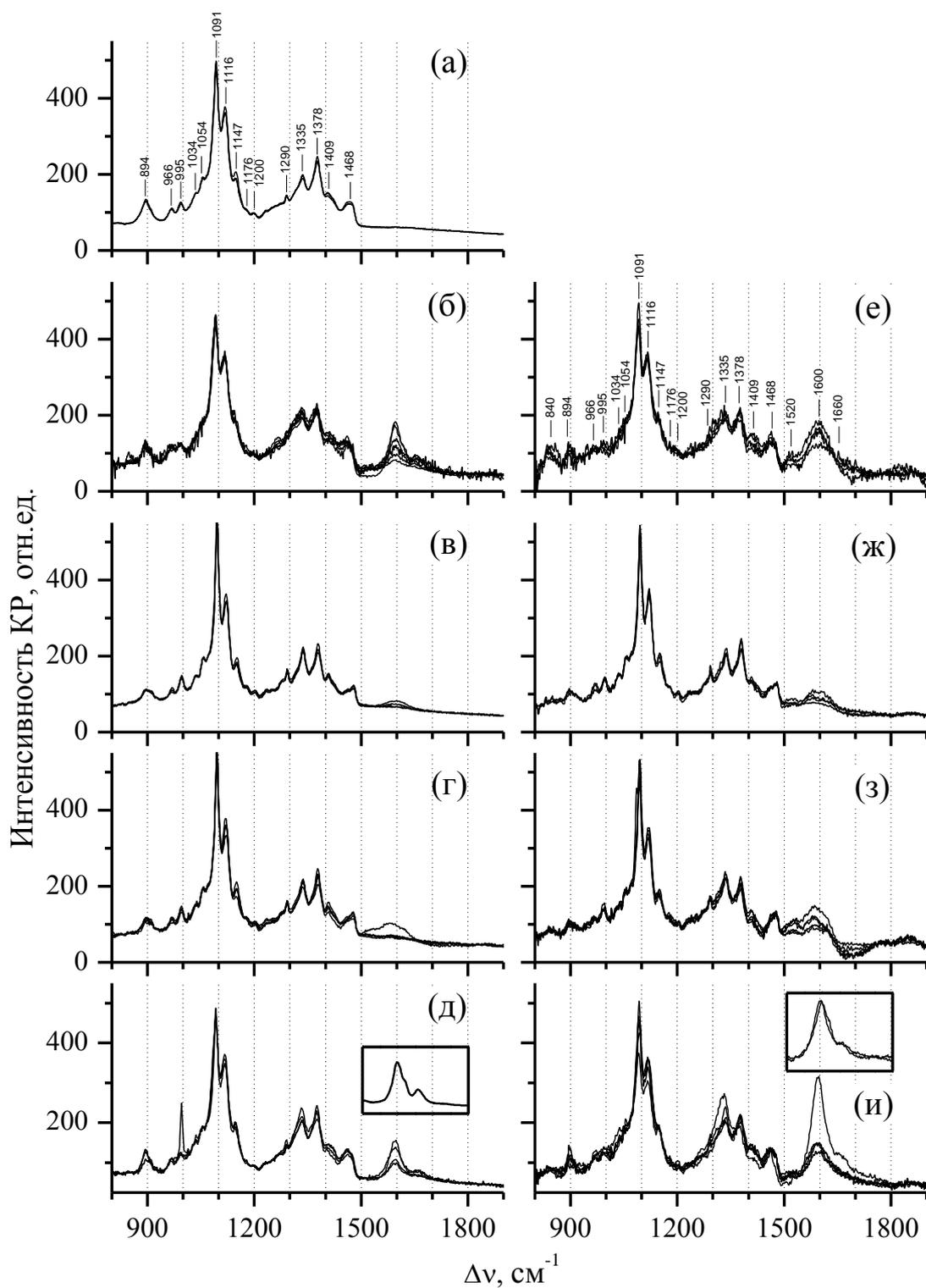


Рисунок 30. КР спектры образцов (а) Б2, (б) Б4, (в) Б7, (г) Б3, (д) Б6, (е) Б4_Ф, (ж) Б7_Ф, (з) Б3_Ф и (и) Б6_Ф, измеренные в разных точках каждого образца. Врезка на панели (д) показывает спектр лигнина и врезка на панели (и) показывает спектр образца Б6_Ф и аппроксимирующую кривую (см. текст).

Интервал $1800\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ в литературе не обсуждается из-за отсутствия линий. Однако в спектрах всех образцов присутствует линия на частоте 2550 см^{-1} , вероятно соответствующая обертонам и комбинации частот карбоксильных кислот [37].

Спектры образцов Б7 (рис. 29в, 29ж, 30в и 30ж) и Б3 (рис. 29г, 29з, 30г и 30з) по большей части сходны. То же справедливо для образцов Б4 (рис. 29б, 29е, 30б, и 30е) и Б6 (рис. 29д, 29и, 30д и 30и). Такое сходство коррелирует с возрастом бумаги, так как образцы Б7 и Б3 были произведены в 1850е, а образцы Б4 и Б6 в первой трети XX века. Вероятно, эти отличия и сходства связаны с составом бумаги (типом целлюлозы). Известно, что коммерческое использование древесины в качестве сырья для производства бумаги началось только во второй половине XIX века. Из этого следует, что образцы Б7 и Б3 могут быть классифицированы, как тряпичная бумага.

Отметим, что окисление образца Б3 наименьшее, так как только в одном спектре присутствует ярко выраженная линия на частоте 1600 см^{-1} . Для качественного определения степени окисления образцов древесной бумаги (Б4 и Б6) было проведено разложение соответствующих спектров в диапазоне $1500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ на две компоненты: спектр лигнина (вставка на рис. 30д) и усреднённый спектр образца тряпичной бумаги Б7 (рис. 30в). Для лучшей аппроксимации спектров образца Б4 (рис. 30б) и Б6 (рис. 30д) усреднённый спектр образца Б7 (рис. 30в) должен быть умножен на 2,0 и 1,75, соответственно. Таким образом, предполагается, что образцы Б7 и Б3 менее окислены, чем образцы Б4 и Б6 хотя возраст первых больше, чем последних. Это соответствует известному факту, что тряпичная бумага менее подвержена деградации.

Перейдём к рассмотрению спектральных изменений при образовании фоксингов. На рис. 29 показаны спектры фрагментов старой бумаги без фоксингов (рис. 29б–29д) и фрагментов с фоксингами (рис. 29е–29и). На каждой панели представлено от четырёх до шести спектров, которые были измерены в различных точках образца.

В интервале $60\text{--}800\text{ см}^{-1}$ существенных изменений при фоксингообразовании не происходит за исключением увеличения интенсивности в диапазоне $530\text{--}600\text{ см}^{-1}$ для образцов Б4 (рис. 29б и 29е) и Б3 (рис. 29г и 29з). В связи с более высокой степенью окисления бумаги в фоксингах, можно предположить, что спектральные изменения для старых образцов по сравнению с опорным образцом (Б1, Б2) в большей степени связаны с разным составом бумаги, чем с её деградацией.

В интервале $800\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ спектры фоксингов (рис. 30е–30и) отличаются от спектров вне фоксингов (рис. 30б–30д). Так в спектре фоксингов присутствует слабая линия на

частоте 840 см^{-1} , а относительная интенсивность линии на частоте 894 см^{-1} значительно уменьшается. В спектрах образцов тряпичной бумаги (Б7 и Б3) интенсивность в спектральном интервале $1500\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ больше в образцах с фоксингами (рис. 30ж и 30з, соответственно).

Гидролитическая деструкция бумаги, содержащей лигнин, исследуется в работе [63]. Линии на частотах 1600 и 1664 см^{-1} присутствуют в спектрах исходных образцов. В спектре состаренной бумаге первая из них уширяется, а вторая практически исчезает. Сходные спектральные изменения наблюдаются для образцов древесной бумаги Б4 (рис. 30е) и Б6 (рис. 30и) при формировании фоксингов. Вероятно, такие изменения связаны с тем, что линии лигнина (1600 и 1664 см^{-1}) остаются неизменными, а дополнительная деградация целлюлозы при образовании фоксингов ведёт к увеличению интенсивности пика на частоте 1600 см^{-1} , так же как и для образцов без лигнина Б7 (рис. 30ж) и Б3 (рис. 30з). Для проверки этого предположения один из спектров на рис. 30и был представлен как сумма спектра лигнина (вставка на рис. 30д) и усреднённого спектра образца тряпичной бумаги Б7 (рис. 30ж). На вставке к рис. 30и представлены практически совпадающие исходная и аппроксимирующая кривые. При этом для лучшей аппроксимации коэффициент при спектре лигнина близок к 1, а при усреднённом спектре образца фоксинга на тряпичной бумаге составляет 3,5. Таким образом, спектральные изменения в интервале $1580\text{--}1680\text{ см}^{-1}$, происходящие при формировании фоксингов во всех образцах, связаны со значительным увеличением интенсивности линии на частоте 1600 см^{-1} , что является показателем дополнительной локальной деградации целлюлозы в области фоксинга.

Основные результаты главы 3

- В образцах естественно состарившейся бумаги при образовании фоксингов происходит смещение спектра поглощения в жёлто-красную область, что приводит к увеличению значения цветовых координат a^* и b^* , и уменьшению значения координаты L^* .
- ИК и КР спектроскопия показали существенно большую интегральную интенсивность в интервале $1500-1700\text{ см}^{-1}$ для пяти образцов естественно состарившейся бумаги 1846, 1850, 1904 и 1929 года производства по сравнению с современной бумагой, причём среди естественно состарившихся бумаг древесно-целлюлозные образцы (1904 и 1929 гг.) деградировали заметно сильнее, чем тряпичные (1846 и 1850 гг.).
- По сравнению с образцами древесно-целлюлозной бумаги в КР спектрах образцов тряпичной бумаги наблюдаются линии на частотах 250 и 1290 см^{-1} , а линия на частоте 345 см^{-1} имеет меньшую интенсивность.
- В области фоксингов для всех образцов наблюдаются максимальные интенсивности ИК и КР линий в интервале $1500-1700\text{ см}^{-1}$, что говорит о более высокой степени деградации бумаги в области фоксингов. Кроме того, для фоксингов характерно наличие КР линии на частоте 840 см^{-1} и меньшая интенсивность линии на частоте 894 см^{-1} .

Глава 4. Определение пористости бумаги оптоакустическим методом

4.1. Определение плотности бумажных образцов

Современные аналитические весы позволяют проводить взвешивание образцов с высокой точностью (менее 0,1 мг), и поэтому для измерения плотности даже таких сравнительно лёгких материалов как бумага, достаточно использовать аналитические весы и лист бумаги площадью порядка 1 см². При этом измерение стороны квадрата может быть выполнено с помощью штангенциркуля, а толщины образца – с помощью микрометра или микроскопа.

Для определения плотности в работе используются однородные квадратные образцы бумаги со стороной $a = 10,0 \pm 0,2$ мм. Взвешивание производится на электронных аналитических весах (фирма AND, модель HR-250AZG) с ценой деления 0,1 мг. Толщина образца d определяется с помощью электронного микрометра (фирма Mitutoyo, модель MDC-293-334) с ценой деления 1 мкм. Толщина измеряется как среднее значение по 10 измерениям в разных точках образца. Точность измерения толщины составила 2 мкм.

Плотность образца бумаги массой m рассчитывается по определению средней плотности твёрдого тела:

$$\rho = \frac{m}{d a^2} . \quad (11)$$

Ошибка определения плотности вычисляется по формуле:

$$\Delta\rho = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{d a^2}\right)^2 + \left(\frac{m \Delta d}{d^2 a^2}\right)^2 + \left(\frac{2m \Delta a}{d a^3}\right)^2} , \quad (12)$$

где Δm , Δd и Δa - ошибки определения массы, толщины и стороны квадрата образца.

Результаты измерений и расчётов представлены в табл. 11.

Существенно более сложной является задача экспериментального определения плотности бумаги в области фоксингов. Это обусловлено тем, что характерный размер фоксинга составляет порядка нескольких миллиметров, а масса образца бумаги такого размера должна быть порядка 0,3 мг (как следует из результатов определения плотности бумаги без фоксингов), что сравнимо с ценой деления весов. В связи с этим, были подобраны образцы естественно состарившейся бумаги, количество фоксингов на которых было более ста. Из толстостенной (3 мм) стальной цилиндрической трубки с внутренним диаметром 2,2 мм был изготовлен пробойник. Для этого один конец трубки был заточен на токарном

станке. С помощью пробойника из образцов бумаги вырезались диски фоксингов. Диаметр дисков измерялся под микроскопом с объективом Olympus MP1an N 100x/0.90 BD 100x и составлял $b = 2,20 \pm 0,01 \text{ мм}$. Однако, вычисление площади дисков по формуле площади круга вносило систематическую ошибку в измерение объёма дисков, для устранения которой был использован опорный образец белой офисной бумаги (фирма «International Paper»). Поверхностная плотность опорного образца указана производителем и равна $\sigma_r = 80 \text{ г/м}^2$. С помощью того же пробойника из опорного образца и из образца бумаги с фоксингами было вырезано по 50 дисков. Предполагая, что формы поверхностей дисков одинаковы у опорного и исследуемого образцов, можно рассчитать плотность бумаги в области фоксингов следующим образом:

$$\rho_f = \frac{m_f}{m_r} \frac{\sigma_r}{d_f}, \quad (13)$$

где m_r и m_f – массы 50 дисков, вырезанных из опорного и исследуемого образцов, соответственно, а d_f – толщина бумаги в области фоксинга. Последнее значение можно определить, измерив толщину стопки дисков, вырезанных из бумаги с фоксингами, и поделив полученное значение на количество дисков в стопке. Измеренные и рассчитанные по приведенной методике величины для бумаг с фоксингами приведены в табл. 11.

Обращает на себя внимание тот факт, что толщина образца одной и той же бумаги внутри и вне фоксинга практически одинаковая, хотя толщины различных бумаг существенно отличаются. Это означает, что в пределах указанной точности образование фоксингов не делает бумагу тоньше, а может влиять только на её дифференциальные характеристики. Ошибка измерения плотностей образцов оказывается равной примерно 10%, и в пределах этой ошибки плотности образцов внутри и вне фоксингов также совпадают. Однако, хорошо заметна тенденция к уменьшению плотности бумаги при образовании фоксинга. Это предположение может быть проверено оптоакустическим (ОА) методом.

Таблица 11. Измеренные толщины d , массы m , стороны a и вычисленные плотности ρ исследуемых образцов. Для образцов с фоксингами массы приведены для стопки из 50 дисков.

Образец	$d, \text{мкм}$	$m, \text{мг}$	$a, \text{мм}$	$\rho, \text{кг/м}^3$
Б2	157±4	9,0±0,6	10,0±0,02	560±20
Б2_Y	157±5	9,6±0,7	10,0±0,02	610±50
Б3	131±12	9,6±0,8	10,0±0,02	730±90
Б3_F	141±14	17,0±1,3		630±80
Б4	89±5	7,5±0,6	10,0±0,02	840±80
Б4_F	88±5	13,6±1,2		810±90
Б5	340±7	14,4±1,0	10,0±0,02	420±30
Б5_F	341±6	24,9±1,8		380±30

4.2. Скорость звука в целлюлозе и пористость образцов бумаги внутри и вне фоксингов

В разделе 1.4 была продемонстрирована возможность использования оптоакустического метода для определения пористости бумажных образцов. Несмотря на то, что метод является инвазивным и требует пропитки измеряемых образцов жидкостями, он может быть использован для сравнения пористости бумаги внутри и вне фоксингов.

С использованием ОА установки (см. раздел 2.5.4) для каждого образца измерялись два значения скорости звука (c_1 и c_2), соответствующие двум использованным жидкостям. Для определения пористости P и скорости звука в волокнах этих образцов необходимо решить следующую систему уравнений (см. раздел 1.4):

$$\begin{cases} c_1^2 = \frac{1}{(\rho_b + P\rho_{\text{этанол}})\left(\frac{P}{\rho_{\text{этанол}}c_{\text{этанол}}^2} + \frac{(1-P)^2}{\rho_b c_{\text{ц}}^2}\right)} \\ c_2^2 = \frac{1}{(\rho_b + P\rho_{\text{масло}})\left(\frac{P}{\rho_{\text{масло}}c_{\text{масло}}^2} + \frac{(1-P)^2}{\rho_b c_{\text{ц}}^2}\right)} \end{cases}, \quad (14)$$

Здесь плотности этанола и трансформаторного масла и скорости звука в них равны, соответственно: $\rho_{\text{этанол}} = 830 \text{ кг/м}^3$ и $\rho_{\text{масло}} = 870 \text{ кг/м}^3$, $c_{\text{этанол}} = 1160 \text{ м/с}$ и $c_{\text{масло}} = 1400 \text{ м/с}$. Средняя плотность ρ_b исследуемых образцов бумаги была определена в разделе 4.1.

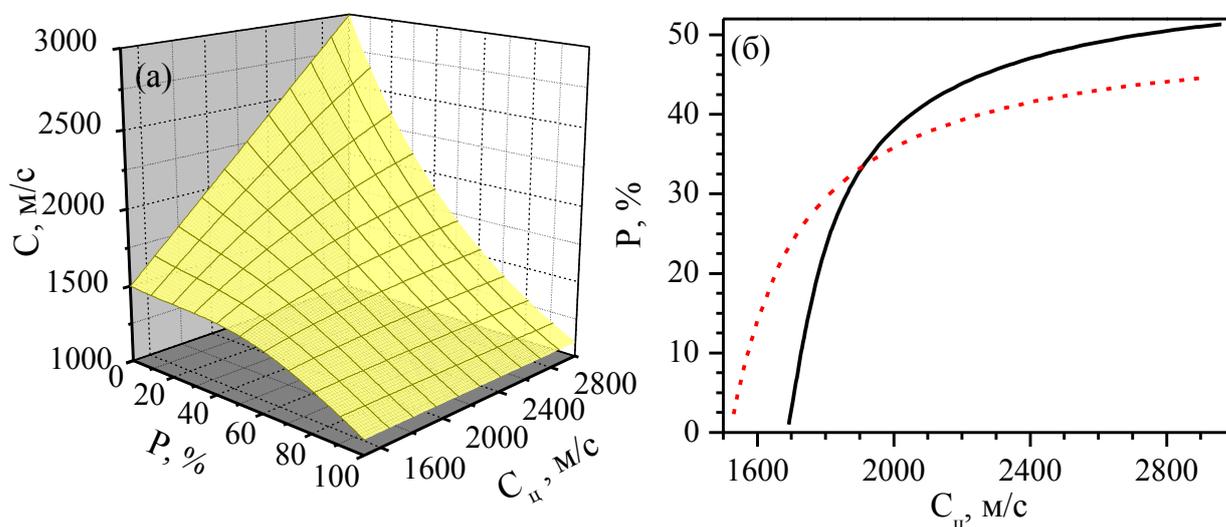


Рисунок 31. (а) Поверхность $c = f(P, c_u)$. (б) Вычисление пористости и скорости в целлюлозе с использованием зависимости для этанола (пунктир) и трансформаторного масла (сплошная кривая).

Решение системы может быть найдено графически следующим образом. Построим зависимость скорости звука c в образце от переменных P и c_u , которые необходимо определить (см. рис. 31а). Сечение представленной поверхности плоскостью $c = const$ представляет собой функцию P от c_u . Две такие зависимости приведены на рис. 31б для измеренных значений c_1 и c_2 . Очевидно, что точка пересечения построенных кривых указывает на значения пористости и скорости звука в целлюлозе, являющиеся решением рассматриваемой системы уравнений. При любых значениях параметров, соответствующих условиям эксперимента, кривые имеют не более одной точки пересечения, однако при определенных условиях одно из уравнений системы может не иметь решения, то есть кривые на рис. 31б пересекаться не будут.

Ошибки эксперимента определяются следующим образом. Представим выражения (14) в виде:

$$c_u = c_u(\rho, P, c_i) = \sqrt{\frac{c_i^2 \rho_{ж_i} c_{ж_i}^2 (\rho + P \rho_{ж_i}) (1-P)^2}{\rho (\rho_{ж_i} c_{ж_i}^2 - P c_i^2 (\rho + P \rho_{ж_i}))}}. \quad (15)$$

Для двух значений c_i (c_1 и c_2) приравняем правые части последнего уравнения и получим неявную зависимость пористости от величин, измеряемых в эксперименте:

$$P = P(c_1, c_2, \rho). \quad (16)$$

Погрешность ΔP запишем как погрешность функции (16):

$$\Delta P = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \Delta \rho\right)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial c_1} \Delta c_1\right)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial c_2} \Delta c_2\right)^2}. \quad (17)$$

Здесь Δc_i и $\Delta \rho$ - известные ошибки определения скоростей звука и плотности, а частные производные определяются графически.

Аналогично вычислим ошибку Δc_u :

$$\Delta c_u = \sqrt{\left(\frac{\partial c_u}{\partial \rho} \Delta \rho\right)^2 + \left(\frac{\partial c_u}{\partial c_i} \Delta c_i\right)^2 + \left(\frac{\partial c_u}{\partial P} \Delta P\right)^2}. \quad (18)$$

Определённые значения P и c_u представлены в табл. 12 совместно со значениями скоростей звука c_1 и c_2 в соответствующих образцах, пропитанных этанолом и трансформаторном маслом.

Отдельно найденные значения пористостей и скоростей звука в целлюлозе для всех образцов показаны на рис. 32 и 33, соответственно. На рис. 33 затемнённая область соответствует интервалу скоростей звука в бумаге согласно результатам работы [139], в которой также была исследована бумага, не содержащая химических отбеливателей и других добавок, меняющих её акустические свойства.

Таблица 12. Вычисленные скорости звука c в образцах, пропитанных маслом и спиртом, рассчитанные пористость P и скорость звука c_y в целлюлозе.

Образец	$c, м/с$		$P, \%$	$c_y, м/с$
	в масле	в спирте		
Б2	1720±20	1570±20	29±4	1910±80
Б2_Y	1730±20	1500±20	40±4	2230±310
Б3	1800±20	1550±20	35±5	2460±500
Б3_F	1570±20	1350±20	47±5	1950±360
Б4	1790±20	1550±20	31±4	2380±380
Б4_F	1740±20	1420±20	41±4	2590±580
Б5	1590±20	1470±20	35±4	1720±210
Б5_F	1660±20	1570±20	30±8	1820±450

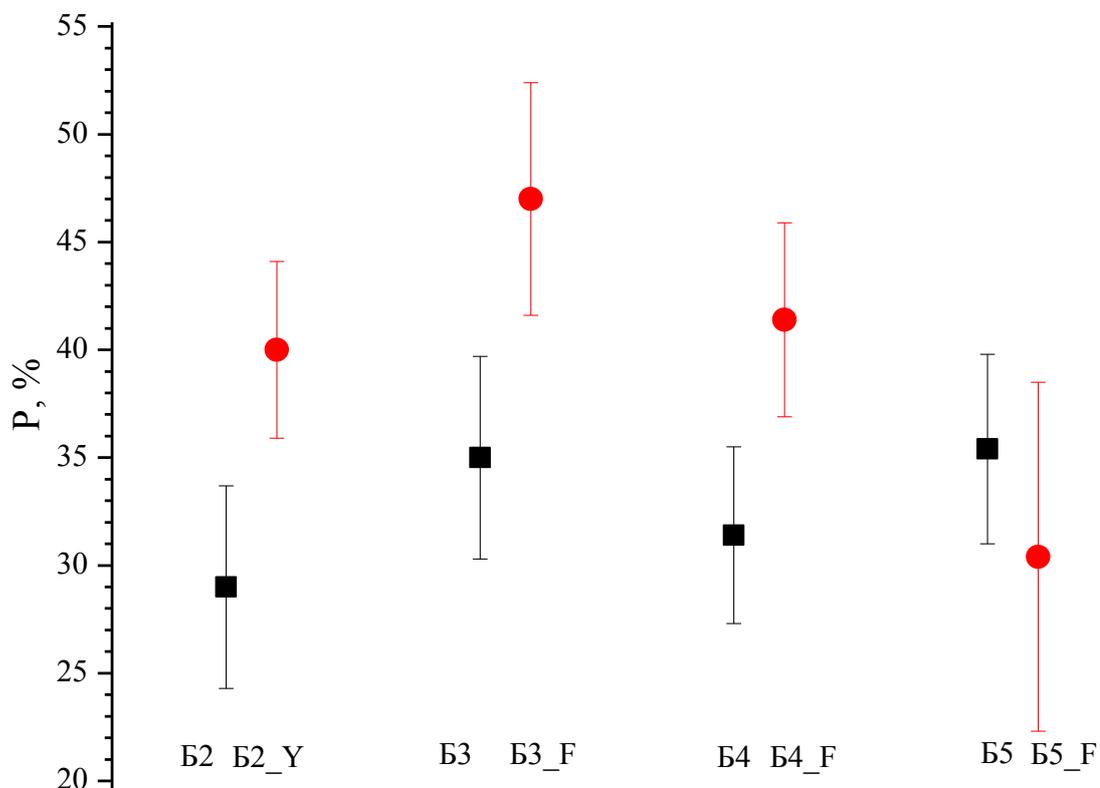


Рисунок 32. Пористости областей без фоксингов (квадраты) и внутри фоксингов (круги).

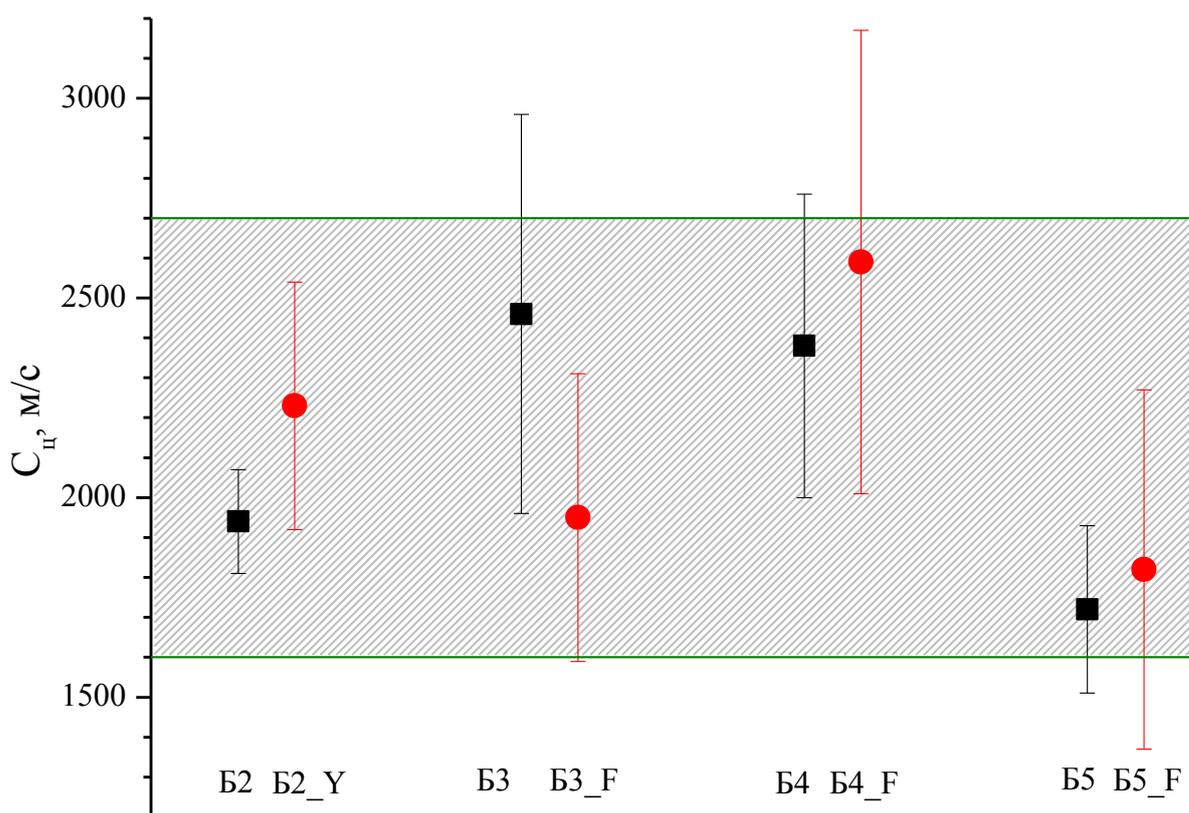


Рисунок 33. Скорости звука в волокнах целлюлозы областей без фоксингов (квадраты) и внутри фоксингов (круги). Заштрихованная область соответствует интервалу скоростей звука в бумаге согласно результатам работы [139].

Для образца Б4_Ф система (14) решения не имеет. Поэтому пористость и скорость звука в целлюлозе этого образца определяются следующим образом. По формуле (16) по измеренным значениям плотности и скоростей звука в пропитанных образцах определим пористость P . Затем, пользуясь уравнениями (14), вычислим две возможные скорости c_y . Одна из них (для случая с трансформаторным маслом) оказывается больше другой примерно на 25% и, согласно литературным данным, соответствует скорости звука в металлах (свинец и олово) [140]. Другая же, хорошо согласовывается как с литературными данными [10], так и со значениями скорости звука в других образцах бумаг, и поэтому была выбрана как итоговый результат.

По геометрическим характеристикам среди исследуемых образцов выделяется бумага Б5. Её толщина (340 мкм) существенно превосходит толщину образцов Б3 (130 мкм) и Б4 (90 мкм) (см. табл. 12). Пористость образца Б5 в пределах ошибки совпадает для областей внутри и вне фоксингов, в то время как более тонкие образцы Б3 и Б4 в области фоксингов

имеют значительно большую пористость. Кроме того, фоксинги на бумаге Б5 видны только с одной стороны листа бумаги, то есть не являются «сквозными», как в случае фоксингов на листах Б3 и Б4. Ясно, что изменение скорости звука в образцах тем больше, чем большая часть измеряемого объема модифицирована фоксингом. Следовательно, фоксинги на бумаге Б5 действительно являются поверхностными, а изменение пористости при их образовании оптоакустическим методом зафиксировано быть не может, поскольку основная часть объема образца фоксингами не затронута.

Иная ситуация наблюдается для образцов Б3 и Б4. Увеличение пористости в фоксингах этих образцов может быть обусловлено двумя независимыми причинами: уменьшением средней плотности бумаги, либо увеличением плотности самих бумажных волокон. Поскольку в пределах ошибки измерений скорость звука в волокнах целлюлозы в фоксингах остаётся такой же, как и вне их, то и плотность волокон логично считать неизменной. Следовательно, увеличение пористости действительно связано с уменьшением средней плотности, что предполагалось в разделе 4.1. (табл. 11). Таким образом, в области фоксингов исследованные образцы бумаги более рыхлые за счёт частичного разрушения волокон целлюлозы. Осколки волокон, по всей видимости, частично устраняются из бумаги при механических воздействиях (транспортировке, просмотре, реставрации и т.п.), а частично остаются зафиксированными между волокнами. Понятно, что такие осколки содержат наиболее окисленные фрагменты молекул целлюлозы и должны покидать бумагу, например, в результате лазерной абляции, что и приводит к отбеливаю бумаги (подробно обсуждается в главе 5).

Образцы Б2 и Б2_У представляют собой менее и более окисленные участки фильтровальной бумаги, соответственно. Для более окисленного участка пористость оказалась больше, чем для менее окисленного. Это означает, что при окислении без фоксингообразования плотность бумаги уменьшается, как и в случае фоксингов, а лазерное отбеливание пожелтевшей бумаги также может быть объяснено механическим устранением сильно окисленных осколков бумажных волокон.

Основные результаты главы 4

- Методом лазерной оптоакустики показано, что пористость образцов естественно состарившейся бумаги 1846 и 1929 года производства на 12 и 10 % больше, соответственно, в области фоксингов, чем вне их.
- Оптоакустический метод позволяет определять изменение пористости в окисленных образцах бумаг с фоксингами, когда имеет место объемное изменение бумаги. Результаты экспериментов ясно показывают увеличение пористости в области фоксингов. Однако предложенным методом могут быть исследованы только объёмные фоксинги. Принимая во внимание результаты спектроскопии поглощения и ИК-Фурье спектроскопии можно заключить, что изменение пористости бумаги связано с окислением.

Глава 5. **Воздействие лазерного излучения на естественно состарившуюся бумагу и красочные слои**

В работе [29] было показано, что импульсное лазерное излучение на длине волны 532 нм позволяет не только удалять загрязнения и типографскую краску с поверхности естественно состарившейся тряпичной бумаги (что было известно ранее), но и приводит к её отбеливанию, как в области однородного пожелтения, так и в области фоксингов. Вызывает интерес причина изменения цвета бумаги под действием лазерного излучения, а также устойчивость эффекта отбеливания во времени при последующем хранении бумаги.

Очевидно, что эффект отбеливания непосредственно связан с поглощением излучения образцом. На рис. 34 показан спектр поглощения материала немецкой географической карты, выполненной на тряпичной бумаге в 1846 г. (образец Б3). В сравнении со спектром поглощения современной бумаги (образец Б8) для естественно состарившейся бумаги характерно поглощение в области более 400 нм, что и обуславливает её желтоватый оттенок, приобретаемый при хранении. Облучение бумаги в видимой области спектра будет приводить к электронному возбуждению хромофоров, придающих бумаге жёлтый цвет, и часть из них (в соответствии с вероятностью фотоиндуцированной деструкции) будет разрушаться, а бумага будет отбеливаться. Этот эффект используется в реставрации уже продолжительное время. Однако мощность солнечного или лампового излучения недостаточно высока для удовлетворительной реставрации бумаги в разумные сроки, поэтому в настоящее время такая методика не применяется. Кроме того, при использовании широкополосных источников видимого излучения фотодеструкции подвергается не только материал бумаги, но и нанесённый на него красочный слой (текст и рисунки). В этой связи для светового отбеливания бумаги привлекательно использовать лазерные источники.

Поскольку отбеливание бумаги связано с изменением её спектральных характеристик в видимом диапазоне, для исследования взаимодействия лазерного излучения с естественно состарившейся бумагой логично использовать длину волны, соответствующую середине видимого спектра, для чего удобно выбрать в качестве импульсного лазерного источника Nd:YAG лазер с удвоением частоты, а в качестве непрерывного источника – диодный лазер на длине волны 532 нм.

5.1. Сравнение электронного поглощения, флуоресценции и ИК поглощения естественно состарившейся бумаги при непрерывном лазерном воздействии на длине волны 532 нм

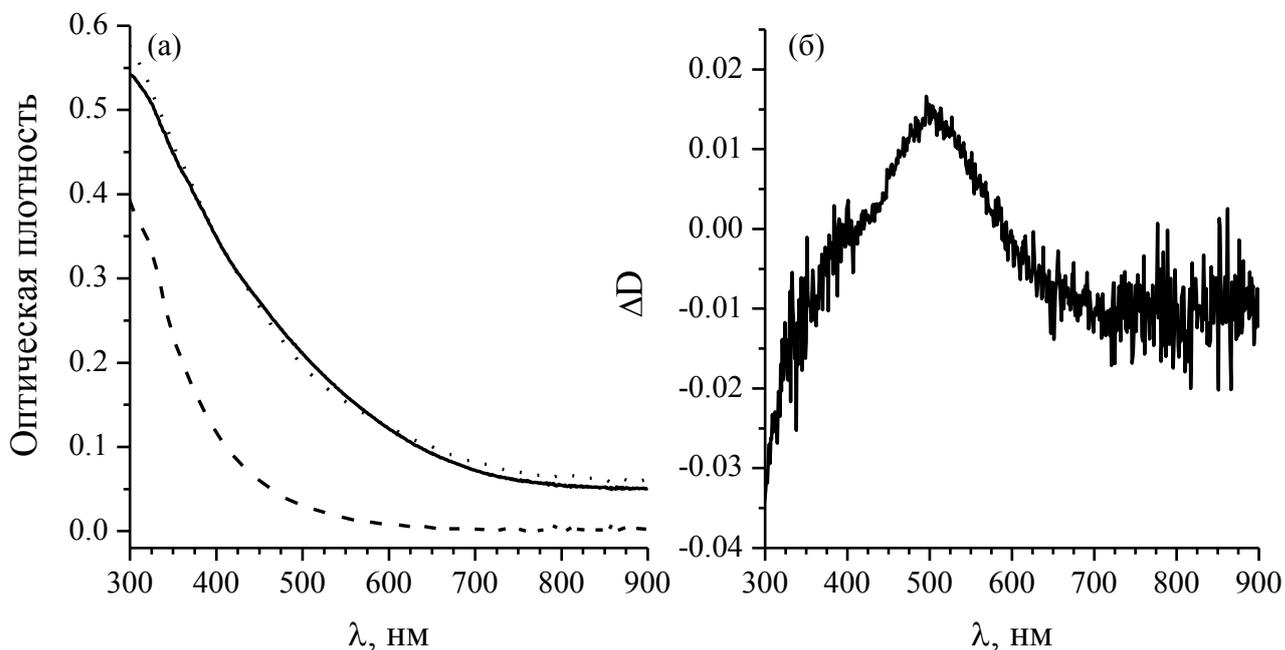


Рисунок 34. (а) Спектры поглощения образцов естественно состарившейся до (сплошная) и после воздействия непрерывным излучением ($\lambda = 532$ нм) (точки) и современной бумаги (пунктир). (б) Разница спектров поглощения до и после воздействия непрерывным излучением.

Таблица 13. Цветовые $L^*a^*b^*$ координаты необлученного и облученных образцов.

Цветовая координата	БЗ	БЗ_Н	БЗ_И
	Исходный образец	Образец после непрерывного воздействия	Образец после импульсного воздействия
L^*	86.5 ± 0.2	86.8 ± 0.2	89.0 ± 0.4
a^*	2.8 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.7 ± 0.1
b^*	13.8 ± 0.2	13.8 ± 0.2	14.3 ± 0.3

На рис. 34 пунктирной линией показан спектр поглощения образца БЗ после облучения непрерывным лазерным излучением мощностью 300 мВт на длине волны 532 нм в течение 120 мин при вращении образца с частотой 1 Гц, а на панели (б) – разность спектров поглощения образца БЗ до и после облучения. Видно, что лазерное излучение незначительно «выжигает» спектр поглощения вблизи длины волны облучения, а поглощение в синей и

ультрафиолетовой частях спектра при этом возрастает. Этот результат подтверждает частичную деструкцию хромофоров, поглощающих в зелёной спектральной области. После разрушения эти хромофоры начинают поглощать в более коротковолновой области. $L^*a^*b^*$ координаты, полученные из спектров поглощения приведены в табл. 13. Видно, что происходит наибольшее изменение значений только координаты a^* . Однако к заметным глазу изменениям цвета бумаги непрерывное облучение не приводит.

Экспериментальная установка (раздел 2.5.6) позволяет измерять спектры флуоресценции бумаги при возбуждении непрерывным лазерным излучением на длине волны 532 нм в зависимости от времени облучения. Измеренный таким образом спектр образца Б3 показан на рис. 35. Мощность возбуждающего излучения составляет 100 мВт, а сигнал флуоресценции собирается интегрально со всей области возбуждения (пятно диаметром ~ 5 мм). Шаг регистрации спектров по времени составляет 1,5 секунды. Видно, что спектры флуоресценции со временем претерпевают существенные изменения, выраженные, в первую очередь, в уменьшении интенсивности флуоресценции, то есть в фотообесцвечивании (выцветании) образца. Характерное время, за которое интенсивность флуоресценции уменьшается в 2 раза, составляет порядка 15 минут.

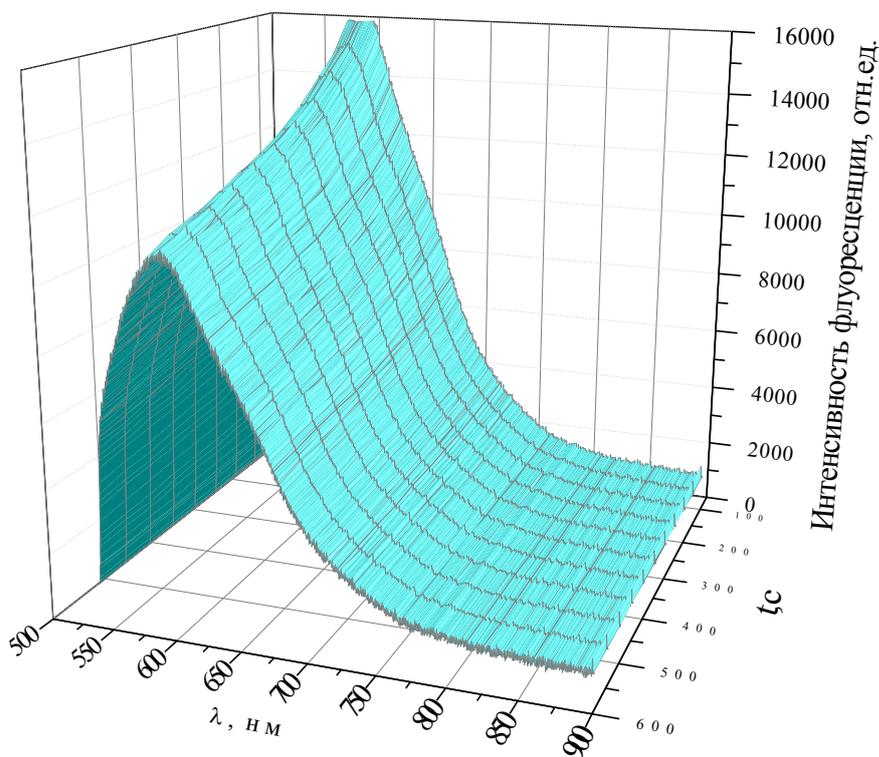


Рисунок 35. Зависимость спектра флуоресценции образца Б3 от времени облучения непрерывным лазерным излучением на длине волны 532 нм с мощностью 100 мВт.



Рисунок 36. Фотография образца, облучённого непрерывным лазерным излучением с дозой $1,8 \text{ кДж/см}^2$. Фотографирование производится через оранжевый фильтр ОС12 при равномерной засветке образца лазерным излучением на длине волны 532 нм.

Уменьшение интегрального сигнала флуоресценции можно также зафиксировать визуально. Для этого обесцвеченный образец был равномерно засвечен лазерным излучением на длине волны возбуждения и сфотографирован через оранжевое стекло ОС12 (рис. 36). В результате на фотографии видны только цвета флуоресценции с длинами волн более 540 нм, а все меньшие длины волн, включая лазерную линию, подавлены фильтром. На фотографии хорошо заметно зелёное пятно диаметром порядка 5 мм, соответствующее обесцвеченной области. Таким образом, при непрерывном лазерном облучении на длине волны 532 нм происходит деградация флуорофоров в бумаге, не приводящая, однако, к отбеливающему эффекту.

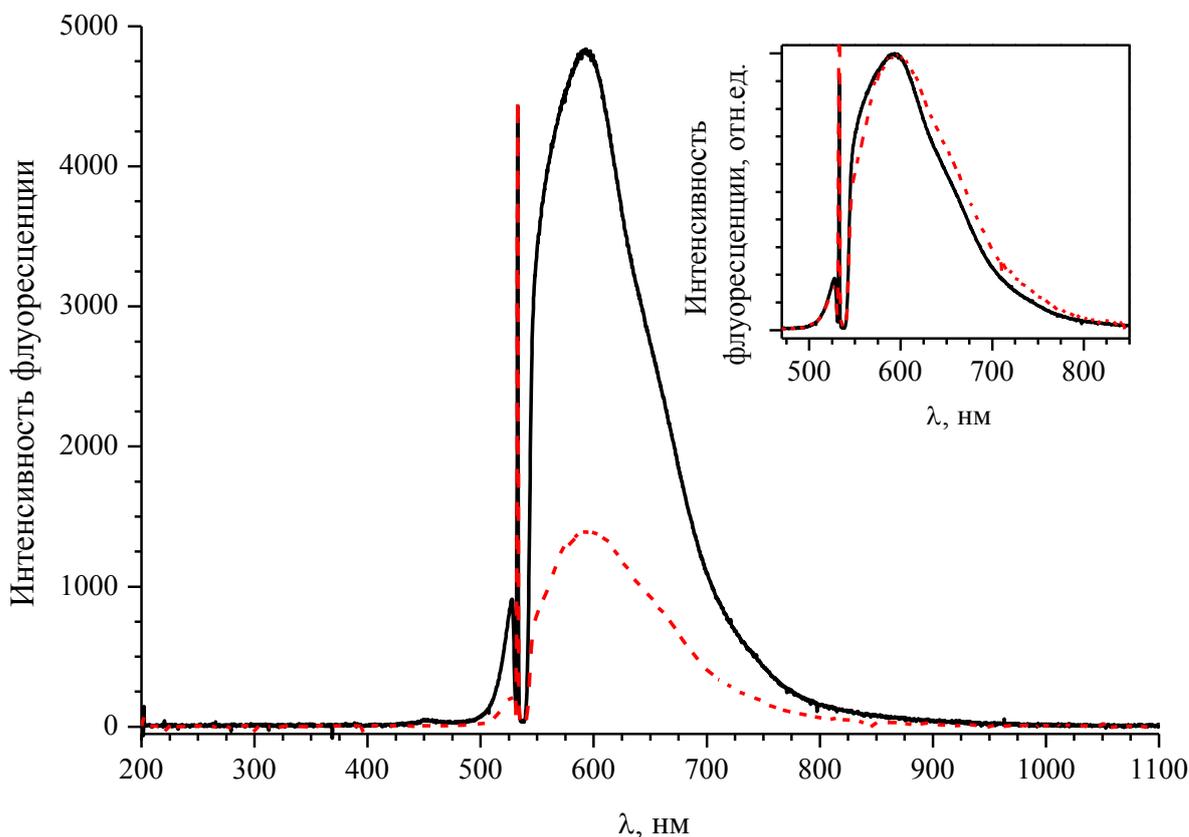


Рисунок 37. Спектры флуоресценции образцов БЗ (сплошная) и БЗ_Н (пунктир), соответственно. На врезке спектры нормированы на максимум интенсивности.

На рис. 37 представлены спектры флуоресценции до и после непрерывного воздействия с дозой $1,8 \text{ кДж/см}^2$. Спектры измерены при возбуждении на длине волны 532 нм с мощностью 5 мВ. Острый пик на 532 нм соответствует линии возбуждения. Отсутствие сигнала в интервале 525-545 нм обусловлено его подавлением notch фильтром. После облучения происходит уменьшение интенсивности флуоресценции, что говорит о деструкции флуорофоров. Максимум спектра облучённого образца сдвинут в красную область спектра на 4 нм. Интенсивность флуоресценции в интервале 550-580 нм уменьшается, а в интервале 630-800 нм увеличивается.

На рис. 38 представлены ИК спектры образцов БЗ и БЗ_Н. На каждой панели представлены кривые, измеренные в одной и той же точке образца бумаги до и после воздействия. Видно, что интенсивность линий в спектральном интервале $1500\text{-}1760 \text{ см}^{-1}$ уменьшается после лазерного воздействия. Относительные интенсивности полос на 1577 и 1600 см^{-1} показывают уменьшение дикарбоксильных кислот в образце БЗ_Н. Линии на 1545 и 1682 см^{-1} относятся к колебаниям C=O , а их интенсивности также уменьшаются. Вероятно, наличие солей дикарбоксильных кислот связано с реакцией низкомолекулярных продуктов

окисления целлюлозы с металлами, содержащимися в наполнителе бумаги или в поверхностных загрязнениях. Анализ лоренцевских компонент в диапазоне $1500-1800\text{ см}^{-1}$ показал (табл. 14.), что, в частности, происходят изменения интенсивности линий деформационных колебаний ОН групп на частоте 1640 см^{-1} . Отметим, что образцы хранились без контроля влажности.

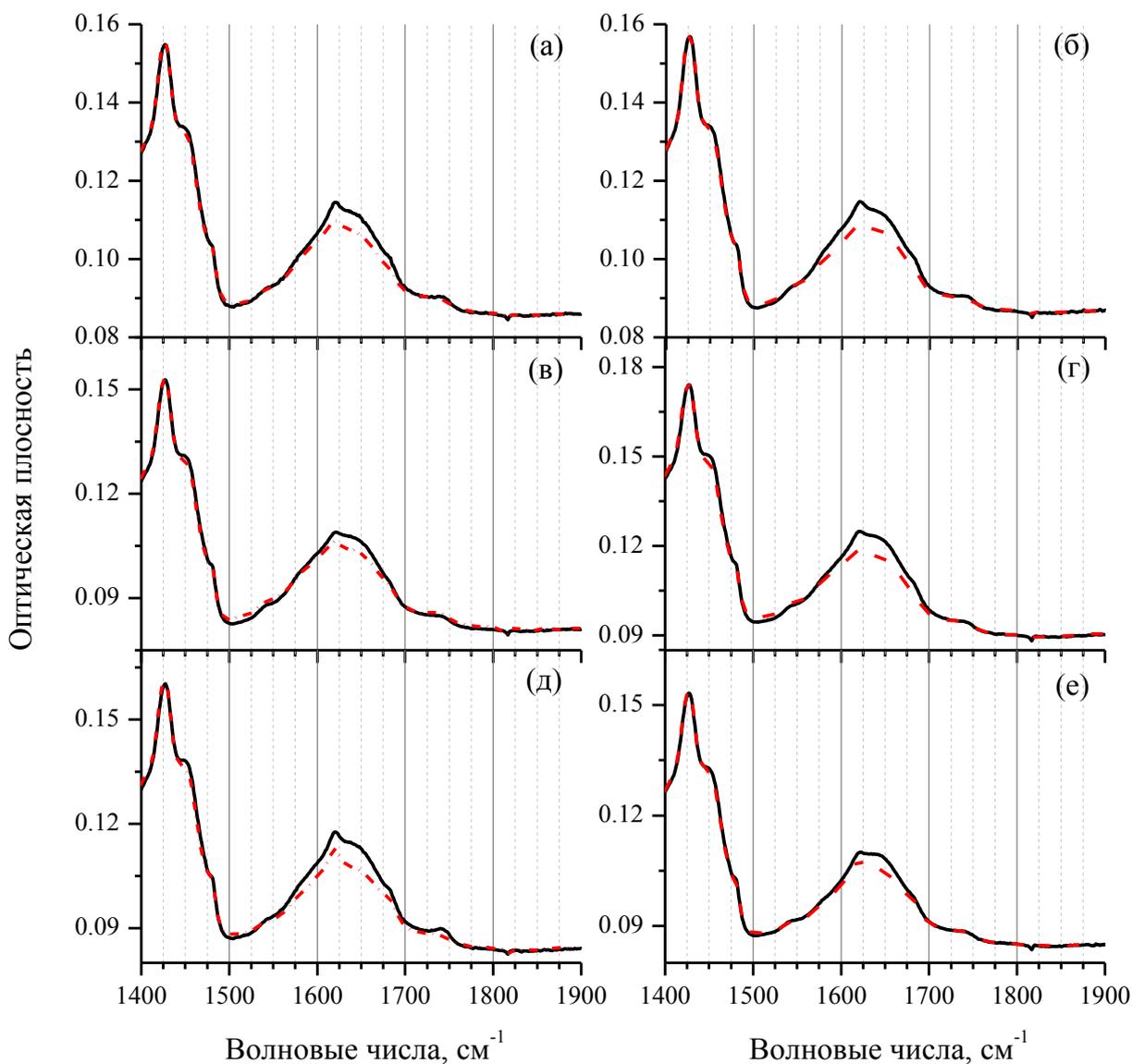


Рисунок 38. (а)-(е) Спектры образца БЗ (сплошная) и образца БЗ_Н (пунктир) измеренные в разных точках. Спектры нормированы на интенсивность линии на частоте 1426 см^{-1} .

5.2. Лазерная абляция естественно состарившейся бумаги излучением на длине волны 532 нм и постабляционное поведение образцов

5.2.1. Изменение спектров электронного поглощения и спектров флуоресценции при импульсном лазерном воздействии

На рис. 40 представлены спектры поглощения образца БЗ до и после импульсного лазерного воздействия с энергией в импульсе 50 мДж. Образец вращается с частотой 1 Гц, а диаметр лазерного пятна на образце составляет 6 мм. Воздействие производится в течение 1 часа со средней плотностью энергии 450 Дж/см². На фотографии хорошо заметны визуальные изменения цвета образца в облученной области, которые проявляются в виде изменений спектров поглощения в видимом спектральном диапазоне. Так, разность поглощений на длине волны 532 нм по меньшей мере в 10 раз превышает погрешность измерений.

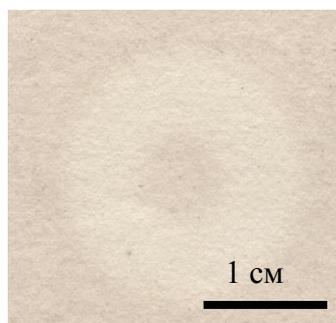


Рисунок 39. Фотография образца естественно состарившейся бумаги после импульсного облучения на длине волны 532 нм (см. подробности в тексте).

Цветовые изменения определим с помощью $L^*a^*b^*$ координат (табл. 13). По-видимому, лазерное облучение приводит как к абляции, так и к фотохимическим превращениям бумажного материала. Чтобы выявить возможное влияние фотохимических процессов на цветовые координаты, вышеприведённый эксперимент с вращающимся образцом бумаги был воспроизведен с использованием непрерывного лазерного облучения на длине волны 532 нм с плотностью 2 кДж/см² и интенсивностью на образце меньше 1 Вт/см². Поскольку непрерывное излучение приводит только к изменению координаты a^* , а импульсное излучение наряду с этим увеличивает координаты L^* и b^* , что можно заключить, что видимые изменения цвета бумаги, облучаемой импульсным лазером, являются результатом абляции.

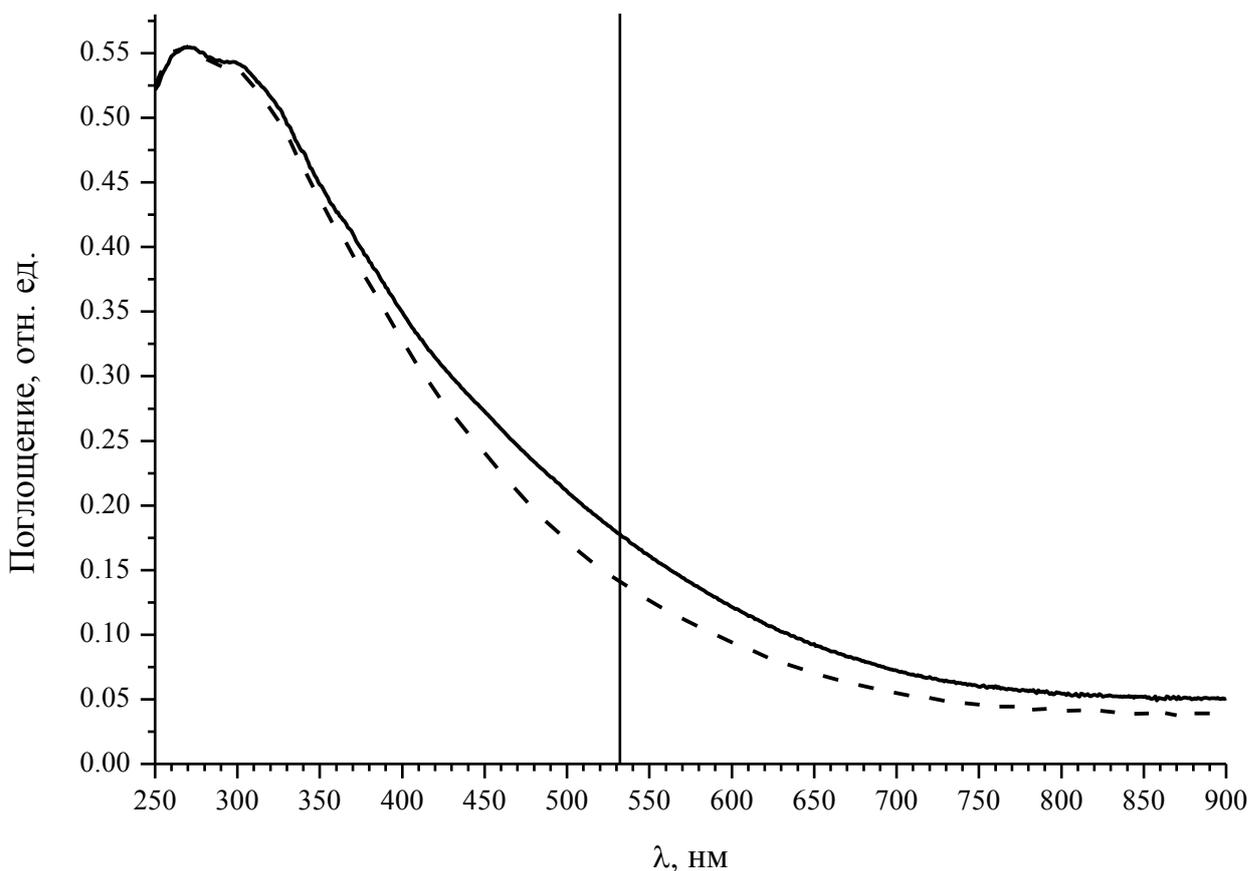


Рисунок 40. Спектры поглощения образца бумаги Б3 (сплошная кривая) и Б3_И (пунктир).
Вертикальной линией обозначена длина волны лазерного излучения $\lambda = 532$ нм.

Изменения спектров флуоресценции до и после импульсного лазерного воздействия аналогичны изменениям после непрерывного облучения (см. рис. 37).

5.2.2. Механизм лазерной абляции бумаги

На рис. 41 представлены микрофотографии стеклянных пластинок с аблированными одним импульсом частицами при различной плотности энергии. Горизонтальная толстая линия на рисунке указывает местоположение образца бумаги. При малых плотностях энергии частицы на подложке отсутствуют (рис. 41а). При увеличении плотности энергии на подложку начинают осаждаться аблированные частицы (рис. 41б). Дальнейшее увеличение плотности энергии приводит к абляции целлюлозных волокон с длинами от десятков до сотен микрометров (рис. 41в). Видно, что в этом случае аблированные частицы наблюдаются и с противоположной (относительно лазерного излучения) стороны образца.

Для определения механизма абляции нужно построить зависимость толщины слоя материала, удаленного за импульс, как функцию дозы облучения (см. раздел 1.5.1). Так как

для бумаги не представляется возможным определить разницу толщин до и после воздействия, то в качестве параметра, характеризующего абляцию, была выбрана не толщина удалённого слоя, а интегральная площадь аблированных частиц.

Методика, описанная в разделе 2.5.4, позволяет определить средний размер частиц на рис. 41б и 41в. Он составляет 5 и 7 мкм, соответственно.

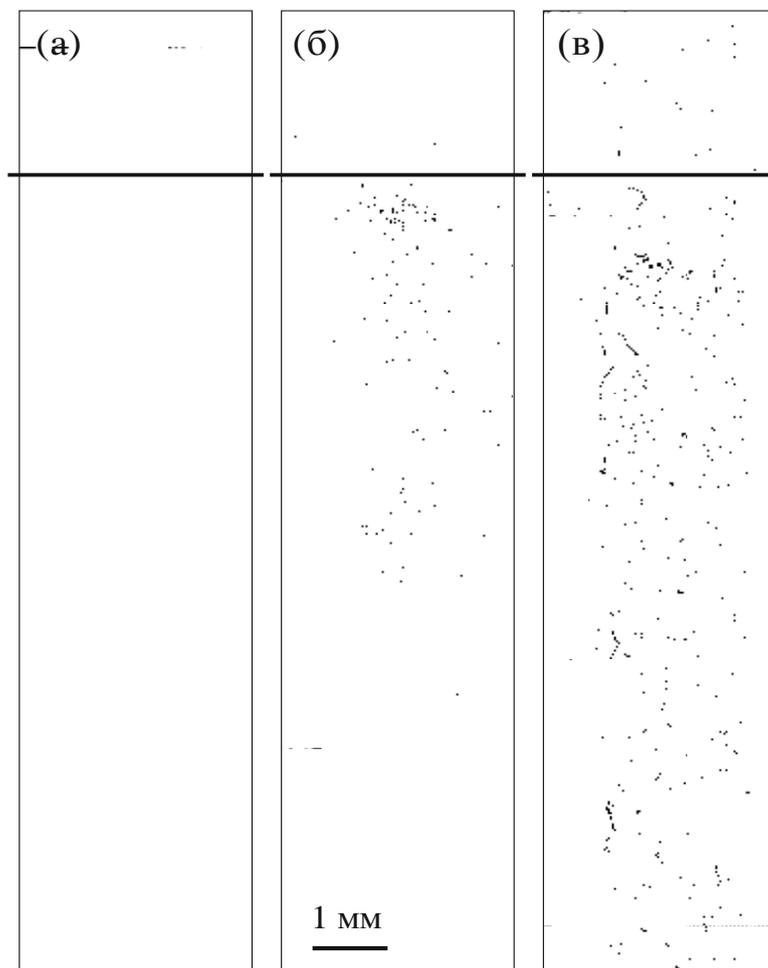


Рисунок 41. Микрофотографии продуктов абляции на стеклянной подложке после облучения образца одним лазерным импульсом с плотностью энергии

(а) 0,03, (б) 5,7 и (в) 55,5 Дж/см²

Изображения со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) на рис. 42 показывают качественные изменения образца после абляции. Видно, что при плотности энергии 66 Дж/см² структура бумаги разрушается (рис. 42в). Очевидно, что пористость бумаги при этом значительно возрастает. Субмиллиметровые целлюлозные фрагменты на подложке (рис. 41в) показывают, что изменение (повреждение) структуры бумаги сопровождается расщеплением волокон.

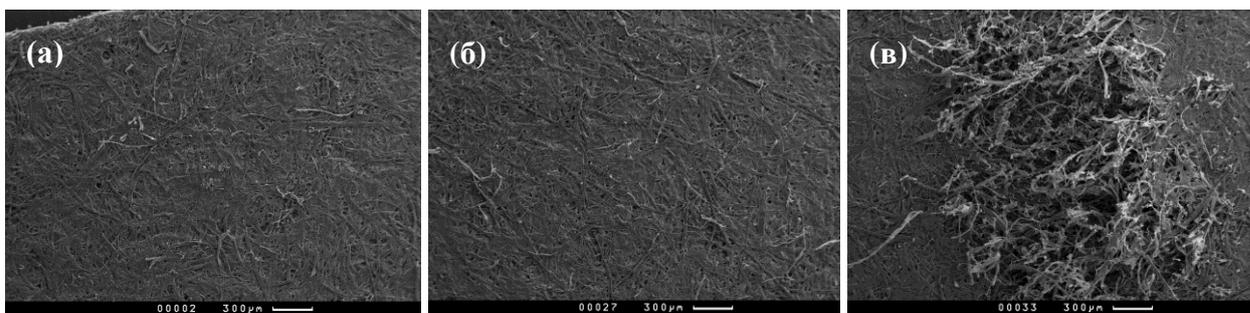


Рисунок 42. СЭМ изображения (а) исходной бумаги и образцов, аблированных одним лазерным импульсом с плотностью энергии (б) 20 и (в) 66 Дж/см².

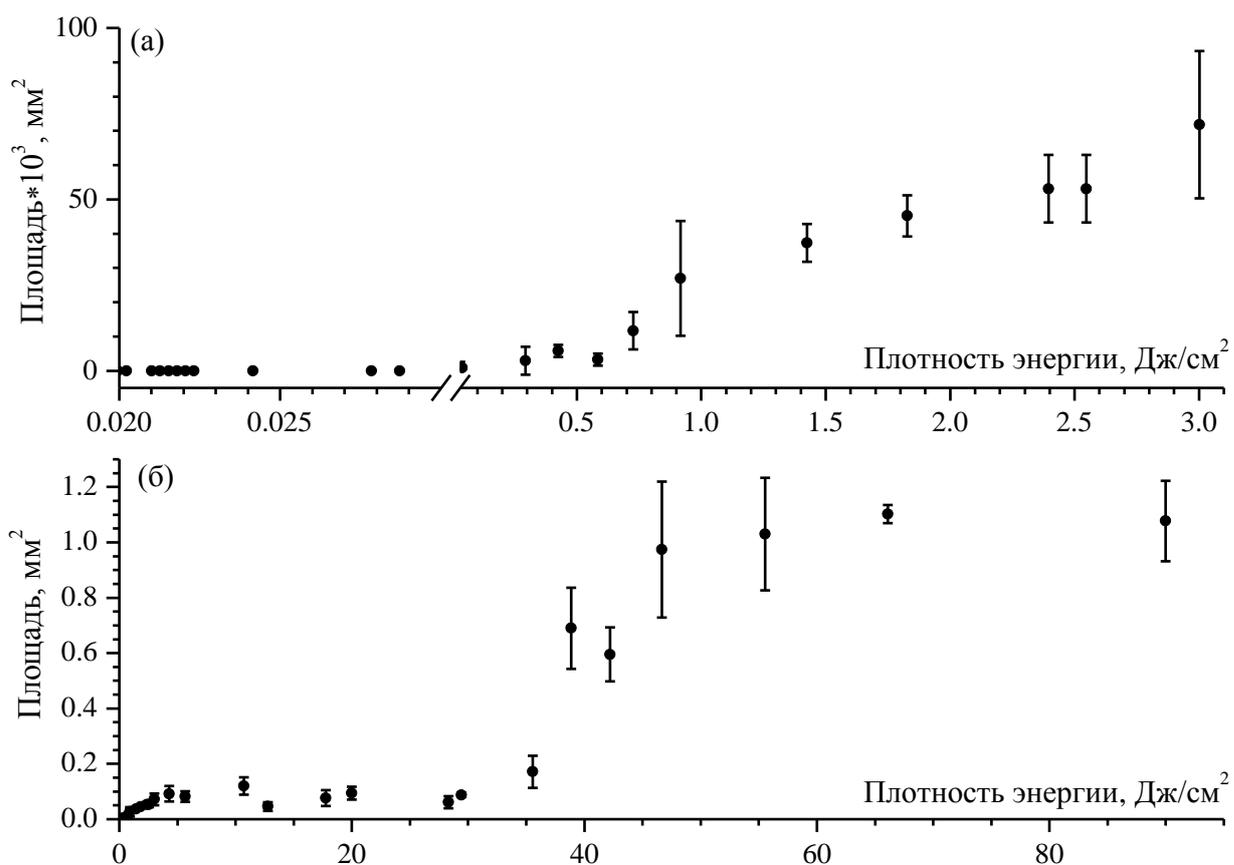


Рисунок 43. Зависимость общей площади аблированных частиц от плотности энергии одного лазерного импульса. На (а) и (б) представлены разные масштабы.

Описанные результаты показывают, что абляция образца БЗ имеет два порога: первый соответствует абляции микроскопических частиц, а второй – абляции волокон. На рис. 43 изображена зависимость интегральной площади аблированных частиц от плотности энергии в одном лазерном импульсе площадью 0,09 мм². Частицы на стеклянной подложке появляются при плотностях энергии больших чем 30 мДж/см², что соответствует первому

порогу. Это значение плотности энергии сопоставимо с порогом очистки загрязнённой бумаги [110, 40, 39].

Минимальная плотность энергии, при которой детектируются длинные целлюлозные волокна, составляет 36 Дж/см^2 , что соответствует второму порогу абляции. Полученное значение существенно превосходит порог разрушения бумаги, определенное авторами работ [110, 40, 39], что может быть связано с использованием в этих работах косвенных методов определения порогов абляции и различием в свойствах исследуемых образцов бумаги.

В интервалах $0,03 - 4$ и $35 - 50 \text{ Дж/см}^2$ аблируемая масса увеличивается, что связано с увеличением аблируемой площади и глубины проникновения излучения в образец. Отсутствие изменений в аблируемой массе в интервалах $4 - 35$ и $50 - 90 \text{ Дж/см}^2$, по всей видимости связано с поверхностным характером абляции.

На основании полученных результатов предполагается, что к абляции ниже второго порога приводят следующие процессы. Видимое излучение поглощается окисленными фрагментами целлюлозы и различными веществами, добавленными в процессе производства бумаги, в частности, минералами и проклеивающими веществами (казеин) [141]. Поглощение лазерного излучения приводит к нагреву хромофоров в бумаге и последующему нагреву воздуха и воды, которые всегда содержатся в бумаге при нормальных условиях. Расширение нагретого воздуха и водяного пара вызывает ударную волну, которая обеспечивает выброс микроскопических фрагментов целлюлозы и примесных частиц. Такой процесс приводит к заметному отбеливанию бумаги. Лазерный импульс поглощается в слое, толщина которого определяется длиной волны излучения, коэффициентом поглощения бумаги и ее пористостью (коэффициентом рассеяния). Можно предположить, что коэффициент рассеяния остаётся неизменным из-за малости аблируемой массы.

Уменьшение оптической плотности бумаги из-за абляции (рис. 40) должно приводить к увеличению глубины проникновения излучения, так что каждый следующий импульс должен удалять частицы на большей глубине. На рис. 44 представлены зависимости числа аблированных за один импульс частиц от номера импульса. После каждого импульса использовалась новая стеклянная пластинка. Измерения проводились для двух плотностей энергии выше первого, но ниже второго порога. На рисунке видно, что около 70% частиц аблируется после первого импульса. Такой сценарий значительно отличается от традиционного для абляции твердых тел, когда за каждый импульс удаляется примерно одинаковое количество материала. Причина такого отличия, по-видимому, связана с неоднородностью и пористостью бумаги. Несмотря на увеличение глубины проникновения

лазерного излучения из-за абляции, хаотически расположенные волокна предотвращают вынос частиц из более глубокого слоя. Отметим, что число частиц, детектированных с задней поверхности образца (рис.41б и 41в), слабо зависит от номера импульса (вставка на рис. 44). Абляция вперед связана с ударной волной, которая генерируется на поверхности и проходит через образец. Движение частиц из объема образца, вызванное распространением ударной волны, приводит к тому, что эти частицы оказываются на месте частиц, вылетающих из образца с обратной стороны. Поэтому, как видно на вставке к рисунку 44, количество частиц, аблированных вперед, практически не изменяется от номера импульса. Когда плотность энергии достигает второго порога (рис. 43), энергия ударной волны становится достаточной для разрушения материала бумаги.

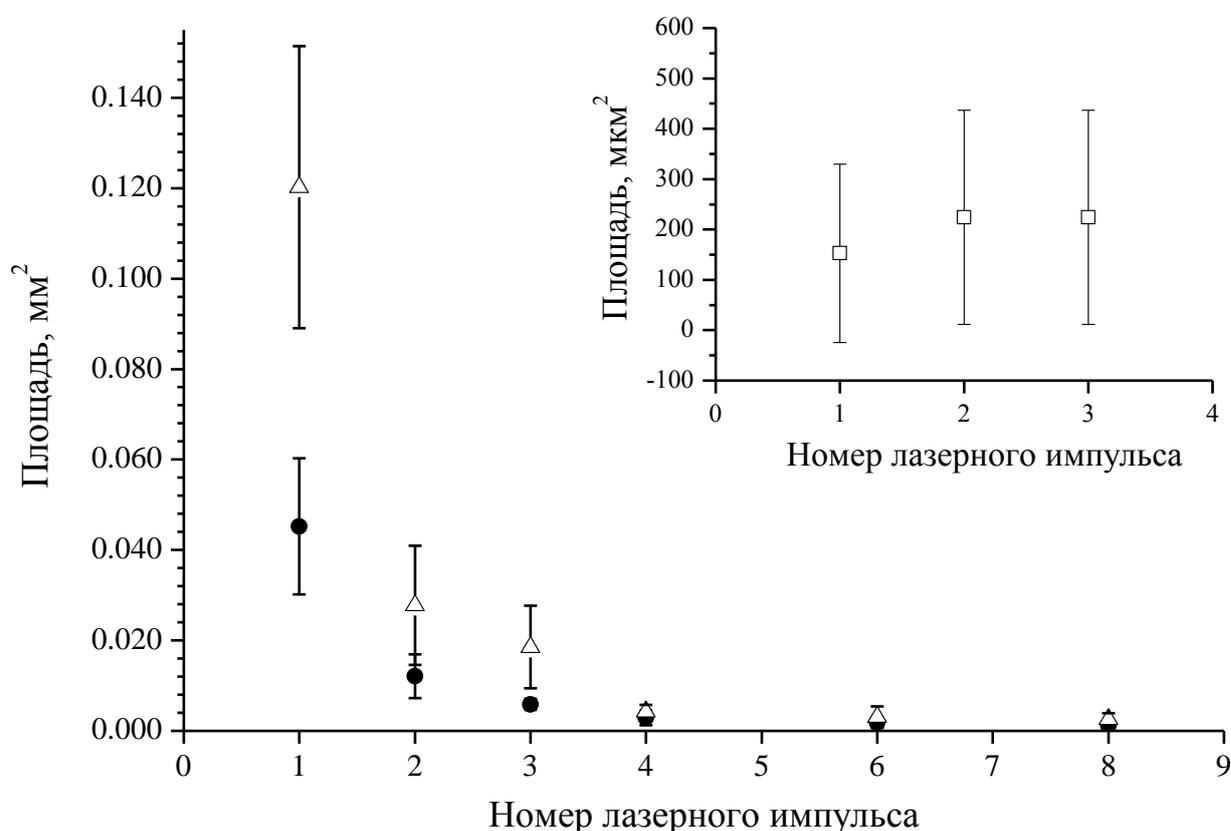


Рисунок 44. Зависимость общей площади аблированных частиц перед (треугольники и круги) и за (квадраты) образцом от номера лазерного импульса плотностью энергии 1,8 (круги) и 10,7 (треугольники и квадраты) Дж/см².

5.2.3. Сравнение спектров ИК поглощения до и после импульсного и непрерывного воздействий

Для определения молекулярных изменений при импульсном лазерном воздействии на бумагу были измерены ИК спектры (рис. 45). Видно, что интенсивность линий 1577, 1600 и 1620 см^{-1} уменьшается, что соответствует уменьшению количества COO^- групп в молекулах целлюлозе. Как и в случае непрерывного воздействия, это соответствует разрушению солей дикарбоновых кислот и к уменьшению степени окисления. Узкая линия на частоте 1620 см^{-1} соответствует сульфату кальция (гипсу), который мог использоваться в качестве отбеливателя в производстве бумаги.

Для сравнения спектров образцов БЗ, БЗ_Н и БЗ_И проведём их разложение на лоренцевы составляющие согласно методике, описанной в разделе 2.6.3. Результаты разложения приведены в табл. 14. Видно, что в спектрах присутствуют полосы с максимумами на частотах 1545, 1577, 1600, 1620, 1641, 1662, 1682 и 1736 см^{-1} . Линии на частотах 1577 и 1600 см^{-1} соответствуют колебаниям солей дикарбоновых кислот $\nu(\text{COO}^-)$, а линии на частотах 1545 и 1682 см^{-1} относятся к колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$. Присутствие солей дикарбоновых кислот вероятно связано с реакцией низкомолекулярных продуктов окисления целлюлозы металлами, содержащимися в наполнителях бумаги или поверхностными загрязнениями. Согласно литературным данным линия на частоте 1620 см^{-1} соответствует колебаниям $\nu(\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O})$ и гипсу, а линия на частоте 1662 см^{-1} – колебаниям $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{C}=\text{C}(\text{OH})-\text{C}=\text{O})$. Линия на частоте 1640 см^{-1} относится к колебаниям $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ и может служить показателем наличия воды в образце. Полоса поглощения на частоте 1736 см^{-1} соответствует колебаниям $\nu(\text{COOH})$.

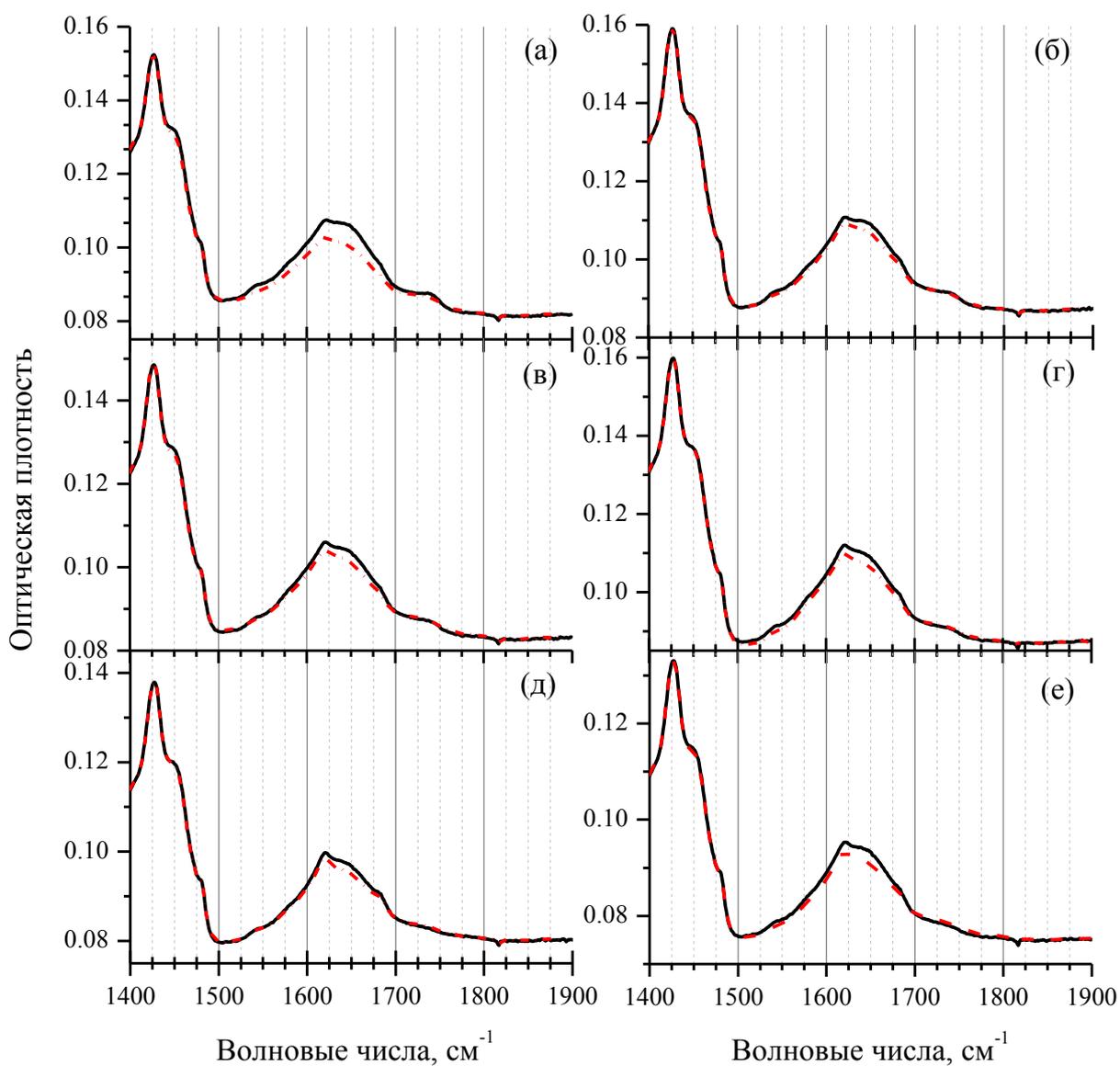


Рисунок 45. (а)-(е) ИК-Фурье спектры образцов БЗ (сплошная) и БЗ_И (пунктир), измеренные в разных точках. Спектры нормированы на интенсивность линии на частоте 1426 см^{-1} .

Таблица 14. Параметры лоренцевских компонент, использованных при аппроксимации спектров образцов БЗ, БЗ_Н, БЗ_И и БЗ_И/5 (ν_0 – частота, w – ширина линии, L_0 – интенсивность).

	Лигнин, C=O	COO ⁻	COO ⁻	Гипс, COO ⁻ , C=C-C=O	H-O-H	C=C-C=O, C=C(OH)-C=O	C=O	-COOH
ν_0	1545	1577	1600	1620	1641	1662	1682	1736
Образец БЗ								
w	18,0	32,4	38,0	31,0	40,7	29,2	24,0	50,0
L_0	0,0020	0,0073	0,0093	0,0105	0,0160	0,0087	0,0053	0,0034
Образец после непрерывного воздействия БЗ_Н								
w	30,0	32,4	38,0	31,0	40,7	29,2	24,0	50,0
L_0	0,0022	0,0041	0,0079	0,0120	0,0150	0,0083	0,0068	0,0034
Образец после импульсного воздействия БЗ_И								
w	18,0	32,4	30,0	31,0	40,7	29,2	24,0	50,0
L_0	0,0010	0,0057	0,0072	0,0110	0,0150	0,0087	0,0053	0,0034
Образец после импульсного воздействия БЗ_И/5								
w	22,0	32,4	38,0	31,0	40,7	29,2	24,0	50,0
L_0	0,0027	0,0060	0,0091	0,0095	0,0160	0,0087	0,0053	0,0034

5.2.4. Постабляционное поведение бумаги

Интересно проанализировать устойчивость эффекта отбеливания во времени. На рис. 46 представлена фотография образца после пятилетнего хранения в комнатных условиях в отсутствие контроля влажности. Видно, что произошло повторное пожелтение отбеленной области. Для анализа структурных изменений были измерены ИК спектры.

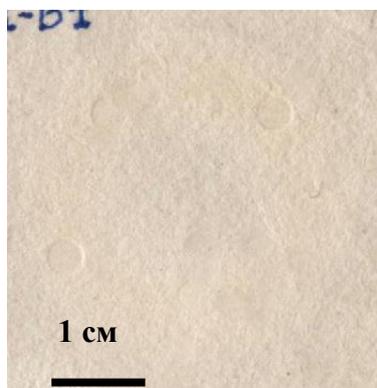


Рисунок 46. Фотография образца Б3_И/5 после 5 лет хранения.

На рис. 47 представлены ИК спектры образца Б3 до лазерного воздействия, сразу после импульсного воздействия и через 5 лет после воздействия. Видно, что интенсивности линий отбеленного образца становятся меньше, чем соответствующие интенсивности необлученного образца. Однако при дальнейшем хранении интенсивности линий снова возрастают, что показывает возобновление окисления, что является естественным при хранении образца в комнатных условиях.

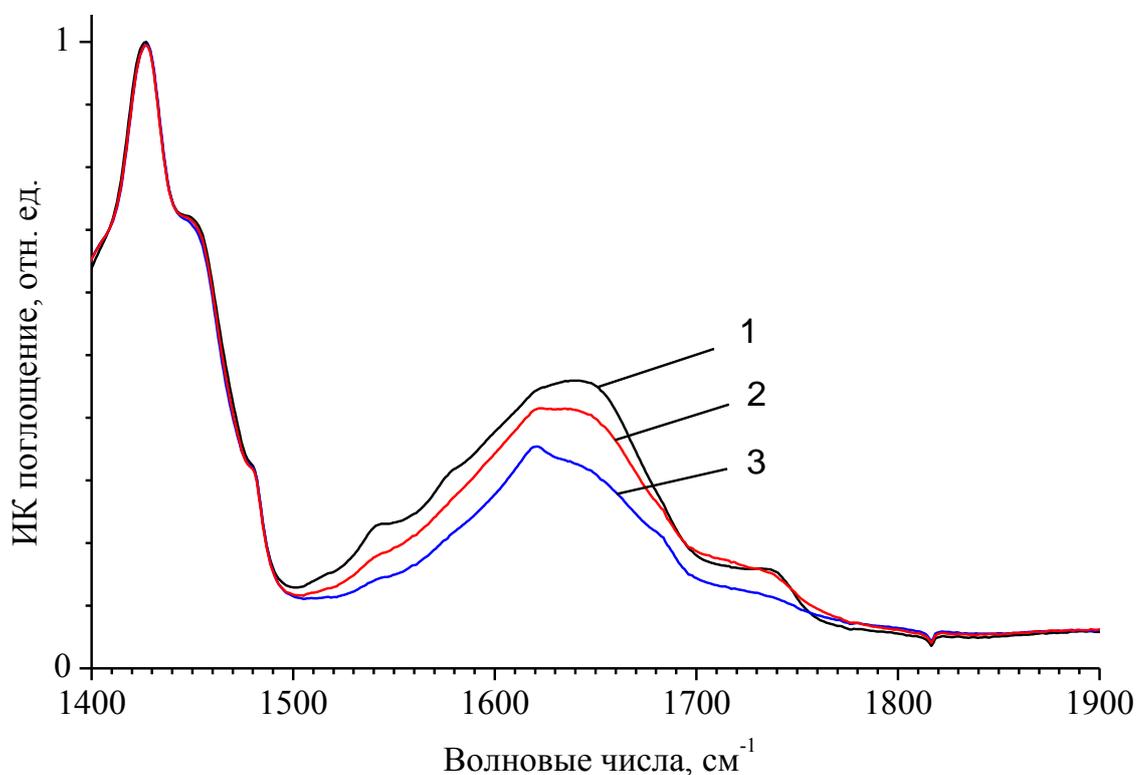


Рисунок 47. ИК спектры (1) Б3, (2) Б3_И/5 и (3) Б3_И.

5.3. Абляция как метод детектирования включений в бумагу

На рис. 48 представлена микрофотография аблированных на поверхность подложки частиц после импульсного лазерного воздействия на образец бумаги БЗ (раздел 2.5.4). Микрофотографии отдельных частиц, аблированных из разных образцов, показаны на рис. 49. Большая часть частиц локализована вблизи поверхности образца. Размер частиц варьируется от 1 до 60 мкм, гистограмма их распределения по размерам показала, что относительное содержание частиц площадью менее 10 и 300 мкм² – 28 и 95%, соответственно. При этом средняя площадь частиц 61 мкм², а средний линейный размер около 8 мкм. Сравнение КР спектров, измеренных в разных точках каждой частицы показало, что частицы однородны по составу. Незначительная часть частиц имела включения.

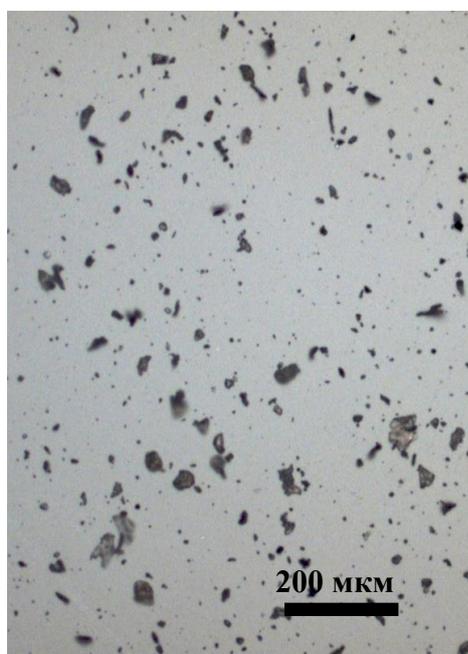


Рисунок 48. Микрофотография подложки из ВаF₂ после лазерного воздействия на бумажный образец БЗ (объектив 10х).

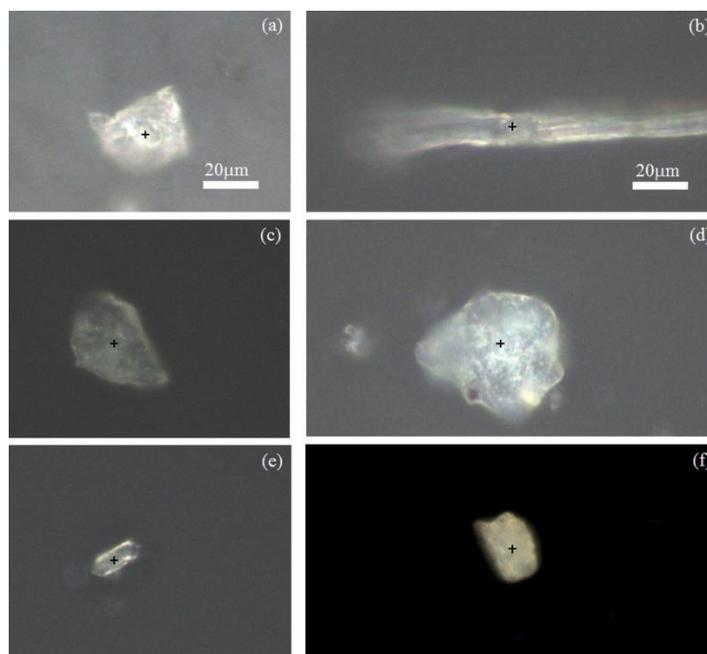


Рисунок 49. Микрофотография аблированных из разных образцов бумаги частиц и идентифицированных методом КР спектроскопии как (a,b) целлюлоза, (c) белок, (d) рутил, (e) кварц, и (f) кальцит. Крест показывает точку измерения (объектив 50х).

Собранные на подложке аблированные частицы были идентифицированы с помощью КР микроспектрометра. На рис. 50 представлены КР спектры группы с линиями на частотах 349, 380, 435, 460, 515, 898, 1096, 1122, 1338, 1380 и 1468 см^{-1} . Линия на частоте 240 см^{-1} относится к колебаниям BaF_2 и отмечена знаком (*) на всех спектрах. Видно, что все перечисленные линии характерны для целлюлозы (кривая 1 на рис. 50). Ярко выраженные линии на частотах 1600 и 1654 см^{-1} (кривая 3 на рис. 50) показывают присутствие лигнина, что соответствует данным состава бумаги соответствующих образцов. Для сравнения на рис. 50 представлен измеренный спектр древесины (кривая 2), содержащей лигнин. Слабая линия на частоте 1600 см^{-1} в спектрах 5 и 6 показывает окисление целлюлозы в соответствующих фрагментах.

Микрочастицы целлюлозы с типичным размером 10-30 мкм были обнаружены на подложке в экспериментах со всеми образцами. Целлюлозные фибриллы являются ожидаемым результатом абляции, однако их размер существенно меньше характерных размеров бумажных волокон. Лазерное излучение может приводить к разрыву целлюлозных фибрилл и абляции фрагментов микронных размеров. Однако анализ поверхности образцов с помощью оптической и сканирующей электронной микроспектроскопии не показал структурных изменений волокон бумаги. Следовательно, можно предположить, что малые целлюлозные фрагменты исходно присутствуют в образцах бумаги, что обусловлено технологией производства или окислительной деструкцией фибрилл, а лазерная абляция позволяет извлекать такие небольшие фрагменты из бумажного образца.

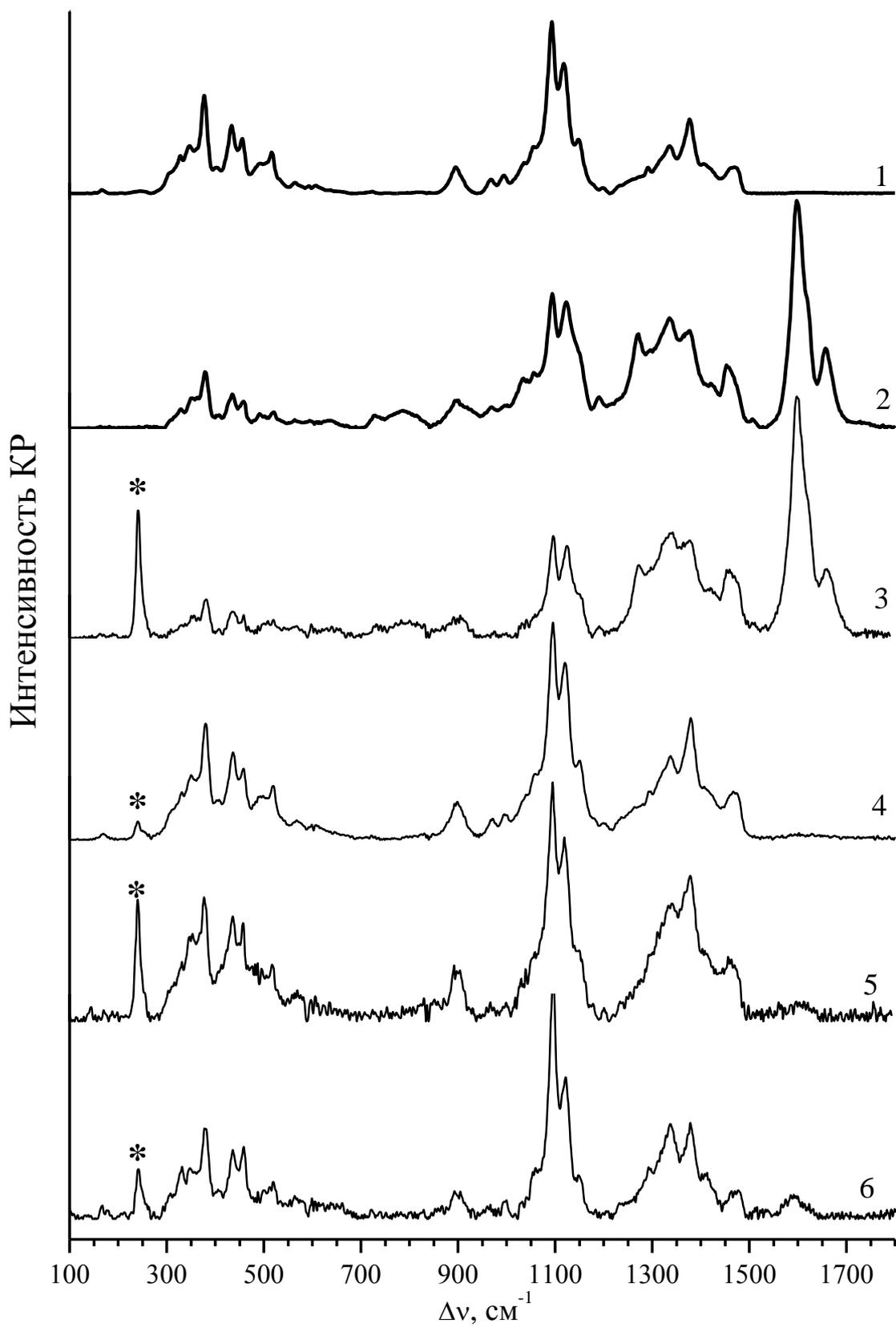


Рисунок 50. КР спектры (1) хлопковой целлюлозы, (2) древесины и частиц, аблированных с образцов (3) Б4, (4) Б1, (5) Б7 и (6) Б6. Знак (*) указывает линию, относящуюся к BaF₂.

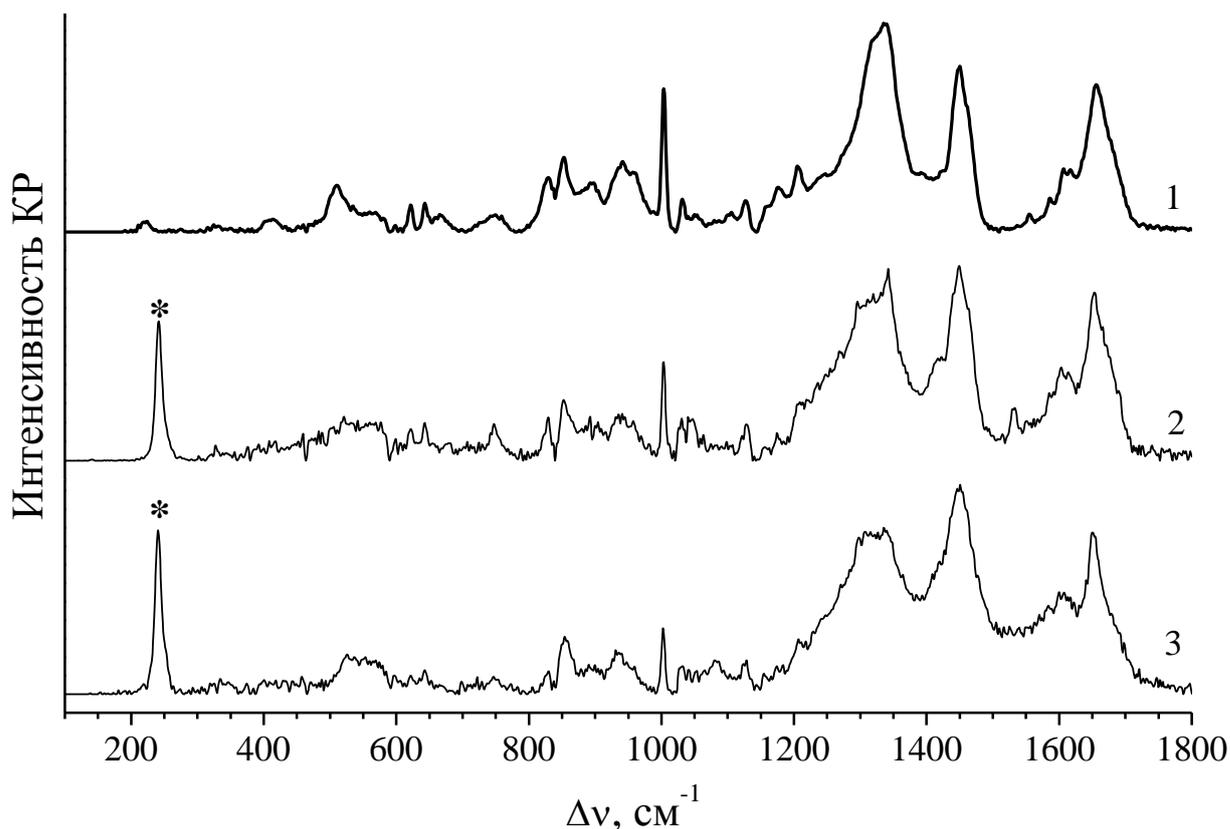


Рисунок 51. КР спектры (1) альбумина (лиофилизированный порошок) и частиц, аблированных с образцов (2) Б6 и (3) Б4.

Знак (*) указывает линию, относящуюся к BaF_2 .

На рис. 51 показаны спектры частиц с линиями на частотах 621, 644, 831, 853, 1003, 1029, 1040, 1122, 1342, 1450 и 1657 cm^{-1} . Все перечисленные линии характерны для спектров белков. В частности, присутствуют линии дисульфидных мостиков (500-550 cm^{-1}), тирозиновый дублет (831 и 853 cm^{-1}), линии триптофана (880 и 1360 cm^{-1}), фенилаланина (1003 cm^{-1}) и амид I (~1650 cm^{-1}). Для сравнения на рис. 51 приведён также измеренный в тех же условиях спектр белка альбумина (кривая 1).

Белок составляет почти четверть из идентифицированных частиц (табл. 16). К сожалению, КР спектроскопия не позволяет однозначно определить вид белка, так как спектры всех белков содержат одни и те же характеристические линии, а спектральные отличия связаны с различным содержанием аминокрупп или разной структурой. Присутствие белков в бумаге можно объяснить применением животного клея для проклейки бумаги.

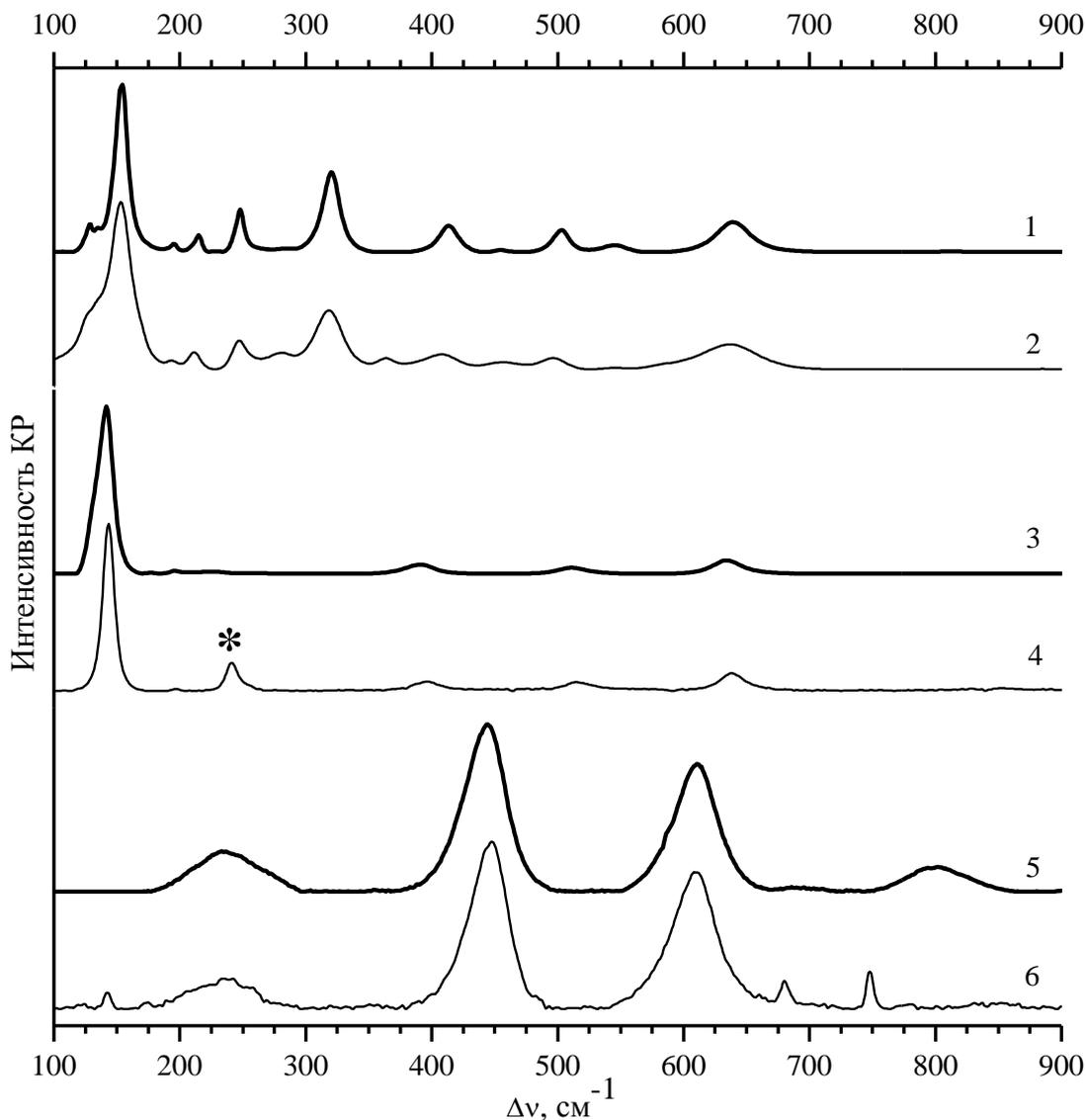


Рисунок 52. КР спектры частиц, аблированных с образцов (2 и 4) Б4 и (6) Б6, которые идентифицированы как частицы содержащие гидроксид титана в кристаллических формах (2) брукит, (4) анатаз и (6) рутил. Знак (*) указывает линию, относящуюся к BaF_2 . Жирными линиями (1, 3 и 5) показаны спектры этих же веществ из библиотеки RRUFF [50].

Некоторые частицы представляют собой диоксид титана. На рис. 52 КР спектр частицы, аблированной из образца Б4 (кривая 2), идентичен спектру брукита из базы данных (кривая 1) и имеет характерные линии на частотах 153, 247, 320 и 636 см^{-1} . Спектр частицы, аблированной из образца Б6 (кривая 4 на рис. 52), имеет линии на частотах 146, 396, 515 и 641 см^{-1} , соответствующие анатазу (кривая 3). На рис. 52 представлен спектр частицы, аблированной из образца Б4 (кривая 6), с линиями на частотах 143, 235, 447 и 612 см^{-1} , относящимися к рутилу.

Диоксид титана может присутствовать в образцах бумаги по ряду причин. Во-первых, известно, что диоксид титана содержится в глине, которая может быть компонентом бумажного материала прошлых столетий. Во-вторых, диоксид титана – основной компонент титановых белил, которые могли быть использованы как наполнитель для придания белого цвета бумаге. Коммерческое производство титановых белил в Европе и России началось в 1920-ых и 1930-ых годах, соответственно. Краски, которые производились до этого времени, содержали кальцит, барит или оксиды цинка и свинца.

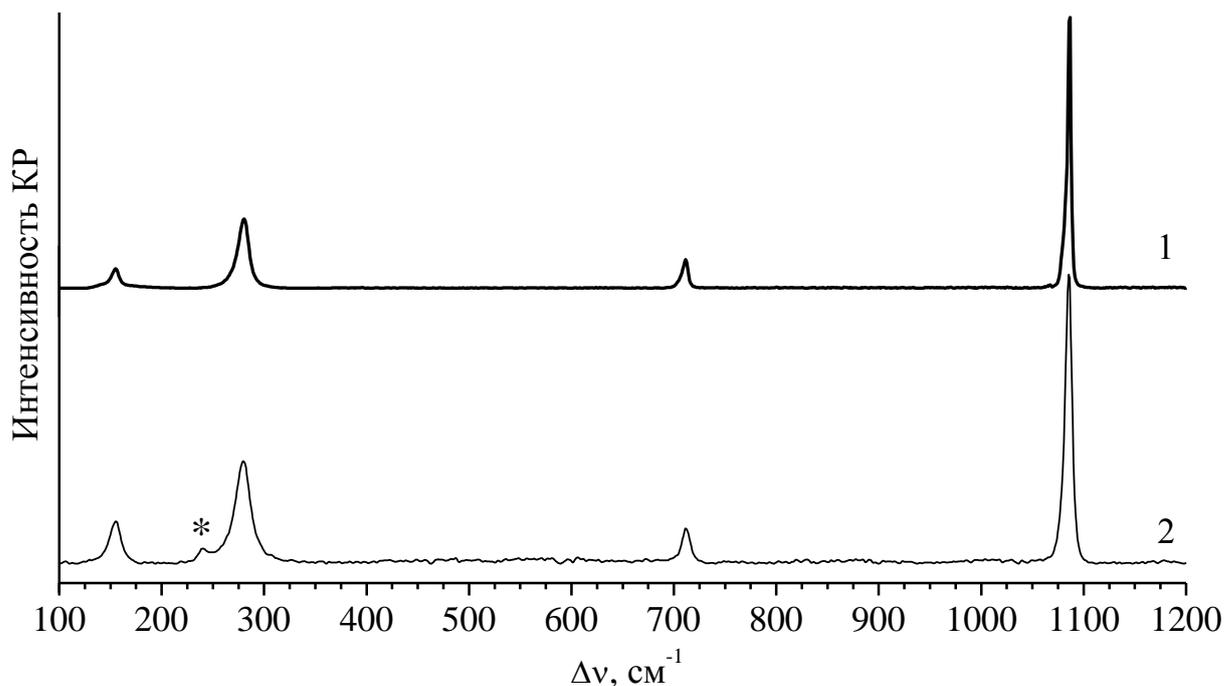


Рисунок 53. КР спектры (1) кальцита из библиотеки RRUFF [50] и (2) частицы, аблированной из образца Б7. Знак (*) указывает линию, относящуюся к BaF_2 .

Частицы кальцита были определены по спектрам, имеющим линии на частотах 155, 282, 712 и 1086 cm^{-1} (кривая 2 на рис. 53).

Кальцит – широко используемый в производстве бумаги наполнитель.

На рис. 54 представлены КР спектры частиц, аблированных из образца Б3. Линии на частотах 126, 203, 354 и 463 cm^{-1} (кривые 1 и 2) характерны для спектра кварца. Линии на частотах 254, 548, 581 и 1091 cm^{-1} (кривые 3 и 4) показывают присутствие лазурита. По линиям на частотах 273, 334, 429, 753, 790 и 911 cm^{-1} (кривые 5 и 6) был определен бонаттит. На частотах 175, 300, 725 и 1098 cm^{-1} (кривые 7 и 8) расположены линии, характеризующие доломит.

Присутствие различных минералов в образце Б3 может быть связано с тем, что в процессе приготовления бумажной массы этого образца использовалась глина. Интересно,

что бонаттит – редкий минерал, добываемый лишь в нескольких естественных месторождениях в Европе.

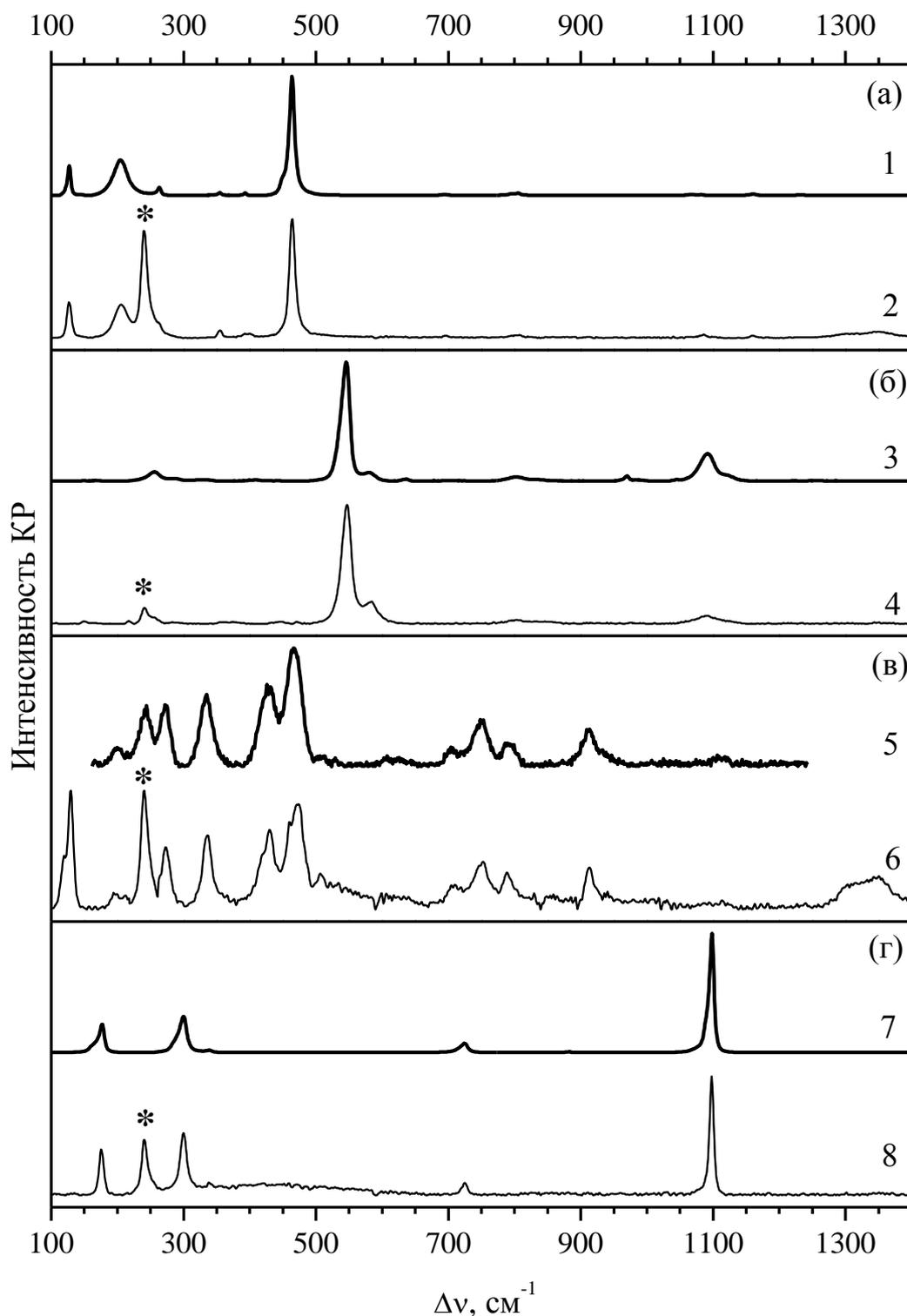


Рисунок 54. КР спектры (1) кварца, (3) лазурита, (5) бонаттита и (7) доломита из библиотеки RRUFF [50], (2), (4), (6) и (8) КР спектры частиц, аблированных из образца Б3.

Знак (*) указывает линию, относящуюся к BaF₂.

В табл. 15 представлены компоненты, идентифицированные в спектрах частиц различных образцов. Для каждого образца были исследованы 10-12 частиц. Найденные в образце Б3 минералы (лазурит, доломит и бонаттит) не включены в таблицу, потому что каждый из них был определён однократно в серии из 70 измерений.

Для оценки относительного содержания различных веществ в аблированный из образца Б3 массе были измерены КР спектры 70 частиц на подложке. В табл. 16 приведены результаты.

Таблица 15. Исследованные образцы и идентифицированные вещества

Образец	Целлюлоза	TiO ₂	Белок	Кальцит
Б1 (2001)	х		х	х
Б3 (1846)	х	х	х	х
Б4 (1929)	х	х	х	
Б6 (1904)	х	х	х	
Б7 (1850)	х		х	х

Таблица 16. Количественное распределение частиц, аблированных из образца Б3.

Компонента	Число частиц
Целлюлоза	6
Белок	19
Кальцит	12
TiO ₂	4
Кварц	5
Лазурит	1
Доломит	1
Бонаттит	1
Неопределенные	5
Сильно флуоресцирующие	16

Почти четверть частиц оказалось невозможно идентифицировать из-за интенсивного флуоресцентного фона. Предположительно флуоресцирующие частицы были образованы в процессе окислительной деструкции целлюлозы, что объясняет пожелтение целлюлозы. Абляция таких частиц приводит к отбеливанию бумаги, а лазер выполняет функцию как селективного ластика, который устраняет относительно маленькие сильно окисленные фрагменты из области между волокнами без повреждения образца. Данные ИК-Фурье спектроскопии (см. раздел 1.3.3) поверхностной области облучённого образца подтверждают уменьшение числа C=O связей (окисленных фрагментов).

Дополнительно было проведено сравнение частиц, аблированных из поверхностного и внутреннего слоя образца БЗ. При начальной толщине образца около 210 мкм поверхностный слой толщиной около 30 мкм удалялся с помощью ластика. При одних и тех же характеристиках излучения число крупных аблированных частиц размером более 50 мкм практически одинаковое для поверхности и объема. Однако количество мелких частиц размером менее 5 мкм примерно в четыре раза меньше при абляции из объема. Среди аблированных из глубины образца частиц были идентифицированы целлюлоза, кальцит, белок и рутил.

Таким образом, помимо отбеливания бумаги, лазерная абляция совместно с методами оптической спектроскопии может быть использована для идентификации компонентов бумаги, концентрация которых предельно мала. Теоретически, возможно детектировать единственную микрочастицу.

5.4. Лазерная абляция как метод пробоотбора красок с картин

Для анализа результатов лазерного отбора проб с красок, имитирующих реальную картину, были измерены КР спектры каждой из использованных красок. На рис. 56 представлен измеренный КР спектр краски Um (кривая 1), совпадающий с соответственным спектром базы данных [142]. На рисунке также представлен измеренный КР спектр краски Cd (кривая 2), которая представляет собой смесь из двух синтетических красок моноазопигмента нафтола (Monoazopigment Naphthol) AS PR170 и AS PR188, колебательные спектры которых представлены, например, в работе [143].

Через шесть месяцев после изготовления модельной картины каждая из красок на образце была аблирована одним лазерным импульсом (см. параграф 2.5.5). На рис. 55 представлены аблированные частицы, собранные на стеклянной подложке после лазерного воздействия на образец краски CdUm, являющейся смесью красок Um и Cd. Размеры частиц находятся в диапазоне от 1 до 20 мкм.

На рис. 56 показаны измеренные КР спектры синей (рис. 55б) и красной (рис. 55в) частиц, соответственно. Основываясь на сравнении кривых 1 и 3 на рис. 56, можно идентифицировать синюю частицу, как краску Um. Сравнение кривых 2 и 4 на рисунке показывает, что красная частица содержит пигменты красок Um и Cd.

Таким образом, лазерная абляция может использоваться для микропробоотбора с картин, а полученные частицы могут быть идентифицированы с помощью КР микроспектроскопии.

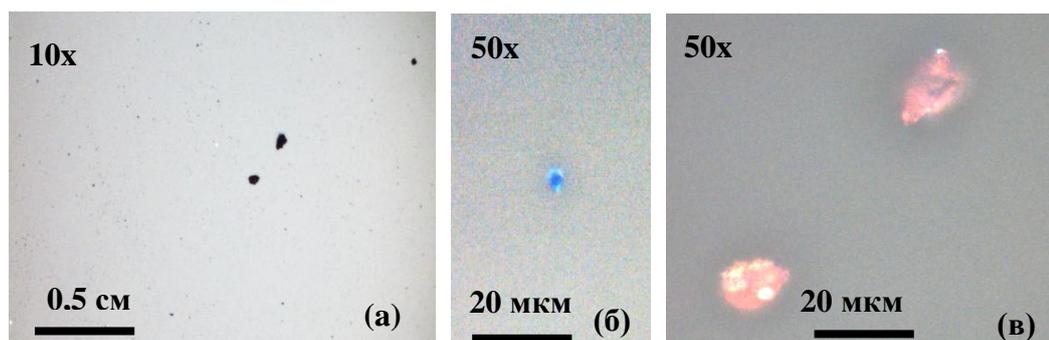


Рисунок 55. Микрофотографии аблированных частиц из образца краски CdUm.

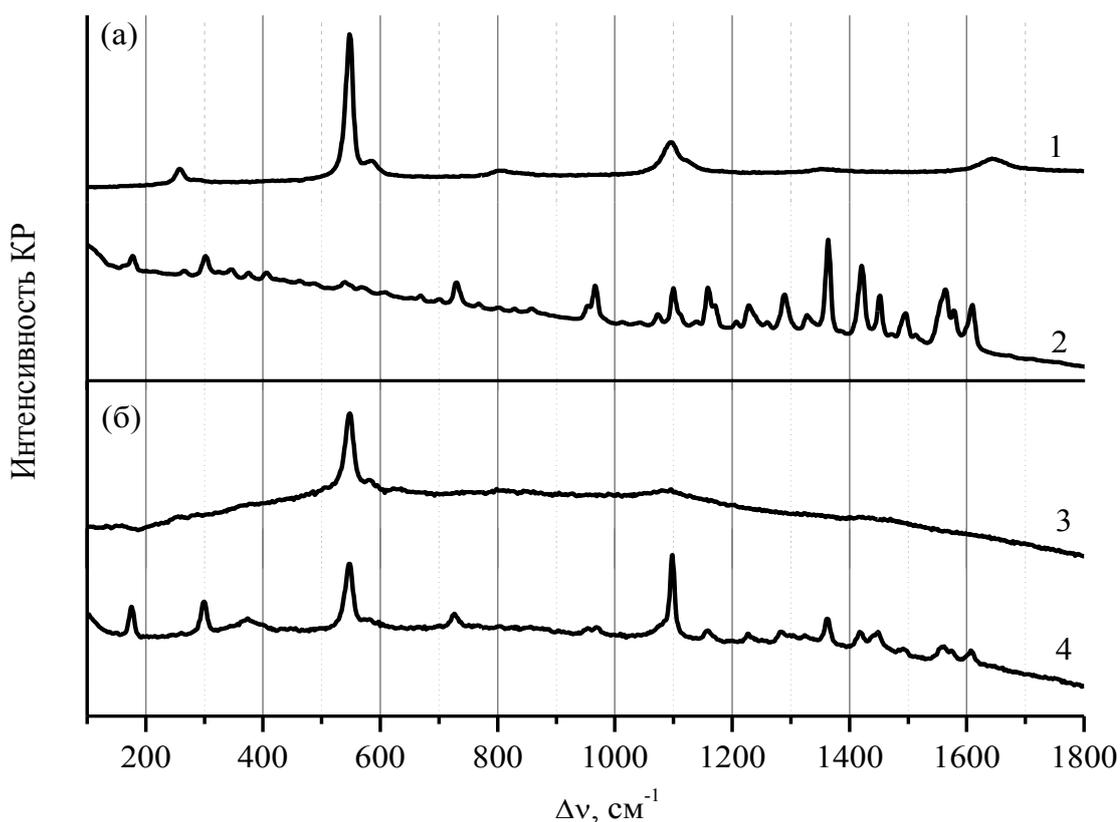


Рисунок 56. КР спектры красок (1) Um и (2) Cd и (3 и 4) частиц, аблированных из краски CdUm.

Основные результаты главы 5

- Лазерная абляция бумаги импульсным излучением на длине волны 532 нм с длительностью 10 нс является двухпороговым процессом: после первого порога происходит абляция микроскопических частиц, а после второго – абляция бумажных волокон.
- Лазерное излучение на длине волны 532 нм с длительностью 10 нс и плотностью энергии в импульсе $0,64 \text{ Дж/см}^2$ отбеливает образцы естественно состарившейся бумаги в результате лазерной абляции. При этом для образцов бумаги 1846, 1850, 1904, 1929 и 2001 годов производства средний размер аблированных частиц составляет менее 10 мкм, а изменений структуры бумажных волокон не происходит. Аблированные частицы идентифицированы методом КР микроспектроскопии и являются микрочастицами целлюлозы, белка, кальцита, рутила, брукита, анатаза, кварца, лазурита, доломита и бонаттита, а также неидентифицированными сильно флуоресцирующими частицами, наличие которых в образцах обуславливает изменение их цвета.
- Лазерное излучение на длине волны 532 нм с длительностью импульса 10 нс, плотностью энергии в импульсе $1,5 \text{ Дж/см}^2$ и диаметром лазерного пучка на образце 0,5 мм можно использовать для микропробоотбора с картин, а полученные частицы могут быть идентифицированы с помощью КР микроспектроскопии.

6.1. Изменение спектров ИК поглощения желтой охры при смешивании со связующим и высушивании

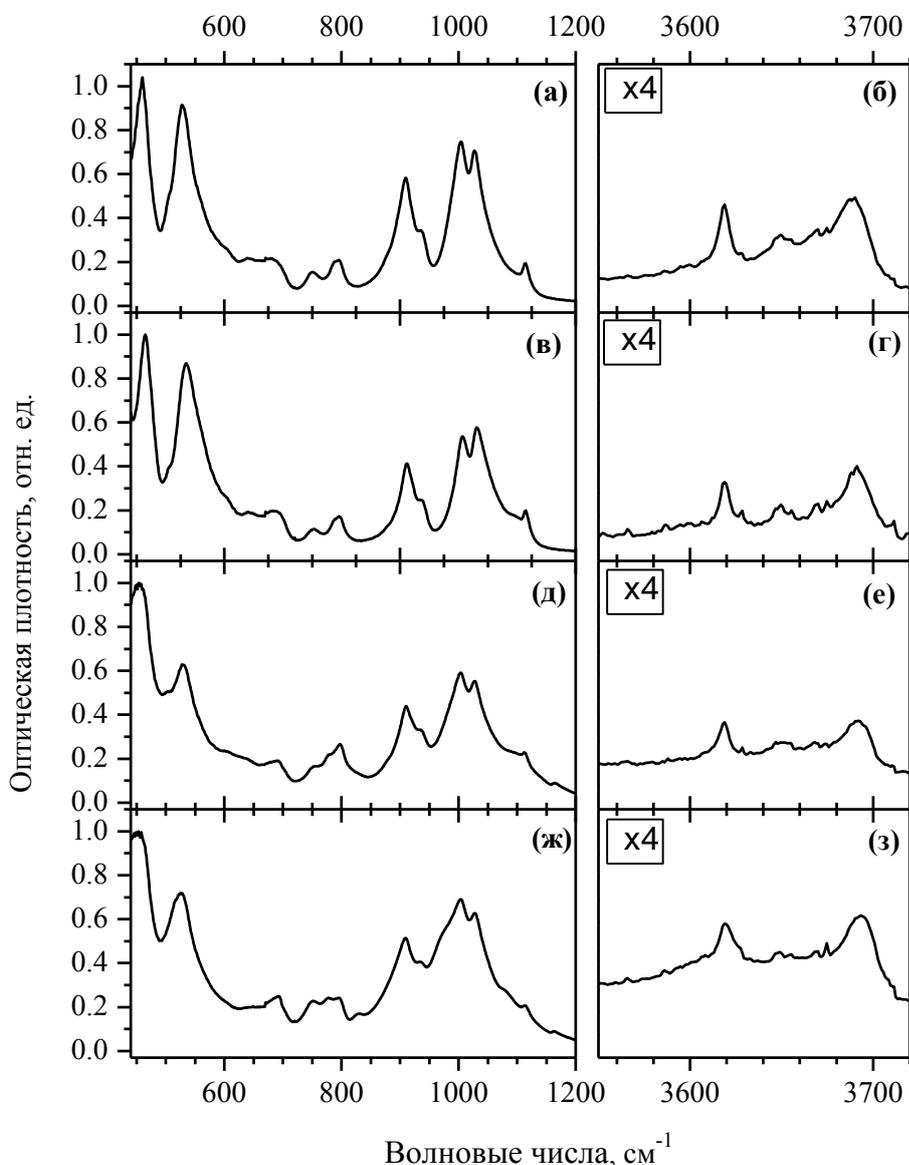


Рисунок 57. ИК-Фурье спектры НПВО красок охры №17 (а, б), №22 (в, г), №213 (д, е) и №131 (ж, з).

На рис. 57 представлены ИК-Фурье спектры НПВО четырёх различных охр. Масштаб на рис. 57б, 57г, 57е, 57з увеличен в 4 раза. Спектры существенно отличаются друг от друга. Соотношение линий дублета на частотах ~ 1008 и ~ 1032 cm^{-1} , отвечающих валентным колебаниям групп Si-O-Al и Si-O-Si, соответственно, различно у всех образцов. Это означает,

в частности, что в образце охры №22 концентрация групп Si-O-Si больше, чем в остальных образцах. Также хорошо видны отличия спектров охр №17 и 22 от охр №213 и 131 в интервале $720-820\text{ см}^{-1}$ и различие в ширине линии на частоте 460 см^{-1} , соответствующей колебаниям кварца. В спектрах присутствуют также полосы, не меняющиеся от образца к образцу. К ним отнесится дублет на частотах 907 и 935 см^{-1} и ряд линий в диапазоне $3600-3700\text{ см}^{-1}$, соответствующих колебаниям гидроксильных ионов каолинита. Отметим, что цвета образцов определяются гидроокислами железа, частоты колебаний которых лежат вне представленных диапазонов (см. раздел 1.6.1). Таким образом, все перечисленные выше спектральные отличия объясняются разницей в процентном содержании таких ахроматических компонентов охры, как хлориты, тальк, слюда, кварц, халцедон и др.

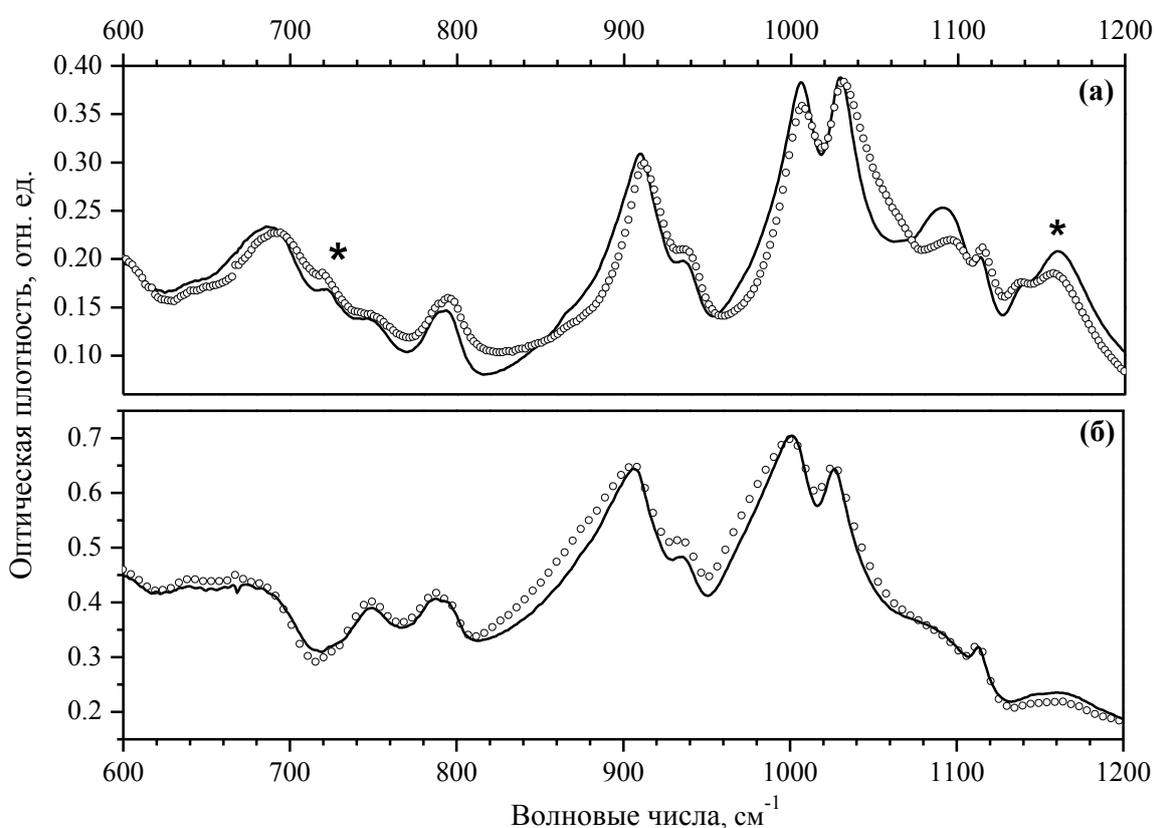


Рисунок 58. (а) ИК-Фурье спектры НПВО жидкой краски охры №22 на льняном масле (сплошная линия) и его аппроксимация суммой спектров пигмента охры и жидкого масла (кружки). Символом (*) обозначены линии, соответствующие колебаниям масла. Спектры нормированы на интенсивность линии на частоте $\sim 1032\text{ см}^{-1}$. (б) ИК-Фурье спектры НПВО высохшей на дереве смеси охры №22, аурипигмента и льняного масла (сплошная линия) и его аппроксимация суммой спектров высохших на дереве красок охры и аурипигмента (кружки). Спектры нормированы на интенсивность линии на частоте $\sim 460\text{ см}^{-1}$.

Рассмотрим взаимодействие пигмента охры со связующим и другими пигментами. На рис. 58а представлены спектр жидкой краски охры на льняном масле и его аппроксимация суммой спектров компонент этой краски – пигмента охры и жидкого масла. Символом (*) обозначены линии, соответствующие колебаниям масла. Так как все спектры измерены в одинаковых условиях, то в отсутствие взаимодействия компонентов краски друг с другом представленная аппроксимация должна совпадать со спектром краски. Отсутствие совпадений говорит об изменении структуры пигмента и связующего при смешивании. Практически все линии претерпевают изменения: максимумы сдвигаются на величины до 10 см^{-1} , ширины некоторых линий изменяются на 7 см^{-1} . Хорошо заметно перераспределение интенсивностей дублетов на частотах 1008 и 1032 см^{-1} и изменение форм и интенсивностей линий на частотах 1091 и 1113 см^{-1} .

На рис. 58б представлен спектр высохшей на дереве смеси охры, аурипигмента и масла и его аппроксимация суммой спектров соответствующих компонент (высохшие на дереве краски охры и аурипигмента). Различия между спектром и его аппроксимацией менее выражены, чем в предыдущем случае (рис. 58а). Это означает, что взаимодействие охры и аурипигмента практически отсутствует при приготовлении и высыхании краски, в то время как взаимодействие со связующим очень сильное. Аналогичный результат был получен при смешивании охры и азурита. Подобные эксперименты представляют большой интерес, поскольку при создании красок обычно используется несколько пигментов, и появляется возможность их химического взаимодействия между собой. Так, например, известно перерождение свинцовых белил при взаимодействии с аурипигментом [144].

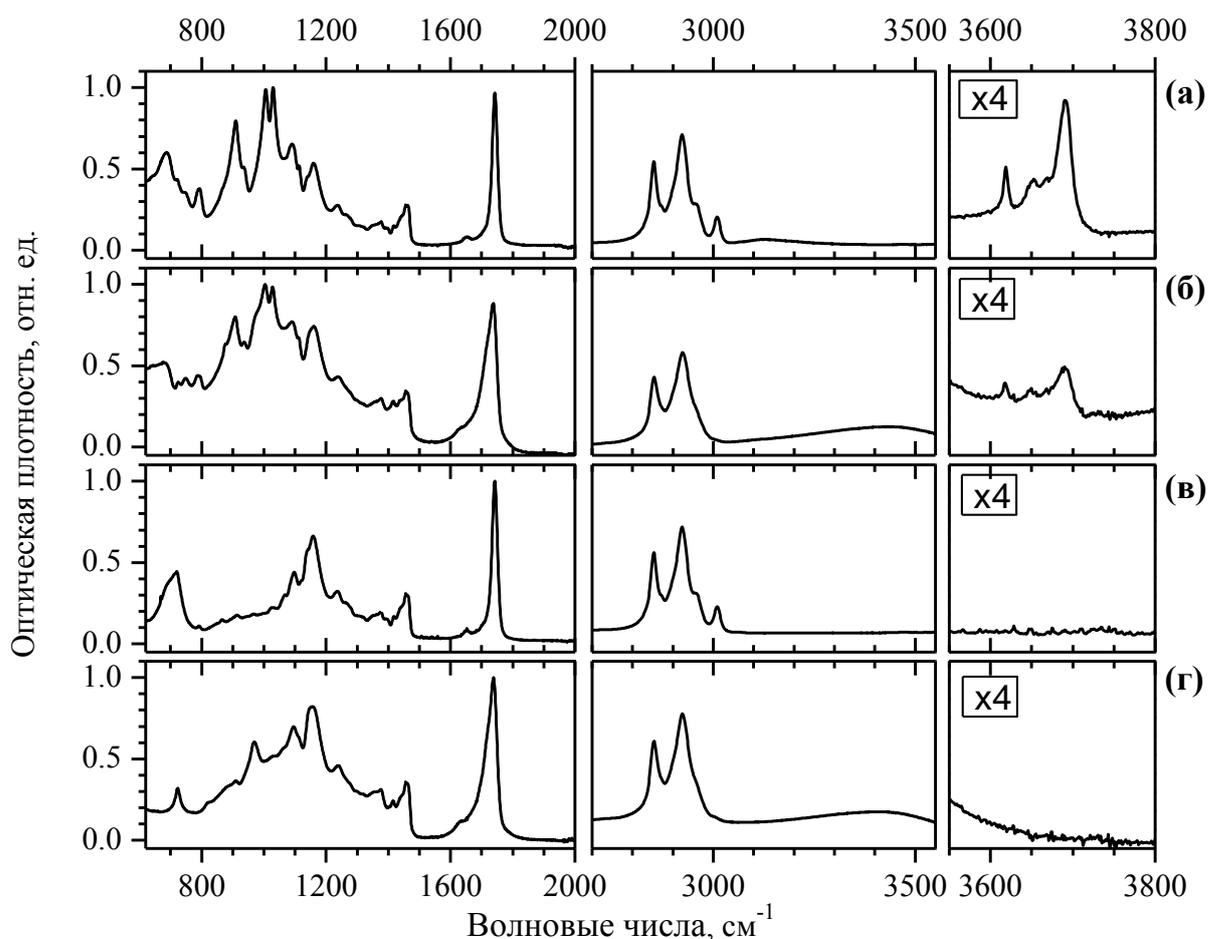


Рисунок 59. ИК-Фурье спектры НПВО (а) жидкой краски охры №22 на льняном масле, (б) той же краски, высохшей на стекле, (в) жидкого льняного масла и (г) того же масла, высушенного на стекле. Спектры (а), (б) нормированы на максимальный сигнал на частоте $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$, спектры (в), (г) нормированы на максимальный сигнал на частоте $\sim 1741 \text{ см}^{-1}$.

Рассмотрим изменения спектров краски при её высыхании. На рис. 59а и 59б показаны спектры жидкой (только что приготовленной) и высушенной на стекле красок, соответственно. Вертикальный масштаб для спектров в диапазоне $3550\text{-}3800 \text{ см}^{-1}$ увеличен в 4 раза. Из наиболее заметных изменений спектра краски при высыхании можно выделить исчезновение узкой линии на частоте 3009 см^{-1} , изменение ширины пика на частоте 1740 см^{-1} , появление широкой линии на частоте 3425 см^{-1} и низкочастотного плеча у линии на частоте 875 см^{-1} , перераспределение интенсивностей линий в диапазоне $700\text{-}820 \text{ см}^{-1}$, а также уменьшение интенсивностей линий на частотах 3619 и 3690 см^{-1} . Авторы [13] полагают, что последние две линии отвечают колебаниям молекул воды, присутствующей в кристаллической структуре пигмента.

Для определения того, какая компонента краски претерпевает структурные изменения, влекущие за собой наблюдаемые изменения в колебательном спектре, обратимся к рис. 59в и 59г, где представлены спектры свежего и высушенного на стекле чистого льняного масла, соответственно. Здесь хорошо заметны те же самые изменения, что и в предыдущем случае. Линия на частоте 3009 см^{-1} , которая отвечает валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ в цис-конформации (здесь и далее соответствие между линиями и колебаниями даётся на основании данных работы [13]), исчезает, уменьшается интенсивность пика на частоте 724 см^{-1} (изгибное колебание $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ в цис-конформации), появляются полосы на частотах 990 и 3435 см^{-1} . Появление первой полосы связано с цис-транс изомеризацией, а присутствие второй полосы, приписываемой спирту или перекиси водорода, свидетельствует об окислении масла. Отдельные линии смещаются и уширяются так же, как на рис. 59б. Например, так ведёт себя полоса, отвечающая $\text{C}=\text{O}$ колебаниям, на частоте 1740 см^{-1} . Таким образом, все основные изменения, происходящие с краской охры при высыхании, связаны с изменениями молекулярной структуры масла, обусловленными его окислительной полимеризацией. Отметим, что положения, относительные интенсивности линий спектра свежего масла, а так же наблюдаемые изменения при высыхании масла хорошо согласуются с данными, полученными в работе [14]. Однако, как было показано выше, при приготовлении краски происходят изменения как масла, так и пигмента (рис. 58а).

Можно предположить, что изменения масла в краске при высыхании влекут за собой изменения в структуре пигмента, так как она связана со структурой связующего. Наши дальнейшие исследования показали, что это действительно так. При высыхании краски происходят небольшие изменения спектра пигмента в диапазоне $850-1150\text{ см}^{-1}$. Тем не менее, основные изменения в спектре краски происходят именно в связи с изменениями структуры самого масла, а не пигмента.

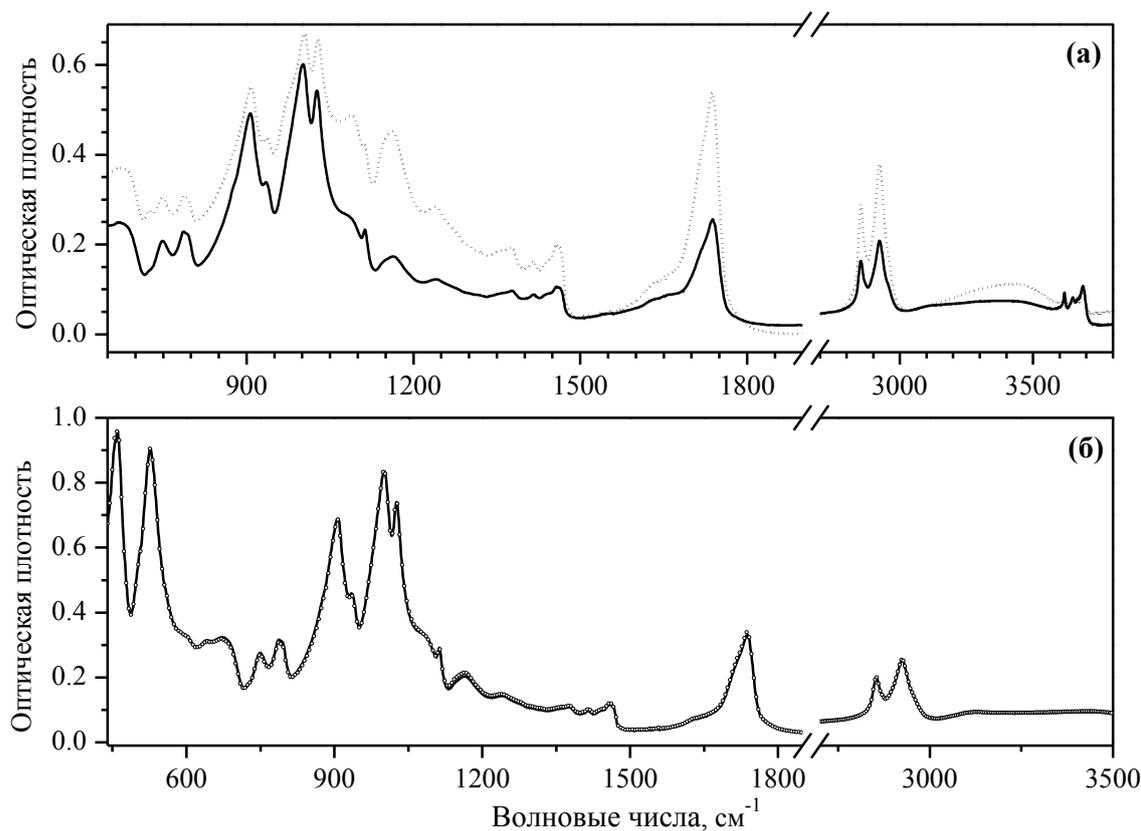


Рисунок 60. (а) ИК-Фурье спектры НПВО краски охры №22 на льняном масле, высохшей на дереве (сплошная линия) и той же краски высохшей на стекле (пунктир).
 (б) ИК-Фурье спектры НПВО краски охры №22 на льняном масле, высохшей на деревянной подложке, заранее загрунтованной поливиниловым спиртом, (кружки) и высохшей на поверхности красочного слоя (ультрамарин и цинковые белила), нанесённого на деревянную подложку (сплошная линия).

Спектральные характеристики краски зависят не только от её типа и агрегатного состояния связующего, но и от материала, на который наносят краску. На рис. 60а показаны спектры краски, высохшей на дереве и на стекле. Так как на подложки нанесена одна и та же краска, и последующее хранение проводилось при одинаковых условиях, то все различия в спектрах объясняются только различиями во взаимодействии краски с подложками. Ярко выражен сдвиг (до 10 см⁻¹) и уширение ряда линий в спектре краски на стекле относительно краски на дереве, наблюдаются значительные отличия относительных интенсивностей линий дублета на частотах 1002 и 1027 см⁻¹, спектры сильно отличаются в интервале 700-820 см⁻¹. Существенно меньшая интенсивность линий масла в спектре краски на дереве (1165, 1740, 2850, 2920 см⁻¹) говорит о частичном впитывании масла деревом в процессе высыхания краски, что невозможно в случае стекла.

Если предварительно защитить дерево грунтом, а затем нанести краску, то скорость впитывания должна уменьшиться независимо от типа грунта. На рис. 60б представлены спектры краски охры, высушенной на предварительно загрунтованном дереве. В первом случае в качестве грунта выступал поливиниловый спирт, во втором – краска ультрамарина с цинковыми белилами. Видно, что спектры идентичны, что подтверждает одинаковую впитывающую способность обоих грунтов по отношению к маслу.

6.2. ИК-Фурье спектроскопия НПВО образцов красок цинковых белил разного возраста

Для определения возможности датировки картин с использованием ИК спектроскопии был проведён анализ спектров 493 образцов белых красок, отобранных с произведений русской масляной живописи (см. раздел 2.4). Часть образцов содержала узкие линии на частотах 681 и 838 см^{-1} , относящиеся к карбонатам свинца, что указывало на присутствие свинцовых белил [145, 146] и подтверждало результаты микрорентгеноспектрального анализа. Для последующего анализа результатов были использованы спектры 219 образцов, содержащих только цинковые белила.

На рис. 61а представлены три произвольно выбранных существенно отличающихся друг от друга спектра. Согласно литературным источникам [147, 148] линии на частотах 1620, 1685, 2227, 3240, 3405 и 3550 см^{-1} относятся к дигидрату сульфата кальция (гипс).

Рисунок 62 показывает присутствие этих линий и линии на частоте $\sim 1550 \text{ см}^{-1}$ в спектрах образцов. Видно, что линия на частоте 1550 см^{-1} , относящаяся к карбоксилатам цинка [13, 149], наблюдается независимо от возраста картины, а линия гипса характерна только для картин, датированных 1908-1930 годами. Действительно, присутствие гипса, сульфата бария, мела или каолина характерно для масляных картин (особенно русских) первой трети двадцатого века [150, 151].

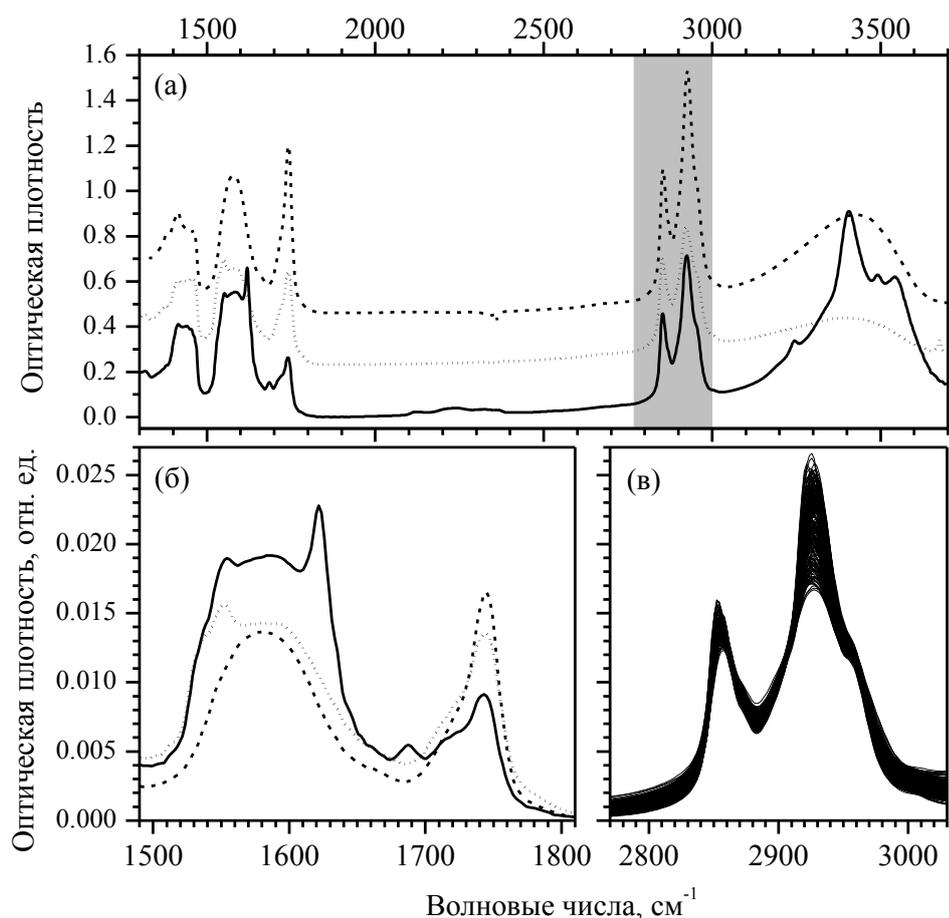


Рисунок 61. ИК-Фурье спектры НПВО образцов №27, №104 и №202 с картин, датированных 1908, 1919 и 1947 (а) до и (б) после обработки и (в) всех 219-ти образцов после обработки.

Затемнённый прямоугольник показывает спектральный интервал, использовавшийся для нормировки.

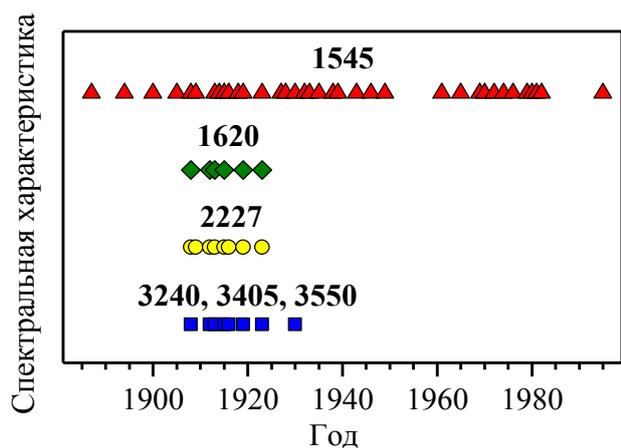


Рисунок 62. Присутствие спектральных линий на частотах (квадраты) 3240, 3405, 3550, (круги) 2227 и (ромбы) 1620 см^{-1} , соответствующих гипсу и (треугольники) линии на частоте 1545 см^{-1} , соответствующей карбоксилатам цинка в образцах красок.

В соответствии с результатами работы [13] линии на частотах ~ 2850 и 2930 см^{-1} соответствуют симметричным и антисимметричным деформационным колебаниям CH_2 групп, а на частотах ~ 2870 и 2960 см^{-1} – симметричным и антисимметричным деформационным колебаниям CH_3 групп. Эти линии наблюдаются в спектрах всех проб. Известно, что интенсивности этих линий уменьшаются при высыхании масляных красок [113] из-за потери летучих веществ (см. например, [145, 152]). Старение красок также сопровождается увеличением интенсивности широкой линии на частоте $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует деформационным колебаниям ОН групп, формируемых из-за окисления масла. В диапазоне «отпечатков пальцев» наблюдаются изменения интенсивностей линий на частотах 1740 и 1590 см^{-1} (рис. 61б). Последняя линия соответствует колебаниям карбоксилатов цинка и содержит спектральные компоненты на частотах 1545 , 1588 и 1620 см^{-1} . Линия на частоте 1740 см^{-1} (карбонильные группы) имеет плечо на частоте 1709 см^{-1} (карбоксильные группы и/или свободные карбоксилаты) (см. например, [153]). Интенсивности этих линий изменяются из-за окислительной полимеризации масла, а соответствующие изменения зависят от типа пигмента (см. раздел 6.1).

Фон в спектрах образцов на рис. 61а различный, что затрудняет сравнение интенсивностей линий. В связи с этим все спектры были обработаны с использованием методики, описанной в разделе 2.6.1. Затем из каждого спектра был вычтен линейный фон в спектральном диапазоне $2000\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$ и проведена нормировка всего спектра на интегральную интенсивность в диапазоне $2780\text{--}3020 \text{ см}^{-1}$ (затемнённый прямоугольник на рис. 61а). Обозначим величину этой интенсивности за I_1 . Полученные в результате обработки спектры трёх образцов приведены в интервале $1500\text{--}1810 \text{ см}^{-1}$ на рис. 61б, а результаты обработки всех 219 спектров в интервале $2780\text{--}3020 \text{ см}^{-1}$ показаны на рис. 61в. В последнем интервале площадь под всеми кривыми одинакова, а разброс интенсивностей спектральных компонент показывает разный вклад колебаний CH_2 и CH_3 групп.

Спектральные изменения, связанные со старением масляных картин могут быть использованы для определения возраста картины по величине относительной интенсивности изменяющихся со временем линий. Очевидно, что наиболее чувствительным к возрасту картины должен быть параметр, равный отношению интегральных интенсивностей двух спектральных компонент, одна из которых увеличивается, а вторая уменьшается со временем. Однако если обе интенсивности уменьшаются или увеличиваются, их отношение так же может быть использовано, если скорости изменения значительно отличаются.

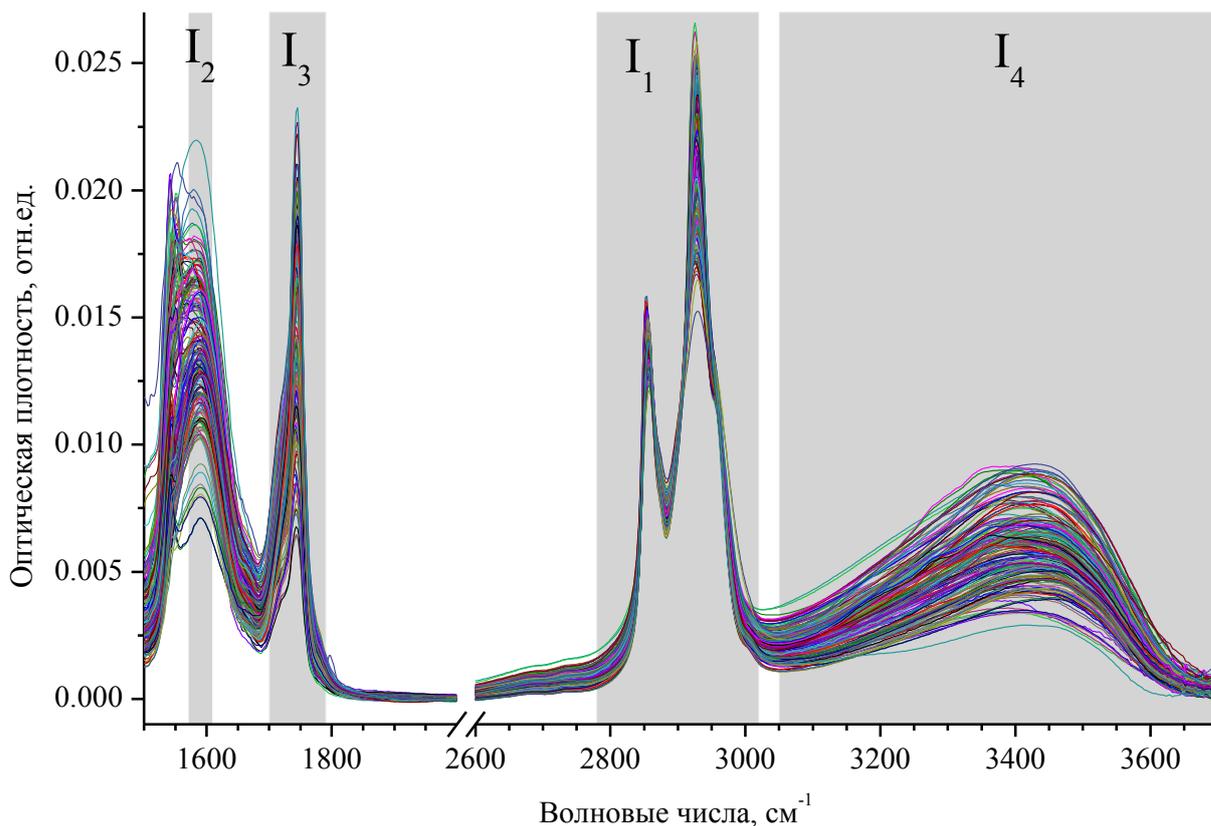


Рисунок 63. ИК-Фурье спектры 192 проб цинковых белил после компьютерной обработки (см. текст). Спектры 27 проб, содержащих гипс, не приведены.

Вычислим интегральные интенсивности в спектральных диапазонах 1570-1610 (I_2), 1700-1790 (I_3) и 3050-3700 cm^{-1} (I_4) (рис. 63). На рис. 64а, 64в и 64д показаны, соответственно, зависимости отношений I_2/I_1 , I_3/I_1 и I_4/I_1 от возраста картины. Несмотря на большой разброс экспериментальных данных, наблюдаются тенденции в сторону увеличения отношения I_2/I_1 и уменьшения отношения I_3/I_1 с возрастом картины. Для отношения I_4/I_1 такой тенденции нет, что может быть связано либо с близкими скоростями изменений интенсивностей I_4 и I_1 , либо с их слабой зависимостью от времени хранения картины.

Экспериментальные результаты не позволяют определить аналитические зависимости отношений интенсивностей от времени в связи с существенным разбросом данных. Ошибка экспериментального определения отношений интенсивностей указана на рис. 64 и составляет несколько процентов и, следовательно, разброс данных обусловлен иными причинами (см. раздел 6.4). Ошибка была получена путём усреднения значений для 4 проб, отобранных с разных участков одной и той же картины.

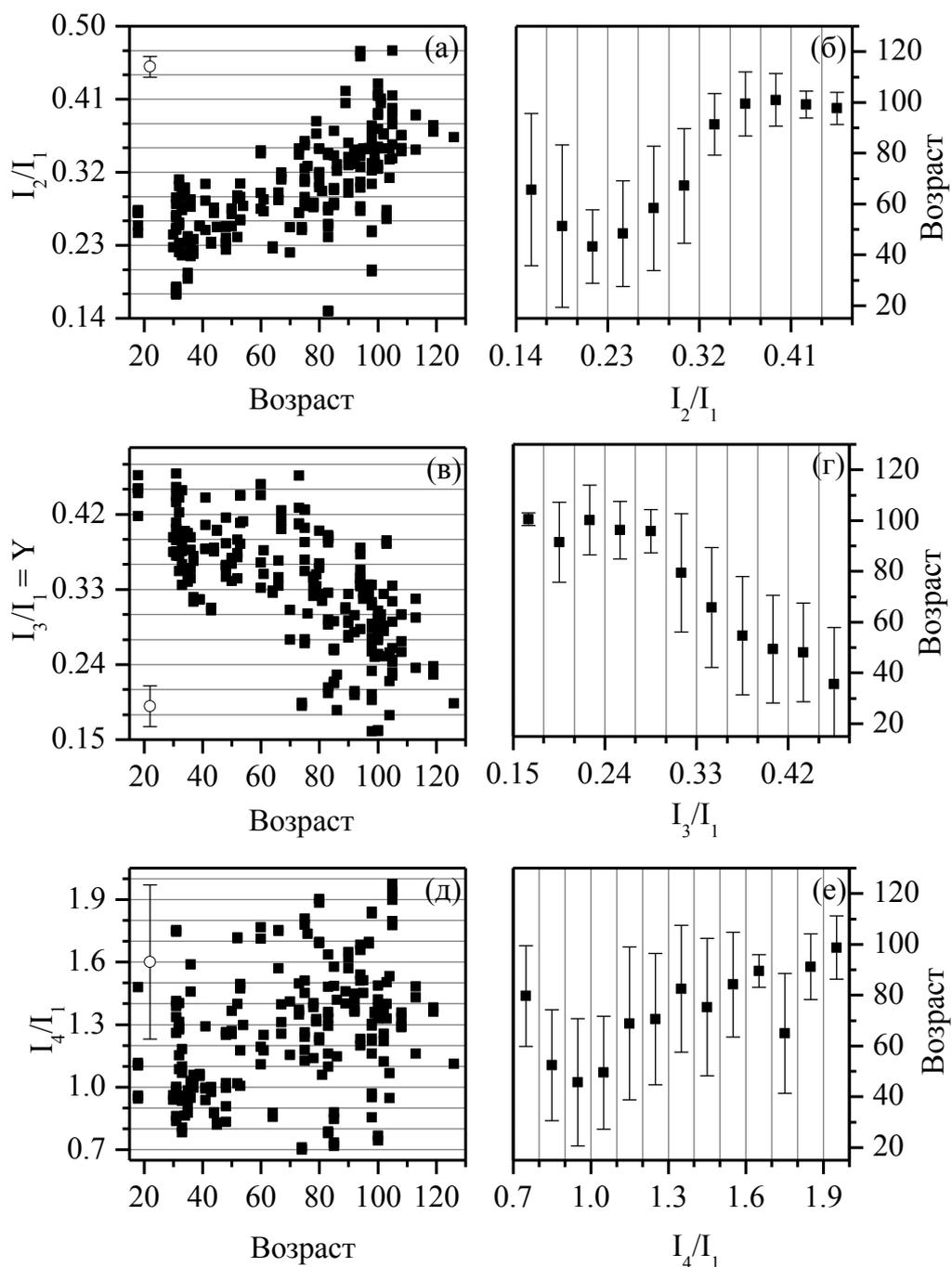


Рисунок 64. Зависимости отношений интенсивностей (а) I_2/I_1 , (в) I_3/I_1 и (д) I_4/I_1 от возраста картины и (б), (г) и (е) результат усреднения данных (а), (в) и (д), соответственно (см. параграф 6.3).

Аппроксимация данных некоторой модельной функцией также некорректна, поскольку зависимость интенсивности линии от времени зависит от условий хранения картины, присутствия в краске примесей, ускорителей высыхания (сиккативов) и т.п. Следовательно, такая зависимость для каждой картины индивидуальна. Однако на основании полученных данных (рис. 64) может быть предложен способ порогового определения возраста произведения живописи.

6.3. Пороговое определение возраста картины

Проведём усреднение экспериментальных данных (рис. 64) следующим образом. Оси ординат на рис. 64 разобьём на 11-13 одинаковых интервалов так, чтобы величина каждого интервала существенно превышала ошибку эксперимента. Горизонтальные линии на рис. 64 показывают границы интервалов. Для каждого интервала определим средний возраст картин, значение ординаты для которых лежит в пределах этого интервала. На рис. 64б, 64г и 64е показаны полученные средние значения и соответствующие стандартные отклонения. Можно утверждать, что если определенное значение отношения интенсивностей для неизвестной картины лежит в пределах некоторого интервала, то её возраст равен рассчитанному среднему значению с ошибкой равной стандартному отклонению. Однако, величины ошибок слишком велики для использования такого подхода в датировке картин.

Поскольку интенсивности I_2 и I_3 увеличиваются и уменьшаются, соответственно, со временем, то их отношение I_2/I_3 должно увеличиваться с большей скоростью и быть более перспективными для определения возраста (рис. 65а и 65б). Видно, что зависимость I_2/I_3 от возраста картины существенно нелинейна и имеет пороговый характер.

Пусть α_0 – некоторое пороговое значение отношения I_2/I_3 , а p – истинная вероятность того, что возраст картины τ больше заданного порогового возраста τ_0 . Поскольку предложить ожидаемую аналитическую зависимость I_2/I_3 от возраста не представляется возможным, то величина p может быть охарактеризована неравенством Чебышёва:

$$P\left(\left|\frac{k}{n} - p\right| < \varepsilon\right) \geq 1 - \frac{1}{4n\varepsilon^2},$$

где n – число картин, для которых $I_2/I_3 \geq \alpha_0$; k – часть из них, возраст которых $\tau \geq \tau_0$; P – вероятность, с которой истинная вероятность p отличается от отношения k/n менее, чем на заранее заданное значение ε .

Например, потребуем, чтобы вероятность P была не меньше 0,9, а $\varepsilon = 0,15$. В соответствии с неравенством Чебышева, необходимое для этого число точек n должно быть не меньше 111. Следовательно, максимальное значение порогового отношения интенсивностей α_0 для данных на рис. 65а будет равно 0,82 (горизонтальная линия).

Чтобы истинная вероятность p была, например, не менее 0,8 при заданном $\varepsilon = 0,15$, необходимо потребовать, чтобы отношение k/n составляло 0,95. В итоге определим пороговый возраст τ_0 (вертикальная линия на рис. 65а) так, чтобы отношение числа точек с $\alpha \geq \alpha_0$ и $\tau \geq \tau_0$ к общему числу точек с $\alpha \geq \alpha_0$ оказалось равным 0,95. Пороговый возраст по

данным, приведённым на рис. 65а оказывается равным 74 годам. То есть если для неизвестной картины отношение I_2/I_3 превышает 0,82, то её возраст больше 74 лет с вероятностью больше 80% ($k/n-\varepsilon = 0,8$), причём доверять этому утверждению можно на 90% ($P = 0,9$). В противном случае ($I_2/I_3 < 0,82$) возраст картины меньше, чем 94 года с той же вероятностью и степенью доверия.

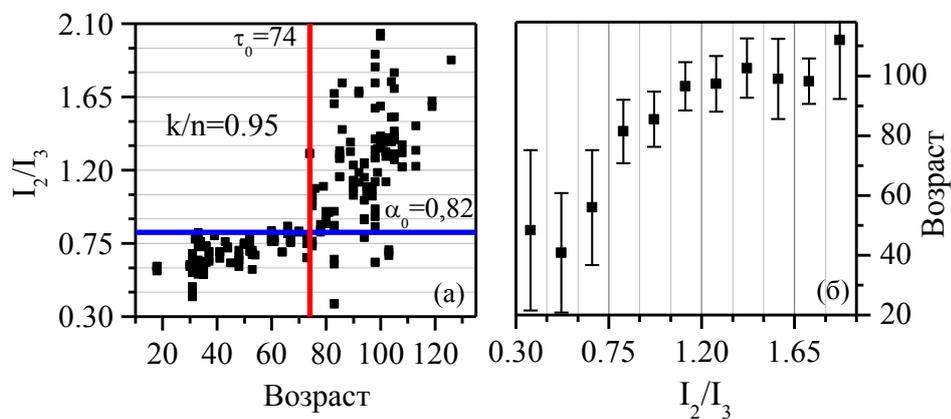


Рисунок 65. (а) Зависимость отношения интенсивностей I_2/I_3 от возраста картины и (б) результат усреднения (см. текст).

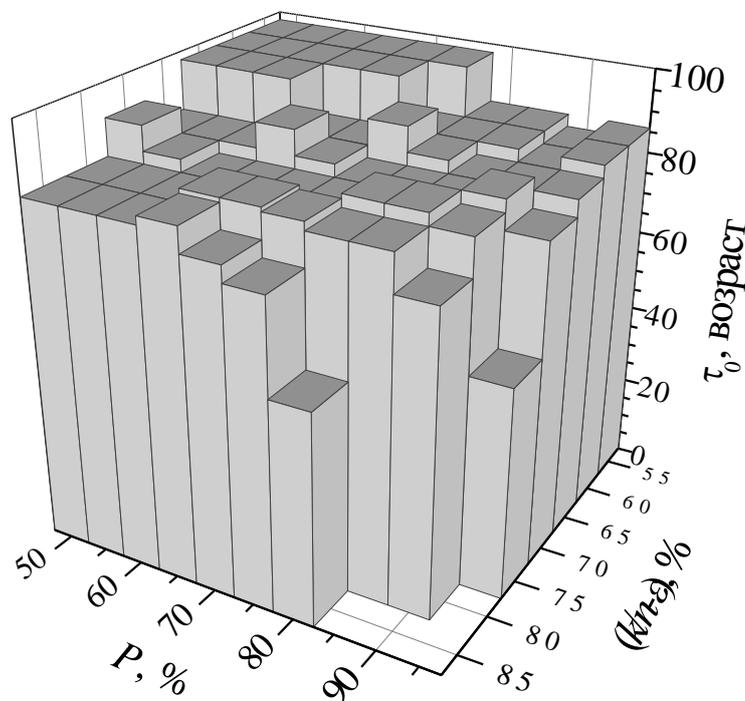


Рисунок 66. Гистограмма пороговых возрастов τ_0 для разных значений P и ε при $k/n = 0,95$.

На рис. 6б показана гистограмма пороговых возрастов τ_0 для разных значений P и ε при $k/n = 0,95$. Естественно, что уменьшение степени доверия P и/или увеличение параметра ε приводит к увеличению порогового возраста.

В рассмотренном выше подходе пороговые возрасты определялись для заданных значений параметров P и ε . С другой стороны, изначально можно задать значения P и пороговое отношение интенсивностей α_0 . Это удобно сделать, опираясь на усреднённые данные. Выберем, например, значения $\alpha_0 = 0,32, 0,3$ и $1,05$ для рис. 64б, 64г и 65б, соответственно. При этом для $k/n = 0,95$ и $P = 0,9$ пороговые возрасты составят 75, 75 и 79 лет, а значения ε - 0,17, 0,19 и 0,18, соответственно.

Полученные в этом разделе результаты позволяют проводить корректную оценку возраста произведения живописи, однако не отвечают на вопрос о причинах столь значительного разброса отношений интенсивностей линий ИК поглощения даже для картин, написанных в одном и том же году.

6.4. Модель старения для случайной выборки произведений живописи

При анализе спектров ИК поглощения цинковых белил (раздел 6.2) было отмечено, что интегральная интенсивность линий в диапазоне 2780-3020 см^{-1} (I_1) должна уменьшаться, а в диапазоне 3050-3700 см^{-1} (I_4) – возрастать при высыхании краски. То же подтверждается результатами раздела 6.1, в котором рассматривается высыхание краски желтой охры. Однако изменения интенсивностей линий в этих диапазонах происходят в первые несколько лет после нанесения краски на основу. Действительно, нет оснований полагать, что отношение интенсивностей I_4/I_1 имеет тенденцию к монотонному изменению со временем хранения для картин в возрастном интервале от 20 до 120 лет (рис. 64д). Отношение I_3/I_1 должно меняться экспоненциально в этом возрастном интервале для отдельно взятого образца. Все изменения будут относиться не только к интегральной интенсивности в указанных диапазонах, но и к интенсивностям в максимумах линий. Например, для диапазона 2780-3020 см^{-1} максимум линии находится на частоте 2900 см^{-1} , а для диапазона 1700-1790 см^{-1} – на частоте 1750 см^{-1} . В связи с этим, ниже параметры I_1 и I_3 будут обозначать интенсивности в максимумах соответствующих линий.

Смоделируем экспериментальные данные, показанные на рис. 64в, опираясь на следующие предположения.

1. В момент затвердевания краски на холсте (при $t = 0$) отношение интенсивностей I_3/I_1 максимально и равно Y_0 : Для определения значения Y_0 был измерен ИК спектр краски

(цинковых белил), высушенной на холсте в течение 10 дней при нормальных условиях ($Y_0 = 0,293$).

2. Если условия хранения (экспонирования) картины не меняются, то величина $Y \equiv I_3/I_1$ меняется экспоненциально:

$$Y(t) = Y_0 e^{-at}$$

где a – скорость старения краски на данной картине.

3. Среднее значение a_0 скорости старения может быть найдено с помощью аппроксимации всего ансамбля экспериментальных точек функцией $Y(t) = 0,293 e^{-a_0 t}$ (кривая 2 на рис. 67). Значение a_0 оказывается равным $0,00836 \text{ год}^{-1}$

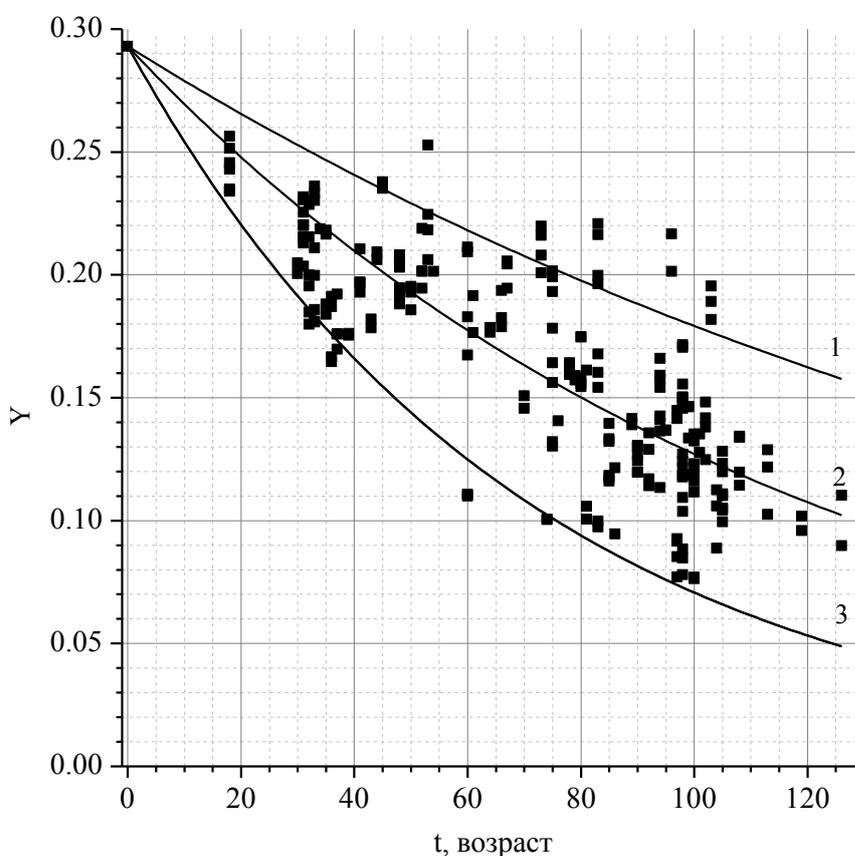


Рисунок 67. Зависимость параметра Y от возраста картины: (точки) экспериментальные данные и численно рассчитанные по формуле $Y(t) = Y_0 e^{-at}$ кривые старения при (1) $a = 1,7/a_0$, (2) $a = a_0$, (3) $a = 1,7a_0$.

4. Начальный состав красок различен для разных картин и, следовательно, показатель экспоненты для красок на разных картинах также различен. Введём максимальный

коэффициент отличия $C > 1$ начальной скорости старения от средней скорости a_0 . Для моделирования экспериментальных данных сперва случайным образом выберем знак изменения начальной скорости старения относительно средней, а затем, также случайным образом, выберем начальную скорость старения определенной картины из значений в интервале $[a_0, C \cdot a_0]$ или $[a_0/C, a_0]$ в зависимости от знака изменения. Здесь и далее при случайном выборе значения параметра из некоторого интервала будем использовать стандартную функцию `rand` среды MatLab. На рис. 67 для примера представлены две граничные экспоненты с $a = a_0/1,7$ и $a = a_0 \cdot 1,7$ (кривые 1 и 3).

5. После написания картины условия её хранения могут меняться. Изменения условий хранения могут приводить как к увеличению, так и к уменьшению скорости старения. Количество таких изменений и время, когда они происходят, являются случайными параметрами. На рис. 68а показаны кривые старения одной картины при неизменных внешних условиях (пунктирная кривая) и при четырех изменениях условий хранения в моменты времени 27, 32, 95 и 104 года (сплошная кривая).

Максимальное число изменений скорости старения за время хранения картины зададим параметром k . Фактическое число изменений скорости для данной картины выберем случайным образом из интервала от 0 до k . Затем, так же случайным образом выберем знак изменения скорости относительно средней и скорость старения текущей картины из значений в интервале $[a_0, q \cdot a_0]$ или $[a_0/q, a_0]$ в зависимости от знака отклонения. Для случая, показанного на рис. 68а, использованы значения $k = 6$ и $q = 3$. Фактическое число изменений скорости оказалось равным четырём, причём скорость старения один раз уменьшилась, один раз увеличилась и дважды практически не изменилась.

6. Экспериментальные данные представляют собой набор из $N = 219$ точек, каждая из которых соответствует одному измерению. Для моделирования данных построим массив из N кривых с индивидуальными параметрами C , k и q . Каждой кривой поставим в соответствие один образец краски с картины. На кривой выберем точку, соответствующую возрасту этой картины. В результате получится одна случайная реализация модельного массива из N точек. Для примера, на рис. 68в представлены пять модельных кривых и соответствующие точки.

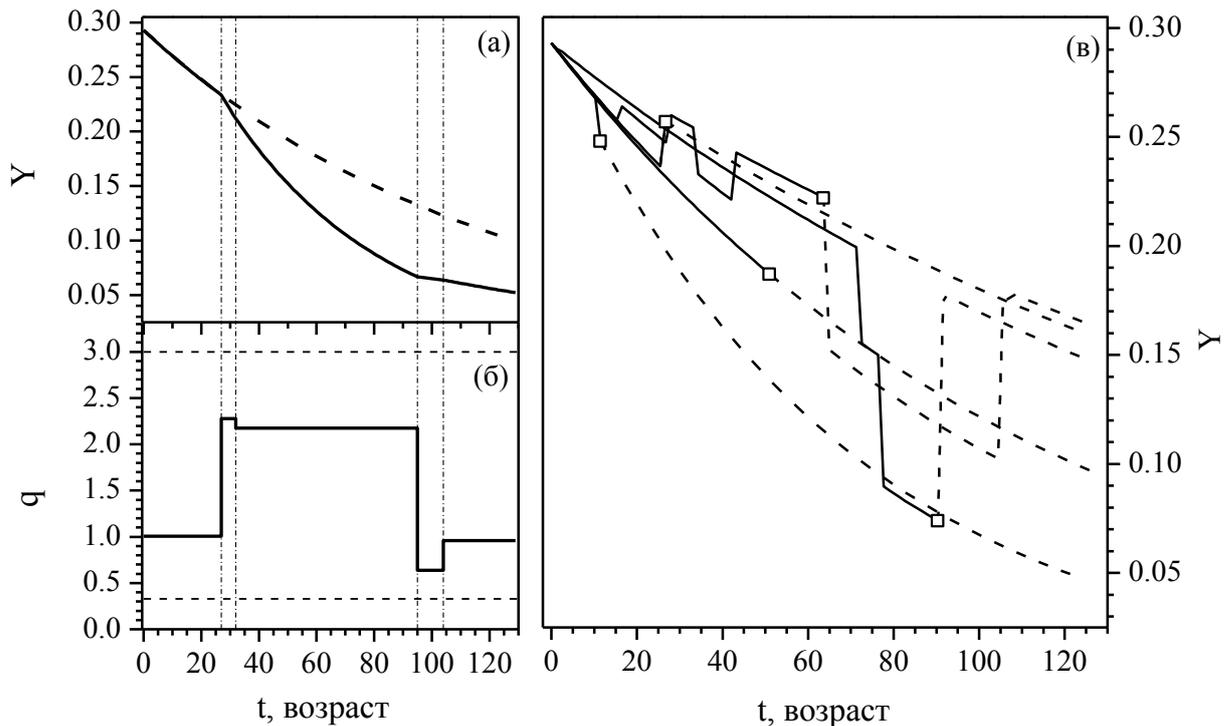


Рисунок 68. (а) Численно рассчитанная кривая старения (пунктирная кривая) при неизменных условиях хранения и (сплошная кривая) при четырёх изменениях условий хранения, (б) изменение скорости старения и (в) определение точек, аппроксимирующих экспериментальные данные (см. текст).

7. Вопрос сравнения модельного и экспериментального массивов требует отдельного рассмотрения. На первый взгляд для сопоставления результатов расчёта Y^{calc} при различных параметрах C , k и q и экспериментальных данных Y^{exp} было бы логично рассчитать величину, аналогичную среднеквадратичному отклонению $\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N=219} (Y_i^{calc} - Y_i^{exp})^2$ и стремиться к её минимально возможному значению. Однако расчёты показывают, что σ^2 монотонно уменьшается при увеличении параметров C , k и q , а минимальное значение σ^2 при этом соответствует кривой $Y(t) = 0,293e^{-a_0 t}$. При этом наблюдаемый экспериментально разброс точек отсутствует вовсе.

Для корректного сравнения определим два параметра. Первый характеризует вертикальное смещение массивов друг относительно друга, а второй – разброс точек, то есть площадь, занимаемую массивом на координатной плоскости. Условие минимума первого

параметра заложено в модели и выполняется автоматически: модельные точки строятся как отклонение от среднего для экспериментальных точек ($Y(t) = 0,293e^{-a_0 t}$).

Площадь массива зададим как $S = \sum (Y_{i,\max} - Y_{i,\min})$, где i – возраст картины, а $Y_{i,\max}$ и $Y_{i,\min}$ – максимальное и минимальное значения Y для i -ого возраста. Для сопоставления разбросов точек в экспериментальном и модельном массивах при различных параметрах C , k и q определим параметр $\varphi = \left| 1 - \frac{S_{\text{calc}}}{S_{\text{exp}}} \right|$, нулевое значение которого соответствует равенству площадей.

6.5. Статистическая аппроксимация данных ИК-Фурье спектроскопии

В первом случае предположим, что скорости старения a для всех картин изначально различны ($C > 1$), но не меняются на протяжении всего времени хранения картины ($k = 0$). Такое приближение справедливо, если разброс экспериментальных точек полностью определяется варьированием исходного состава краски и не зависит от условий хранения картины. На рис. 69 показаны численные расчёты для $C = 1,1, 1,3$ и $1,5$, а также зависимость $\varphi(C)$, имеющая минимум при $C = 1,3$. Каждая точка зависимости $\varphi(C)$ является результатом усреднения по 100 реализациям численных расчётов. Процесс старения, помимо скорости a , можно также описывать величиной $\tau = 1/a$, которую будем называть временем старения. Для значения параметра $C = 1,3$ интервал времён старения $[1/(C \cdot a_0), C/a_0]$ составляет 92-156 лет (при этом $\tau_0 = 1/a_0 = 120$ лет).

Во втором случае предположим, что начальная скорость старения для всех картин одинакова ($C = 1$), а изменения скорости происходят во время хранения картины ($k \neq 0$). Такая ситуация на практике реализуется, если варьирование исходного состава краски вносит в наблюдаемый разброс экспериментальных точек пренебрежимо малый вклад по сравнению со вкладом от изменений условий хранения. На рис. 70а представлены зависимости $\varphi(q)$ для $k = 0, 4, 7, 10$. Минимум кривых достигается при $q \approx 1,7$, что соответствует интервалу времён старения $[1/(q \cdot a_0), q/a_0]$ 71-204 года.

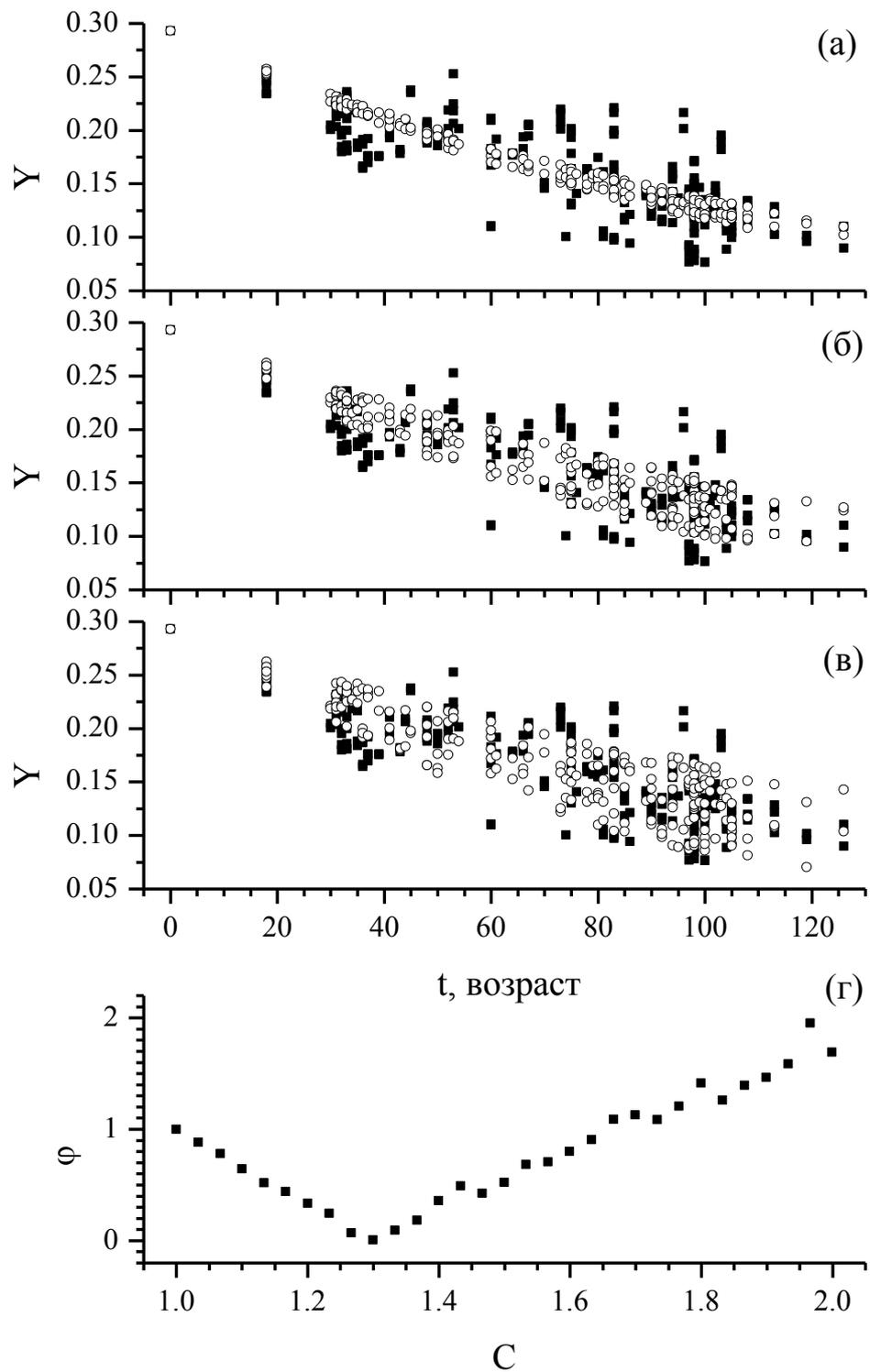


Рисунок 69. Зависимость параметра Y от возраста картины: (квадраты) экспериментальные результаты и (кружки) результаты аппроксимации при (а) $C=1,1$, (б) $C=1,3$ и (в) $C=1,5$ и зависимость $\phi(C)$ при $k = 0$.

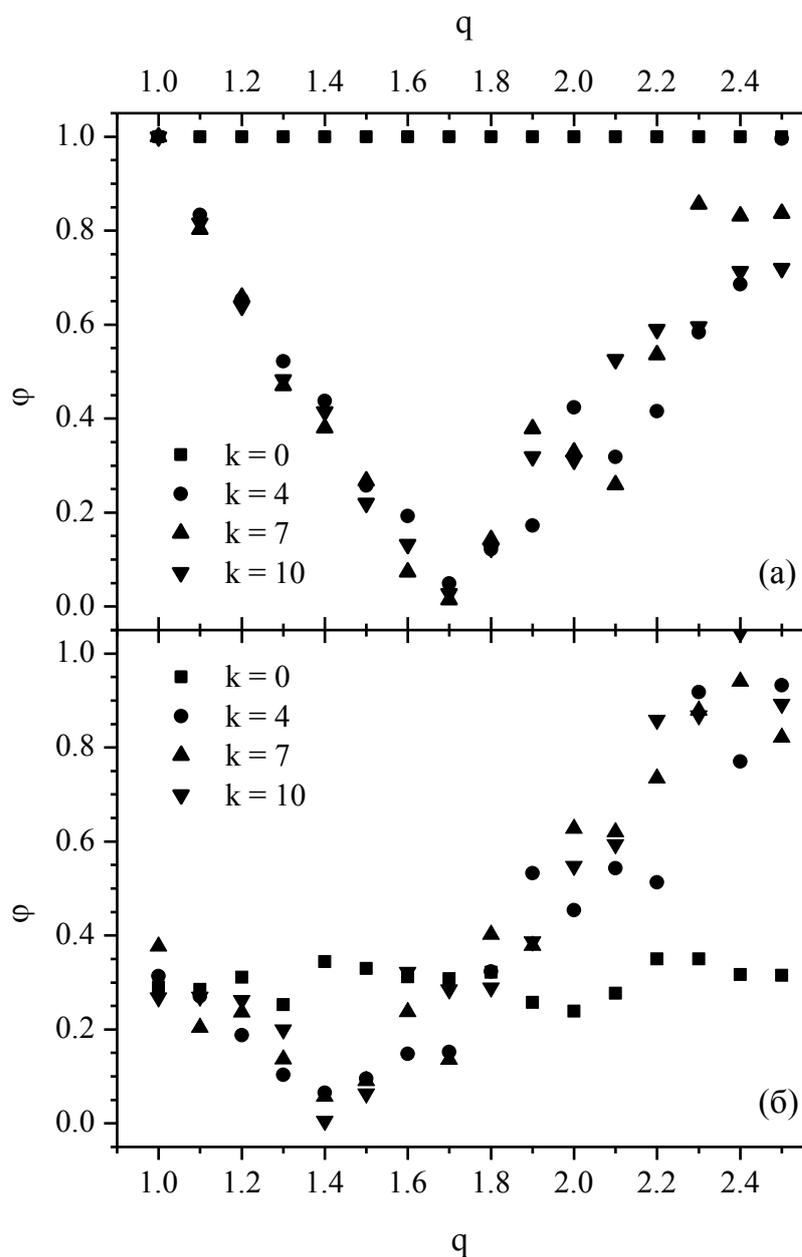


Рисунок 70. Зависимость $\varphi(q)$ в случае (а) $C = 1$ и (б) $C = 1,2$.

В третьем случае предположим, что параметры C и q варьируются одновременно. В первом случае было показано, что при $k = 0$ и $C = 1,3$ параметр φ приблизительно равен нулю. Тогда можно предположить, что введение дополнительного свободного параметра q ухудшит результаты аппроксимации при $C \geq 1,3$. Поэтому для лучшей аппроксимации нужно использовать $C < 1,3$ (рис. 70а и 70б). Наименьшие значения (C_{\min}, q_{\min}) , при которых значение φ минимально, равны $(1,25, 1,35)$. Видно, что в этом случае соответствующие интервалы времён старения (96-150 и 89-161) практически совпадают. Таким образом, в рамках предложенной модели вариации начального состава краски и изменения условий хранения являются равноправными эффектами, дающими вклад в наблюдаемый в эксперименте разброс точек (рис. 67).

Основные результаты главы 6

- Методом ИК спектроскопии показано, что при смешивании порошка охры (пигмент) с льняным маслом (связующее) происходят структурные изменения как пигмента, так и связующего. При последующем высыхании краски наблюдаются дополнительные спектральные изменения как охры, так и масла, связанные в основном с полимеризацией последнего.
- Линии валентных колебаний в ИК спектрах красок цинковых белил, отобранных с 230 произведений русской масляной живописи конца XIX - XX веков, нечувствительны к возрасту картин. Зависящим от возраста картины параметром является отношение интегральных интенсивностей в спектральных интервалах 1700-1790 и 2780-3020 см^{-1} (параметр Y), в которых наблюдаются линии ИК поглощения компонент, образующихся при взаимодействии пигмента со связующим. Аналитическая зависимость параметра Y от возраста картин определена быть не может в связи с существенным разбросом значений, связанным с различным составом красок на разных картинах и различными условиями их хранения. Предложена процедура, позволяющая проводить пороговую оценку возраста картины на основании полученной зависимости параметра Y от возраста картин и неравенства Чебышёва. Присутствие гипса в образцах белых красок может служить вспомогательным фактором при датировке произведений русской масляной живописи начала XX века, поскольку гипс был обнаружен только в красках, использованных художниками до 1930 года.
- В предположении экспоненциального уменьшения параметра Y со временем при хранении картины в неизменных внешних условиях построена численная модель зависимости этого параметра от времени хранения ансамбля картин, учитывающая случайный разброс исходного состава красок и случайные изменения условий хранения. Результаты численного моделирования качественно согласуются с экспериментальными данными. При этом различия в составе красок и изменения условий хранения дают приблизительно одинаковый вклад в разброс экспериментальных данных.

Заключение

Основные результаты и выводы

1. ИК и КР спектроскопия пяти образцов естественно состарившейся бумаги 1846, 1850, 1904, 1929 и 1950 года производства выявила существенно большую интегральную интенсивность в интервале $1500-1700\text{ см}^{-1}$ по сравнению с современными хлопковыми бумагами 1990, 2001 и 2011 годов, причём древесно-целлюлозные образцы естественно состарившихся бумаг деградировали заметно сильнее, чем тряпичные.
2. Установлено, что фоксинги (жёлто-коричневые пятна) на бумаге имеют большую пористость, сдвиг спектра поглощения в жёлто-красную область и отличаются повышением интегральной интенсивности колебательных (ИК и КР) спектров в интервале $1500-1700\text{ см}^{-1}$.
3. Импульсное наносекундное лазерное излучение на длине волны 532 нм отбеливает естественно состарившуюся бумагу в результате лазерной абляции и устранения сильно флуоресцирующих продуктов окисления. Большая часть аблированных частиц идентифицируется методом КР микроспектроскопии.
4. Лазерная абляция бумаги является двухпороговым процессом: после первого порога происходит абляция микроскопических частиц, а после второго – абляция бумажных волокон.
5. Методом ИК спектроскопии показано, что при смешивании порошка охры (пигмент) со льняным маслом (связующее) происходят структурные изменения как пигмента, так и связующего. При последующем высыхании краски наблюдаются дополнительные спектральные изменения как охры, так и масла, связанные в основном с полимеризацией последнего.
6. ИК спектроскопия цинковых белил с произведений русской масляной живописи конца XIX - XX веков обеспечивает пороговую оценку возраста картины с применением неравенства Чебышёва.
7. Для произвольного ансамбля картин разных возрастов предложена и экспериментально обоснована численная модель зависимости отношения интегральных интенсивностей ИК линий в диапазонах $1700-1790$ и $2780-3020\text{ см}^{-1}$ от времени. Показано, что различия в составе красок и изменения условий хранения дают приблизительно одинаковый вклад в разброс экспериментальных данных.

В заключение хочу выразить искреннюю благодарность своему научному руководителю Николаю Николаевичу Брандту за постановку интересных задач и помощь в их решении, а также за терпение и мотивацию.

Особенную признательность выражаю Андрею Юрьевичу Чикишеву за ценные обсуждения и постоянную поддержку.

Благодарю за помощь в проведении бесчисленных экспериментов на различном оборудовании Ивана Михайловича Пеливанова, Владимира Генриховича Аракчеева, Максима Радиковича Щербакова, Анатолия Николаевича Баранова и Ирину Андреевну Григорьеву. За помощь и полезные советы в статистическом анализе благодарю Ольгу Александровну Чичигину, Марию Львовну Сердобольскую, Бернардо Спаньоло и Давиде Валенти.

Отдельную благодарность выражаю Наталии Львовне Ребриковой и Юрию Израилевичу Гренбергу за знакомство с актуальными проблемами в мире искусства, исследовании красок и целлюлозных волокон, а также за предоставление образцов.

Спасибо родным и близким за их поддержку.

Публикации автора по теме диссертации

В рецензируемых журналах, удовлетворяющих Положению о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова

- A1. **И. А. Балахнина**, Н. Н. Брандт, Я. С. Кимберг, Н. Л. Ребрикова и А. Ю. Чикишев. Изменение спектров ИК поглощения жёлтой охры при смешивании со связующим и высушивании. Журнал прикладной спектроскопии, 78(2): 200–206, 2011. (*Перевод*: Balakhnina I.A., Brandt N.N., Chikishev A.Yu, Kimberg Ya S., Rebrikova N.L. Variations in the IR spectra of yellow ochre due to mixing with binding medium and drying. Journal of Applied Spectroscopy, 78, № 2, с. 183-188, 2011.)
- A2. **I. A. Balakhnina**, N. N. Brandt, A. Yu Chikishev, I. M. Pelivanov, and N. L. Rebrikova. Optoacoustic measurements of the porosity of paper samples with foxings. Applied Physics Letters, 101(174101), 2012.
- A3. **I. A. Balakhnina**, N. N. Brandt, A. Yu Chikishev, and N. L. Rebrikova. Effect of laser radiation on 19th century paper. Restaurator, 33: 30–44, 2013.
- A4. **Irina A. Balakhnina**, Nikolay N. Brandt, Andrey Yu Chikishev, and Natalia L. Rebrikova. Raman microspectroscopy of old paper samples with foxing. Applied Spectroscopy, 68(4): 495–501, 2014.
- A5. **I. A. Balakhnina**, N. N. Brandt, A. Yu Chikishev, N. L. Rebrikova, and Yu Yurchuk. Laser ablation of paper: Raman identification of products. Applied Physics A: Materials Science and Processing, 117(4): 1865–1871, 2014.
- A6. **I. Balakhnina**, N. Brandt, A. Chikishev, Y. Grenberg, I. Grigorieva, I. Kadikova, and S. Pisareva. Fourier transform infrared (FT-IR) microspectroscopy of 20th century Russian oil paintings: Problem of dating. Applied Spectroscopy, 70(7): 1150–1156, 2016.
- A7. **И. А. Балахнина**, Н. Н. Брандт, D. Valenti, И. А. Григорьева, В. Spagnolo, and А. Ю. Чикишев. Статистическая аппроксимация данных ИК-Фурье-спектроскопии цинковых белил с русских произведений живописи XX века. Журнал прикладной спектроскопии, 84(3): 469–474, 2017. (*Перевод*: I. A. Balakhnina, N. N. Brandt, D. Valenti, I. A. Grigorieva, В. Spagnolo, and А. Yu Chikishev. Statistical approximation of Fourier transform-IR spectroscopy data for zinc white pigment from twentieth-century Russian paintings. Journal of Applied Spectroscopy, 84(3):484–489, 2017.)

В сборниках конференций и семинаров:

- A8. **И. А. Балахнина**, Н. Н. Брандт, Н. Л. Ребрикова, и А. Ю. Чикишев. Идентификация свинцовых белил на иконе XVIII века "Евангелист Марк" методом лазерной КР спектроскопии. Программа и аннотация докладов, 3-я Высшая Лазерная Школа "Современные проблемы лазерной физики", образовательный центр "Вятчи", Московская область, Россия, 09-11 ноября, стр. 24–24, 2009.
- A9. **I. A. Balakhnina**, N. N. Brandt, A. Yu Chikishev, Yu I. Grenberg, I. A. Grigorieva, I. F. Kadikova, and Ya S. Kimberg. Changes of IR and Raman spectra of white oil paints with time. In Technical program, 15th International Conference on Laser Optics; 2nd International Symposium on Light in Conservation of Artworks L'ICONA-2012. June 25-29, 2012, pages 80–80. Saint Petersburg, Russia, 2012.
- A10. **I. A. Balakhnina**, N. N. Brandt, A. Yu Chikishev, Yu I. Grenberg, I. A. Grigorieva, I. F. Kadikova, and S. A. Pisareva. The problem of dating of 20th century Russian oil paintings: FTIR microspectroscopy and numerical simulation. In Programme and abstracts ThechnoHeritage 2017. Spain, 2017.
- A11. **I. A. Balakhnina**, N. N. Brandt, A. Yu Chikishev, J. S. Kimberg, and N. L. Rebrikova. Optical spectroscopy of paper modifications upon aging and foxing formation. In Book of abstracts, International Conference on Nonlinear Optics ICONO/LAT 2010, Kazan, Russia, August 23-26, pages LMI2–LMI2. Kazan, Russia, 2010.
- A12. **I. A. Balakhnina**, N. N. Brandt, A. Yu Chikishev, I. M. Pelivanov, N. L. Rebrikova, and Yu S. Yurchuk. Local measurements of the porosity of paper samples with foxings using the optoacoustic method. In Technical program, 15th International Conference on Laser Optics; 2nd International Symposium on Light in Conservation of Artworks L'ICONA-2012. June 25-29, 2012, pages 78–78. Saint Petersburg, Russia, 2012.
- A13. **I. A. Balakhnina**, N. N. Brandt, A. Yu Chikishev, I. M. Pelivanov, N. L. Rebrikova, and Yu S. Yurchuk. Optoacoustics and FTIR spectroscopy in the studies of old paper samples. In Book of Abstracts of the 20th International Conference on Advanced Laser Technologies ALT'12, pages 100–100. Thun, Switzerland, 2012.
- A14. **I. A. Balakhnina**, N. N. Brandt, A. Yu Chikishev, and N. L. Rebrikova. IR and fluorescence spectroscopy of the old paper bleached with laser radiation. In Technical digest, 5th Finnish-Russian Photonics and Laser Symposium PALS'2011. ITMO State University, 18-20 October, pages 95–95. Institution "Universities Telecommunications" Saint Petersburg, Russia, 2011.

- A15. **I. A. Balakhnina**, N. N. Brandt, A. Yu Chikishev, and N. L. Rebrikova. Laser cleaning of old paper: laser ablation or photochemical molecular transformations? In Technical digest, 5th Finnish-Russian Photonics and Laser Symposium PALS'2011. ITMO State University, 18-20 October, pages 71–71. Institution "Universities Telecommunications" Saint Petersburg, Russia, 2011
- A16. **I. A. Balakhnina**, N. N. Brandt, A. Yu Chikishev, and N. L. Rebrikova. Spectroscopic analysis and laser cleaning of old paper with foxings. In Book of Abstracts, 19th International Conference on Advanced Laser Technologies ALT'11. Institute of electronics, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, 3-8 September, pages 69–70. Bulgaria, Sofia (Golden Sands), 2011.
- A17. **I. A. Balakhnina**, N. N. Brandt, A. Yu Chikishev, and N. L. Rebrikova. Spectroscopy of the laser irradiated old paper. In Technical program, 15th International Conference on Laser Optics; 2nd International Symposium on Light in Conservation of Artworks L'ICONA-2012. June 25-29, 2012, pages 80–80. Saint Petersburg, Russia, 2012.
- A18. **I. A. Balakhnina**, N. N. Brandt, A. Yu Chikishev, and N. L. Rebrikova. Comparison of Raman spectra of old paper samples with foxings. In Program of International Symposium "Fundamentals of Laser Assisted Micro- & Nanotechnologies (FLAMN-13), Workshop "Laser Cleaning and Artworks Conservation", pages 34–34. St. Petersburg, Russia, 2013.
- A19. **I. A. Balakhnina**, N. N. Brandt, A. Yu Chikishev, N. L. Rebrikova, and Yu S. Yurchuk. Raman microspectroscopy of paper ablation products. In XXIV International conference on Raman Spectroscopy, pages 153–153. Jena, 2014.
- A20. N. N. Brandt, **I. A. Balakhnina**, A. Yu Chikishev, I. M. Pelivanov, and N. L. Rebrikova. Old paper characterization by optoacoustic measurements and vibration spectroscopy. In Proceedings of 6th Finnish-Russian Photonics and Lasers Symposium PALS'13, pages 40–41. Joensuu University of Eastern Finland, Department of Physics and Mathematics, Finland, 2013.
- A21. **Balakhnina Irina**, Brandt Nikolay, Chikishev Andrey, and Rebrikova Natalia. Raman identification of paper ablation products. In Book of abstracts. TECHNART2015. Non-destructive and microanalytical techniques in art and cultural heritage. Catania, April 27-30, 2015. INFN Catania, Italy, 2015.
- A22. **Balakhnina Irina**, Brandt Nikolay, Chikishev Andrey, and Rebrikova Natalia. Raman microspectroscopy and laser ablation of old paper samples with foxings. In Congress on Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology, page 52. Wroclaw, 2015.

- A23. **И. А. Балахнина**, Н. Н. Брандт, Н. Л. Ребрикова, и А. Ю. Чикишев. Определение результатов лазерного воздействия на старую бумагу. Сборник трудов, V Всероссийская молодежная конференция "Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики", 14-16 ноября, стр. 19–19. ФИАН, Москва, Россия, 2011.
- A24. **И. А. Балахнина**, Н. Н. Брандт, Н. Л. Ребрикова и А. Ю. Чикишев. КР микроспектроскопия в исследованиях старинных бумажных материалов. Пятый "Сибирский семинар по спектроскопии комбинационного рассеяния света", стр. 4–5. Институт автоматизации и электрометрии Новосибирск, 2015.
- A25. **И. А. Балахнина**, Н. Н. Брандт, Н. Л. Ребрикова, А. Ю. Чикишев и Ю. С. Юрчук. Особенности ИК спектров бумаги в области фоксингов. IV Съезд биофизиков России, Симпозиум III Физика – в медицине и экологии, том 3, стр. 22–22. Нижний Новгород, 2012.

Список литературы

1. Драго Р. Физические методы в химии. т.1. — Москва: МИР, 1981. — 176-246, с.
2. Manso M., Carvalho M.L. Application of spectroscopic techniques for the study of paper documents: A survey // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. — 2009. — Vol. 64. — No. 6. — pp. 482–490.
3. Bicchieri M., Sodo A., Piantanida G., Coluzza C. Analysis of Degraded Papers by Non-Destructive Spectroscopic Techniques // *J. Raman Spectrosc.* — Vol. 37 — 2006. — P. 1186.
4. Bitossi G., Giorgi R., Mauro M., Salvadori B., Dei L. Spectroscopic Techniques in Cultural Heritage Conservation: A Survey // *Applied Spectroscopy Reviews*. — 2005. — Vol. 40. — No. 3. — pp. 187–228.
5. Lojewska J., Miskowiec P., Lojewski T., Proniewicz L.M. Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach // *Polymer Degradation and Stability*. — 2005. — Vol. 88. — No. 3. — pp. 512–520.
6. Higgins H.G., Stewart C.M., Harrington K.J. Infrared spectra of cellulose and Related Polysaccharides // *Journal of polymer science*. — Vol. 51 — 1961. — pp. 59-84.
7. Zotti M., Ferroni A., Calvini P. Microfungal Biodeterioration of Historic Paper: Preliminary FTIR and Microbiological Analyses // *Int. Biodeterioration and Biodegradation*. — Vol. 62 — 2008. — pp. 186-194.
8. Choi S. Foxings on Paper: A Liteature Review // *J. American Institute for Conservation*. — Vol. 46— No. 2 — 2007. — pp. 137-152.
9. Missori M., Righini M., Selci S. Optical reflectance spectroscopy of ancient papers with discoloration or foxing // *Optics Communications*. — 2004. — Vol. 231. — No. 1–6. — pp. 99–106.
10. Карабутов А.А., Пеливанов И.М., Подымова Н.Б. Измерение пористости бумаги оптико-акустическим методом // *Акустический журнал*. — 2005. — Т. 51. — № 4. — С. 1-6.
11. Иванов С.Н. Технология бумаги. 3rd ed. — Москва: Школа бумаги, 2006.
12. Никитин М.К., Мельникова Е.П. Химия в реставрации. Справочное пособие. — Ленинград. 1990.
13. van der Weerd J., van Loon A., Boon J. FTIR Studies of the Effects of Pigments on the Aging

- of Oil // *Studies in Conservation*. — Vol. 50 — 2005. — pp. 3-22.
14. Lazzari, M., Chiantore O. Drying and Oxidative Degradation of Linseed Oils // *Polymer Degradation and Stability*. — Vol. 65 — 1999. — pp. 303-313.
 15. Миронова Г.А. Конденсированное состояние вещества от структурных единиц до живой материи. т.2. — Москва: Физический факультет МГУ, 2006.
 16. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. — Москва: Лесная промышленность, 1978. — 368 с.
 17. Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров. — Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 2014.
 18. French A.D., Holwley P. Comparisons of structures proposed for cellulose. // In: *Cellulose and Wood Chemistry and Technology*. — New York: John Wiley and Sons, 1989. — p. 159-167.
 19. Фрей-Висслинг А. Общая структура волокон. Основные представления о волокнах, применяемых в бумажном производстве. — Москва: Гослесбумиздат, 1962.
 20. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б., Маркин В.И., Микушина И.В., Ольхов Ю.А., Худенко С.В. Методы исследования древесины и ее производных. — Барнаул: Алтайский Государственный Университет, 2002.
 21. Glazer A.W., Nikaido H. *Microbial Biotechnology: fundamentals of applied microbiology*. — San Francisco: W. H. Freeman, 1995. — 576 p.
 22. Sistach M.C., Ferrer N., Romero M.T. Fourier Transform Infrared Spectroscopy Applied to the Analysis of Ancient Manuscripts // *Restaurator*. — 1998. — Vol. 19. — No. 4. — pp. 173-186.
 23. Лантрова О.Б., Яхнин Е.Д., Перминова О.И..С.Т.И. Анализ пыли в книгохранилищах Российской Национальной Библиотеки// *Консервация и реставрация памятников истории и культуры*. // *Экспресс-информация*. — 1998. — № 2. — С. 24-33.
 24. Zotti M., Ferroni A., Calvini P. Mycological and FTIR analysis of biotic foxing on paper substrates // *International Biodeterioration & Biodegradation*. — 2011. — Vol. 65. — No. 4. — pp. 569-578.
 25. Arai H. Microbiological studies on the conservation of paper and related cultural properties. Part 1: Isolation of fungi from the foxing on paper. // *Science of Conservation*. — Vol. 23 —

1984. — pp. 33-40.
26. Ребрикова Н., Мантуровская Н.В. Абиотическая и биотическая версии образования фоксингов // *Художественное наследие. Хранение, исследование, реставрация.* — Vol. 22— No. 52 — 2005. — pp. 81-83.
 27. Buzio R., Calvini P., Ferroni A., Valbusa U. Surface analysis of paper documents damaged by foxing // *Appl. Phys. A.* — Vol. 79— No. 2 — 2004. — pp. 383-387.
 28. Manso M., Pessanha S., Figueira F., Valadas S., Guilherme A., Afonso M., Rocha A.C., Oliveira M.J., Ribeiro I., Carvalho M.L. Characterisation of foxing stains in eighteenth to nineteenth century drawings using non-destructive techniques // *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* — Vol. 395— No. 7 — 2009. — pp. 2029-2036.
 29. Brandt N.N., Chikishev A.Y., Itoh K., Rebrikova N.L. ATR-FTIR and FT Raman spectroscopy and laser cleaning of old paper samples with foxings // *Laser Physics.* — 2009. — Vol. 19. — No. 3. — pp. 483-492.
 30. Sequeira S.O., Cabrita E.J., Macedo M.F. Antifungals on paper conservation: An overview // *International Biodeterioration & Biodegradation.* — Vol. 74 — 2012. — pp. 67–86.
 31. Ciofini D., Osticioli I., Micheli S., Montalbano L., Siano S. Laser removal of mold and foxing stains from paper artifacts: preliminary investigation // *Proceedings of SPIE. The International Society for Optical Engineering* — 2013. — P. 906512.
 32. The International Commission on Illumination (CIE). Technical Report. Colorimetry. 3rd ed. — Vienna: CIE Central Bureau, 2004.
 33. Oki Data Americas, Inc. URL: <http://www.okidata.com/printer-color-matching-made-easy> (дата обращения: 13.Март.2017).
 34. Типография "АС Медиа" [Электронный ресурс] // Типография "АС Медиа": [сайт]. URL: <http://www.as-media.ru/encyc/colortheory09.jpg> (дата обращения: 09.Март.2017).
 35. Leal-Ayala D.R., Allwood J.M., Counsell T.A.M. Paper un-printing: using lasers to remove toner-print in order to reuse office paper // *Applied Physics A.* — Vol. 105— No. 4 — 2011. — pp. 801-818.
 36. Kolar J., Strlic M., Marincek M. IR pulsed laser light interaction with soiled cellulose and paper // *Applied Physics A.* — Vol. 75— No. 6 — 2002. — pp. 673-702.

37. Bicchieri M., Brusa P. The bleaching of paper by reduction with the borane tert-butylamine complex // *Restaurator*. — 1997. — Vol. 18. — pp. 1-11.
38. Rosu D., Teaca C.A., Bodirlau R., Rosu L. FTIR and color change of the modified wood as a result of artificial light irradiation // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. — Vol. 99 — 2010. — pp. 144-149.
39. Pentzien S., Conradi A., Koter R., Kruger J. Cleaning of artificially soiled paper using nanosecond, picosecond and femtosecond laser pulses // *Applied Physics A*. — Vol. 101 — 2010. — pp. 441-446.
40. Arif S., Kautek W. Laser cleaning of paper: cleaning efficiency and irradiation dose // *Studies in Conservation*. — Vol. 60 — 2015. — pp. S97-S105.
41. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. — Москва: Мир, 1965.
42. Матвеев А.Н. Оптика. — Москва: Высшая школа, 1985.
43. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия. — Москва: МИР, 1982.
44. Школа Молодых Ученых. Институт фундаментальных проблем биологии РАН. Пушкино [Электронный ресурс] [2016]. URL: <https://photobioschool.ru/wp-content/uploads/2016/02/FT-ru.jpg> (дата обращения: 10.Март.2017).
45. Harvey D. *Morden Analytical Chemistry*. — Boston: McGraw-Hill Higher Education, 2000.
46. Vahur S. Expending the possibilities of ATR-FT-IR spectroscopy in determination of inorganic pigments, Tartu University, — Tartu , Dissertation 2010.
47. Сущинский М.М. Вынужденное рассеяние света. — Москва: Издательство Наука, 1969.
48. Ландсберг Г.С., Мандельштам Л.И. Новое явление при рассеянии света (предварительное сообщение) // *Журнал Русского физ.-хим. об-ва*. — Vol. 60 — 1928. — P. 335.
49. Landsberg G., Mandelstam L. Eine neue Erscheinung bei der Lichtzertreuung // *Naturwissenschaften*. — Vol. 16 — 1928. — P. 557.
50. // База данных КР спектров минералов (RRUFF™ Project): [сайт]. URL: <http://rruff.info/R070424> (дата обращения: 17.Февраль.2016).
51. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. — Минск: Наука и

- техника, 1964. — 338 с.
52. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров. — Москва. 1976.
 53. O'Connor R.T., Du Prè E., Mitcham D. Application of infrared absorption spectroscopy to investigations of cotton and modified cottons. Part I. Physical and cristalline modification and oxidation // *Textile Research Journal*. — Vol. 28— No. 5 — 1958. — pp. 382-392.
 54. Calvini P., Goassini,A. FTIR – Deconvolution Spectra of Paper Documents // *Restaurator*. — 2002. — Vol. 23. — No. 1. — pp. 48-66.
 55. Liang C.Y., Marchessault R.H. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. I. Hydrogen Bonds in native cellulose // *Journal of polymer science*. — Vol. 37 — 1959. — pp. 385–395.
 56. Nelson M.L. O.R.T. Relation of Certain Infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III, and of amorphous cellulose // *Journal of applied polymer science*. — Vol. 8 — 1964. — pp. 1311-1324.
 57. Akerholm M., Salmen L. Interaction between wood polymers studied by dynamic FT-IR spectroscopy // *Polymer*. — Vol. 42 — 2001. — pp. 963-969.
 58. Calvini P., Silveira M. FTIR Analyzes of Naturally aged FeCl₃ and CuCl₃-dropped Cellulose Papers // *Preservation Science*. — Vol. 5 — 2008. — pp. 1-8.
 59. Lojewska J., Lubanska A., T.Lojesewski, Miskowiec P., Proniewicz L.M. Kinetic Approach to Degradadation of Paper. In situ FTIR Transmission Studies on Hydrolysis and Oxidation // *Preservation Science*. — Vol. 2 — 2005. — pp. 1-12.
 60. Lojewska J., Lubanska A., Miskowiec P., Lojewski T., Proniewicz L.M. FTIR in situ transmission studies on the kinetics of paper degradation via hydrolytic and oxidative reaction paths // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. — Vol. 83— No. 4 — 2006. — pp. 597-603.
 61. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. — Москва: Химический факультет МГУ, 2012.
 62. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. — Москва: Мир, Бинوم. Лаборатория знаний, 2006.
 63. Proniewicz L.M., Paluszkiewicz C., Weselicha-Birczynska A., Baranski A., Dutka D. FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded groundwood containing paper // *J.of*

- Molecular Structure. — 2002. — Vol. 614. — pp. 345-353.
64. Zhbakov R.G., Firsov S.P., Buslov D.K., Nikonenko N.A., Marchewka M.K., Ratajczak H. Structural Physico-Chemistry of Cellulose Macromolecules. Vibrational Spectra and Structure of Cellulose // Journal of molecular structure. — Vol. 614— No. 1 — 2002. — pp. 117-125.
 65. Atalla R.H., Isogai A. Recent Developments in Spectroscopic and Chemical Characterization of Cellulose // In: Polysaccharides. Structural Diversity and Functional Versatility. — New York: Marcel Dekker, 2005. — p. 123-158.
 66. Adapa P., Karunakaran C., Tabil L., Schoenau G. Potential Applications of Infrared and Raman Spectromicroscopy for Agricultural Biomass // CIGR journal. — Vol. 11 — 2009. — pp. 1-25.
 67. Sclocchi M.C., Kraková L., Pinzari F., Colaizzi P. Microbial Life and Death in a Foxing Stain: a Suggested Mechanism of Photographic Prints Defacement // Microbial Ecology. — Vol. 73 — 2016. — pp. 815–826.
 68. Лакович Д. Принципы флуоресцентной спектроскопии: Пер. с англ. — Москва: МИР, 1986.
 69. Olmstead J.A., Gray D.G. Fluorescence spectroscopy of cellulose, lignin and mechanical pulps: A review // Journal of Pulp and Paper Science. — Vol. 23 — 1997. — pp. J571-J581.
 70. Castellan A., Ruggiero, Frollini E., Ramos L.A., Chirat C. Studies on fluorescence of cellulose // *Holzforschung*. — Vol. 61 — 2007. — pp. 504-508.
 71. Albinsson B., Li S., K.Lundquist, Stomberg R. The origin of lignin fluorescence // Journal of Molecular Structure. — Vol. 508 — 1999. — pp. 19–27.
 72. Olmstead J.A., Gray D.G. Fluorescence emission from mechanical pulp sheets // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* — Vol. 73 — 1993. — pp. 59-65.
 73. Draft International Standard ISO/DIS 5636-4, Paper and Board—Determination of Air Permeance (Medium Range) — Part 4: Sheffield Method. International Organization for Standardization, 2012.
 74. Biot M.A. Theory of Propagation of Elastic Waves in a Fluid-Saturated Porous Solid. Low-frequency range. // The journal of the acoustical society of America. — Vol. 28— No. 2 — 1956. — pp. 168-178.
 75. Siano S., Salimbeni R. Advances in laser cleaning of artwork and objects of historical interest:

- the optimized pulse duration approach. // *Acc. Chem. Res.* — Vol. 43— No. 6 — 2010. — pp. 739-750.
76. Radvan R., Asmus J.F., Castillejo M., Pouli P., Nevin A. *Lasers in the Conservation of Artworks VIII.* — London: Taylor & Francis Group, 2011.
77. Siano S., Agresti J., Cacciari I., Ciofini D., Mascaldi M., Osticioli I., Mencaglia A.A. Laser cleaning in conservation of stone, metal and painted artifacts: state of the art and new insights on the use of the Nd:YAG lasers. // *Appl Phys A.* — Vol. 106 — 2012. — pp. 419-446.
78. Ciofini D., Osticioli I., Pavia A., Siano S. Removal of overpaintings from easel paintings using LQS Nd:YAG laser. // *Appl Phys A.* — Vol. 117— No. 1 — 2014. — pp. 341-346.
79. Siano S., Osticioli I., Pavia A., Ciofini D. Overpaint removal from easel paintings using an LQS Nd:YAG laser: the first validation study. // *Studies in Conservation.* — Vol. 60 — 2015. — pp. S49-S57.
80. Ciofini D., Bedeir A., Osticioli I., Elnaggar A., Siano S. Conservation of ethnographic artefacts: selective laser ablation of deposits from doum palm fibers. // *J Cult Heritage.* — Vol. 27 — 2017. — pp. 143-152.
81. Grigoreva I.A., Parfenov V.A., Prokuratov D.S., Shakhmin A.L. Laser cleaning of copper in air and nitrogen atmospheres // *Journal of Optical Technology.* — Vol. 84— No. 1 — 2017. — pp. 1-4.
82. Kolar J., Strlic M., Muller-Hess D., Gruber A., Troschke K., Pentzien S., Kautek W. Laser Cleaning of Paper using Nd:YAG Laser Running at 532 nm // *Journal of Cultural Heritage.* — Vol. 4 — 2003. — P. 185.
83. Kautek W. LACLEPA Workshop 2000: EURO CARE project EU 1681 // *Parchment Laser Cleaning: State of the Art. Laser Cleaning of Paper and Parchment.* — Vienna, Austria. 2000.
84. Kolar J., Strlic M. LACLEPA Workshop 2000: EURO CARE project EU 1681 // *Laser Cleaning of Paper: Immediate and Long-Term Effects. Laser Cleaning of Paper and Parchment.* — Vienna, Austria. 2000.
85. Paper Restoration using Laser Technology (PARELA), CRAFT Project EVK4-CT 2000-30002, Детальный технический отчет (section 6) 2000.
86. Havermans J.B.G.A., Dufour J. Photo oxidation of paper documents: A literature review // *Restaurator.* — 1997. — Vol. 8. — P. 103-114.

87. Rudolph P., Ligterink F.J., Jr J.L.P., Bommel M.V., Bos J., Aziz H.A., Havermans J.B.G.A., Scholten H., Schipper D., Kautek W. Characterization of laser-treated paper // *Applied Physics A*. — 2004. — No. 79. — pp. 181–186.
88. Belli R., Miotello A., Mosaner P., Toniutti L. Laser cleaning of ancient textiles // *Applied Surface Science*. — 2005. — Vol. 247. — No. 1-4. — pp. 369–372.
89. Bloisi F., Vicari L., Martuscelli E., Gentile G., Polcaro C., Barone A.C. Effects of Nd:YAG (532 nm) laser radiation on clean cotton // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. — 2004. — Vol. 79. — No. 2. — pp. 331–333.
90. Cefalas A.C., Sarantopoulou E., Kollia Z. Efficient removal of foxing from a medieval Ptolemaic map using a molecular fluorine laser at 157 nm // *Appl. Phys. A*. — 2001. — Vol. 73. — P. 571.
91. Sarantopoulou E., Samardzija Z., Kobe S., Kollia Z., Cefalas A.C. Removing foxing stains from old paper at 157 nm. // *Applied Surface Science*. — 2003. — Vol. 208-209. — pp. 311–316.
92. Henniges U., Potthast A. Bleaching Revisited: Impact of Oxidative and Reductive Bleaching Treatments on Cellulose and Paper // *Restaurator*. — 2009. — Vol. 30. — pp. 294 – 320.
93. Анисимов С.И., Лукъянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции // *Успехи физических наук*. — Vol. 172— No. 3 — 2002. — pp. 301-333.
94. Stafe M., Marcu A., Puscas N.N. Pulsed laser ablation of solids. Basics, theory and applications. — Berlin: Springer-Verlag, 2014.
95. Bityurin N., Luk'yanchuk B.S., Hong M.H., Chong T.C. Models for laser ablation of polymers. // *Chem Rev*. — Vol. 103 — 2003. — pp. 519-552.
96. Kruger J., Kautek W. Ultrashort pulse laser interaction with dielectrics and polymers. // *Adv Polym Sci*. — Vol. 168 — 2004. — pp. 247-289.
97. Gonzalez J.J. Laser ablation-based chemical analysis techniques: a short review. // *Spectroscopy*. — Vol. 32— No. 6 — 2017. — pp. 28-34.
98. Russo R.E., Mao X., Liu H., Gonzalez J., Mao S.S. Laser ablation in analytical chemistry – a review // *Talanta*. — Vol. 57— No. 3 — 2002. — pp. 425-451.
99. Galbacs G. A critical review of recent progress in analytical laser-induced breakdown spectroscopy // *Anal Bioanal Chem*. — Vol. 407 — 2015. — pp. 7537-7562.

100. Koch J., Gunther D. Review of the state-of-the-art of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. // *Appl Spectrosc.* — Vol. 65 — 2011. — pp. 155-162.
101. Bol'shakov A.A., Mao X., Gonzalez J.J., Russo R.E. Laser ablation molecular isotopic spectroscopy (LAMIS): current state of the art. // *J Anal At Spectrom.* — Vol. 31 — 2016. — pp. 119-134.
102. Appleby A., Thevar T. Identification of British one pound counterfeit coins using laser-induced breakdown spectroscopy. // *Opt Eng.* — Vol. 55 — 2016. — pp. 044104-044107.
103. Martin M.Z., Allman S., Brice D.J., Martin R.C., Andre N.O. Exploring laser-induced breakdown spectroscopy for nuclear materials analysis and in-situ applications. // *Spectrochim Acta, part B* — 2012. — pp. 177-183.
104. Doucet F.R., Lithgow G., Kosierb R. Determination of isotope ratios using laser-induced breakdown spectroscopy in ambient air at atmospheric pressure for nuclear forensics. // *J Anal At Spectrom.* — Vol. 26— No. 3 — 2011. — pp. 536-541.
105. Theiner S., Kornauth C., Varbanov H.P., Galanski M., van Schoonhoven S., Heffeter P., Berger W., Egger A.E., Keppler B.K. Tumor microenvironment in focus: LA-ICP-MS bioimaging of a preclinical tumor model upon treatment with platinum(IV)-based anticancer agents. // *Metallomics.* — Vol. 7 — 2015. — pp. 1256-1264.
106. Becker J.S., Matusch A., Palm C., Salber D., Morton K.A., Becker J.S. Bioimaging of metals in brain tissue by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and metallomics. // *Metallomics.* — Vol. 2 — 2010. — pp. 104-1280.
107. Augusto A.S., Speranca M.A., Andrade D.F., Pereira-Filho E.R. Nutrient and contaminant quantification in solid and liquid food samples using laser-ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS): discussion of calibration strategies. // *Food Anal Methods.* — Vol. 10 — 2017. — pp. 1515-1522.
108. Bilge G., Sezer B., Eseller K.E., Berberoglu H., Köksel H., Boyaci I.H. Determination of Ca addition to the wheat flour by using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). // *Eur Food Res Technol.* — Vol. 242— No. 10 — 2016. — pp. 1685-1692.
109. Harmon R.S., Russo R.E., Hark R.R. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: a comprehensive review. // *Spectrochim Acta part B.* — Vol. 87 — 2013. — pp. 11-26.

110. Rosati C., Ciofini D., Osticioli I., Giorgi R., Tegli S., Siano S. Laser removal of mold growth from paper. // *Applied Physics A*. — Vol. 117 — 2014. — pp. 253-259.
111. Маслов К.И. Исследование и консервация памятников культуры. — Москва: ГосНИИР, 2004.
112. Desnica V., Furic K., Hochleitner B., Mantler M. A comparative analysis of five chrome green pigments based on different spectroscopic techniques // *Spectrochimica Acta, Part B*. — Vol. 58 — 2003. — pp. 681-687.
113. van den Berg K.J., Burnstock A., de Keijzer M., Krueger J., Learner T., de Tagle A., Heydenreich G. Issues in contemporary oil paint. — Cham: Springer International Publishing, 2014.
114. Rosi F., Miliani C., Clementi C., Kahrim K., Presciutti F., Vagnini M., Manuali V., A. D., Cartechini L., Brunetti B.G., Sgamellotti A. An integrated spectroscopic approach for the non-invasive study of modern art materials and techniques // *Appl. Phys. A*. — Vol. 100 — 2010. — pp. 613-634.
115. Clark R.J.H. Raman microscopy: application to the identification of pigments on medieval manuscripts // *Chem. Soc. Rev.* — Vol. 24 — 1995. — P. 187.
116. Cuenca-Solana D., Gutiérrez-Zugasti I., Ruiz-Redondo A., González-Morales M.R., Setién J., Ruiz-Martínez E., Palacio-Pérez E., de las Heras-Martín C., Prada-Freixedo A., Lasheras-Corruchaga J.A. Painting Altamira Cave? Shell tools for ochre-processing in the Upper Palaeolithic in northern Iberia // *Journal of Archaeological Science*. — Vol. 74 — 2016. — pp. 135-151.
117. Bikiaris D.D., Sotiropoulou S., Katsimbiri O., Pavlidou E., Moutsatsou A.P., Chryssoulakis Y. // *Spectrochimica Acta Part A*. — Vol. 56 — 1999. — pp. 3-18.
118. Лентовский А.М. Технология живописных материалов. — Ленинград: ИСКУССТВО, 1949.
119. Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. ГОСТ Р 57424 - 2017: Экспертиза произведений искусства. Живопись и графика. — Москва: Стандартинформ, 2017.
120. Гренберг Ю.И. ТЕХНОЛОГИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЙ СТАНКОВОЙ И НАСТЕННОЙ ЖИВОПИСИ. — Москва: ГосНИИР, 2000.

121. Гренберг Ю.И., Писарева С.А. Масляные краски XX века и экспертиза произведений живописи : состав, открытие, коммерческое производство и исследование красок /. — Москва: Зеркало мира, 2010.
122. Киреева В.Н., Писарева С.А. О возможности использования данных о составе пигментов, грунтов и связующих при экспертизе живописи русского авангарда URL: <http://art-con.ru/node/485> (дата обращения: 31.Август.2017).
123. Mallégol J., Gardette J.L., Lemaire J. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints I. Spectroscopic analysis of curing drying oils // Journal of the American Oil Chemists' Society. — Vol. 76 — 1999. — pp. 967-976.
124. Osmond G., Ebert B., J Drennan J. Zinc oxide-centred deterioration in 20th century Vietnamese paintings by Nguyễn Trọng Kiệm (1933–1991) // AICCM Bulletin. — Vol. 34 — 2013. — pp. 4-14.
125. Faubel W., Simon R., Heissler S., Friedrich F., Weidler P.G., Becker H., Schmidt W. Protrusions in a painting by Max Beckmann examined with confocal μ -XRF // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. — Vol. 26 — 2011. — pp. 942-948.
126. Maines C.A., Rogala D., Lake S., Mecklenburg M. Deterioration in Abstract Expressionist Paintings: Analysis of Zinc Oxide Paint Layers in Works from the Collection of the Hirshhorn Museum and Sculpture Garden, Smithsonian Institution // Materials Research Society. — Vol. 1319 — 2011. — pp. 275–284.
127. van der Weerd J., Geldof M., van der Loeff L.S., Meeren R.M.A., Boon J.J. Zinc Soap Aggregate Formation in ‘Falling Leaves’ (Les alyschamps) by Vincent van Gogh // Kunsttechnologie Konservierung. — Vol. 17 — 2003. — pp. 407–416.
128. Osmond G., Boon J.J., Puskar L., Drennan J. Metal Stearate Distribution in Modern Artists’ Oil Paints: Surface and Cross-Sectional Investigation of Reference Paint Films Using Conventional and Synchrotron Infrared Microspectroscopy // Appl. Spectrosc. — Vol. 66 — 2012. — pp. 1136–1144.
129. Государственный комитет СССР по стандартам. ГОСТ 7500-85. Бумага и картон. Методы определения состава по волокну. — Москва: Издательство стандартов, 1987. — 48 с.
130. Balakhnina I., Brandt N., Chikishev A., Grenberg Y., Grigorieva I., Kadikova I., Pisareva S. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Microspectroscopy of 20th Century Russian Oil Paintings:

- Problem of Dating // Applied Spectroscopy. — Vol. 70— No. 7 — 2016. — pp. 1150-1156.
131. Балахнина И.А., Брандт Н.Н., Валенти Д., Григорьева И.А., Спаньоло Б., Чикишев А.Ю. Статистическая аппроксимация данных ИК-Фурье спектроскопии цинковых белил с русских произведений живописи XX века // Журнал прикладной спектроскопии. — Т. 84— № 3 — 2017. — С. 469-474.
132. Оптическая схема спектрометра Nicolet 6700 URL: http://www.pandia.ru/text/78/416/images/image025_22.gif (дата обращения: 19.Сентябрь.2017).
133. Разживин А.П., Михайлюк И.К. Способ вычитания низкочастотного фона из массивов (спектральных) данных биологического происхождения. — Москва: Депонированная рукопись в ВИНТИ, 2000. — 22 с.
134. Brandt N.N., Chikishev A.Y. A Method of Comparing Raman Spectra // Laser Physics. — 2004. — Vol. 14. — No. 11. — pp. 1386-1392.
135. Lieber C.A., Mahadevan-Jansen A. Automated method for subtraction of fluorescence from biological Raman spectra // Applied spectroscopy. — 2003. — Vol. 57. — No. 11. — pp. 1363-1367.
136. // Веб-сайт компании «НейроПроект»: [сайт]. URL: <http://www.neuroproject.ru/aboutproduct.php?info=ghinfo> (дата обращения: 15.Февраль.2016).
137. Kondo T. Hydrogen Bonds in Cellulose and Cellulose Derivatives // In: Polysaccharides. Structural Diversity and Functional Versatility. — New York: Marcel Dekker, 2005. — p. 69-98.
138. White S.N. Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals // Chemical Geology. — Vol. 259 — 2008. — pp. 240-252.
139. П.П. Скорость распространения звука в бумаге // Вестник опытной физики и элементарной математики. — Vol. 151 — 1892. — P. 144.
140. Кошкин Н.Н., Ширкевич М.Г. Справочник по элементарной физике /. М., 1976. 256 с. — М.: Наука, 1976. — 256 p.
141. Balakhnina I., Brandt N., Chikishev A., Rebrikova N., Yurchuk Y. Laser ablation of paper: Raman identification of products // Applied Physics A. — 2014. — Vol. 117. — No. 4. — pp. 1865-1871.

142. Osticioli I., Mendes N., Nevin A., Gil F., Becucci M., Castellucci E. Analysis of natural and artificial ultramarine blue pigments using laser induced breakdown and pulsed Raman spectroscopy, statistical analysis and light microscopy // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. — Vol. 73 — 2009. — pp. 525-531.
143. Scherrer N.C., Zumbuehl S., Delavy F., Fritsch A., Kuehnen R. Synthetic organic pigments of the 20th and 21st century relevant to artist's paints: Raman spectra reference collection // *Spectrochimica Acta A Mol Biomol Spectrosc.* — Vol. 73 — 2009. — pp. 505-524.
144. Balakhnina I.A., Brandt N.N., Chikishev A.Y., Kimberg J.S., Rebrikova N.L. Abstracts of the 19th Int. Laser Physics Workshop LPHYS'10, July 5–9, 2010, Instituto de Fisica de Sao Carlos (2010) p.439 — Foz de Iguasu. 2010.
145. Meilunas R.J., Bentsen J.G., Stenberg F. Analysis of Aged Paint Binders by FTIR Spectroscopy // *Stud. Conserv.* — Vol. 35 — 1990. — pp. 33–51.
146. Roy A. *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*. — Cambridge: Cambridge University Press, 1986.
147. Rosi F., Daveri A., Doherty B., Nazzareni S., Brunetti B.G., Sgamellotti A., Miliani C. On the Use of Overtone and Combination Bands for the Analysis of the CaSO₄–H₂O System by Mid-Infrared Reflection Spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* — Vol. 64 — 2010. — pp. 956–963.
148. Learner T.J.S. Analysis of Modern Paints // *Stud. Conserv.* — Vol. 51 — 2006. — pp. 233–235.
149. van der Weerd J. *Microspectroscopic Analysis of Traditional Oil Paint [Ph.D. Thesis]*. — Amsterdam: University of Amsterdam, 2002.
150. Izzo F.C., van den Berg K.J., van Keulen H., Ferriani B., Zendri E. Modern Oil Paints – Formulations, Organic Additives and Degradation: Some Case Studies // In: *Issues in Contemporary Oil Paint*. — Cham: Springer International Publishing, 2014. — p. 75–104.
151. Grenberg Y.I., Grigorieva I.A., Kadikova I.F., Pisareva S.A. Analysis of White Paints from the Twentieth Century Russian Oil Paintings for Dating and Authentication”. *Expertise and Attribution*. — Moscow: Magnum Ars, 2014.
152. Rasti F., Scott G. The Effects of Some Common Pigments on the Photo-Oxidation of Linseed Oil-Based Paint Media // *Stud. Conserv.* — Vol. 25 — 1980. — pp. 145–156.

153. Smith B. *Infrared Spectral Interpretation, A Systematic Approach*. — London: CRC Press, 1998.
154. Balakhnina I.A., Brandt N.N., Chikishev A.Y., Rebrikova A.N.L. Effect of Laser Radiation on 19th Century Paper // *Restaurator*. — 2013. — Vol. 34. — No. 1. — pp. 30-44.
155. Balakhnina I.A., Brandt N.N., Chikishev A.Y., Pelivanov I.M., Rebrikova N.L. Optoacoustic measurements of the porosity of paper samples with foxings // *Applied Physics Letters*. — Vol. 101— No. 17 — 2012. — pp. 1-5.