



INSTITUT FÜR FESTKÖRPERPHYSIK

BACHELORARBEIT

**Terahertz-Time-Domain-Spektroskopie von chemisch behandelten  
Pergamenten**

verfasst von

Martin Parzer

MNr: 11714042

unter der Leitung von

Prof. Dr. Andrei Pimenov,

Dipl.-Chem. Anna Pimenov und

Janek Wettstein MSc.

Wien, 28.Februar.2023

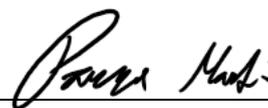
## Eidesstattliche Erklärung:

Hiermit erkläre ich, dass ich die Bachelorarbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken als solche kenntlich gemacht habe.

Wien, 28.02.2023

---

Ort, Datum



Unterschrift des Verfassers

## Inhalt

1. Einleitung.....	4
2. Die Proben.....	5
3. Das Messverfahren.....	7
3.1. Erzeugung der THz-Welle .....	7
3.2. Funktionsweise des Messgeräts.....	8
3.3. Auswertung der Messwerte .....	10
4. Die Messung .....	12
4.1. Messung im Vakuum .....	12
4.2. Theorie zur Messung .....	13
4.3. Die gemessenen Proben.....	14
4.4. Interpretation.....	15
4.5. Berechnung des Modells.....	16
4.6. Berechnung des Brechungsindex .....	18
5. Weitere Messungen .....	20
5.1. Zwei Stellen einer Probe.....	20
5.2. Unterschiedliche Konzentrationen eines aufgetragenen Stoffes .....	22
6. Zusammenfassung.....	24
7. Abbildungsverzeichnis.....	25
8. Tabellenverzeichnis .....	25
9. Literaturverzeichnis.....	26

## 1. Einleitung

Das Thema dieser Bachelorarbeit handelt von der Terahertz-Time-Domain-Spektroskopie von Pergamentproben ähnlich dem Pergament eines altertümlichen Gebetbuches aus dem 15. Jahrhundert. Die Nationalbibliothek, die sich im Besitz dieses Gebetbuches befindet, hat sich an die Technische Universität gewendet, um Messungen von behandelten Proben vorzunehmen. Die Motivation dahinter ist, dass sich dieses Gebetbuch langsam zersetzt und daher versucht wird, diese durch chemische Behandlung zu stoppen und das Gebetbuch zu konservieren.

Diese Proben wurden in Zusammenarbeit mit Frau Mag. Christa Hofmann, Leiterin des Instituts für Restaurierung der Österreichischen Nationalbibliothek, zu uns gesendet. Zuvor wurden die Proben zur Untersuchung an Frau Dipl.-Min. in Dr. in rer. nat. Klaudia Hradil, Leiterin des RÖ Zentrum XRC gesendet.

Im ersten Schritt wurde versucht, die Proben spektroskopisch zu charakterisieren. Im zweiten Schritt bestand die Herausforderung darin, die auf das Pergament aufgetragenen Stoffe nachzuweisen. Im dritten Schritt sollten etwaige Auswirkungen der aufgetragenen Stoffe auf die Proben, unter anderem Hinweise auf Wechselwirkungen der Stoffe mit Eisen- und Kupferionen, gefunden werden.

Bei dem Gebetbuch, dargestellt in Abb. 1, handelt es sich um den Codex 1856, das sogenannte schwarze Gebetbuch, das Buch der Stunden von Galeazzo Maria Sforza von Milan. Insgesamt existieren noch sieben Gebetbücher dieser Art. Hergestellt wurden sie in der zweiten Hälfte des 15. Jahrhunderts im flämischen Gebiet des Regnum Burgundiae, das Regime des Herzogtum Burgund. Das Pergament wurde vollständig in schwarzer Tinte eingefärbt und beschrieben mit goldener und silberner Tinte. (Hofmann, 2020, S. 2 f.)

Diese schwarze Tinte sorgt durch Eisen- und Kupferionen dafür, dass sich das Pergament langsam zersetzt. Die Verwendung der chemischen Stoffe Benzotriazol, Calciumphytat und Tetrabutylammoniumbromid sollten die katalytischen Eigenschaften von Eisen- und Kupferionen hemmen und so die Zersetzung verlangsamen. (Hofmann, 2020, S. 7 f.)



Abb. 1: (Von Meister des Anton von Burgund - WP:de, 2023) Seiten aus dem Gebetbuch: Dargestellt sind links die vier Evangelisten, Johannes und rechts ein Sprichwort in der Bordüre

## 2. Die Proben

Die der Technischen Universität Wien zugesandten Proben, sind Pergamentstücke, die mit oben erwähnter schwarzer Tinte, eingefärbt wurden. Verwendet wurde eine Galltinte, die Eisen- und Kupferionen beinhaltet und jeweils mit einem der bereits genannten chemischen Stoffe behandelt wurde. Ein Foto dieser Proben ist in Abb. 2 zu sehen.

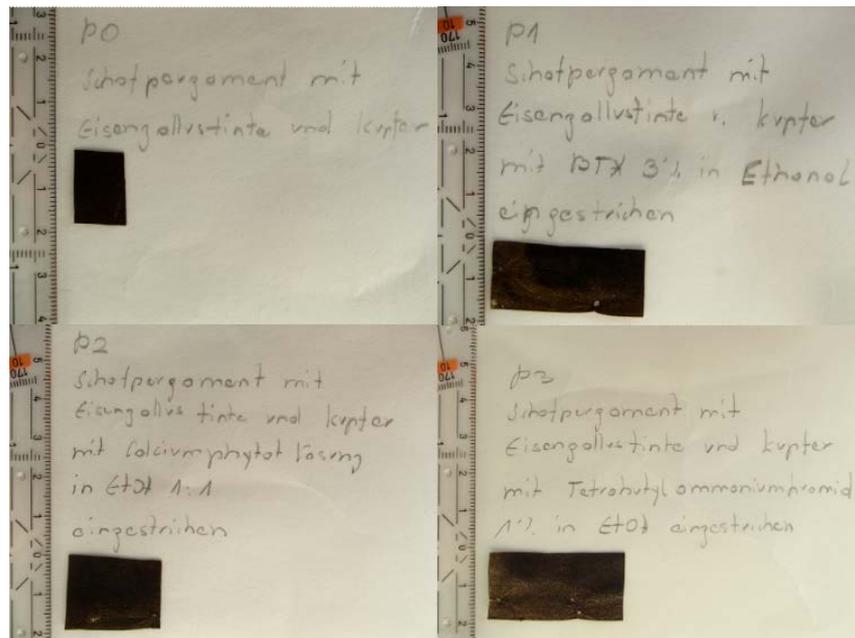


Abb. 2: Foto der zugesandten Proben mit Beschriftung

### P0:

P0 (Abb. 3) ist ein Stückchen Schafpergament, das mit Eisengalltinte und Kupfer eingefärbt wurde. P0 dient als Referenz bei den Messungen. (Hofmann, 2020, S. 10)

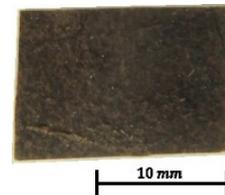


Abb. 3: P0

### P1:

Bei dieser Probe (Abb. 4) wurde ebenfalls ein Pergamentstück mit einem Gel aus einer Benzotriazol Lösung bestrichen.



Abb. 4: P1

Benzotriazol, kurz BTA, kann Komplexe mit Kupferionen bilden und ist in Ethanol löslich.

Für die Probe wurde eine 3% BTA-Lösung verwendet, die mit Hydroxypropylcelluloseether eingedickt wurde. (Hofmann, 2020, S. 11)

## P2:

Die nächste Probe P2 (Abb. 5) wurde mit einer eingedickten Calciumpytat-Lösung bestrichen.

Calciumphytat kann Komplexe mit Eisenionen bilden, ist aber nur in Wasser löslich, daher wurde eine 50% Wasser 50% Ethanol Lösung verwendet. Die Lösung wurde mit -Hydroxypropylcelluloseether und Polysaccharide eingedickt und mit einem Pinsel aufgetragen. (Hofmann, 2020, S. 11)



Abb. 5: P2

## P3:

Die Probe P3 (Abb. 6) wurde mit einer eingedickten Tetrabutylammoniumbromid-Lösung bestrichen.

Tetrabutylammoniumbromid kurz (TBAB) ist ein Antioxidant, welches die katalytischen Eigenschaften von Kupfer- und Eisenionen hemmt. Es wurde eine 1% Ethanollösung verwendet, die Lösung wurde mit Hydroxypropylcellulose eingedickt und das Gel mit einem Pinsel aufgetragen. (Hofmann, 2020, S. 11)



Abb. 6: P3

## 3. Das Messverfahren

### 3.1. Erzeugung der THz-Welle

Die Spektroskopie, welche im Rahmen dieser Arbeit Verwendung findet, ist die THz-Time-Domain-Spektroskopie kurz THz-TDS.

Dafür wird eine THz-Welle, genauer ein THz-Puls mit Hilfe von Halbleiter-Technologie und dem Einsatz von Ultrakurzpulslasern, die im Bereich von Femtosekunden gepulst sind, erzeugt.

Bei dieser Methode wird eine photoleitende Antenne verwendet, die aus einem photoleitenden Substrat und zwei Leitern besteht, siehe Abb. 7. Die zwei Leiter sind mit einem

Spalt voneinander getrennt. An den zwei Leitern liegt eine Spannung an. Dieser Spalt wird von einem Femtosekunden Laser beleuchtet, was freie Ladungsträger erzeugt, worauf Strom fließen kann. Die Änderung des Stroms erzeugt einen EM-Puls, da  $E(t) \propto \frac{\partial J}{\partial t}$ . (Nuss & Orenstein, 1998, S. 10) Die Eigenschaften dieses Pulses hängen davon ab, wieviel und wie lange der Strom fließt. Dies ist abhängig vom Abstand des Spaltes und des verwendeten Halbleitermaterials mit den bestimmenden Eigenschaften wie Ladungsträgermobilität und Lebensdauer der freien Ladungsträger. Die Geometrie der zwei Leiter ist dabei so gewählt, dass sie wie ein hertzscher Dipol funktionieren und eine gewünschte Frequenz verstärken. (Kiyomi, 2005, S. 6-10) Die spektrale Zusammensetzung des emittierten Pulses ist je nach Bedarf dem Messgerät angepasst. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Messgerät ist sie im Frequenzbereich von etwa 100 GHz bis 4 THz gewählt.

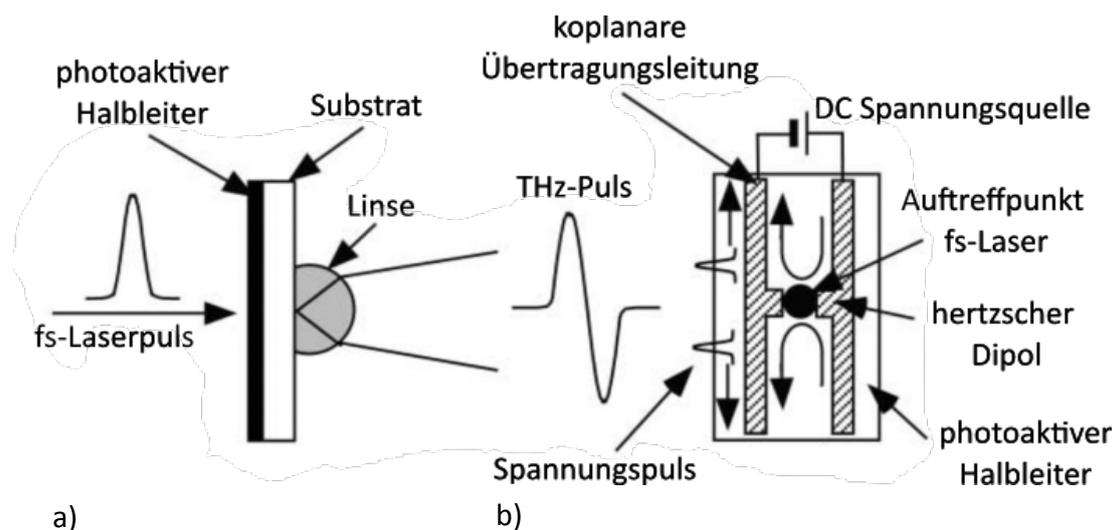


Abb. 7: a) Seitenansicht der photoleitenden Antenne, b) Frontansicht der photoleitenden Antenne

### 3.2. Funktionsweise des Messgeräts

Die verwendeten Werte in dieser Beschreibung beziehen sich auf das in dieser Arbeit verwendete Spektrometer. Im Folgenden wird der Signalverlauf erklärt. Dies ist in der Skizze Abb. 8 schematisch abgebildet. Betrieben wird das Spektrometer mit einem 80 fs Laser (a). Dabei wird ein sehr kurzer Puls (etwa 100 fs lang, 680 nm Wellenlänge) in einer Rate von 100 MHz gesendet. Dieser trifft auf einen halbdurchlässigen Spiegel (b) und wird in zwei zeitlich synchronisierte Laserpulse aufgeteilt. Der erste Teil trifft auf die Fotoantenne (c) und

erzeugt einen THz-Puls (d), der zweite Teil wird später für die Detektion verwendet. Über Spiegel wird der THz-Puls gelenkt, fokussiert und die Probe in (e) damit durchleuchtet. Je nach Materialeigenschaften transmittiert der THz-Puls die Probe. Der transmittierte Puls läuft weiter und trifft bei (f) auf den Detektor, dieser ist im Prinzip gleich aufgebaut wie der Transmitter, nur dass keine Spannung anliegt. Diese wird durch das elektrische Feld des THz-Pulses erzeugt. Die freien Ladungsträger entstehen durch den zweiten Teil des Laser-Pulses, dieser läuft simultan zum THz-Puls vom halbdurchlässigen Spiegel in Richtung Detektor. Beide treffen zur gleichen Zeit auf den Spalt der Fotoantenne des Detektors. Durch das elektrische Feld des THz-Pulses und die erzeugten freien Ladungsträger des Laser-Pulses fließt Strom, der in (g) verstärkt und gemessen wird. Dieser gibt Aufschluss über das elektrische Feld des Pulses. Da der Laserpuls sehr viel kürzer als der THz-Puls ist, wird mit Hilfe eines Verzögerungsweges der THz-Puls zeitlich abgerastert. Dabei wird ein Spiegel (g) im Lichtgang des zweiten Laser-Pulses verschoben, der dessen Weg verändert und das Auftreffen des zweiten Laser-Pulses bestimmt. Dies wird elektronisch vom Computer gesteuert.

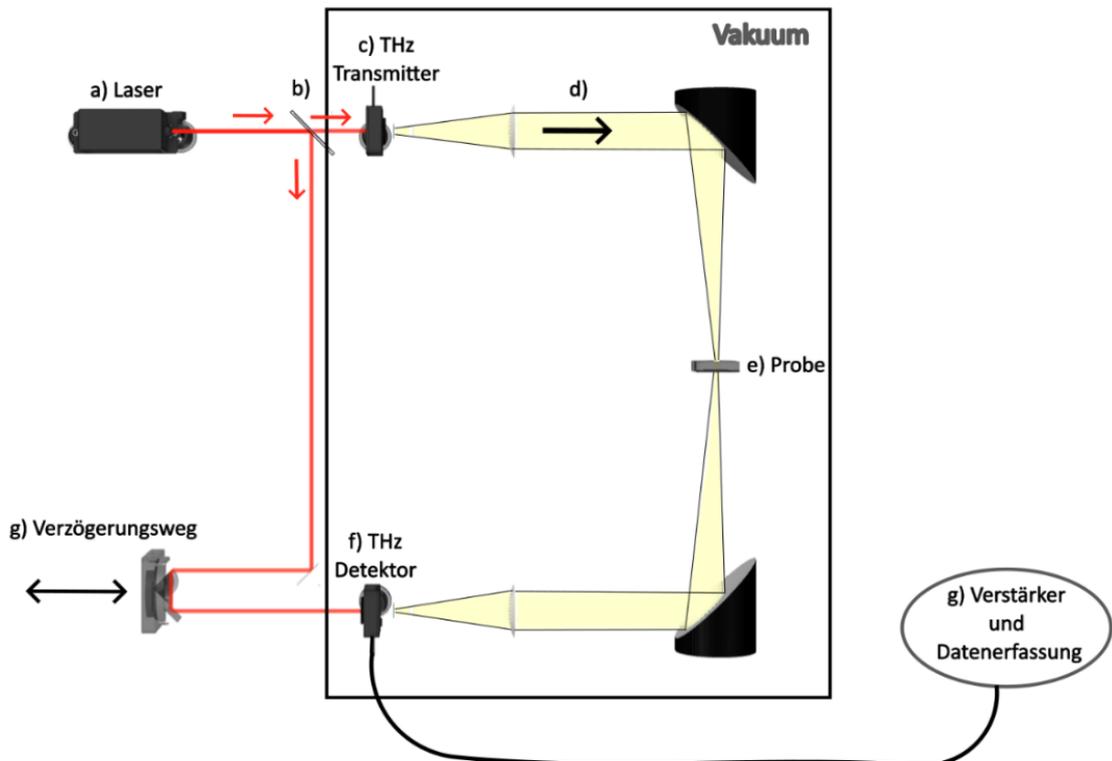


Abb. 8: schematische Zeichnung des Spektrometers

### 3.3. Auswertung der Messwerte

Der so gemessene THz- Puls wird vom Computer in Datensätzen von gemessenem Strom zu dazugehöriger Spiegeleinstellung als Datei gespeichert. Die Spiegeleinstellung ist dabei analog zum Zeitabschnitt. Daraus ergibt sich als Plot der Messdaten die grafische Darstellung des Signals (Abb. 9).

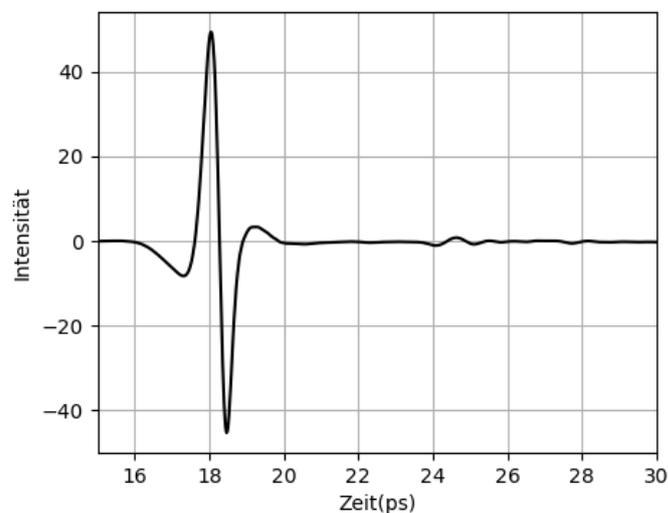


Abb. 9: THz-Puls im Vakuum

Das Signal wird in einem Zeitraum von 76 ps alle 20 fs gemessen, dies ergibt 5700 Datensätze, bestehend aus Zeit mit dazugehöriger Intensität.

Um die spektrale Zusammensetzung zu erhalten, muss von einem Zeit- in den Frequenzraum gewechselt werden, dies geschieht bei Anwendung der Fouriertransformation. Numerisch erfolgt dies mit Hilfe diskreter Fourier-Transformation (DFT) oder schneller Fourier Transformation (FFT). In diesem Fall wurden die Fouriertransformationen über Python mit der Funktion `fft()` aus der Programmbibliothek NumPy ausgeführt. Diese ist definiert als:

$$A_k = \sum_{m=0}^{n-1} a_m \exp\left\{-2\pi i \frac{mk}{n}\right\} \quad k = 0, \dots, n-1 \quad (3.1)$$

(NumPy, 2023, S. `numpy.fft`)

Dabei steht  $n$  für die Anzahl der Messpunkte,  $a_m$  sind die Messwerte und  $k$  der Index der berechneten diskreten Frequenzwerte.  $A_k$  ist eine komplexe Zahl. Sie besteht aus Betrag und Phase und ist dazugehörig zur jeweiligen Frequenz  $f_k$ . Diese Form der Fouriertransformation ergibt positive wie negative Frequenzwerte. Die erste Hälfte von  $A_k$  ergibt die positiven Frequenzen, die zweite die Negativen. Der Maximalwert liegt bei  $|A_{n/2}|$ . Da es sich um eine komplexe Zahl handelt, kann sowohl Betrag als auch Phase dargestellt werden. Die dazugehörige Frequenz berechnet sich mit  $f = \left[1, \dots, \frac{n}{2} - 1, -\frac{n}{2}, \dots, -1\right] / (\Delta t \cdot n)$  für gerade und  $f = \left[1, \dots, \frac{n}{2}, -\frac{n}{2} + 1, \dots, -1\right] / (\Delta t \cdot n)$  für ungerade  $n$ . Die Skalierung  $\Delta t$  ergibt sich aus dem Durchschnitt der einzelnen Zeitabstände der Messpunkte.

$$\Delta t = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} (t_{i+1} - t_i) \quad (3.2)$$

In Abb. 10 wird auf der Abszisse der positive Teil der Frequenz und auf der Ordinate der Betrag von  $A_k$  abgebildet.

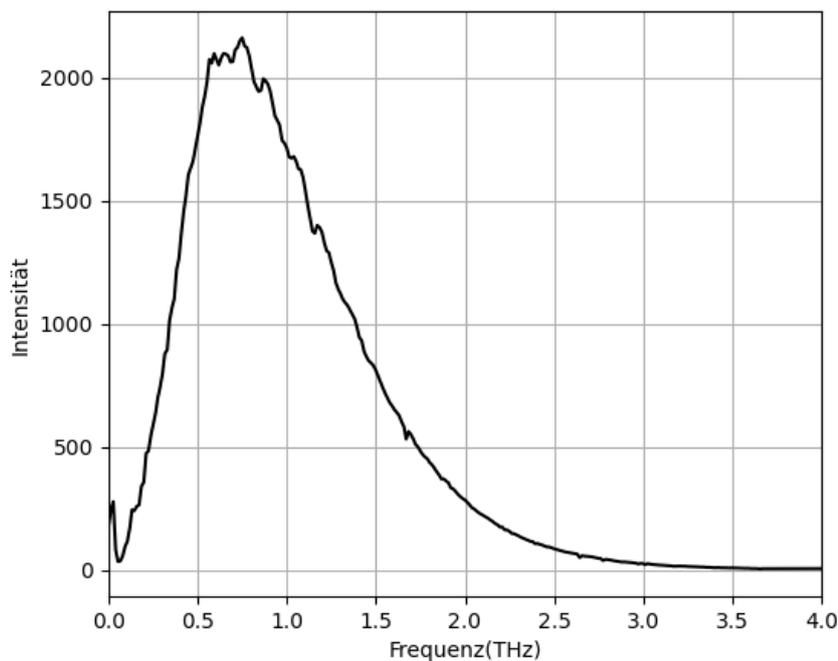


Abb. 10: Frequenzabhängige Intensitäten des THz-Pulses

## 4. Die Messung

### 4.1. Messung im Vakuum

Um das Rauschen des Signals zu minimieren, sowie etwaige Einflüsse auf den THz-Puls, wird das Messgerät im Strahlengang des THz-Pulses evakuiert. In Abb.11 sieht man das Signal vor und nach dem Abpumpen der Luft und die frequenzabhängigen Intensitäten. Das Signal in der Luft ist in türkis abgebildet. Im Grafen sind Anregungen der Luft erkennbar.

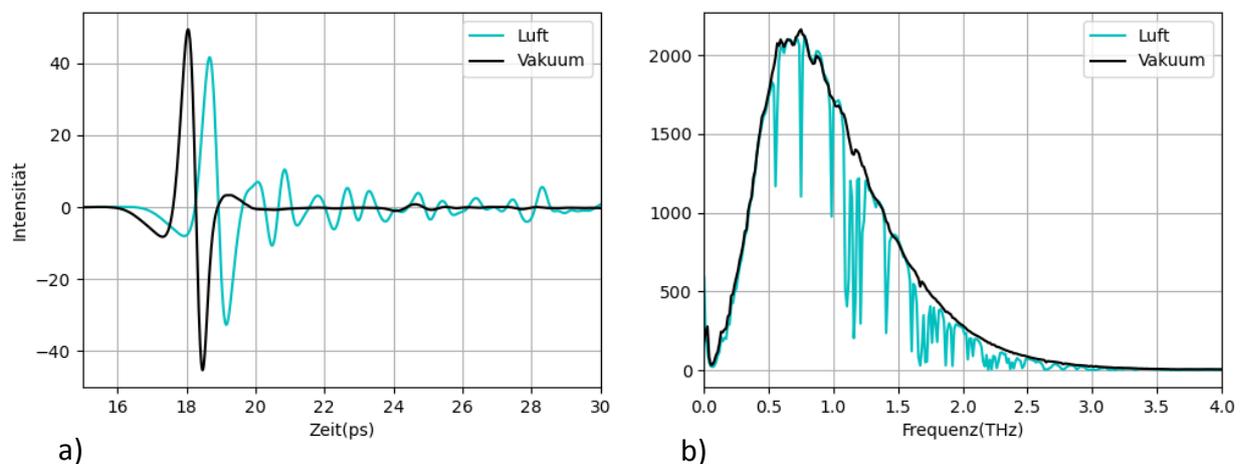


Abb. 11: a) Vergleich der Signale in Luft und Vakuum nach Zeit, starkes Rauschen und Verzögerung des Signals ist erkennbar.  
b) Vergleich der Signale in Luft und Vakuum nach Frequenz, deutliche Absorptionen im Frequenzspektrum der Luft sind erkennbar

Evakuiert wird mit einer zweistufigen Vakuumpumpe. In der ersten Stufe wird eine Drehschieberpumpe eingesetzt und in zweiter Stufe eine Turbomolekularpumpe. Die Messungen finden bei laufender Vakuumpumpe statt, wenn sich der Druck auf etwa 2,2 Pa - 1,4 Pa stabilisiert hat. Die folgenden Messungen der Proben, mit der dazugehörigen Referenzmessung, werden ohne die Vakuumkammer zu öffnen, durchgeführt. Dafür wird mit Hilfe eines Schiebers die Probe in den Strahlengang des THz-Pulses geschoben. In Abb. 12 sieht man ein Foto des verschiebbaren Messtisches. Abb. 13 zeigt ein Foto des Spektrometers.

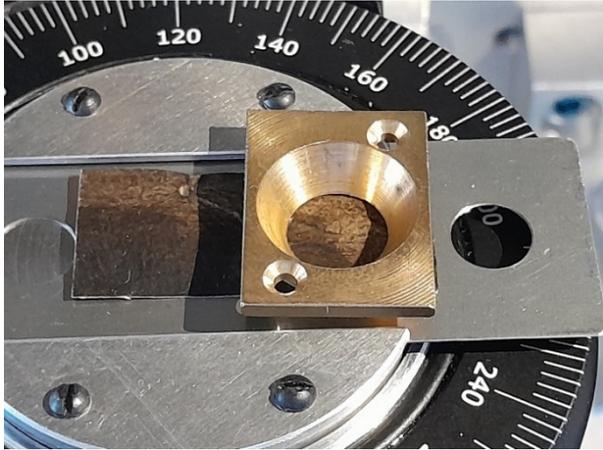


Abb. 12: Foto des Messtisches mit Probe P1



Abb. 13: Foto des Spektrometers

#### 4.2. Theorie zur Messung

Um Aufschluss auf eventuelle Eigenschaften des Materials der Probe zu erhalten, wird das Transmissionsvermögen der Proben in Abhängigkeit der Frequenz untersucht.

Es wird eine Messung mit Probe und ohne Probe durchgeführt. Diese Daten werden miteinander verglichen. Die frequenzabhängigen Intensitäten des THz-Pulses der Probe im Vergleich mit der Messung ohne Probe (Referenzmessung), gibt Aufschluss darüber welche Frequenzen beim Transmittieren mit der Probe wechselwirken. Bei der betrachteten Transmission handelt es sich um das Transmissionsvermögen. Dies berechnet sich aus dem Quotienten der Intensitäten von transmittierter Wellenamplitude zur Referenz-Wellenamplitude.

$$T = \frac{\bar{I}_t}{I_{\text{ref}}} = \frac{\|A_t\|^2}{\|A_{\text{ref}}\|^2} \quad (4.1)$$

(Demtröder, 2013, S. 235)

### 4.3. Die gemessenen Proben

Dies ergibt für die gemessenen Proben den Grafen in Abb. 14.

In Abb. 15. sind diese logarithmisch dargestellt.

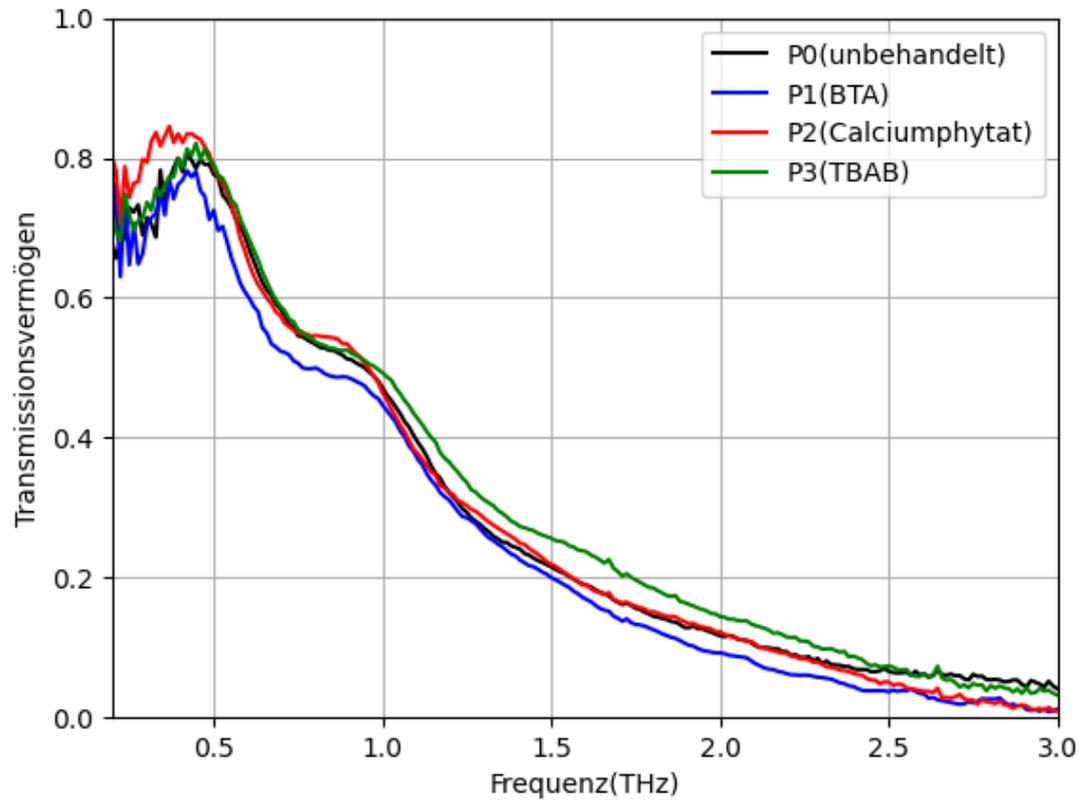


Abb. 14: Transmissionsvermögen der einzelnen Proben

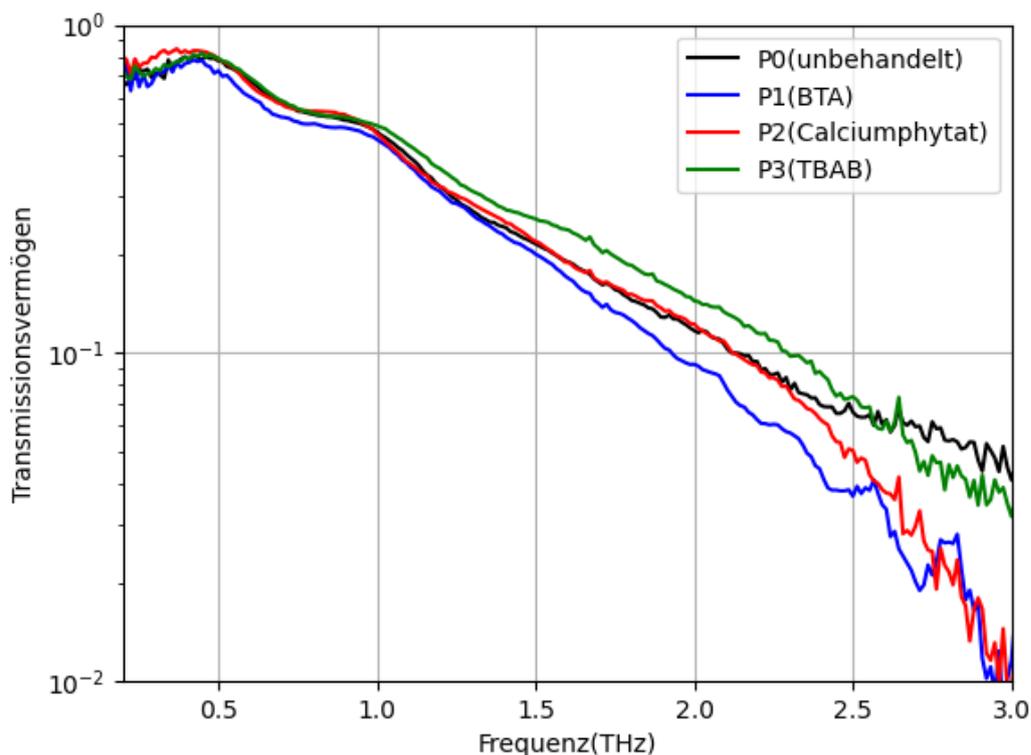


Abb. 15: log-Darstellung des Transmissionsvermögens der einzelnen Proben

#### 4.4. Interpretation

Es ist zu erkennen, dass die Transmission im höheren Frequenzbereich abfällt, eine Ursache ist eine breite Anregung im höheren Frequenzspektrum. Eine charakteristische materialspezifische Anregung in diesem Frequenzbereich ist nicht erkennbar. Entlang des Verlaufes aller Proben ist aber in regelmäßigen frequenzabständen ein Peak erkennbar. Dies wird von einer Interferenz des THz-Pulses in der Probe verursacht, da die Wellenlänge von einem 1 THz ungefähr 0,3 mm und die Dicke der Proben zwischen 0,2 mm und 0,13 mm beträgt. Wenn die Dicke der Probe die Länge der Wellenlänge trifft, entsteht bei der Reflektion eine konstruktive Interferenz. Dabei wird die Welle an den Oberflächen im Inneren der Probe reflektiert.

#### 4.5. Berechnung des Modells

Die Transmission durch eine Schicht ist als Skizze in Abb. 16 dargestellt.

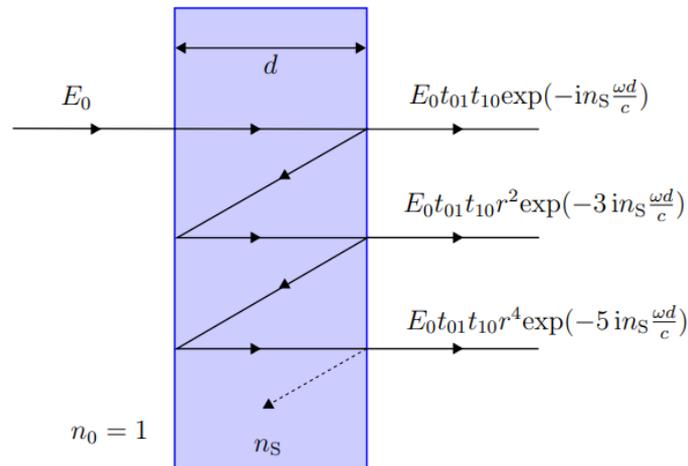


Abb. 16: (Wettstein, 2023) Reflexionen der Welle in einer Schicht

Sie berechnet sich aus der Summe, der auf der rechten Seite transmittierten, elektrischen Wellen. Die Summe der transmittierten Welle ergibt.

$$E_t = E_0 t_{01} t_{10} \exp(-in_s \frac{\omega d}{c}) \sum_{j=0}^{\infty} r^{2j} \exp\left(-2jin_s \frac{\omega d}{c}\right) \quad (4.2)$$

$c$  ist dabei die Lichtgeschwindigkeit. Bei  $t_{01}$  und  $t_{10}$  handelt es sich um die Transmissionskoeffizienten.  $t_{01}$  bezieht sich auf den Übergang von  $n_0$  nach  $n_s$  und  $t_{10}$  von  $n_s$  nach  $n_0$ .  $r$  bezeichnet den Reflektionskoeffizienten. Beide sind vom Brechungsindex  $n_s$  und  $n_0$  abhängig.

$$t_{01} = \frac{2n_0}{n_0+n_s} \quad t_{10} = \frac{2n_s}{n_0+n_s} \quad r = \frac{n_0-n_s}{n_0+n_s} \quad (4.3)$$

Die Summe  $\sum_{j=0}^{\infty} r^{2j} \exp\left(-2jin_s i \frac{\omega d}{c}\right)$  kann mit Hilfe der geometrischen Summenformel vereinfacht werden, dies ergibt für  $E_t$ :

$$E_t = E_0 t_{01} t_{10} \exp(-in_s \frac{\omega d}{c}) \frac{1}{1 - r^2 \exp(-2in_s \frac{\omega d}{c})} \quad (4.4)$$

Bei dem Ergebnis der geometrischen Summe handelt es sich dabei um den Fabry-Pérot Term. Dieser ist für die Interferenz verantwortlich. Er ist abhängig von der Dicke des Materials  $d$ , dem Brechungsindex  $n_s$  und der Kreisfrequenz  $\omega$ .

$$E_{ref} = E_0 \exp(-in_0 \frac{\omega d}{c}) \quad (4.5)$$

Um das Transmissionsvermögen zu erhalten, wird wieder das Betragsquadrat vom Quotienten  $\frac{E_t}{E_{ref}}$  gebildet.

$$T = \left\| \frac{t_{01} t_{10} \exp(-in_s \frac{\omega d}{c}) \exp(in_0 \frac{\omega d}{c})}{1 - r^2 \exp(-2in_s \frac{\omega d}{c})} \right\|^2 \quad (4.6)$$

Die Welle wird nach dem Durchlaufen der Schicht der Dicke  $d$  mit der Referenzwelle verglichen, wonach der Phasenverlauf der Welle  $E_{ref}$  mit dem Term  $\exp(-in_0 \frac{\omega d}{c})$  berücksichtigt wird. Bei dem berechneten Modell handelt es sich um das Transmissionsvermögen, grafisch dargestellt in Abb. 17. Da die Transmission abhängig ist vom Brechungsindex und dieser von der Frequenz, wird im Modell eine Näherung für den Brechungsindex in Abhängigkeit der Frequenz verwendet. Der Imaginärteil steht proportional zum Absorptionskoeffizienten. (Demtröder, 2013, S. 236) Der imaginäre Teil des Brechungsindex  $n_s$  wird, ausgehend vom Frequenzverlauf der Transmission, linear genähert. Für die Werte des berechneten Modells wurde die Dicke  $d$  0,18 mm verwendet. Für die Näherung  $n_\omega$  wurden folgende Werte gewählt.

$$n_\omega = 1,64 + i \left( 0,2 \frac{\omega}{2\pi f_{max}} + 0,022 \right) \quad f_{max} = 3 \text{ THz} \quad (4.7)$$

$\omega$  ist dabei die Kreisfrequenz.

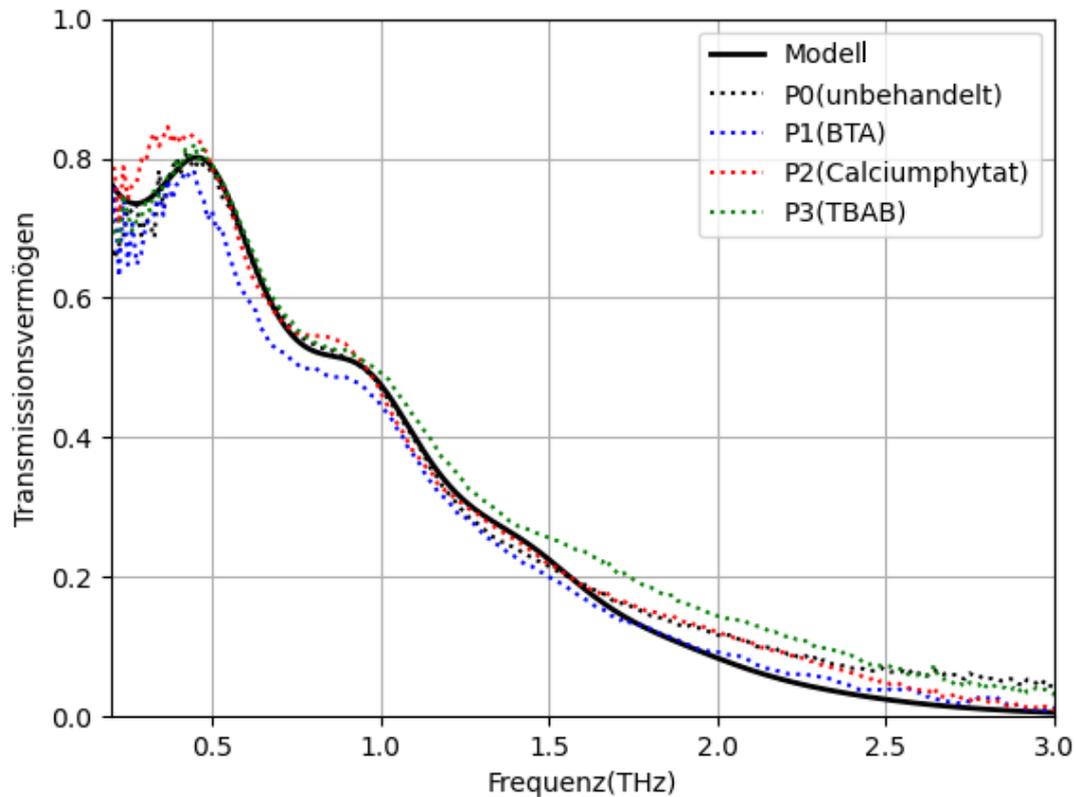


Abb. 17: Berechnetes Transmissionsvermögen des Modells im Vergleich zu den Messungen

#### 4.6. Berechnung des Brechungsindex

Da es sich bei den gemessenen Peaks um eine Interferenzerscheinung handelt, kann mit Hilfe der Frequenzen der Peaks und der Dicke  $d$  so der Betrag des Brechungsindex  $n_\omega$  bestimmt werden. Die (Fabry-Pérot) Resonanzfrequenz in einem dicken Medium bei senkrechtem Eintritt ist in Abb. 18 dargestellt.

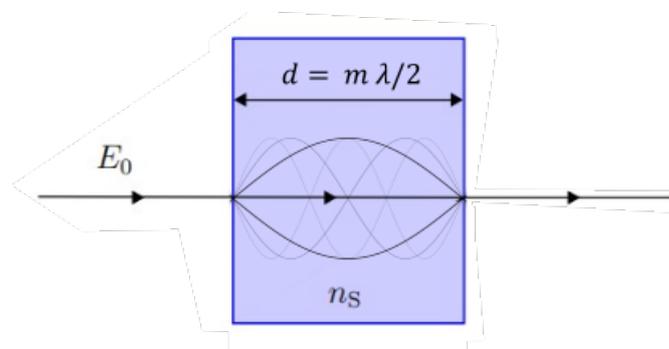


Abb. 18: Stehende Welle in einer Schicht

$m$  ist dabei eine ganzzahlige Mode der Eigenfrequenz. Die Wellenlänge  $\lambda$  ergibt sich aus der Frequenz und dem Brechungsindex mit,

$$\lambda = \frac{c}{n_s f} \quad (4.8)$$

Demnach ergibt sich für  $n_s$  :

$$n_s(m) = m \frac{c}{2df} \quad (4.9)$$

(Demtröder, 2013, S. 313)

Ausgehend von den Peaks der einzelnen Proben, dargestellt in Abb.19 und den gemessenen Dicken der Proben, erhält man den Brechungsindex zur jeweiligen Resonanzfrequenz.

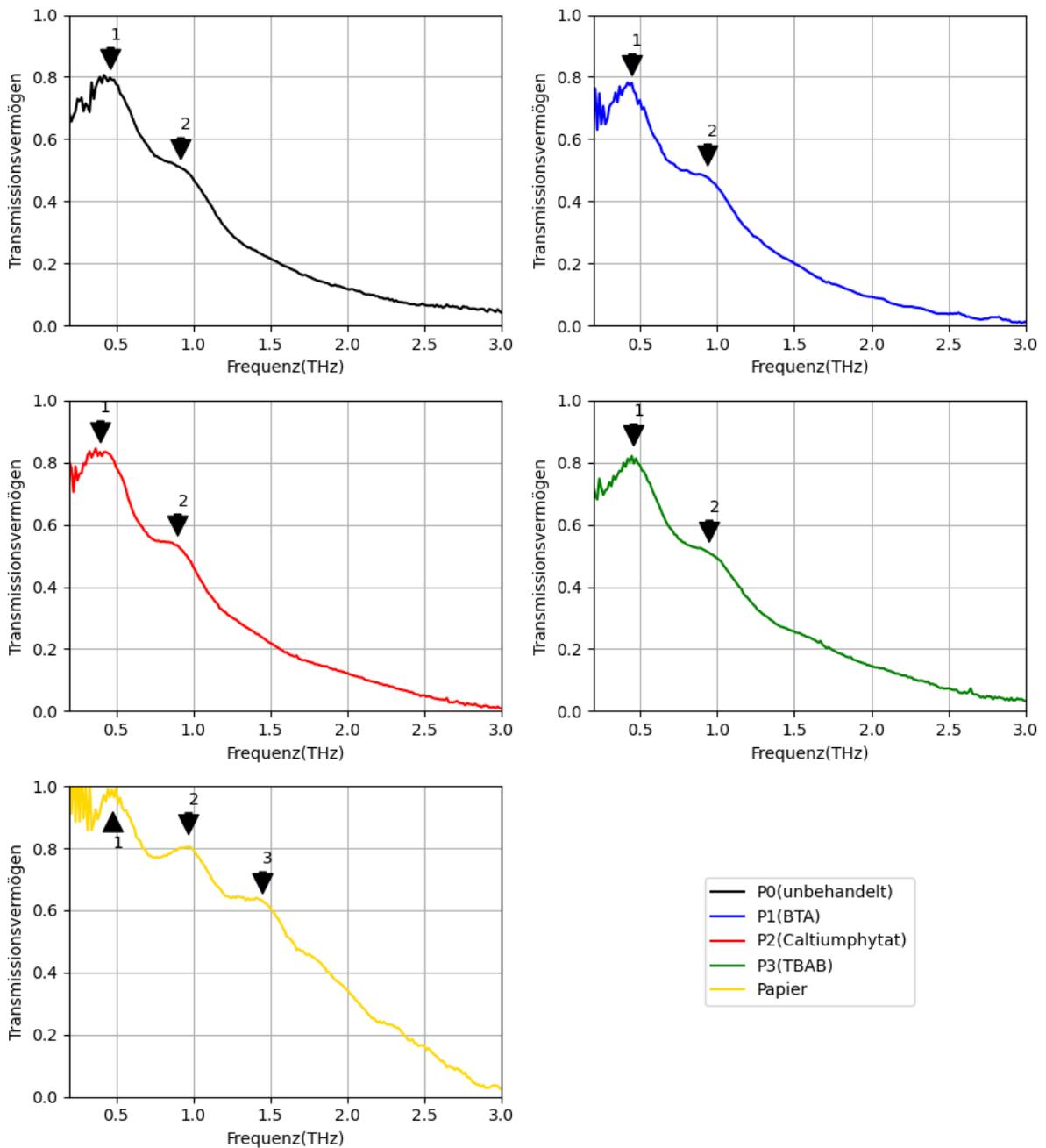


Abb. 19: Position der Peaks der einzelnen Proben

In Tabelle 1 wurde der Brechungsindex der Proben zur jeweiligen Mode berechnet.

	$d[mm]$	$f_{m=1}[THz]$	$f_{m=2}[THz]$	$n_c(m = 1)$	$n_c(m = 2)$
unbehandelt	0,171	0,465	0,92	1,88	1,90
BTA	0,169	0,45	0,94	1,97	1,88
Calciumphytat	0,182	0,4	0,9	2,05	1,83
TBAB	0,151	0,46	0,93	2,15	2,13
Papier	0,2	0,48	0,97	1,56	1,54

Tabelle 1: Betrag des Brechungsindex  $n_c$  bei der dazugehörigen (Fabry-Pérot) Resonanzfrequenz

## 5. Weitere Messungen

Es sind Unterschiede der einzelnen Proben bei den Messungen erkennbar. Es ist jedoch schwer zu sagen, ob die Ursache, dieser Unterschiede, die aufgetragenen Stoffen sind, oder ob es an den Unregelmäßigkeiten des Pergaments liegt. Um festzustellen, ob die gemessenen Unterschiede der einzelnen Proben von den aufgetragenen Stoffen herrühren oder es an den Inhomogenitäten des Pergaments liegt, wurden die Messungen einer Probe an unterschiedlichen Stellen und verschiedene Konzentrationen eines Stoffes durchgeführt.

### 5.1. Zwei Stellen einer Probe

Da es sich beim Material um ein natürlich gewachsenes, organisches und handwerklich, nach altertümlichen Methoden, hergestelltes Material handelt, ist daher mit gewissen Inhomogenitäten zu rechnen.

In der nächsten Messung wurde die Probe BTA an zwei verschiedenen Stellen spektroskopisch gemessen sowie pro Stelle drei Dicke-Messungen durchgeführt. Die gemessene Transmission an den zwei Stellen ist in Abb. 20 dargestellt.

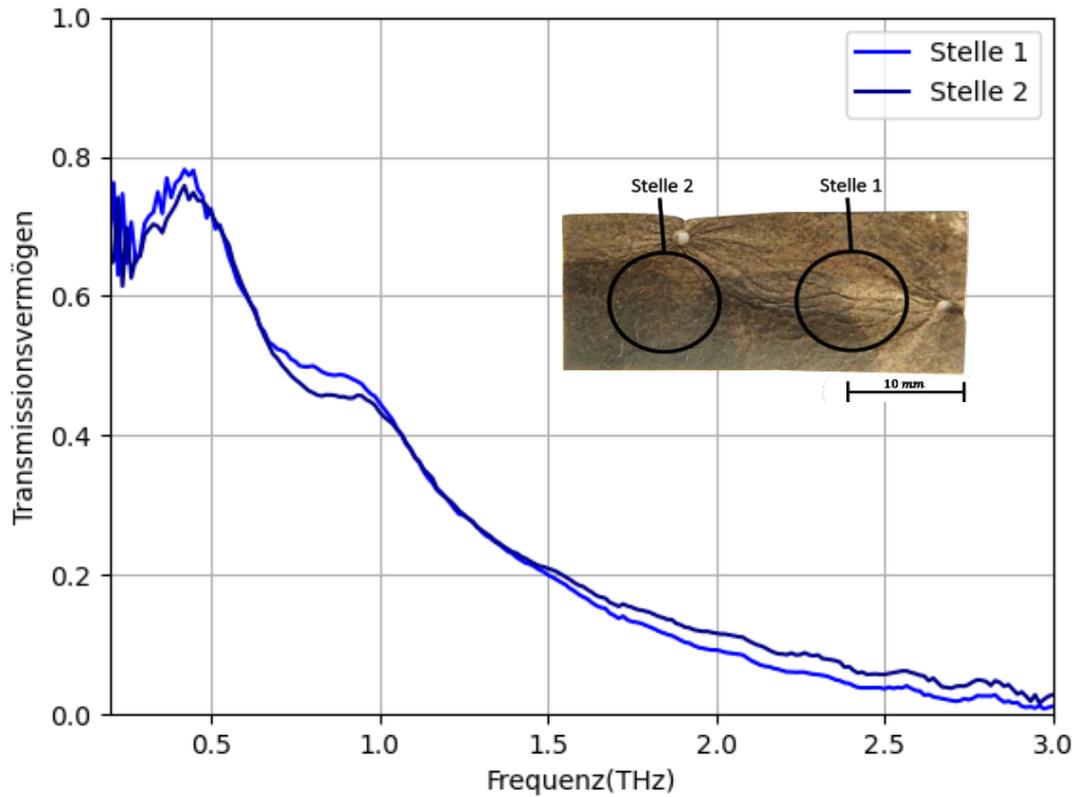


Abb. 20: Transmissionsvermögen der Probe BTA an zwei verschiedenen Stellen

Man erkennt an dem Grafen, dass sich die Form des Grafen an Stelle 1 und Stelle 2 sehr ähneln, jedoch zueinander verschoben sind. Weiters gibt es im höheren Frequenzspektrum zwischen 1,5 THz und 3 THz eine Abweichung. Die Dicken der Stellen unterscheiden sich auch deutlich. In der Tabelle 2 sind die Werte des berechneten Brechungsindex zu den jeweiligen Frequenz Peaks dargestellt.

	$d[\text{mm}]$	$f_{m=1}[\text{THz}]$	$f_{m=2}[\text{THz}]$	$n_c(m = 1)$	$n_c(m = 2)$
Stelle 1	0,172	0,455	0,93	1,91	1,87
Stelle 2	0,157	0,48	0,96	1,98	1,98

Tabelle 2: Betrag des Brechungsindex  $n_c$  bei der dazugehörigen (Fabry-Pérot) Resonanzfrequenz. Die Standardabweichung der gemessenen Dicke der Stelle 1 beträgt dabei 0,007 mm und die der Stelle 2 0,002 mm

## 5.2. Unterschiedliche Konzentrationen eines aufgetragenen Stoffes

Da es sich z.B. bei der BTA-Lösung nur um eine 3% Lösung handelt und diese als Gel auf die Probe aufgestrichen wurde, befindet sich nur eine geringe Menge BTA auf der Probe. Bei der weiteren Messung wurde noch untersucht, ob der Stoff BTA in höheren Konzentrationen bei den Messungen nachweisbar ist. Dafür wurde auf ein homogenes Material eine BTA Ethanol Lösung in verschiedenen Konzentrationen aufgetragen und getrocknet. Als Material wurde Papier verwendet. Abb.21 zeigt ein Foto der Proben.

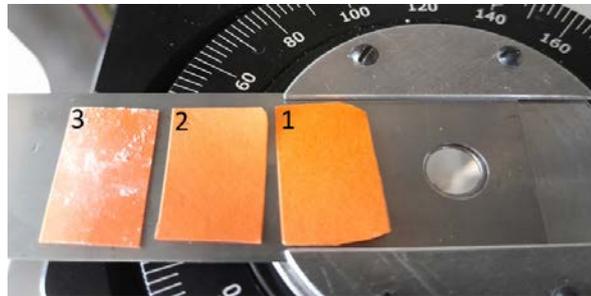


Abb. 21: Foto der drei mit BTA behandelte Proben vor der Messung im Spektrometer

Bei der Probe 1 wurde reines Ethanol aufgetragen. Die Probe 2 wurde wie bei der Pergamentprobe mit einer 3% BTA-Lösung bestrichen, bei der Probe 3 wurde eine 25% BTA-Lösung verwendet. Diese wurden nach dem auftragen einen Tag lang luftgetrocknet. Bei der Probe 3 sind nach dem Austrocknen bereits auskristallisiertes BTA an der Oberfläche erkennbar. Die Messung ist in Abb. 22 dargestellt. Man kann erkennen, dass das Transmissionsvermögen wie bei den anderen Proben bei höherer Konzentration abnimmt, weiters sieht man im Verlauf der Kurve, dass das Oszillieren zwischen den Peaks verschwindet. Durch die vermutlich rauere Oberfläche der BTA-Kristalle wird die Interferenz gedämpft. Charakteristische Absorptionen sind im Speziellen nicht zu erkennen.

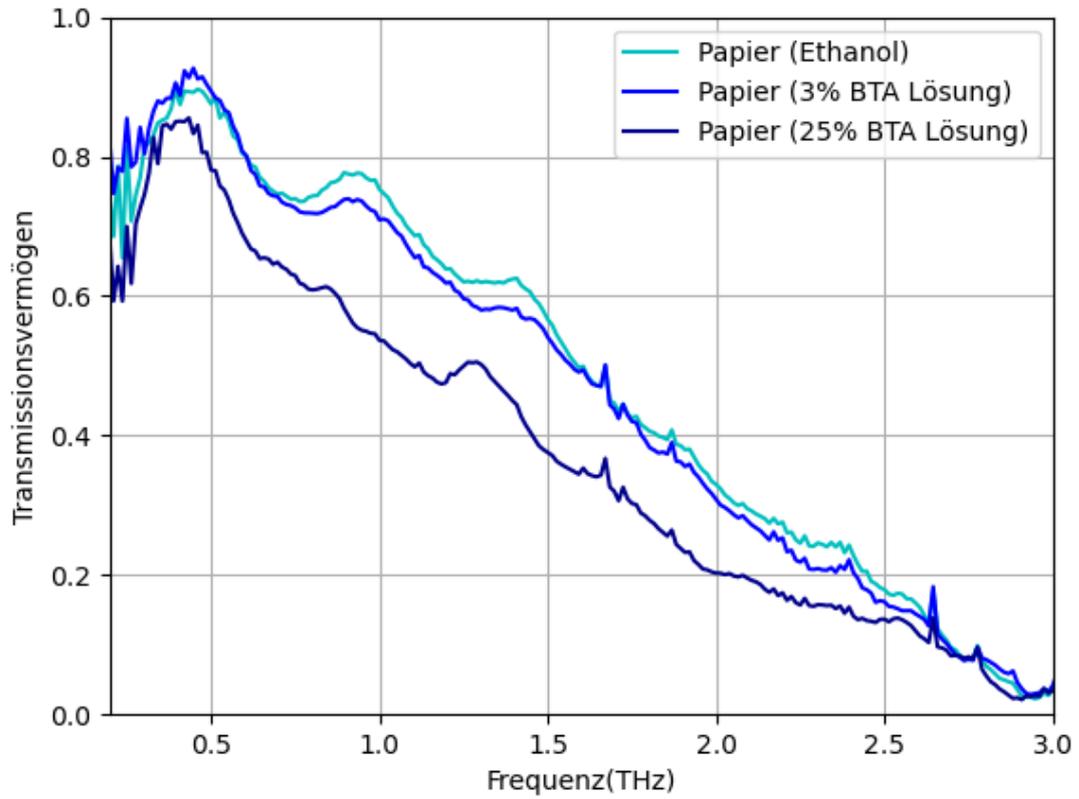


Abb. 22: Zu sehen ist das Transmissionsvermögen der einzelnen mit BTA-Lösung behandelten Papier Proben. Als Referenz wurde Papier mit reinem Ethanol bestrichen und getrocknet. Dargestellt in türkis

## 6. Zusammenfassung

Da es im Vorhinein nicht klar war, was zu beobachten sein wird, da THz-Spektroskopie an Kunstobjekten noch kaum untersucht wurde, war nicht abzusehen, welche Erkenntnisse diese Messungen im vollen Umfang ergeben werden. Bei der Untersuchung von Rauschgift wurde THz-Spektroskopie bereits erfolgreich eingesetzt. (Kawase, Ogawa, & Watanabe, 2003)

Die Resultate dieser Arbeit waren unter anderem eine in der Messung klar zu erkennende charakteristische Absorption der Proben und eine deutlich erkennbare Interferenzerscheinung, welche verwendet wurde, um den Brechungsindex bei der Fabry-Pérot Resonanzfrequenz zu berechnen. Die aufgetragenen Stoffe auf das Pergament konnten nicht eindeutig nachgewiesen werden sowie auch nicht die Wechselwirkung jener mit dem Pergament.

Die THz-Time-Domain-Spektroskopie eignet sich gut für Messungen an wertvollen Proben, da sie die Probe bei der Messung nicht beschädigt. Zusätzlich ist die THz-Strahlung bei der Messung für den Menschen ungefährlich.

Die gemessenen Daten können Aufschluss über das Material der Probe an sich geben. Spuren von Stoffen sind in geringen Mengen schwieriger nachzuweisen, wenn sie keine charakteristischen Anregungen im gemessenen Frequenzbereich besitzen.

## 7. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: (Von Meister des Anton von Burgund - WP:de, 2023) Seiten aus dem Gebetbuch: Dargestellt sind links die vier Evangelisten, Johannes und rechts ein Sprichwort in der Bordüre.....	5
Abb. 2: Foto der zugesandten Proben mit Beschriftung .....	6
Abb. 3: P0 .....	6
Abb. 4: P1 .....	6
Abb. 5: P2 .....	7
Abb. 6: P3 .....	7
Abb. 7: a) Seitenansicht der photoleitenden Antenne, b) Frontansicht der photoleitenden Antenne..	8
Abb. 8: schematische Zeichnung des Spektrometers .....	9
Abb. 9: THz-Puls im Vakuum .....	10
Abb. 10: Frequenzabhängige Intensitäten des THz-Pulses .....	11
Abb. 11: a) Vergleich der Signale in Luft und Vakuum nach Zeit, starkes Rauschen und Verzögerung des Signals ist erkennbar. b) Vergleich der Signale in Luft und Vakuum nach Frequenz, deutliche Absorptionen im Frequenzspektrum der Luft sind erkennbar.....	12
Abb. 12: Foto des Messtisches mit Probe P1 .....	13
Abb. 13: Foto des Spektrometers.....	13
Abb. 14: Transmissionsvermögen der einzelnen Proben.....	14
Abb. 15: log-Darstellung des Transmissionsvermögens der einzelnen Proben .....	15
Abb. 16: (Wettstein, 2023) Reflektionen der Welle in einer Schicht .....	16
Abb. 17: Berechnetes Transmissionsvermögen des Modells im Vergleich zu den Messungen .....	18
Abb. 18: Stehende Welle in einer Schicht .....	18
Abb. 19: Position der Peaks der einzelnen Proben .....	19
Abb. 20: Transmissionsvermögen der Probe BTA an zwei verschiedenen Stellen .....	21
Abb. 21: Foto der drei mit BTA behandelte Proben vor der Messung im Spektrometer .....	22
Abb. 22: Zu sehen ist das Transmissionsvermögen der einzelnen mit BTA-Lösung behandelten Papier Proben. Als Referenz wurde Papier mit reinem Eternol bestrichen und getrocknet. Dargestellt in türkis.....	23

## 8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Betrag des Brechungsindex $n_c$ bei der dazugehörigen (Fabry-Pérot) Resonanzfrequenz...	20
Tabelle 2: Betrag des Brechungsindex $n_c$ bei der dazugehörigen (Fabry-Pérot) Resonanzfrequenz. Die Standardabweichung der gemessenen Dicke der Stelle 1 beträgt dabei 0,007 mm und die der Stelle 2 0,002 mm.....	21

## 9. Literaturverzeichnis

- Demtröder, W. (2013). *Experimentalphysik 2*. Erwin-Schrödinger-Str. 46 67663 Kaiserslautern Deutschland: Springer Spektrum.
- Hofmann, C. (2020). *Project Proposal Material analysis and conservation of Codex 1856, the so-called Black Prayer Book, Horarium*. Wien.
- Kawase, K., Ogawa, Y., & Watanabe, Y. (2003). *Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs*. National Research Institute of Police Science, 6-3-1 Kashiwanoha, Kashiwa, 277-0882, Japan: Optical Society of America.
- Kiyomi, S. (2005). *Terahertz Optoelectronics*. Berlin: Springer.
- NumPy, D. (2023). *numpy.org*. Von <https://numpy.org/doc/stable/reference/routines.fft.html>. abgerufen
- Nuss, M., & Orenstein, J. (1998). Terahertz Time-Domain Specktroscopy. In G.Grüner, *Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy* (S. 9-50). Berlin Heidelberg: Springer.
- Von Meister des Anton von Burgund - WP:de, C. B.-S. (2023). <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=25419304>.
- Wettstein, J. (2023). *Novel effects in magnetoelectric materials (noch nicht veröffentlicht)*. Wien.
- Zhang, X.-C., & Xu, J. (2010). Generation and Detection of THz Waves. In *Introduction to THz Wave Photonics* (S. 27-47). Springer.