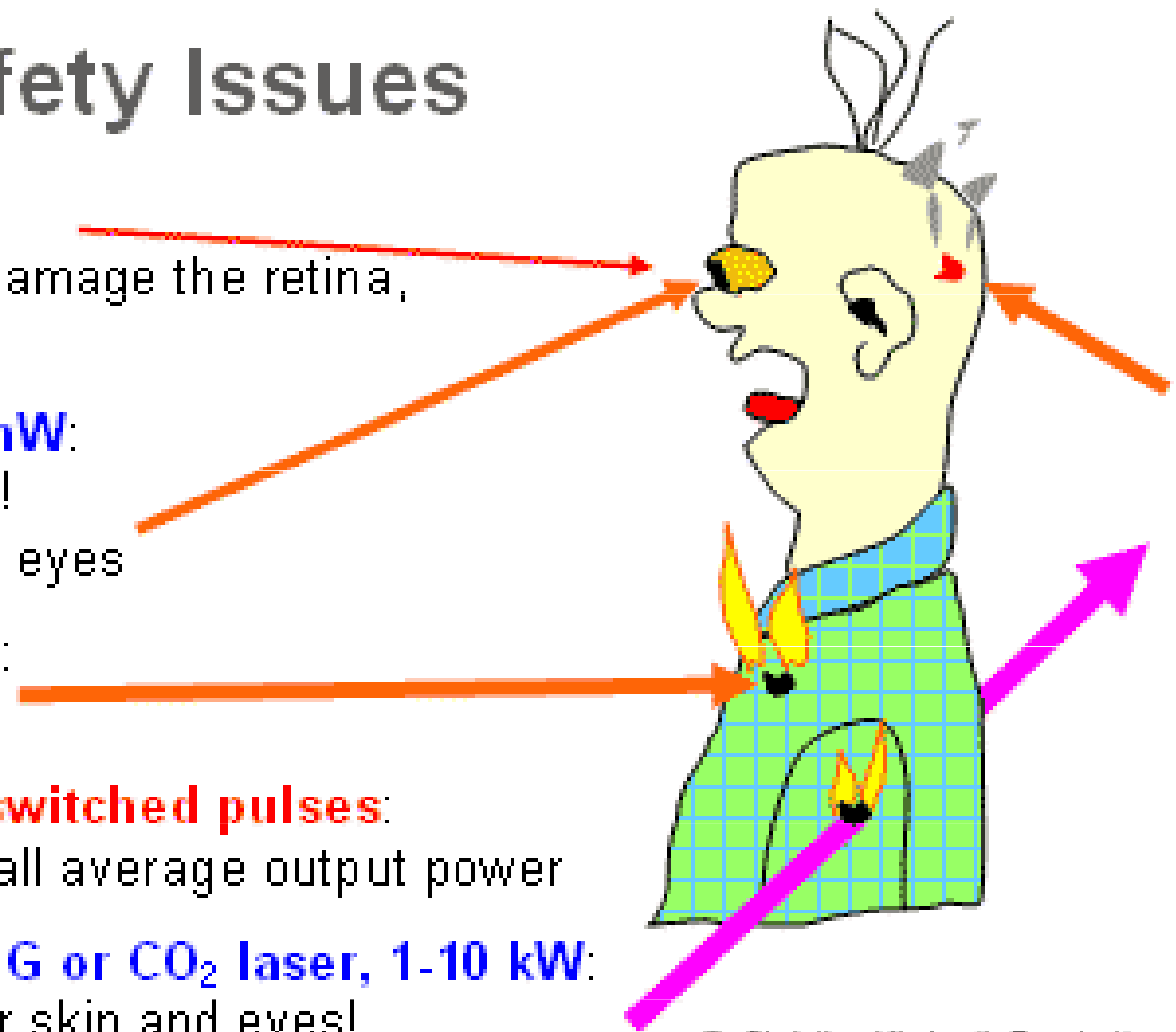


Bezpečnost práce s lasery



Laser Safety Issues

- **Laser pointer, 3 mW:**
rather bright; could quickly damage the retina,
but: blinking reflex helps
- **Small Nd:YAG laser, 100 mW:**
invisible – no blinking reflex!
⇒ rather dangerous for the eyes
- Larger **Nd:YAG laser, 10 W:**
burns skin and clothes
- Small **Nd:YAG laser** für **Q-switched pulses:**
very hazardous even for small average output power
- Industrial high power **Nd:YAG or CO₂ laser, 1-10 kW:**
for welding; not beneficial for skin and eyes!



Pokud laser pracuje na určitých vlnových délkách, na které je schopno se oko soustředit a které mohou být dobře soustředěny sítnicí a rohovkou oka, tak vysoká koherence a malý rozptyl laserového paprsku může u některých typů laserů způsobit, že je přijímaný paprsek soustředěn pouze do extrémně malého bodu na sítnici. To vede k bodovému přehřátí sítnice a k trvalému poškození zraku.

Extended and Point Source Power Density at the Retina

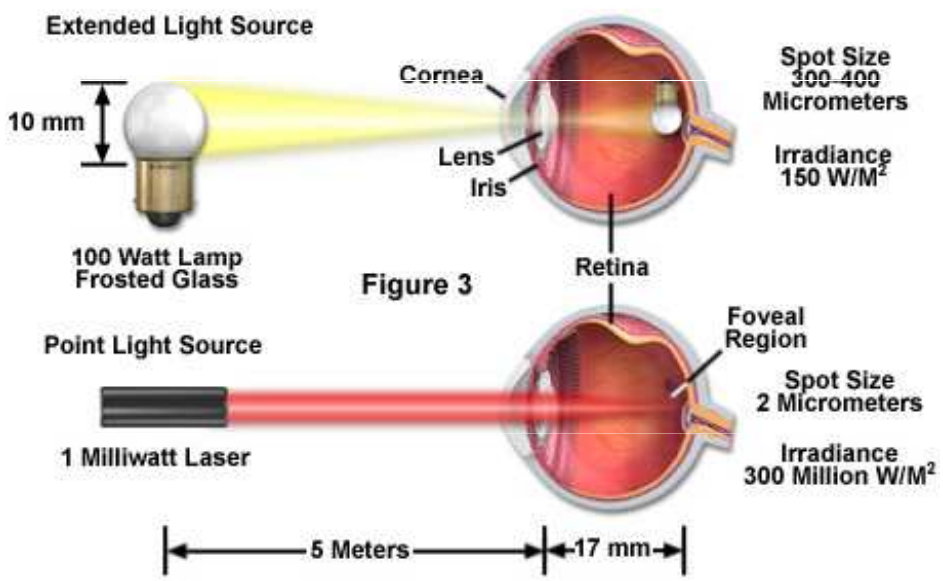
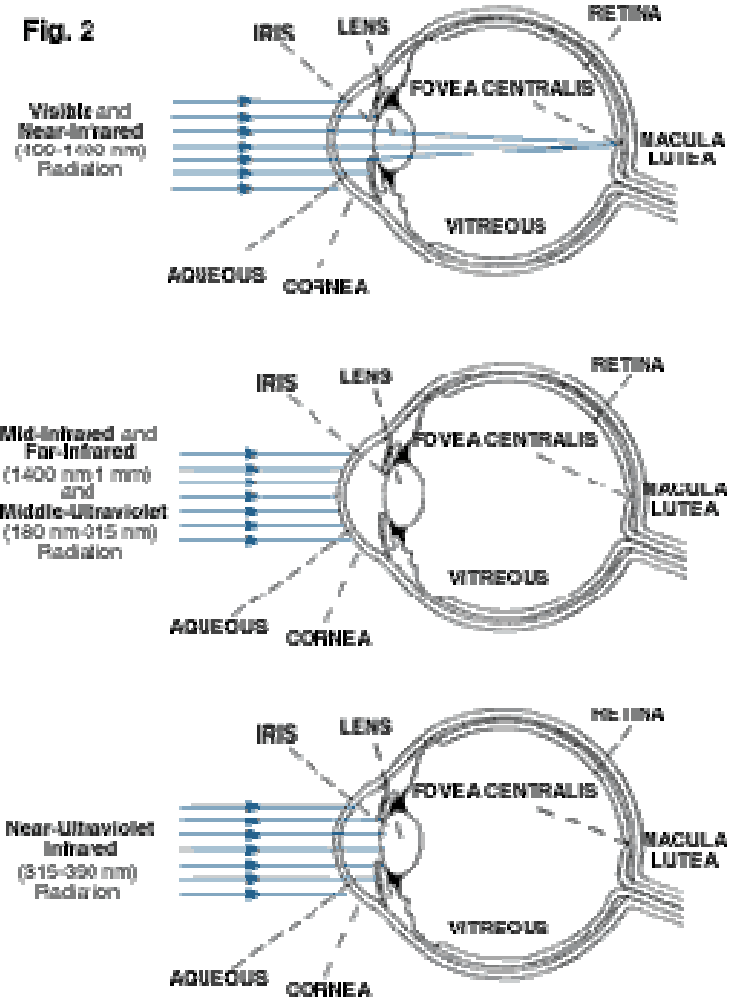


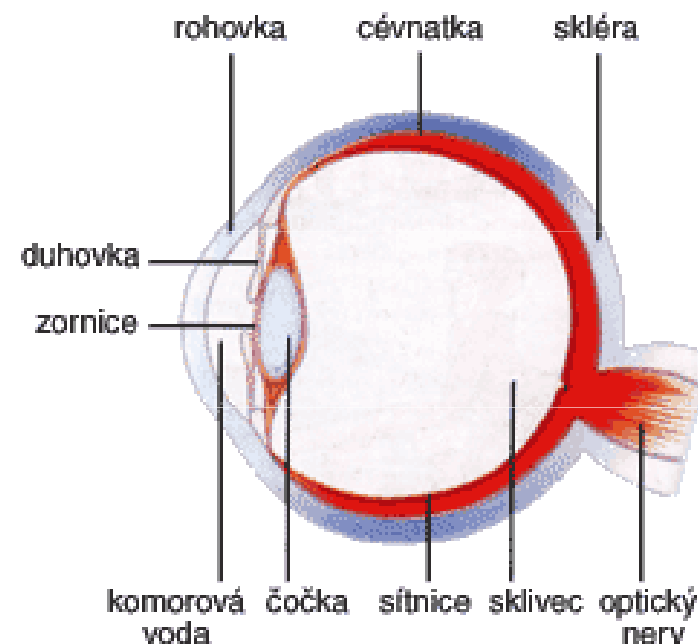
Figure 3



Poškození oka laserem

Vlnová délka

180–315 nm (UV-B, UV-C)	fotokeratitida (zánět rohovky)
315–400 nm (UV-A)	fotochemický zákal oční čočky
400–780 nm (visible)	fotochemické poškození sítnice
780–1400 nm (near-IR)	zákal, popálení sítnice
1.4–3.0 μm (IR)	Proteiny v komorovém moku, zákal, popálení sítnice
3.0 μm–1 mm	popálení sítnice



Bezpečnostní třídy laserů

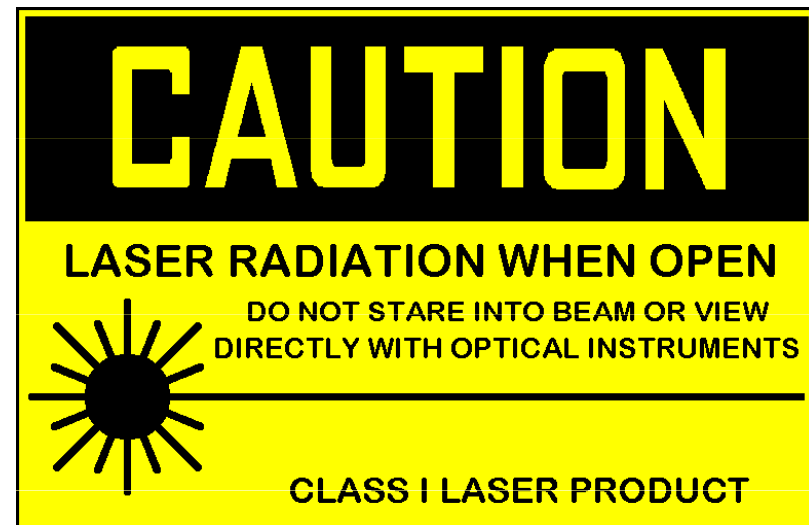
Třída I: viditelné záření, velmi malý výkon, nevyžadují bezpečnostní opatření.

Třída 1M: laser je bezpečný, kromě toho kdy paprsek prochází zvětšovací optikou (mikroskop, dalekohled).

Laserové tiskárny

CD-ROM

CD přehrávače



Bezpečnostní třídy laserů

Třída II:

kontinuální laser, viditelné záření, nízký výkon (méně než 1 mW)

přímý pohled do zdroje možný, oko ochrání mrkací reflex

Laserová ukazovátka

Geodetické lasery
(vyměřování)



Bezpečnostní třídy laserů

Třída IIIa:

kontinuální laser, střední výkon (1 mW až 5 mW), jinak totéž jako třída II

oko již může být poškozeno za pohledu do zdroje pomocí optické soustavy (např. dalekohled).

Laserová ukazovátka

Laserové skenery



Bezpečnostní třídy laserů

Třída IIIb:

IR a VIS lasery, střední výkon (cw: 5 - 500mW, pulsní 10 J/cm²)

nebezpečí poškození oka, nutno používat ochranné pomůcky (i při pozorování odrazu).

Spektrometrie

Stereolitografie

Laserové show



Bezpečnostní třídy laserů

Třída IV:

totéž jako třída III b), vysoký výkon střední výkon (cw: nad 500mW, pulsní nad 10 J/cm²)

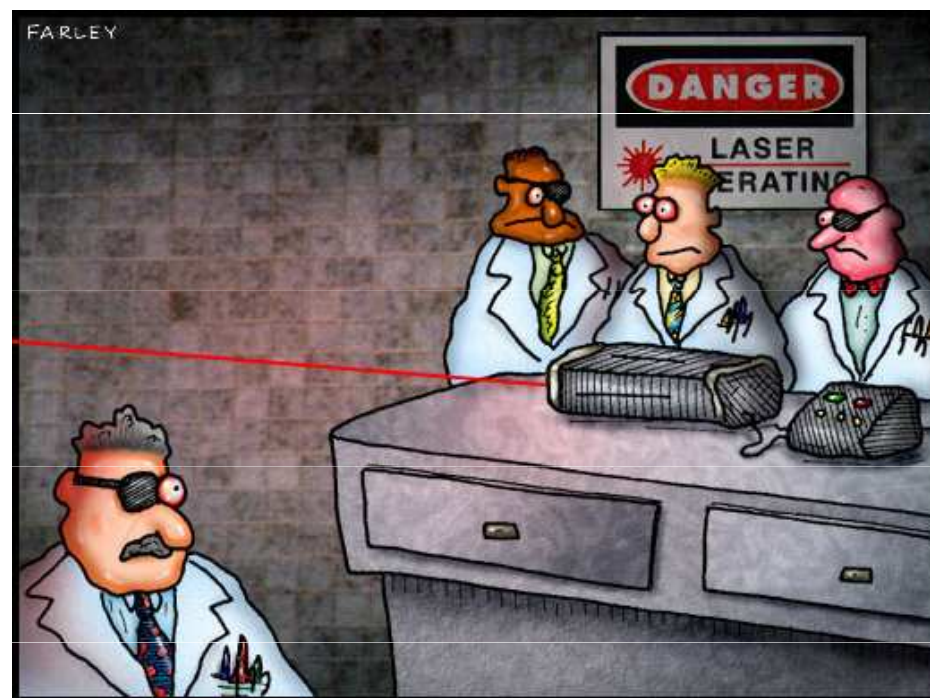
Chirurgie

Obrábění
(řezání, sváření, vrtání, ...)



Běžně dostupné lasery bývají maximálně ve třídě III (optické soustavy cd přehrávačů)

Výkonné lasery (třídy IV) jsou schopné způsobit popáleniny, řezné nebo tržné rány; případně způsobit požár.



Nejen záření je nebezpečné

- Vysoké elektrické napětí (např. pro výbojky).
- Použití nebezpečných chemikálií.
- Potenciálně explodující nebo implodující skleněné trubice (např. obloukové lampy).
- Nebezpečí požáru.
- Výpary, prach, horké kapky roztaveného materiálu (např. při obrábění laserem).
- Sekundární záření (např. UV nebo RTG záření), vznikající interakcí laserového paprsku s materiálem.

Interakce laseru s materiálem a laserové čištění

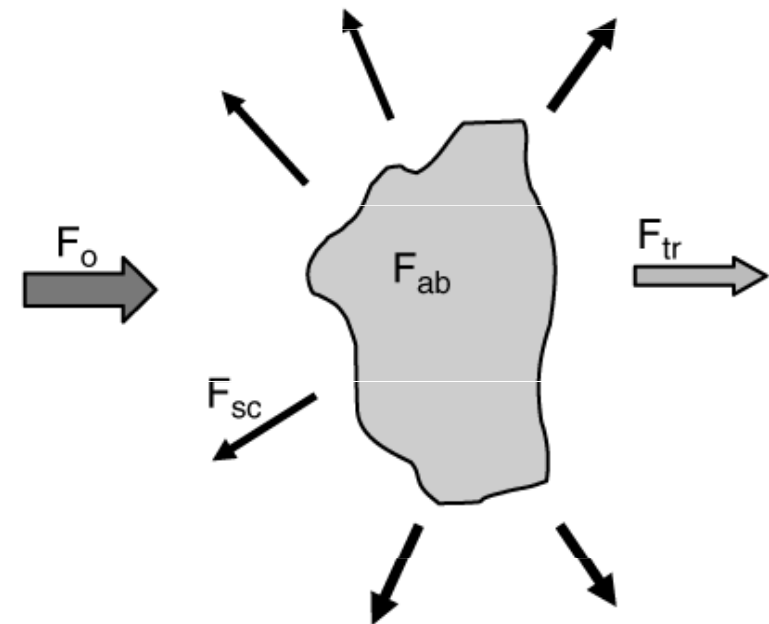


Interakce laserů s materiálem

$$F_0 = F_{ab} + F_{sc} + F_{tr}$$

Dopadající záření o fluenci F_0 interaguje s materiálem. F_{ab} , F_{sc} a F_{tr} jsou absorbovaná, rozptýlená a propuštěná část záření.

$$F_{ab} = F_{th} + F_{ph} + F_{fl}$$



Absorbovaná fluence F_{ab} může v materiálu způsobit termický efekt (F_{th}) nebo fotochemickou modifikaci (F_{ph}), část může být vyzářena jako fluorescence nebo fosforescence (F_{fl}).

Vlastnosti materiálu

koeficient odrazu (reflectivity) pro danou vlnovou délku

koeficient absorpce (absorptivity) pro danou vlnovou délku

koeficient rozptylu (scattering) pro danou vlnovou délku

drsnost povrchu

tepelná vodivost

tepelná kapacita

Parametry laseru a záření

vlnová délka (energie fotonu)

fluence (energie na jednotku plochy)

intenzita

délka pulsu

pulse repetition rate

hustota výkonu

mód (kontinuální / pulsní)

kvalita paprsku

koherenční délka

Druh okolní atmosféry

vzduch

inertní atmosféra (He, Ar)

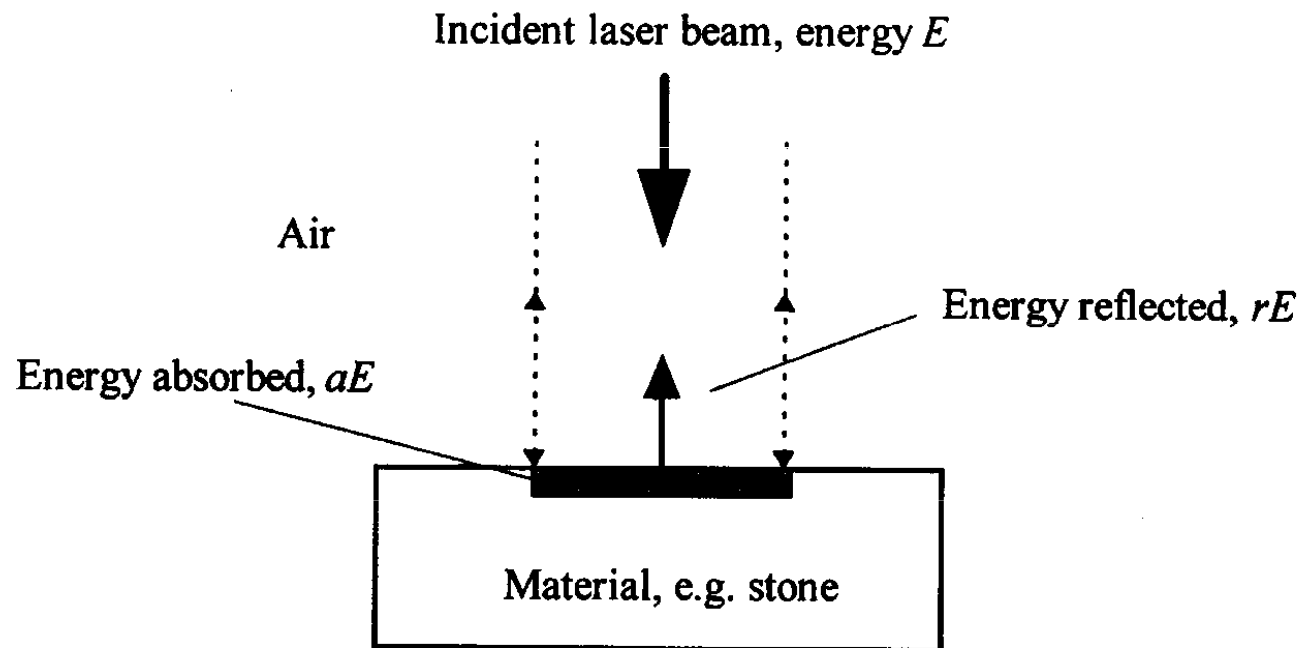
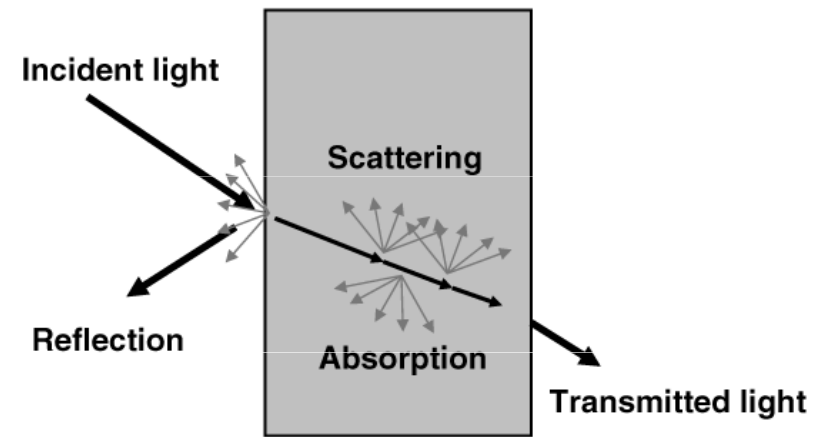
vakuum

Sekundární efekty: oxidace, nitridace, absorpce záření atmosférou

Absorpce záření

Lambert – Beerův zákon

$$I = I_0 e^{-\mu A l}$$



Assuming no transmission through material, $a + r = 1$

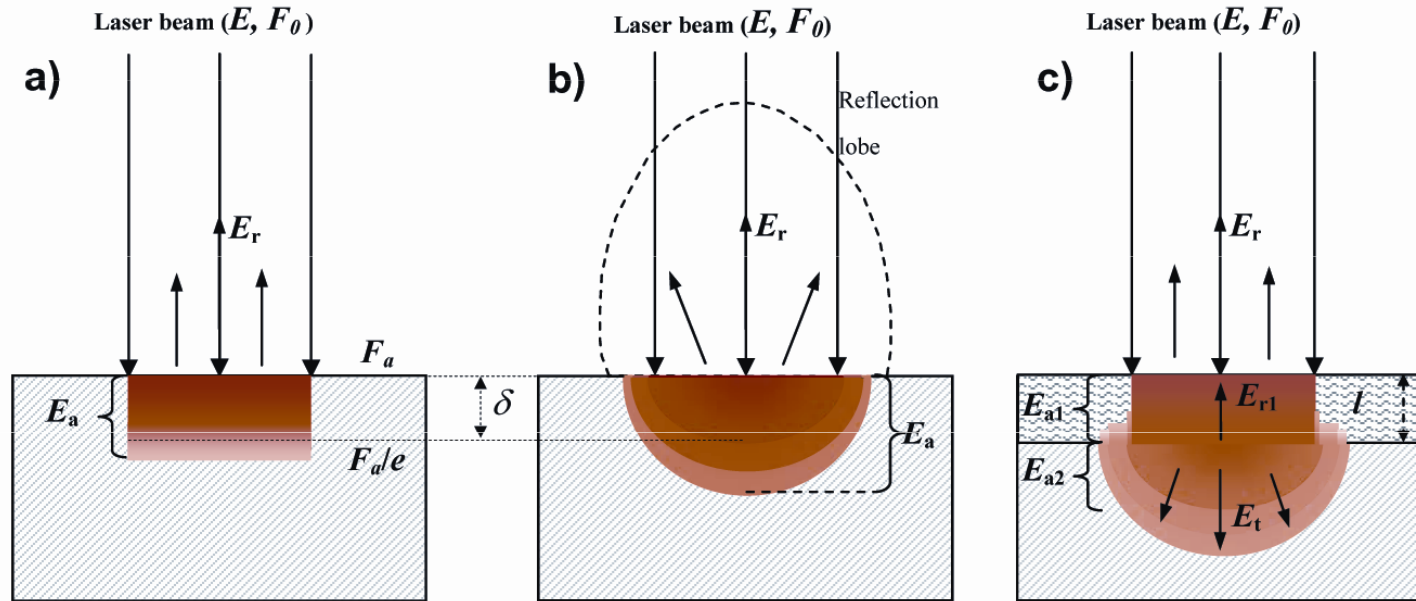


Fig. 2.1.1: Representation of energy redistributions in laser-material interaction: absorbing material (a), diffusing material (b), and the adjacent absorbing and diffusing materials layers (c). E_r , E_a =reflected and absorbed energies.

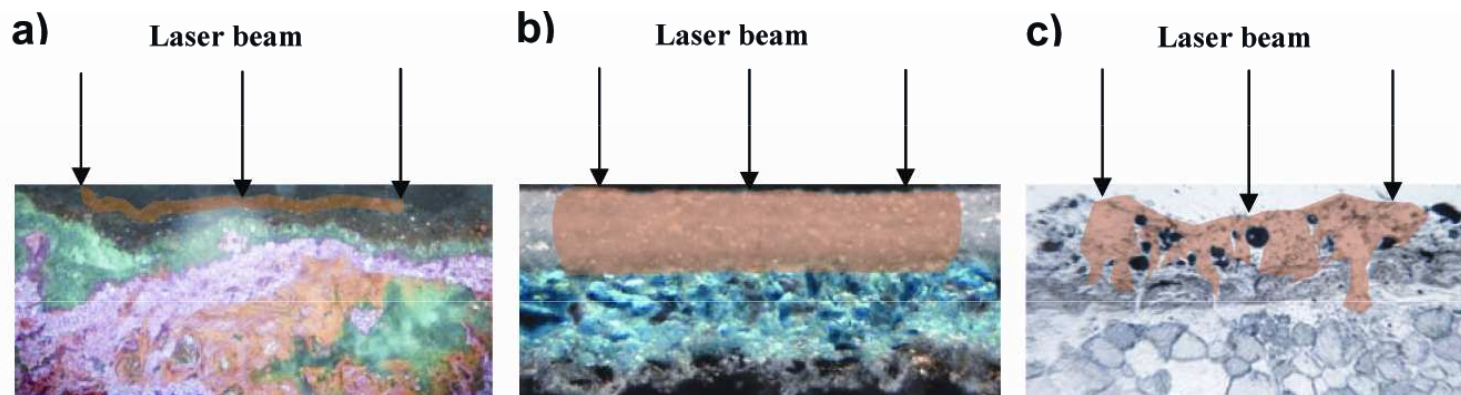


Fig. 2.1.2: Examples of material layers with different optical properties: a) absorbing, b) diffusing, c) intermediate situation. a) bronze-like organic binder patination on a mineralised bronze surface. b) whitewash layer on a paint azurite layer. c) Typical gypsum-matrix black crust on Ca-oxalates film and white marble substrate. The represented optical distributions are purely qualitative.

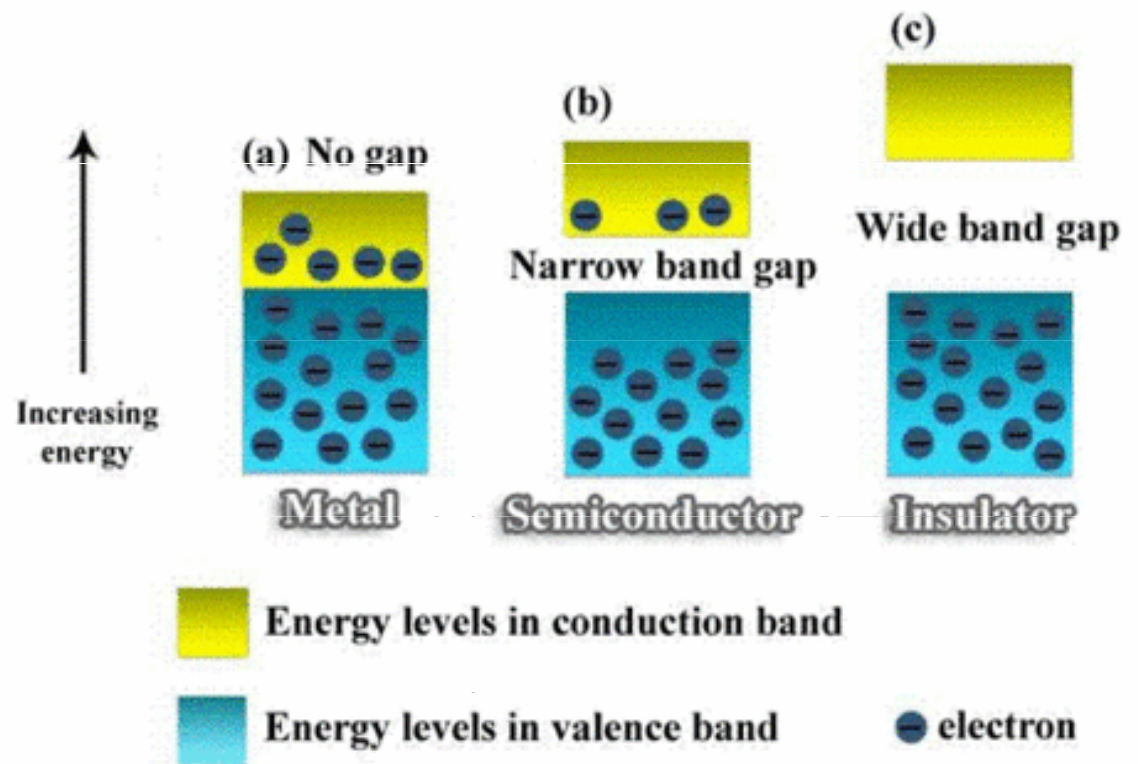
Absorpce záření

absorpce volnými elektrony (kovy)

vázanými elektrony (polovodiče) = excitace

vibrace mřížky

Excitace elektronů v molekule



Kovy

Interakce elektromagnetického záření s volnými elektrony v kovech je silná, penetrační hloubka záření je jen několik vlnových délek (skin depth). Absorpční koeficient kovů v blízké UV, VIS a blízké IR je mezi 10^5 a 10^7 cm^{-1} .

Reflektivita kovů v VIS se pohybuje mezi 0.25 a 0.95, v IR mezi 0.90 a 0.99; reflektivita výrazně klesá při vlnových délkách pod 300 nm (elektrony nemohou odpovídat na vysokou frekvenci UV záření). Některé kovy (Au, Cu, Cs) vykazují selektivní absorpci (= excitace elektronů v d-orbitalech) a tudíž i selektivní odraz (je zodpovědný za zbarvení těchto kovů).



Polovodiče a nevodiče

Zakázaný pás u **polovodičů** je úzký, za pokojové teploty je dostatečné množství elektronů tepelně excitováno do vodivostního pásu. K excitaci u polovodičů dochází v blízké IR a VIS (mezní vlnová délka).

Pro **nevodiče**, díky širokému zakázanému pásu, nejsou téměř žádné nosiče náboje za pokojové teploty termicky excitovány do vodivostního pásu a přechody mezi pásy se dějí jen v při excitaci v UV nebo VUV. V iontových materiálech (např. NaCl) jsou valenční elektrony silně lokalizovány na negativním iontu, optické spektrum obsahuje některé znaky atomových spekter (rezonance).

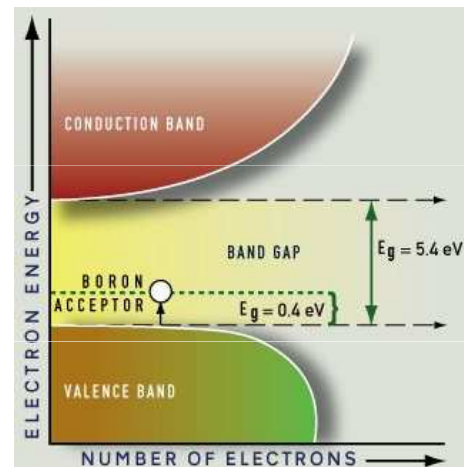
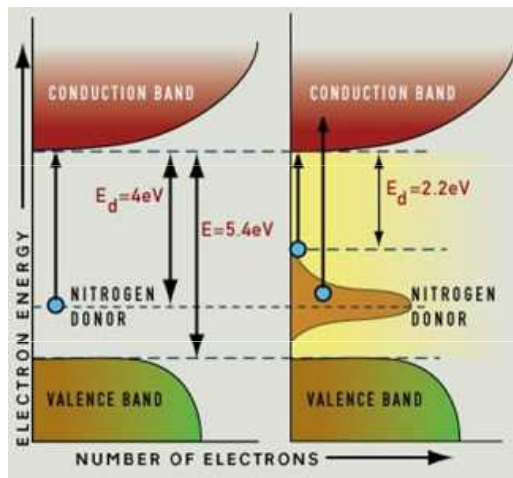
Reálné materiály (nevodiče a polovodiče) nejsou ideálně krystalické, vykazují různé defekty, které umožňují zaujímat elektronové stavy v zakázaném pásu. Tyto stavy jsou hlavně v VIS, materiály se jeví jako zbarvené.

Zbarvení diamantů

Diamant je bezbarvý minerál. Většinou se v něm ale vyskytují chemické příměsi, které způsobují jeho zbarvení. A tak se diamanty vyskytují v nejrůznějších barevných odstínech. V diamantu bez příměsí se elektrony mohou excitovat z do prázdného vodivostního pásu ze zaplněného valenčního pásu. Energie potřebná k excitaci elektronu z valenčního do vodivostního pásu se nachází v UV oblasti. Proto je diamant bezbarvý.



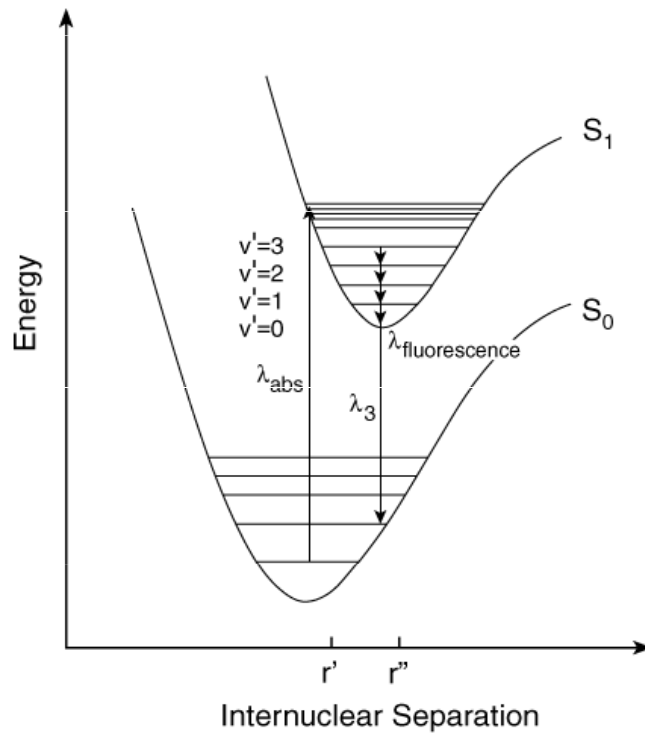
Dusík má o jeden valenční elektron více než uhlík. Několik atomů dusíku na 1 milion atomů uhlíku v diamantu vede ke vzniku donorové hladiny v zakázaném pásu. Díky je absorbováno záření v UV oblasti (modré a fialové světlo), což vede ke žlutému zbarvení diamantu.



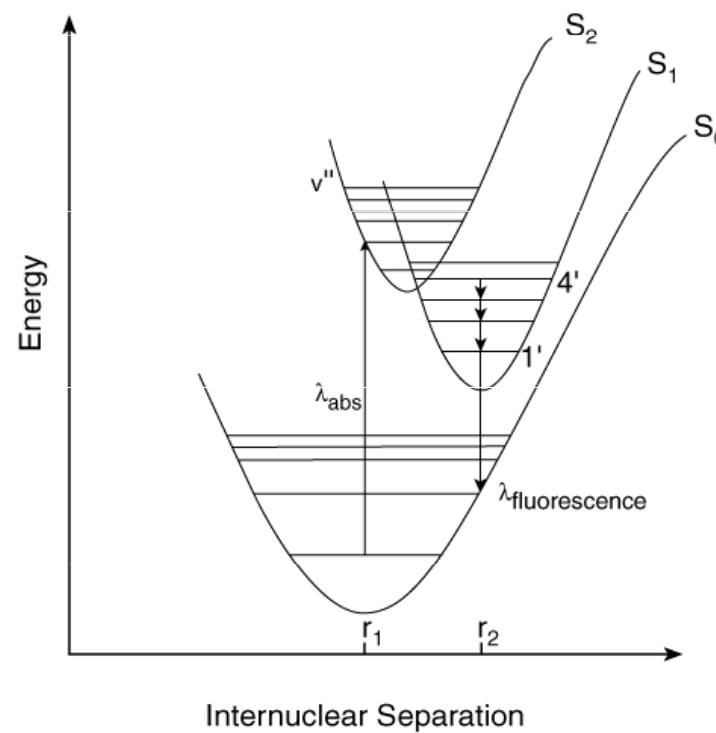
Bor má o jeden valenční elektron méně než uhlík. Několik atomů boru na 1 milion atomů uhlíku v diamantu vede ke vzniku děr s energií zakázaného pásu, které mohou akceptovat elektron z valenčního pásu (akceptorová hladina).

Molekuly

Záření v VIS nebo UV vede k excitaci elektronu v molekule/chromoforu ze základního stavu do excitovaného (Franck–Condonův princip).



(a)

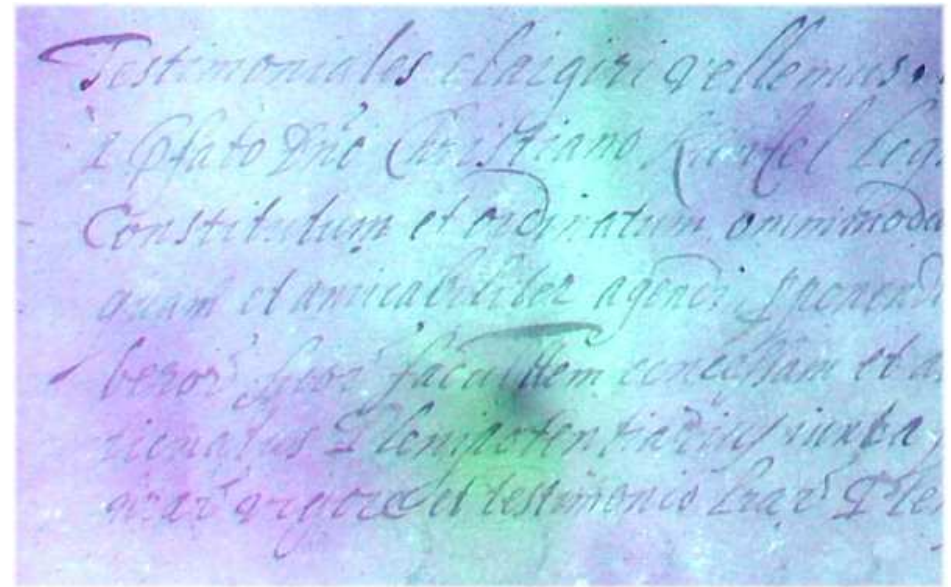


(b)

Dynamika přechodu do excitovaného stavu v molekule je mnohem komplexnější, dva a více excitované stavy mohou interagovat mezi sebou (b).

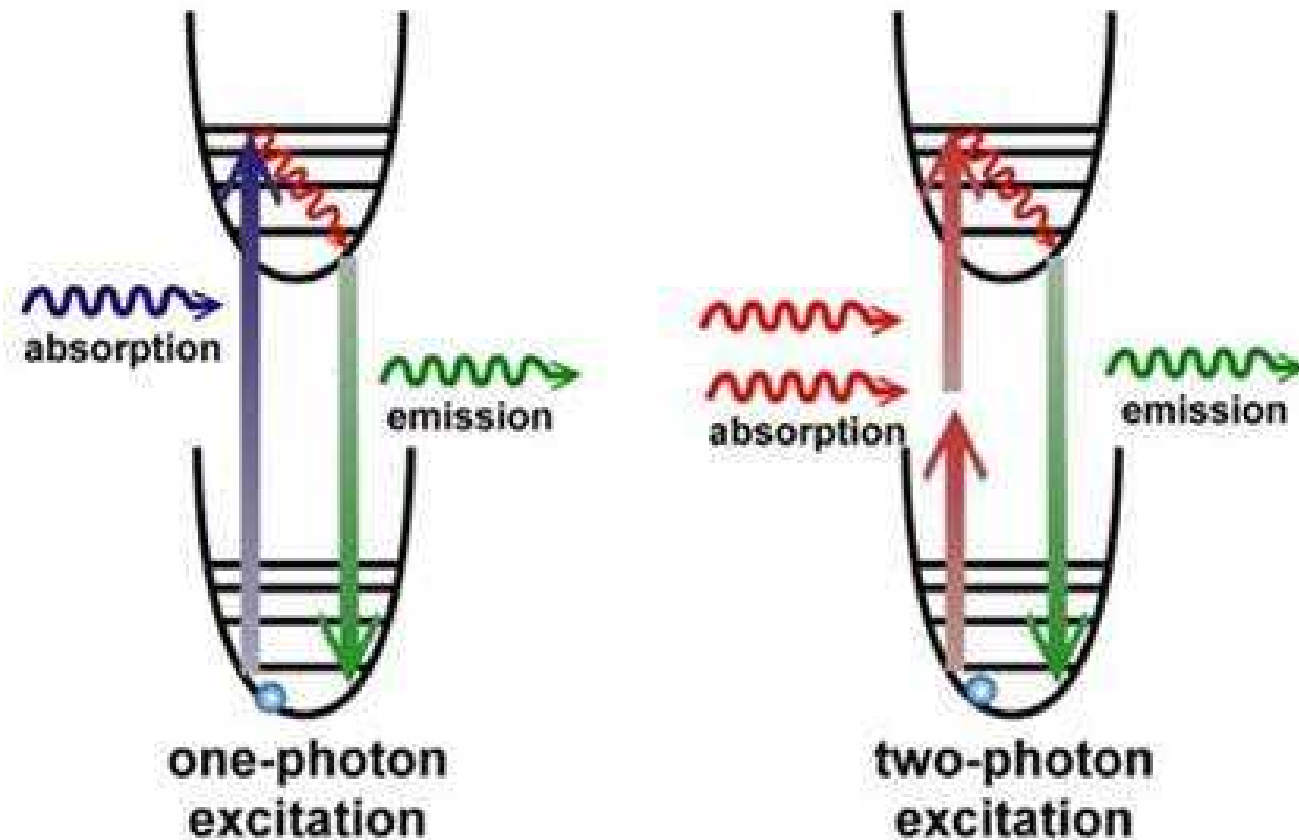
Fluorescence

Aplikace ultrafialové fluorescence - zviditelnění časem degradovaného textu



Multifotonová excitace

Je možná pouze u laserů, který má dostatečně silný tok záření, mizí vliv červeného prahu fotoefektu.



Odraz záření

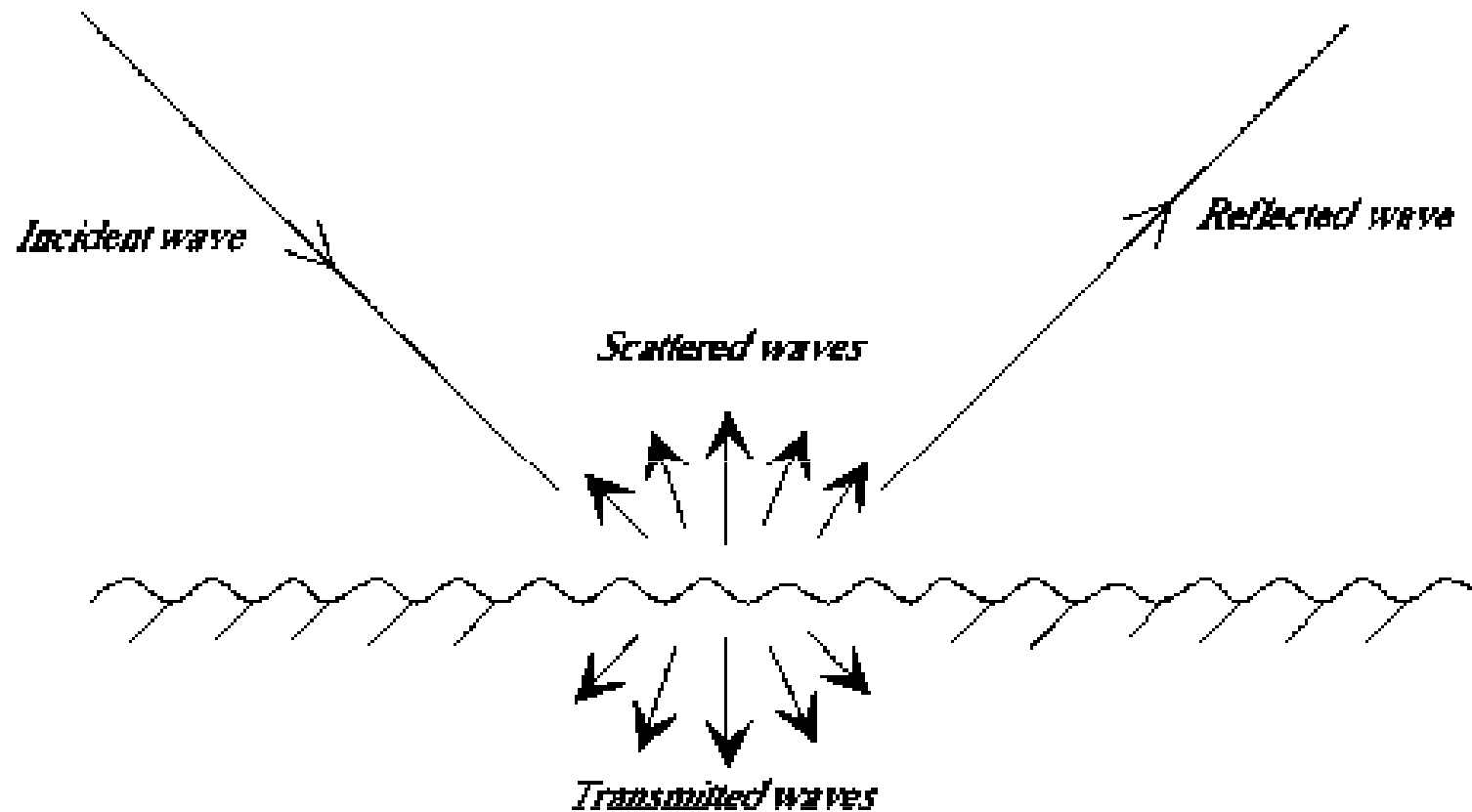


Figure 15. Case of natural environments: sum of specular reflection and diffuse reflection (volume reflection is ignored here).

Reflektografie

Aplikace infračervené reflektografie - zviditelnění podkresby



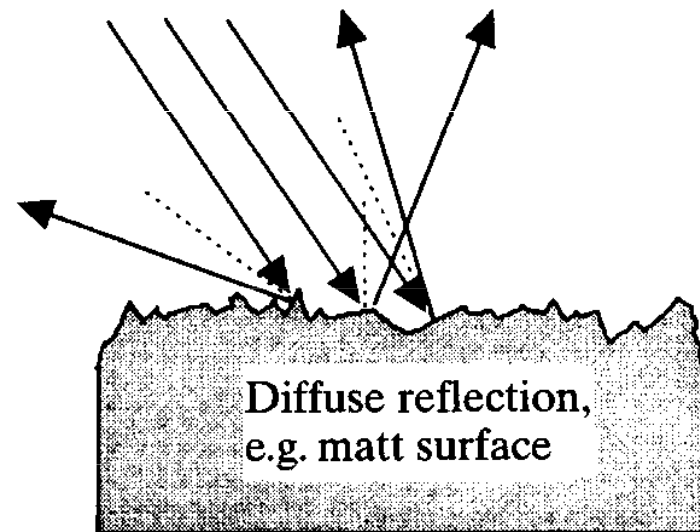
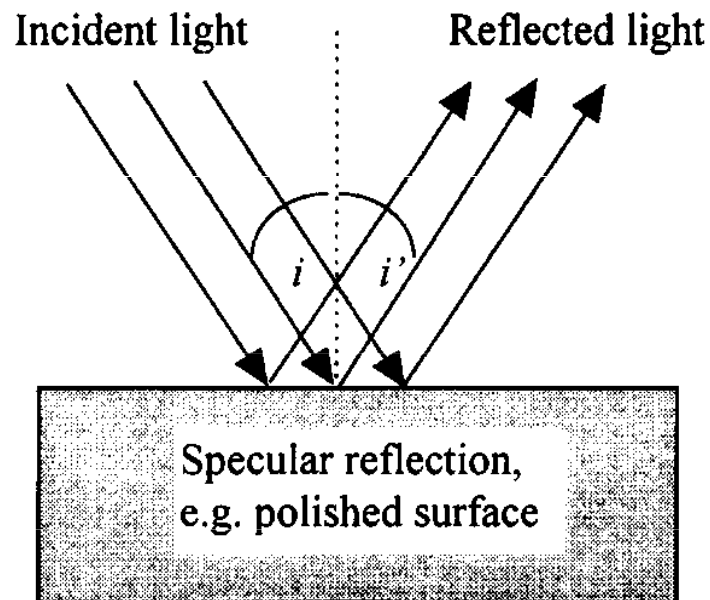
Reflektografie

Aplikace infračervené reflektografie - zviditelnění tetování na mumifikovaných rukou z pohřebiště Semna South, Núbie (dnešní Súdán), stáří cca 2000 let.



Vliv drsnosti povrchu

Drsnější povrchy u téhož materiálu absorbují víc
(větší plocha + různé interakce v důsledku odrazů od povrchu)



Angle of incidence, i = Angle of reflection, i'

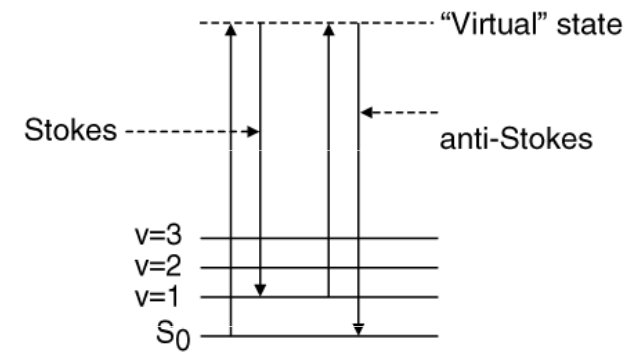
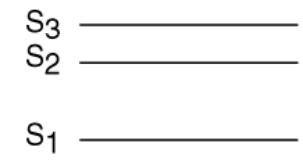
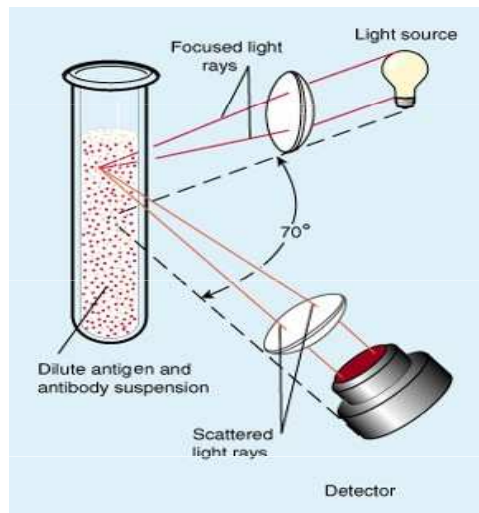
..... Denotes perpendicular to surface

Rozptyl

- Optický (Rayleighův)
- Ramanův

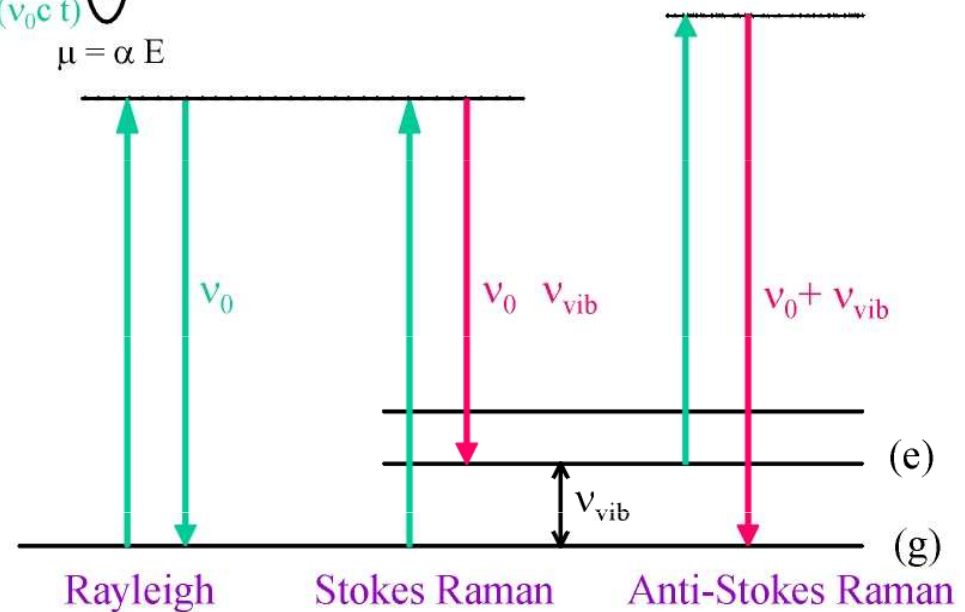
Ramanova spektrometrie

Nefelometrie

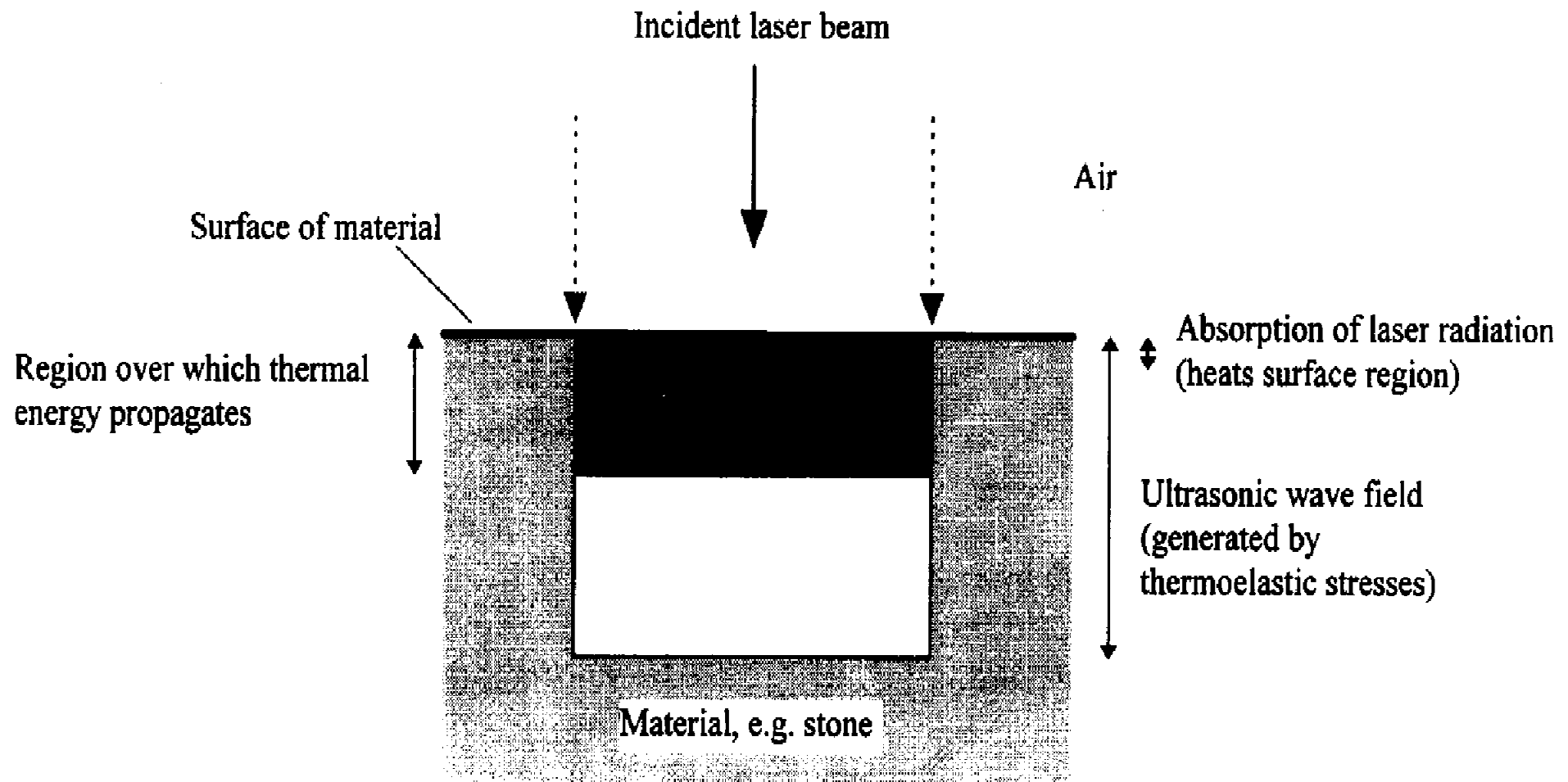


$$E = E_0 \sin(\nu_0 c t)$$

$$\mu = \alpha E$$



Procesy probíhající při absorpci laserového záření materiálem



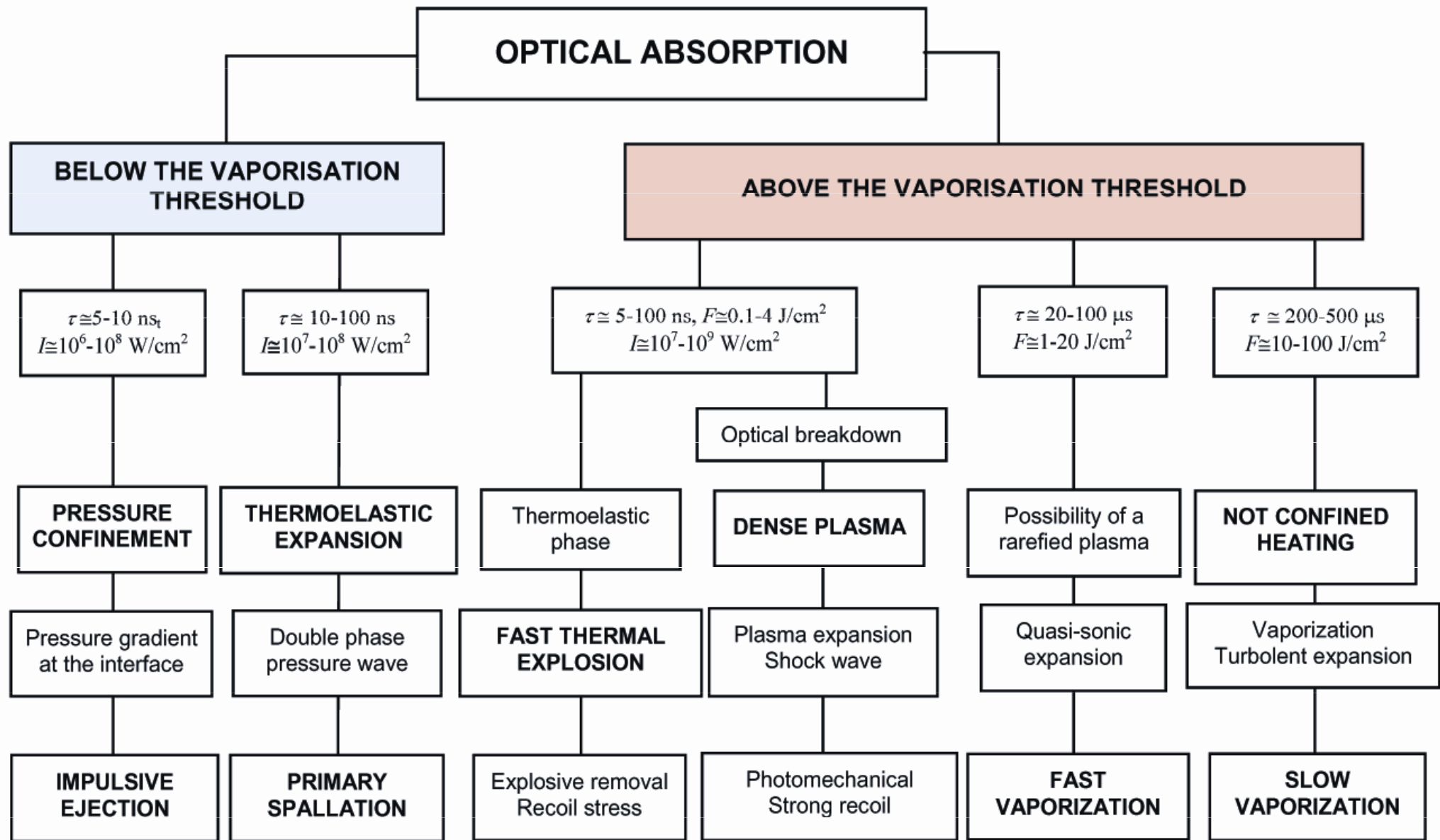
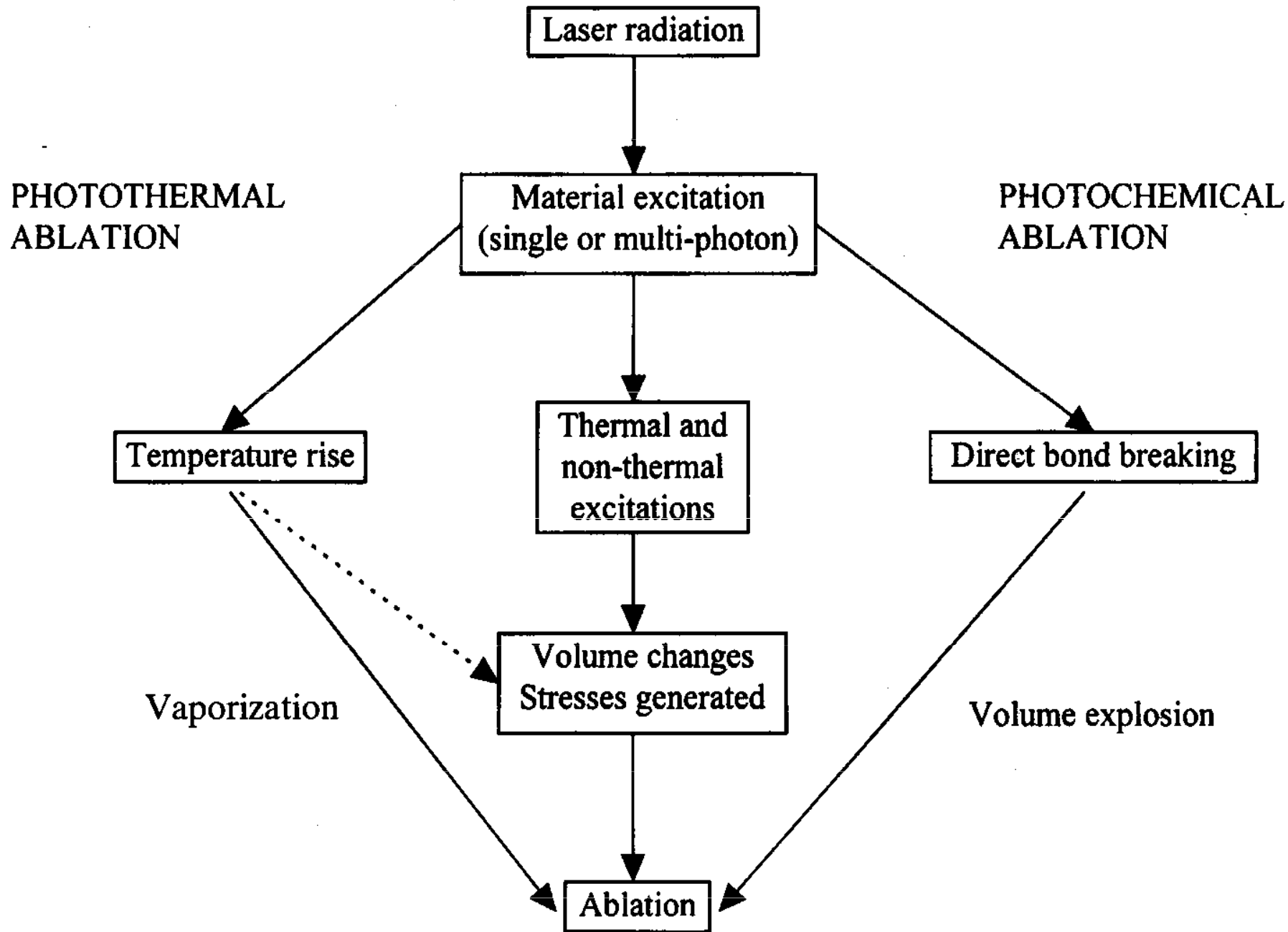


Fig. 2.1.7: Laser ablation channels for homogeneous absorbing materials. Pulse durations correspond to the one of the commercial laser systems. Fluences and intensities are roughly estimated, they only indicate orders of magnitude.



Fotochemická interakce

se uplatňuje při nízkých hustotách výkonu laserového záření. Dochází zde k chemickým reakcím na makromolekulární úrovni.

- Hlavní idea:
selektivní fotochemické reakce, vedoucí k některým chemickým transformacím
- Pozorování:
bez makroskopických projevů
- Typické lasery:
červené barvivové lasery, diodové lasery
- Typická délka pulsu:
1 s . . . CW
- Typické hustoty výkonu:
0.01 . . . 50 W/cm²

Fotoablace

dochází k přímému rozpadu molekulárních vazeb pomocí vysoce energetických fotonů UV záření např. u pulsních excimerových laserů.

- Hlavní idea :
přímé štěpení chemických vazeb UV fotony
- Pozorování:
velmi čistá ablace, spojená se zvukovým projevem a viditelnou fluorescencí
- Typické lasery:
excimerové lasery (ArF, KrF, XeCl, XeF)
- Typická délka pulsu:
10 . . . 100 ns
- Typická hustota výkonu:
10⁷ . . . 10¹⁰ W/cm²

Mechanismus UV fotoablace

Absorpce UV fotonů



dosažení repulsivních
excitovaných stavů



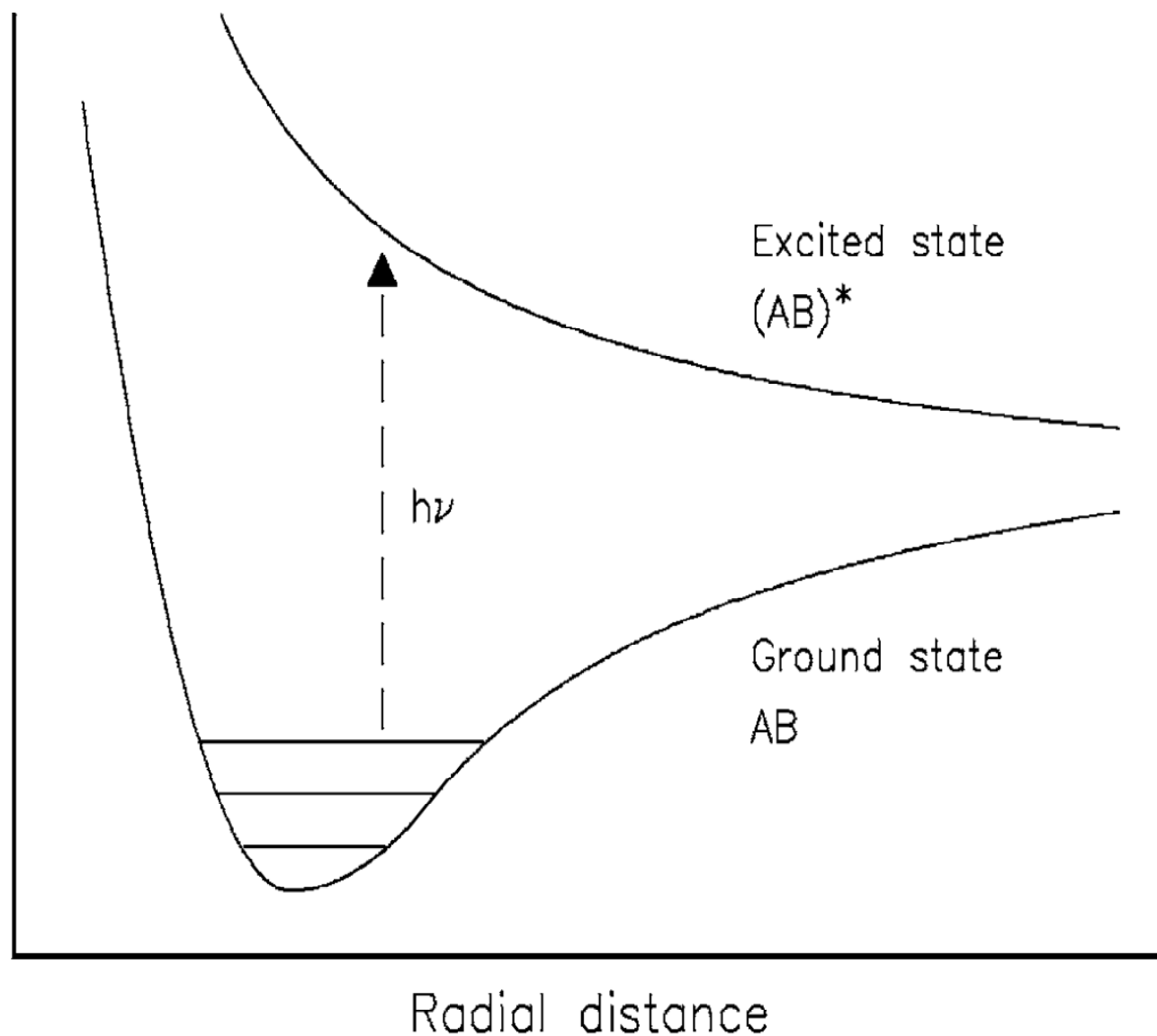
Disociace



Ejekce fragmentů



Ablace



Vliv vlnové délky (energie fotonu)

Energie fotonu je nepřímo úměrná vlnové délce laserového záření = UV fotony jsou energetičtější než IR. Energie UV fotonu je vyšší než energie většiny kovalentních vazeb, u IR jde o důsledek multifotonové excitace.

Energie fotonu ($\lambda = 1,06 \mu\text{m}$) = 1,2 eV

Energie fotonu ($\lambda = 248 \text{ nm}$) = 5,0 eV

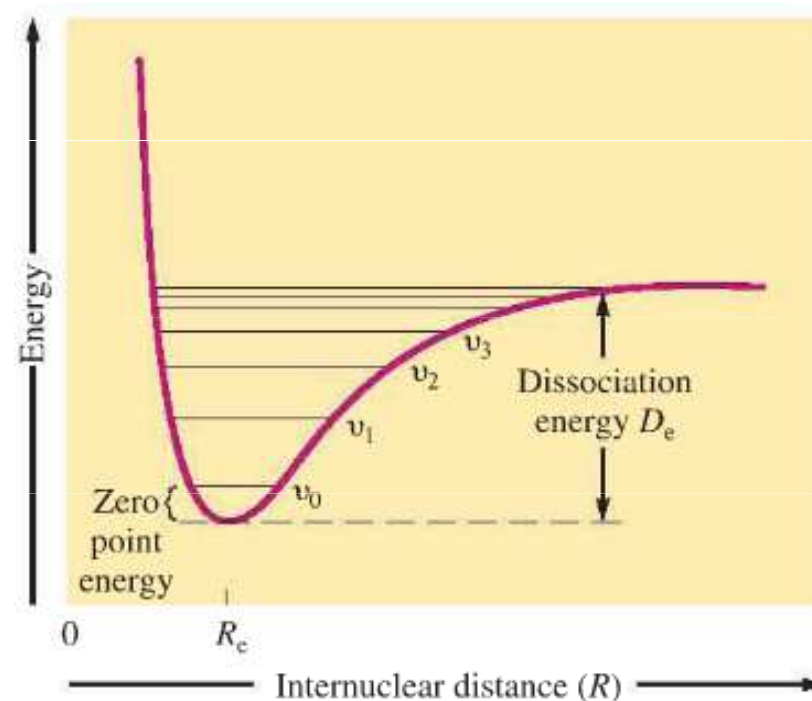
$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Typ kovalentní vazby	Vazebná energie (eV)
C-C	3,6
C-O	3,7
C-H	4,3
O-H	4,8
C=C	6,4

Disociační energie některých typů vazeb

Type of bond Dissociation energy (eV)

C=O	7.1
C=C	6.4
O-H	4.8
N-H	4.1
C-O	3.6
C-C	3.6
S-H	3.5
C-N	3.0
C-S	2.7



Vlnové délky a energie fotonů pro různé typy laserů

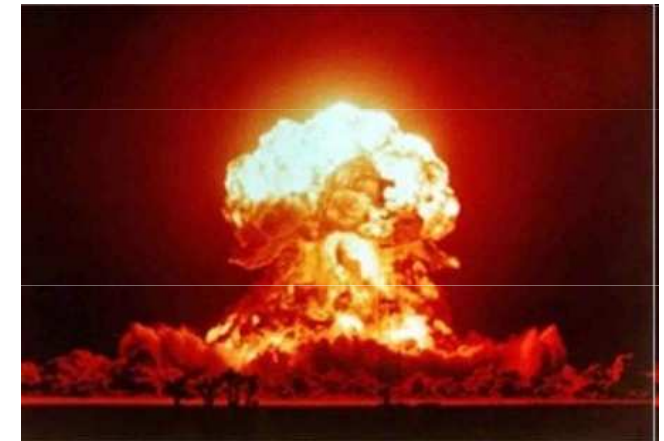
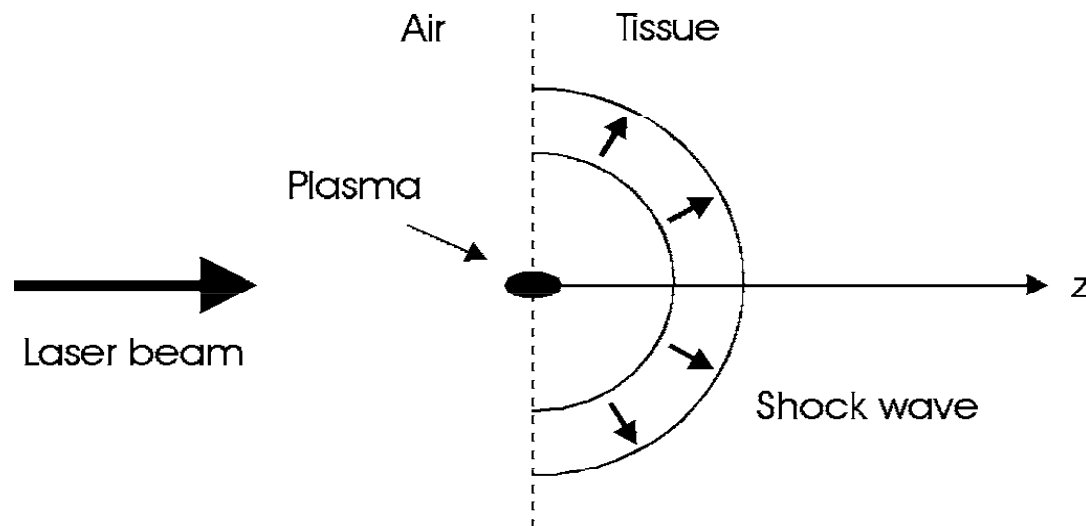
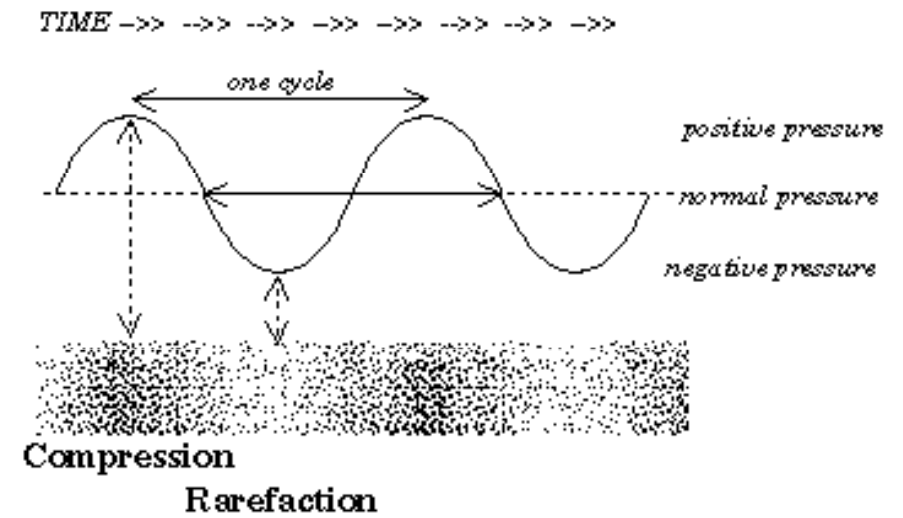
<i>Laser type</i>	<i>Wavelength (nm)</i>	<i>Photon energy (eV)</i>
ArF	193	6.4
KrF	248	5.0
Nd:YLF (4 ω)	263	4.7
XeCl	308	4.0
XeF	351	3.5
Argon ion	514	2.4
Nd:YLF (2 ω)	526.5	2.4
He-Ne	633	2.0
Diode	800	1.6
Nd:YLF	1053	1.2
Nd:YAG	1064	1.2
Ho:YAG	2120	0.6
Er:YAG	2940	0.4
CO ₂	10600	0.1

Fotodisrupce

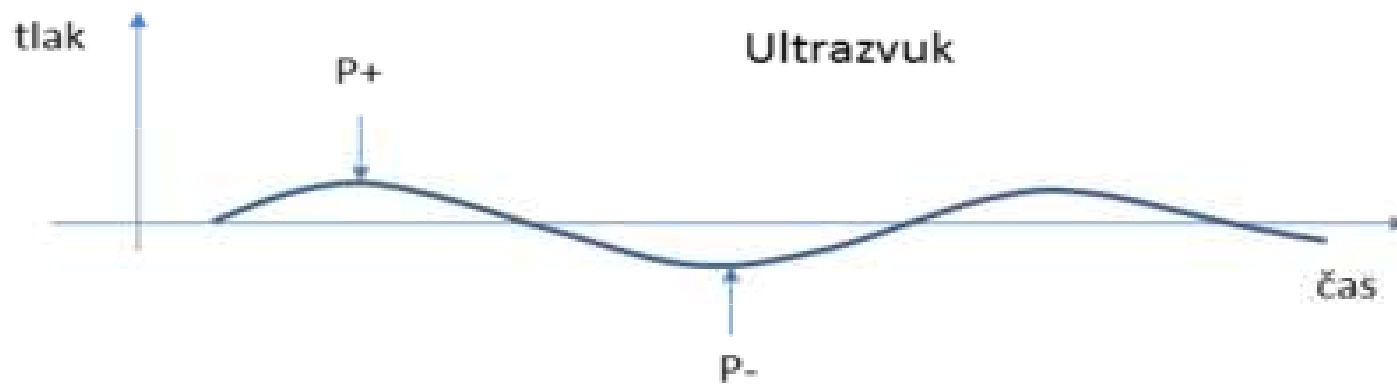
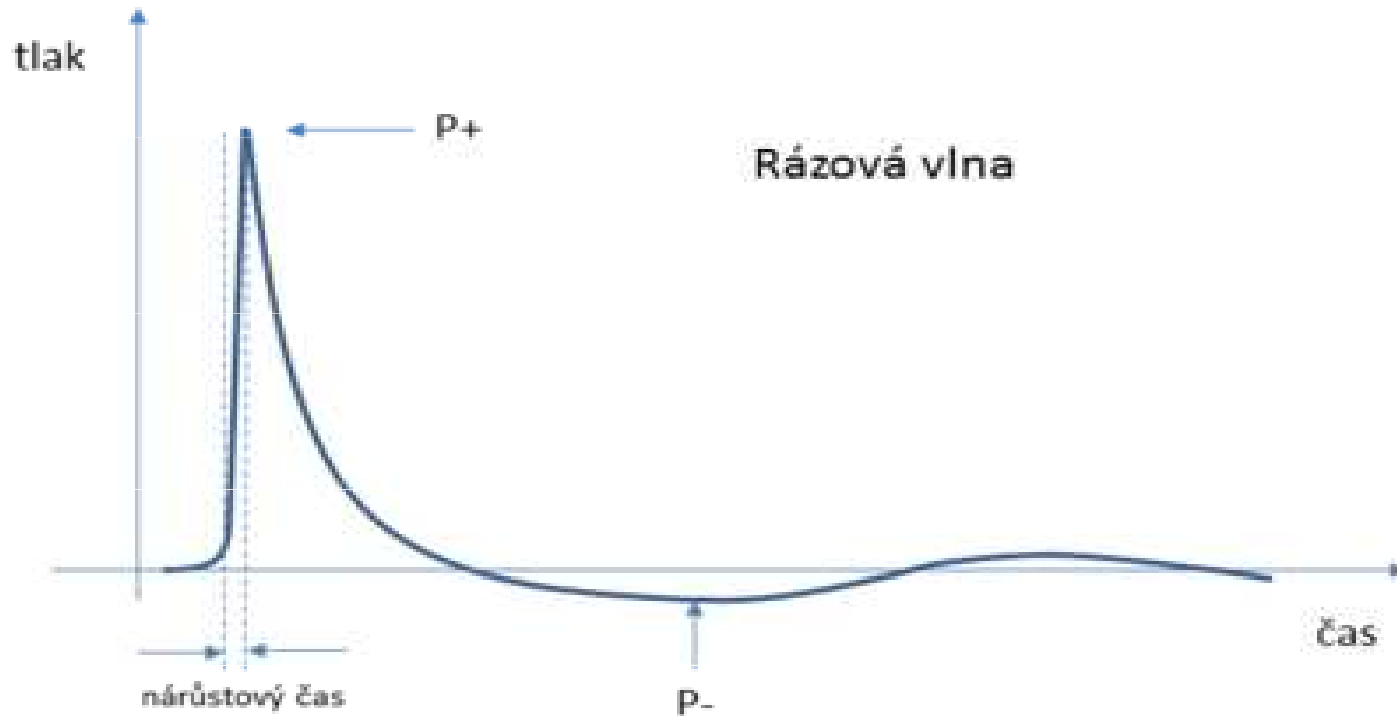
využívá hlavně mechanický efekt: laser vytváří miniaturní bleskový výboj provázený mechanickým i akustickým výbojem.

- Hlavní idea : fragmentace materiálu mechanickou silou
- Pozorování: záblesky plazmatu, vznik kavitace rázovou vlnou
- Typické lasery: pevnolátkové lasery, tj. Nd:YAG, Nd:YLF, Ti:Sapphire
- Typická délka pulzu: 100 fs . . . 100 ns
- Typická hustota výkonu: 10^{11} . . . 10^{16} W/cm²

Rázová vlna



Mechanismus šíření rázové tlakové i ultrazvukové vlny je zhuštění a zředění prostředí.



Termické interakce

- Hlavní idea :
dosažení určité teploty vedoucí k daným termickým efektům
- Pozorování:
koagulace (organika), odpařování, karbonizace nebo tavení
- Typické lasery:
CO₂, Nd:YAG, Er:YAG, Ho:YAG, Ar ion a diodové lasery
- Typická délka pulsu:
1 μ s . . . 1min, hlavně u kontinuálních laserů
- Typická hustota výkonu:
10 . . . 10⁶ W/cm²
- Speciální aplikace (různá kombinace expoziční doby a plošné hustoty výkonu) :
koagulace, odpařování, tavení, tepelný rozklad

Termomechanické změny

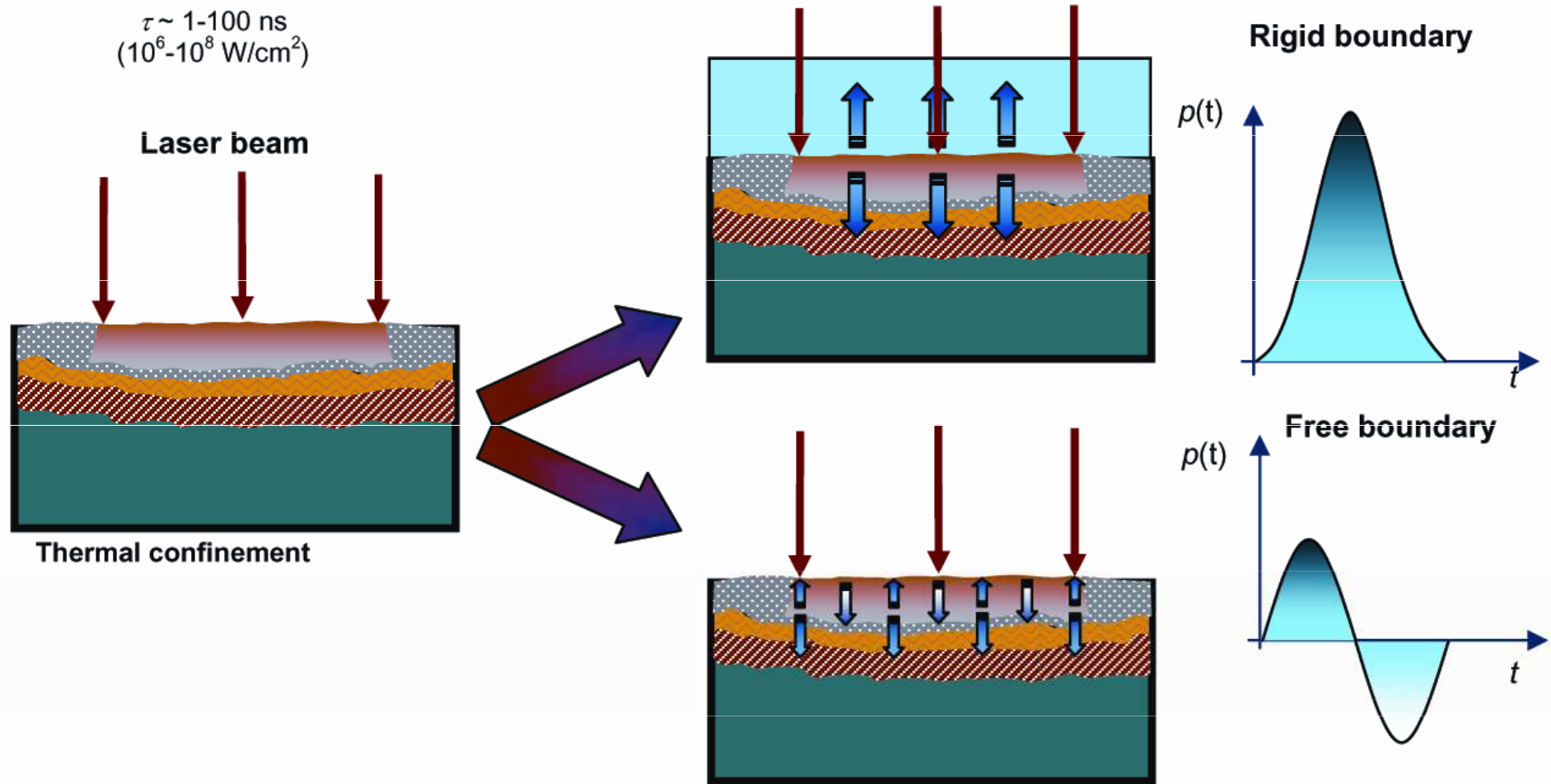


Fig. 2.1.6: Schematic representation of the thermoelastic generation in absorbing materials. The rigid boundary condition is realised when the stratification is irradiated through a transparent liquid or solid.

Ablace indukovaná plazmatem

vzniká plazma, které samo absorbuje záření a dochází tak expanzi a kolapsu plazmatického obláčku a k následným rázovým vlnám.

- Hlavní idea :
 ablace vznikem plazmatu
- Pozorování:
 velmi čistá ablace, spojená s akustickým projevem a záblesky plazmatu
- Typické lasery:
 Nd:YAG, Nd:YLF, Ti:Sapphire
- Typická délka pulzu:
 100 fs . . . 500 ps
- Typická hustota výkonu:
 10^{11} . . . 10^{13} W/cm²

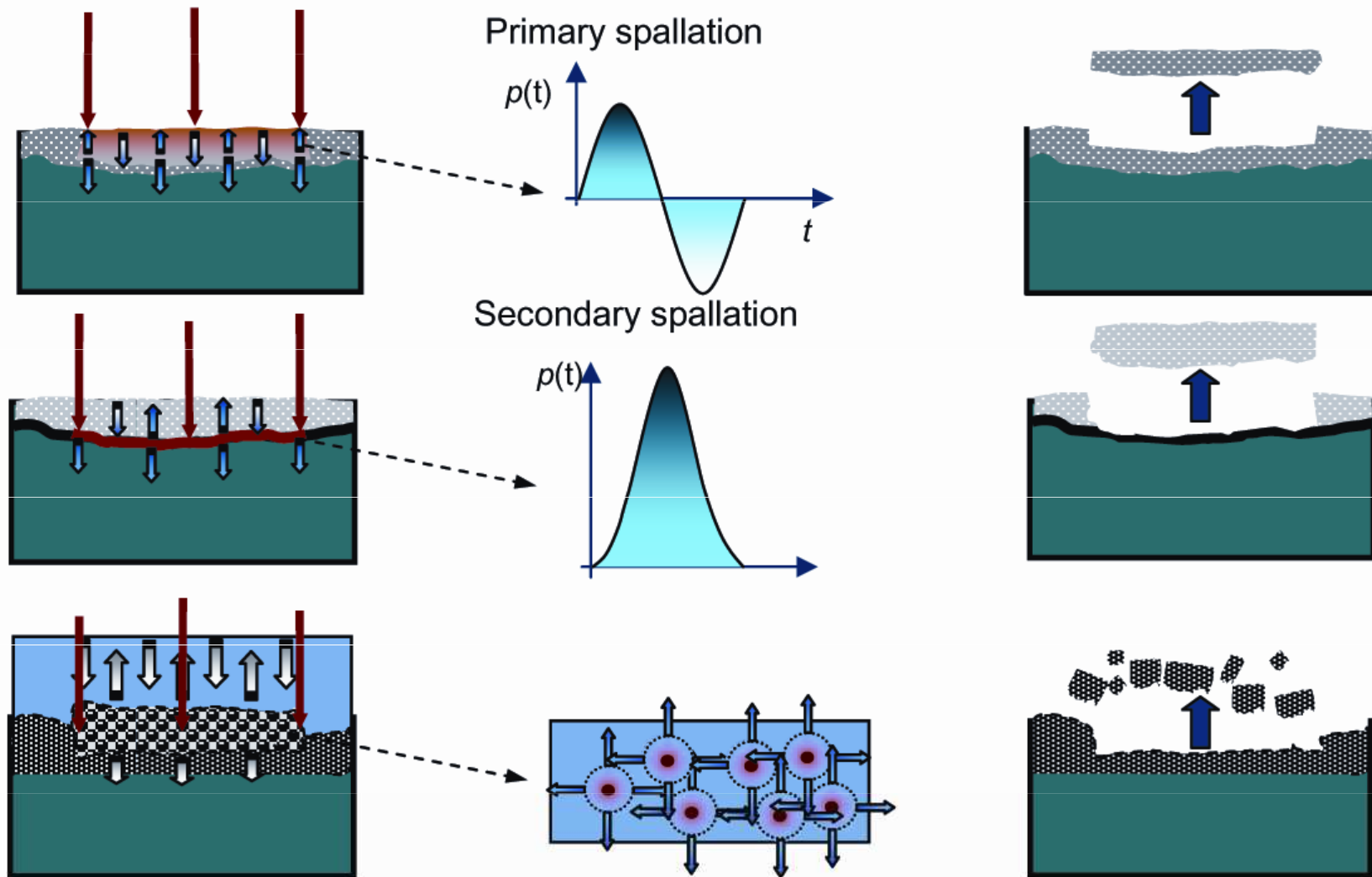
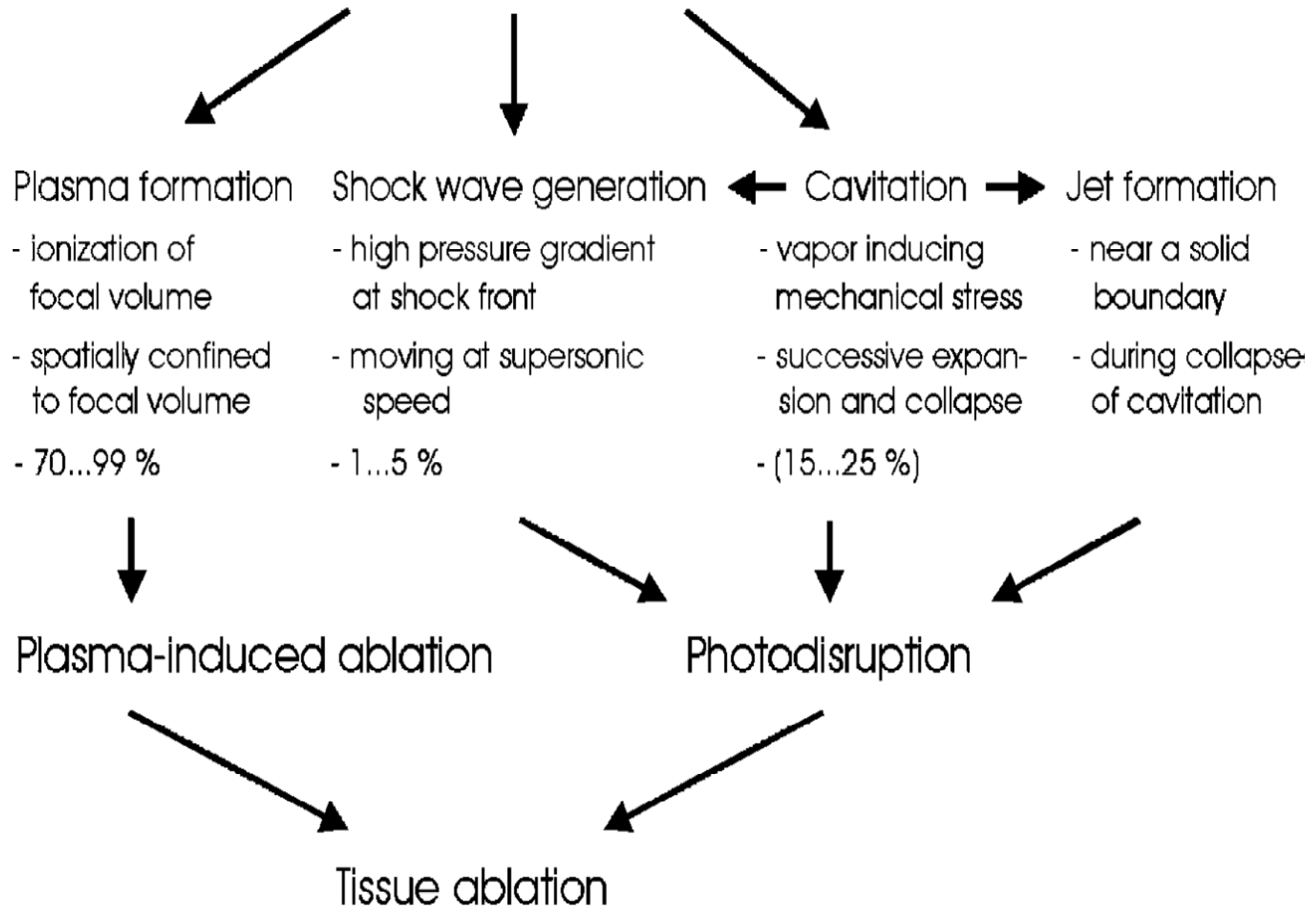
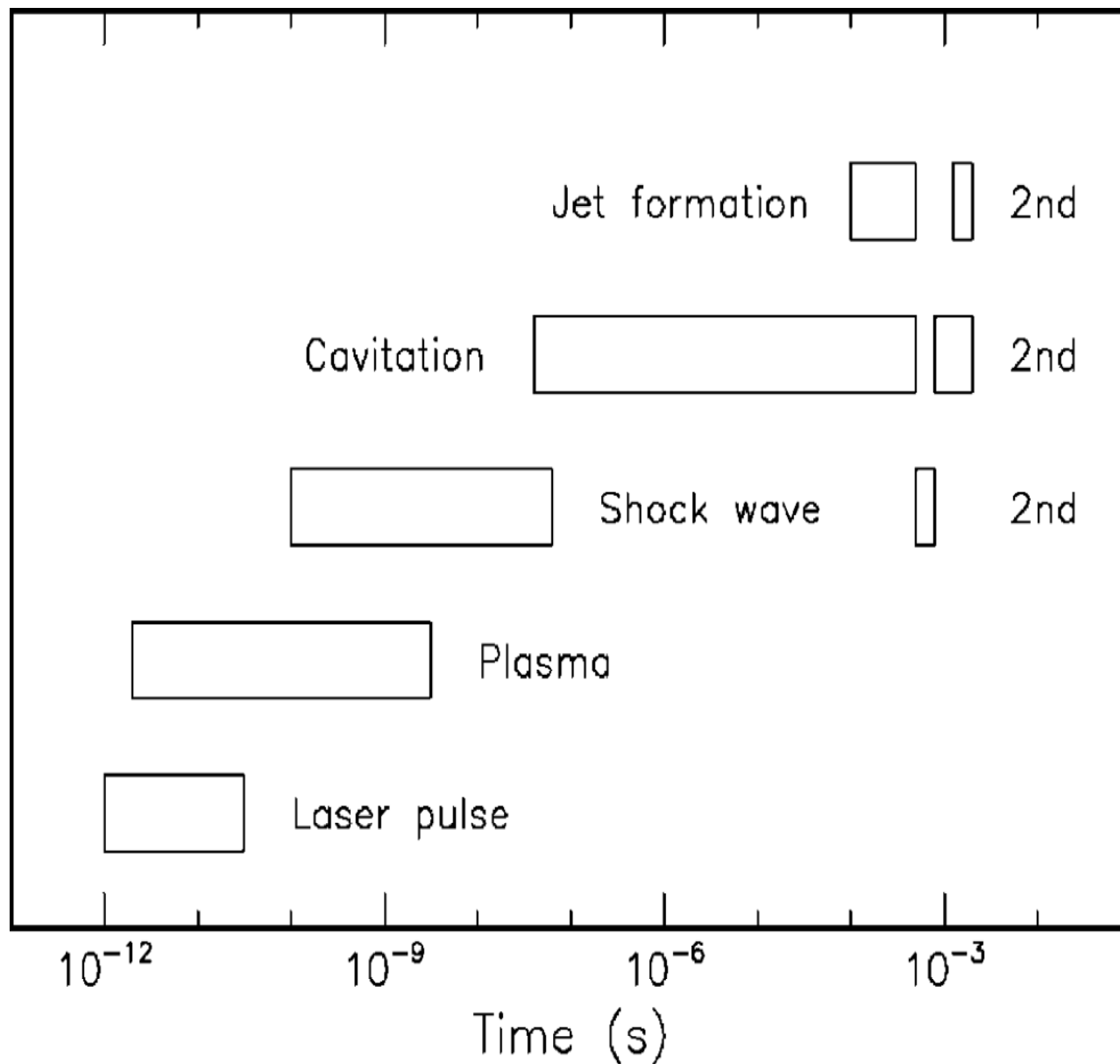


Fig. 2.1.8: Representation of possible spallation mechanisms. Primary spallation: produced by rarefaction peak. Secondary spallation: produced by laser heating and subsequent pressure development in proximity of the interface between two adjacent layers. Water-mediated spallation: similar to primary spallation, where water plays an important role in photomechanical and pressure wave propagation. A relatively strong fragmentation effect is expected in this latter case.

Optical breakdown





Přibližná doba trvání procesů přispívajících k fotodisrupci. Předpokládá se 30 ps laserový puls.

Tvorba plazmatu

Při velmi vysokých hustotách výkonu se při ablaci materiálu tvoří plazma. Materiál se odpaří velmi brzy během pulsu, oblak plynů těsně nad povrchem absorbuje část energie laserového pulsu což vede k intenzivnímu zahřátí a ionizaci uvolněného materiálu a tvoří se plazma.

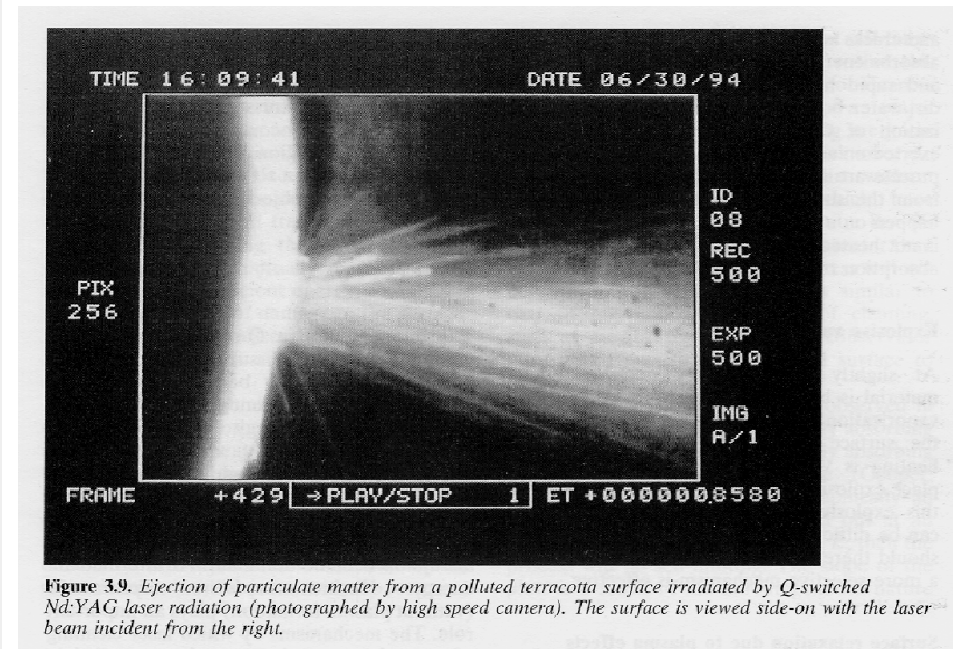
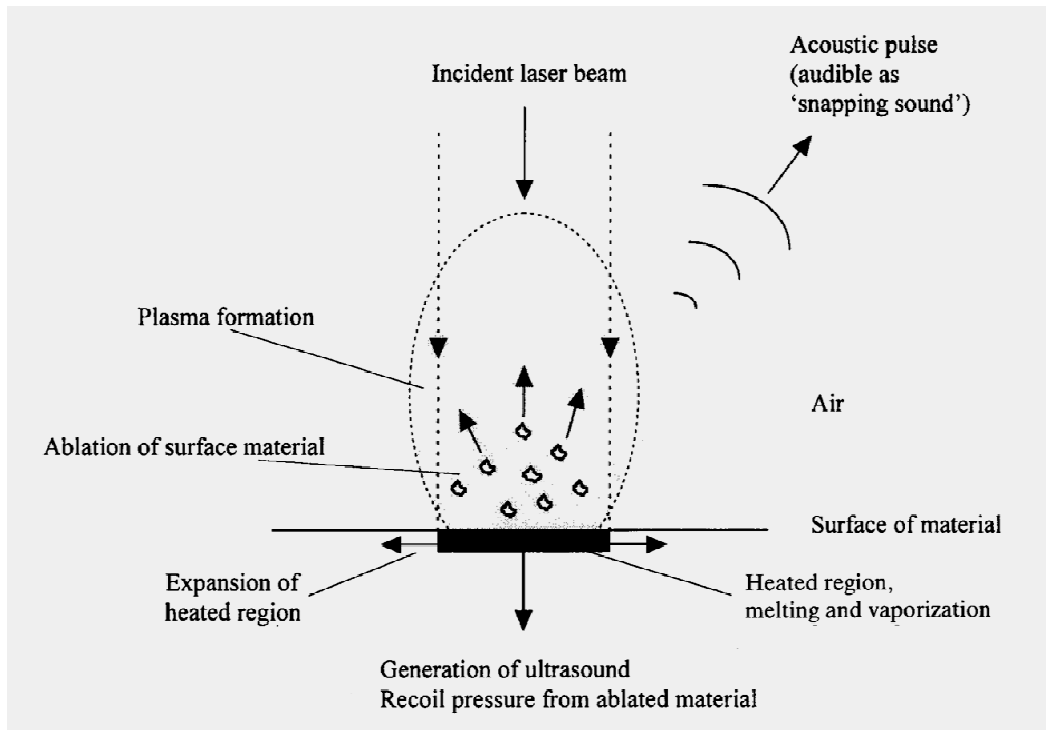
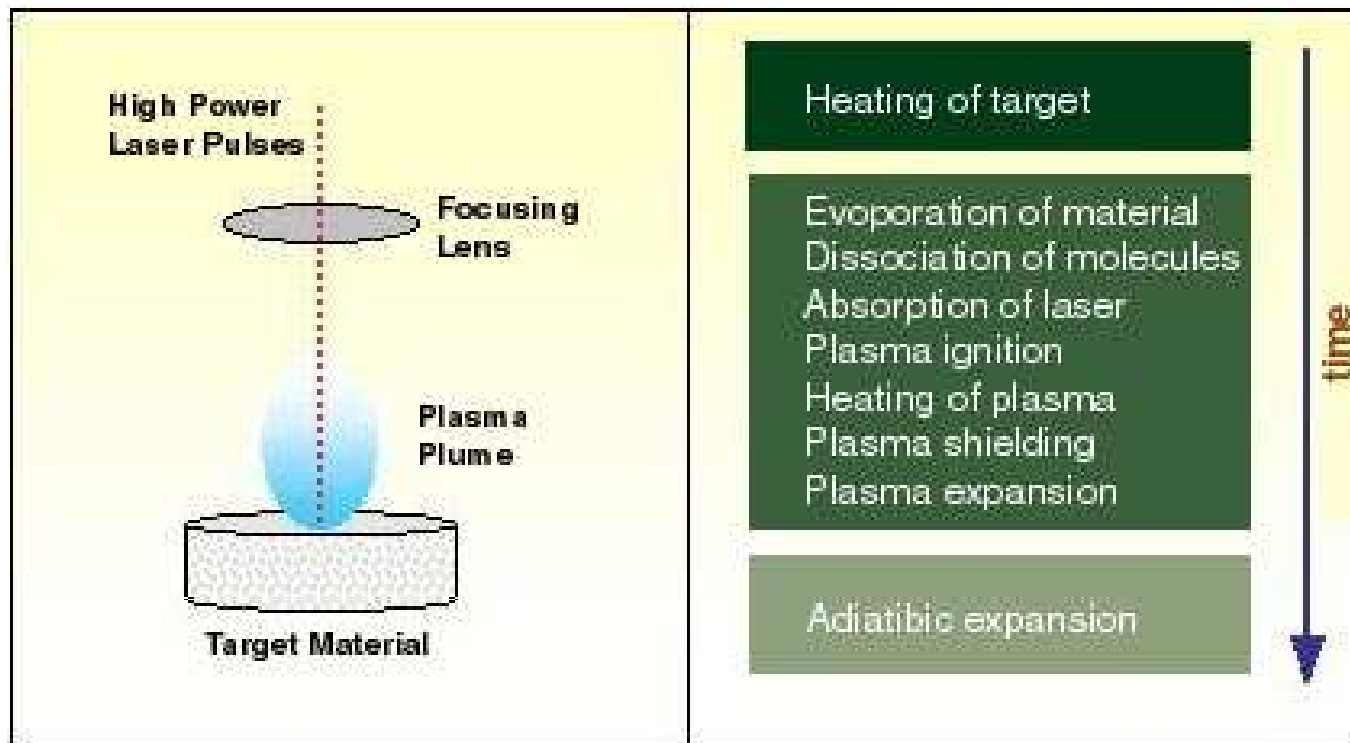


Figure 3.9. Ejection of particulate matter from a polluted terracotta surface irradiated by Q-switched Nd:YAG laser radiation (photographed by high speed camera). The surface is viewed side-on with the laser beam incident from the right.



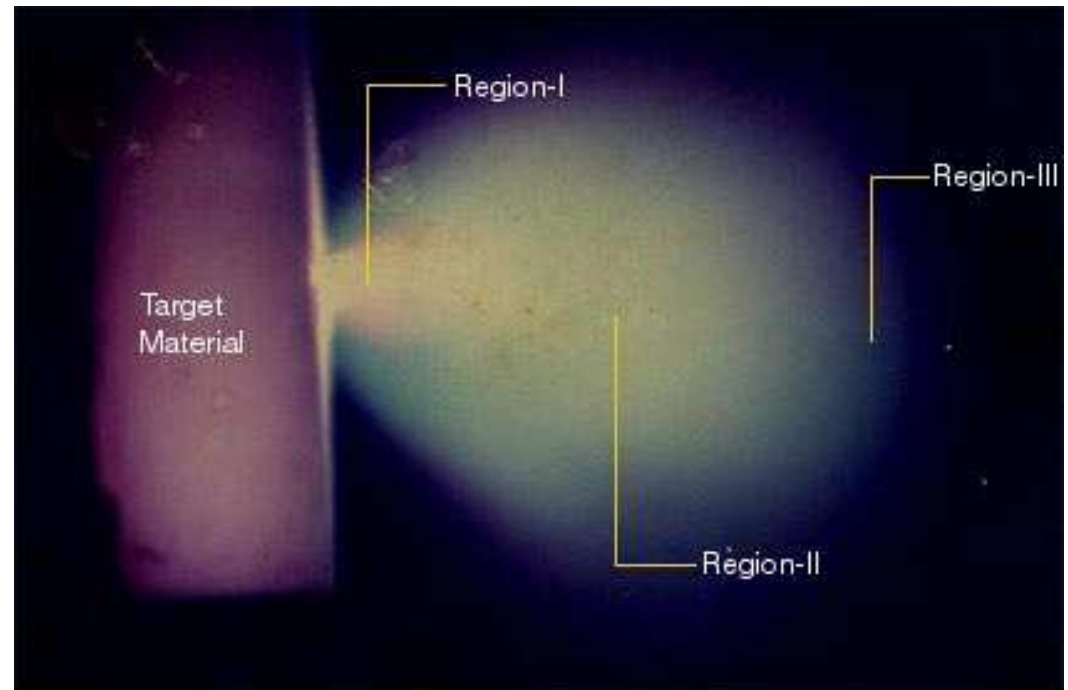
Evolution of laser induced plasma from a target material

Plasma silně absorbuje energii laserového pulsu a stává se extrémně horkým. Pokud hustota částic v plazmatu dosáhne kritické hodnoty, plasma slouží jako štít bránící energii pulsu proniknout k povrchu = energie je silně absorbována velmi tenkou vrstvičkou plazmatu, která se extrémně ohřívá, expanduje a produkuje impulsní reakci na povrch. Po ukončení pulsu plasma expanduje od povrchu a dissipuje.

Region-I: centrální (core) část. Emise plazmatu blízko povrchu vzorku, kde je teplota maximální a většina specií je v ionizovaném stavu.

Region-II: Střední oblast. Vedle ionizovaných specií, jsou přítomny také neutrální částice a určitý počet molekulárních specií.

Region-III: okrajová oblast plazmatu. Jeho teplota je menší a je vyšší zastoupení molekulárních specií.



Laser produced plasma plume from a metal target

Vznik akustického pulsu

Důsledkem rázové vlny je i vznik akustického pulsu:

Za ***nízkých hustot výkonu*** (ne ablace) absorpce záření a následné ohřátí a termická expanze povrchu vede k rychlé expanzi a kompresi molekul vzduchu těsně nad povrchem.

Při ***vyšších hustotách výkonu*** ablace generuje ve vzduchu nad ozářeným povrchem akustické vlny (praskání).

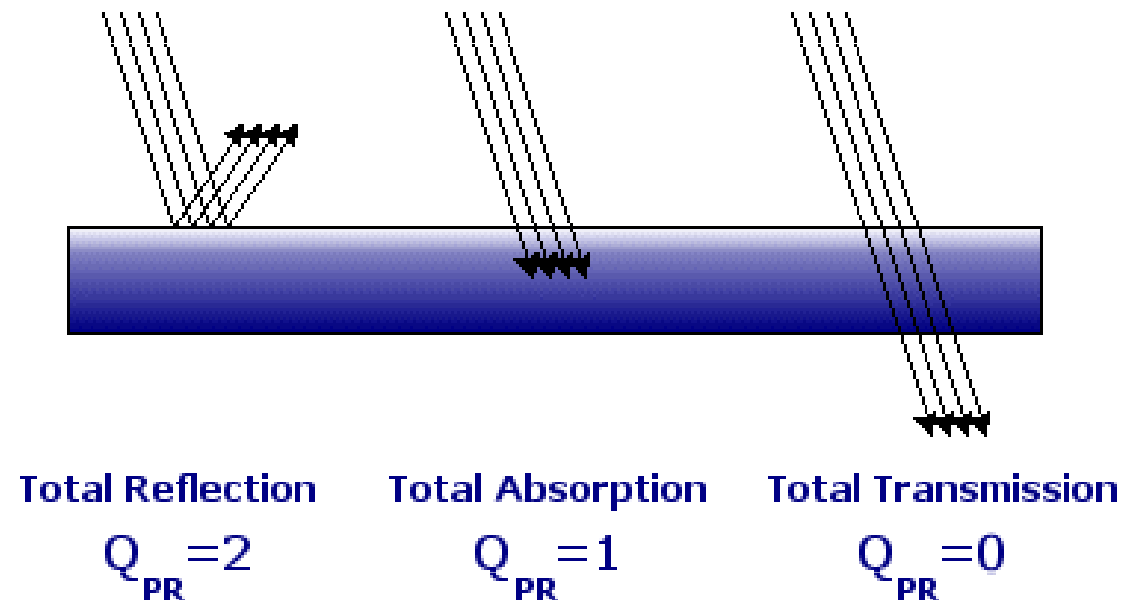
Při ***velmi vysokých hustotách výkonu*** vzniklé plazma generuje šokové pulsy. amplituda akustické vlny generované ve vzduchu v důsledku absorpce laserového záření je závislý na interakci mezi pulsem a povrchem.

Radiační tlak

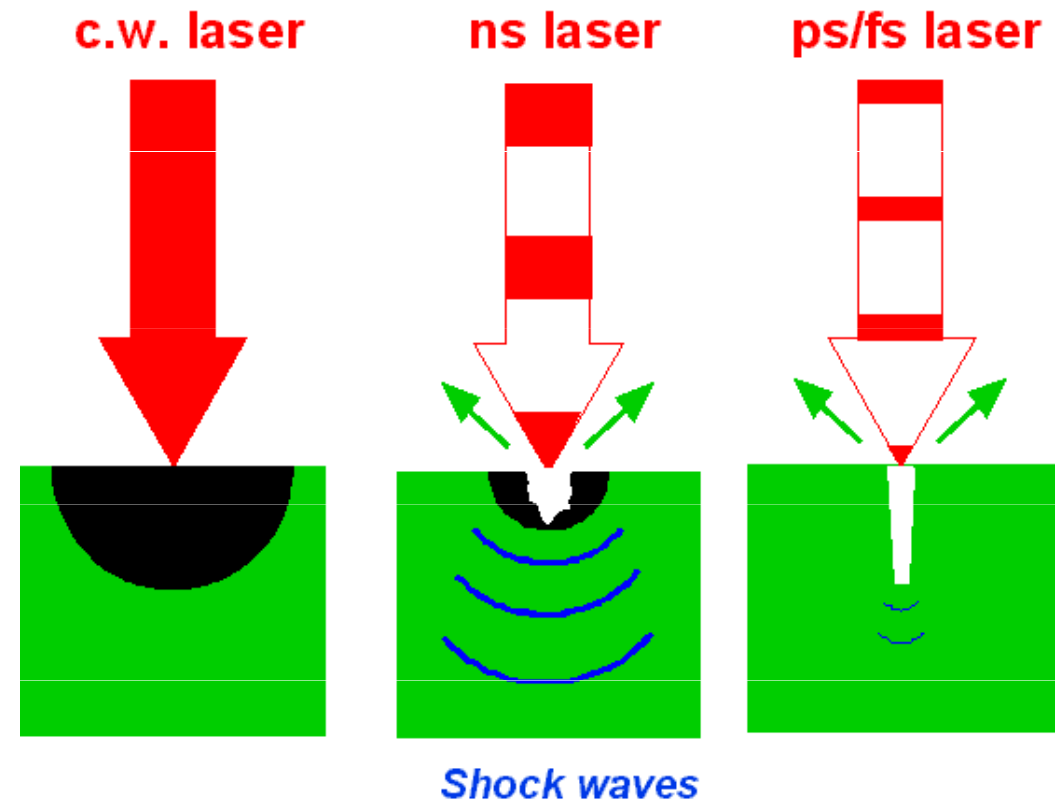
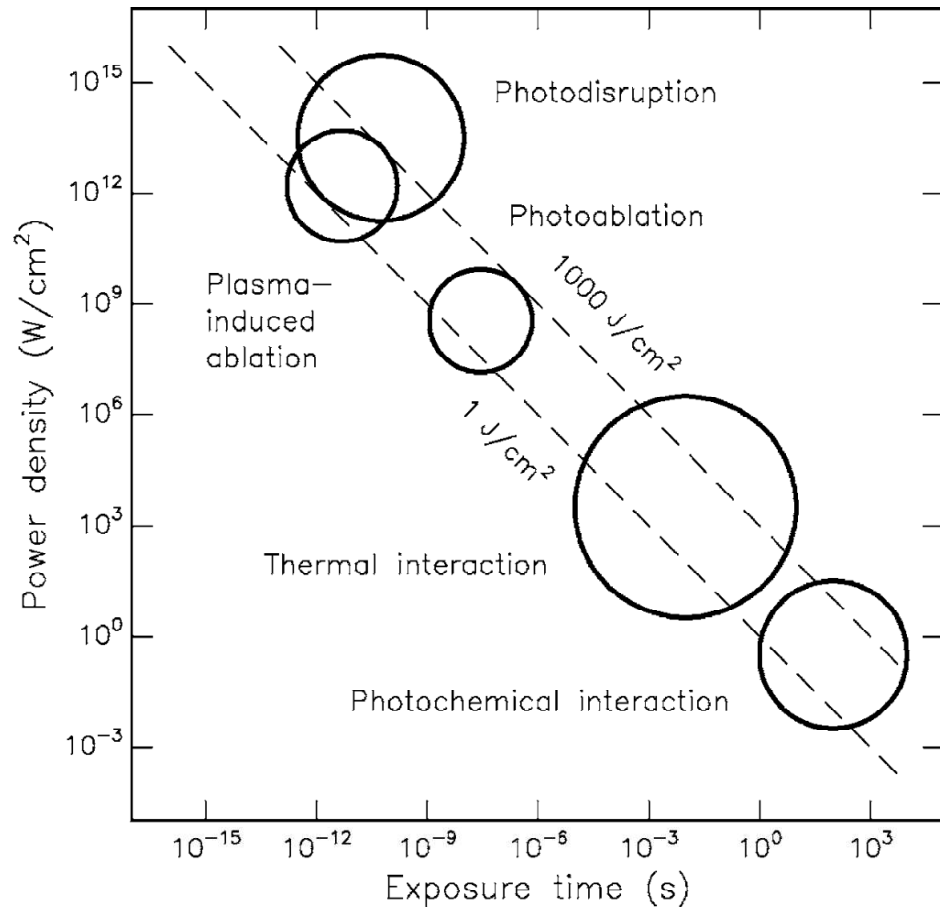
Radiační tlak = důsledek změny hybnosti fotonů v důsledku jejich absorpce a odrazu na povrchu. vzniklé síly a stresy jsou o několik řádů menší než u předchozích procesů.

Radiation Pressure Coefficient

© Blaze Labs Research



Délka pulsu



Femtosekundový puls

relaxační doba elektronu je 10^{-14} sek = o několik řádů kratší než u iontů krystalové mřížky, dopad vlny – elektron se natáhne, iont má velkou setrvačnost (nehýbe se) – veškerá interakce probíhá pouze s elektrony, po odeznění pulzu elektrony relaxují a následně interagují s iontem mřížky a v důsledku své vysoké energie elektrony dokážou ionty vyrazit z materiálu (ablace).

Inverse bremsstrahlung (inverzní brzdná absorpce) – elektrony jsou zpomalovány v elektrickém poli iontu mřížky a předávají jim kinetickou energii.

Nanosekundový puls

puls probíhá mnohem déle a proto musí proniknout přes vznikající mikroplasma.

Pokud plazmová frekvence převyšuje frekvenci záření, vzniká odstínění v důsledku vysoké hustoty elektronů a iontů v plazmatu. Paradoxně tak vyšší dodávaná energie může vést k nižší míře ablace.

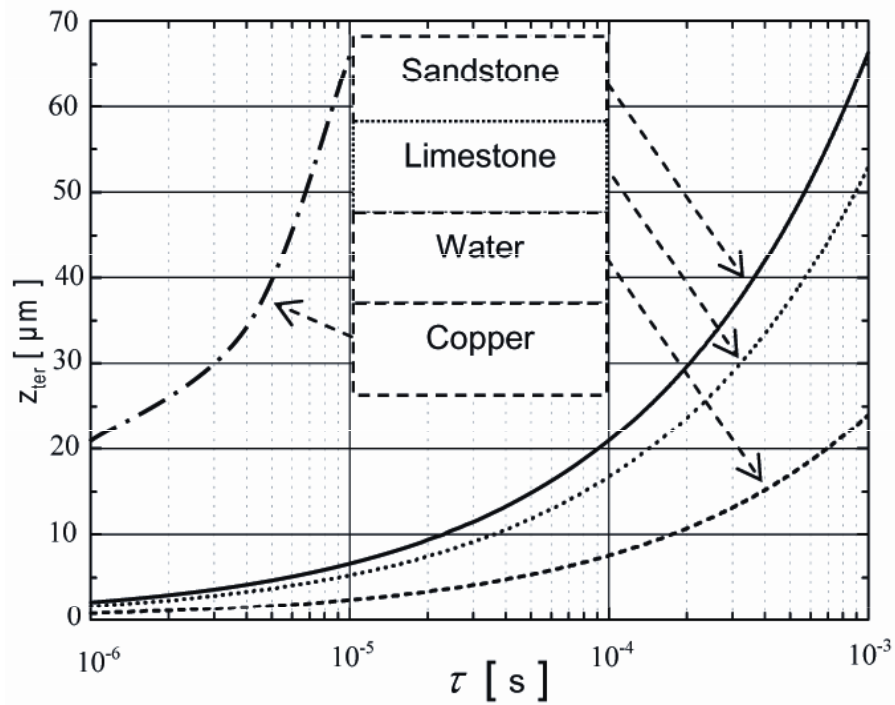


Fig. 2.1.5: Thermal diffusion length as a function of the pulse duration.

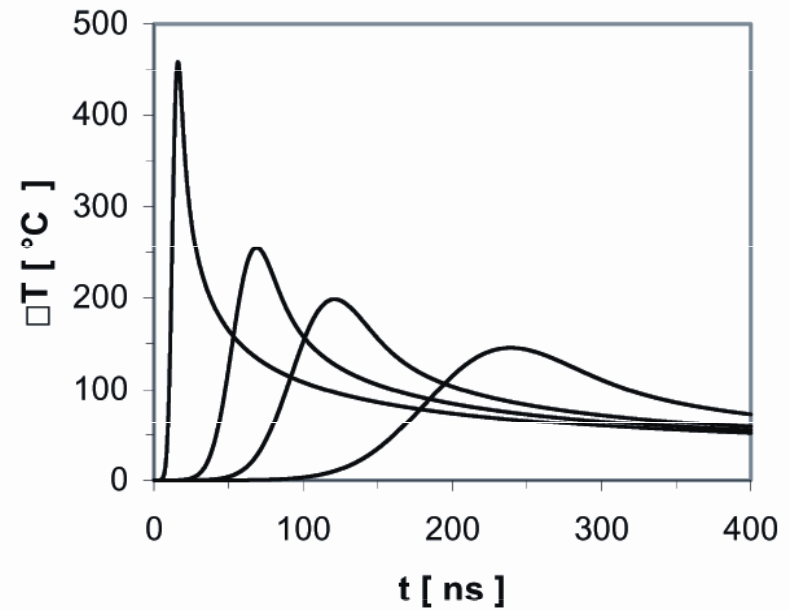
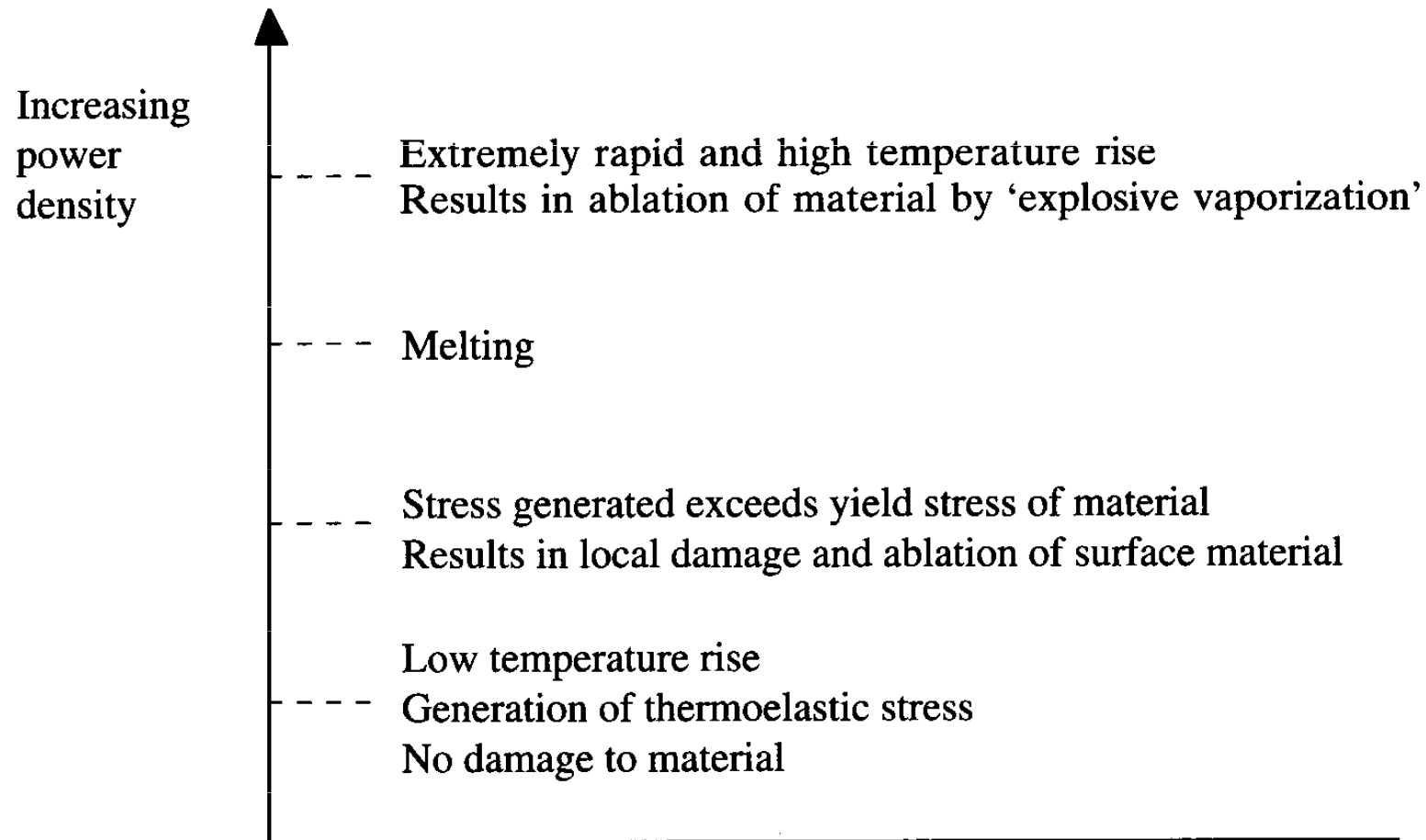


Fig. 2.1.4: Examples of temperature transients associated with Gaussian pulses of different duration.

Vliv hustoty výkonu

Hustota výkonu = výkon působící na jednotku plochy paprsku



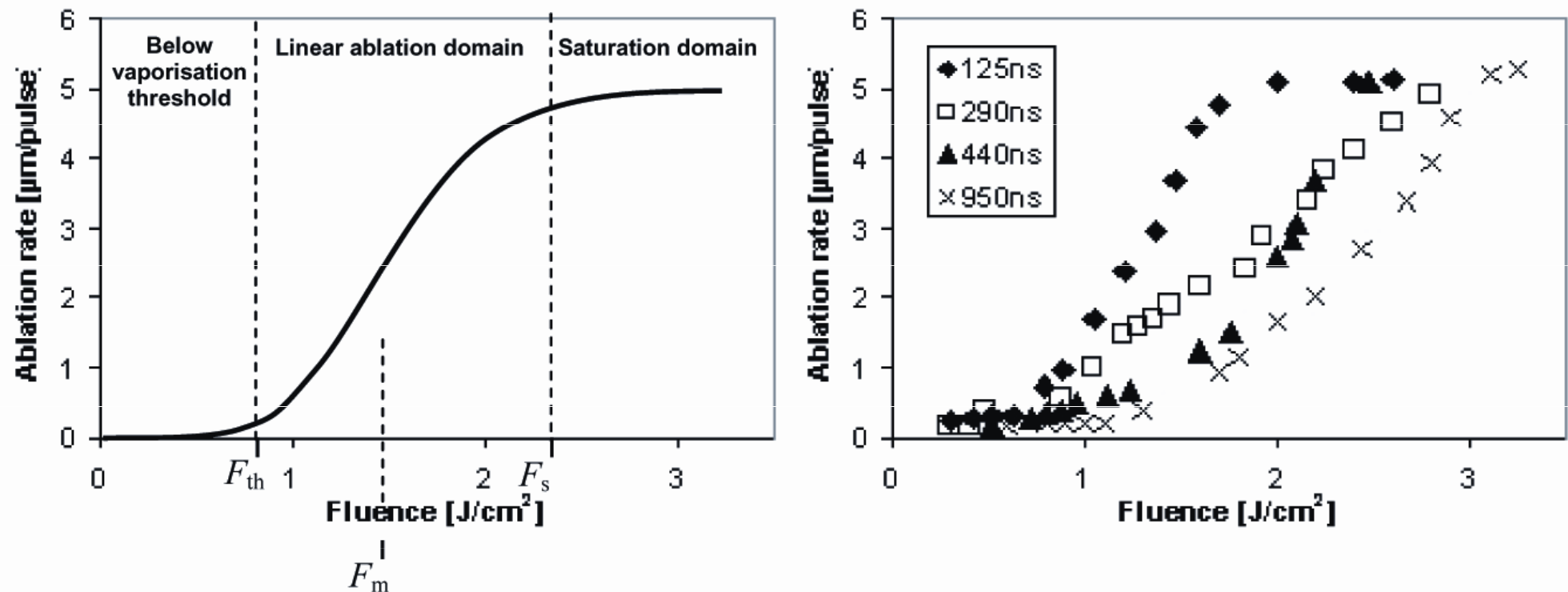


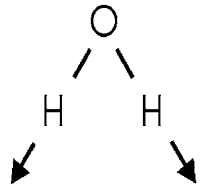
Fig. 2.1.9: Ablation rate for vaporisation-mediated removal; left) general behaviour; right) experimental data achieved for laser ablation of black crust standards using different pulse duration between 125-950 ns (SFR Nd:YAG laser).

Interakce laserového záření s kapalinami

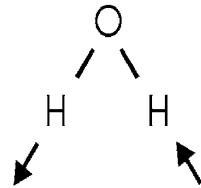


Absorpce vody

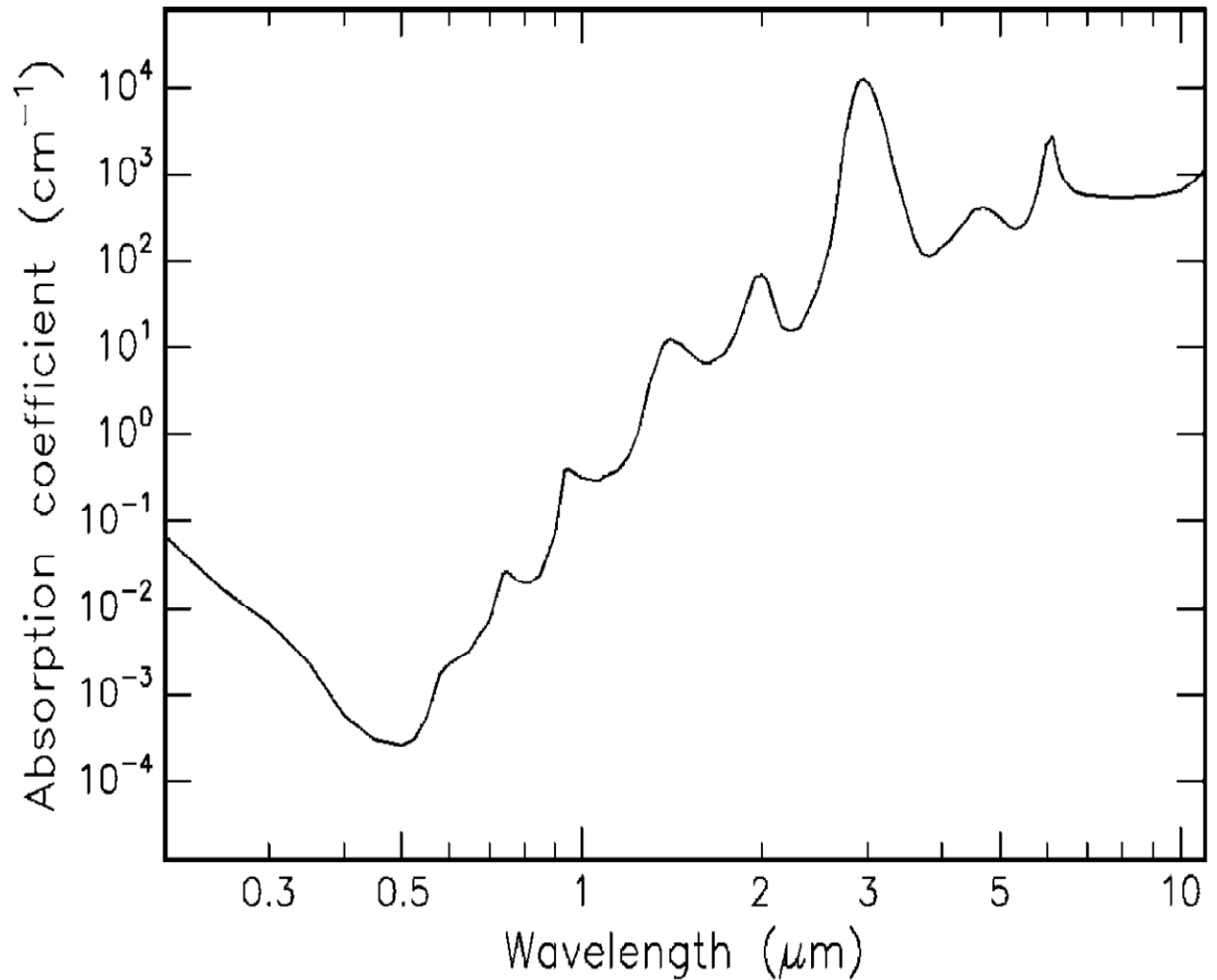
Symmetric vibration
(1.08×10^{14} Hz)



Asymmetric vibration
(1.13×10^{14} Hz)



Fokusované rázové vlny šířící se v kapalině bývají doprovázeny vznikem kavitací.



Absorpční koeficienty α a absorpční délky L vody pro různé vlnové délky.

Wavelength (nm)	Laser type	α (cm ⁻¹)	L (cm)
193	ArF	0.1	10
248	KrF	0.018	55
308	XeCl	0.0058	170
351	XeF	0.0023	430
514	Argon ion	0.00029	3400
633	He-Ne	0.0029	340
694	Ruby	0.0056	180
800	Diode	0.020	50
1053	Nd:YLF	0.57	1.7
1064	Nd:YAG	0.61	1.6
2120	Ho:YAG	36	0.028
2940	Er:YAG	12 000	0.00008
10600	CO ₂	860	0.001

„Suchá“ a „mokrá“ ablace

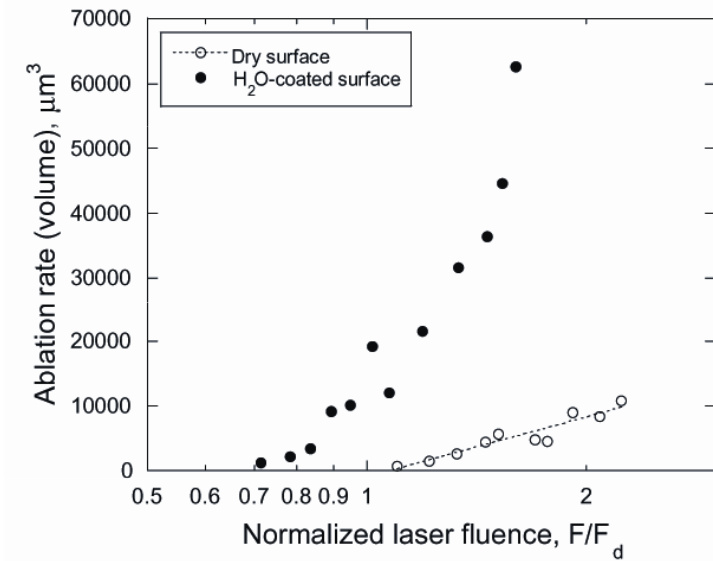


Fig. 4. Ablation rate of dry and liquid-coated Al surfaces (100 μm -thick foil) as a function of laser fluence normalized by the ablation

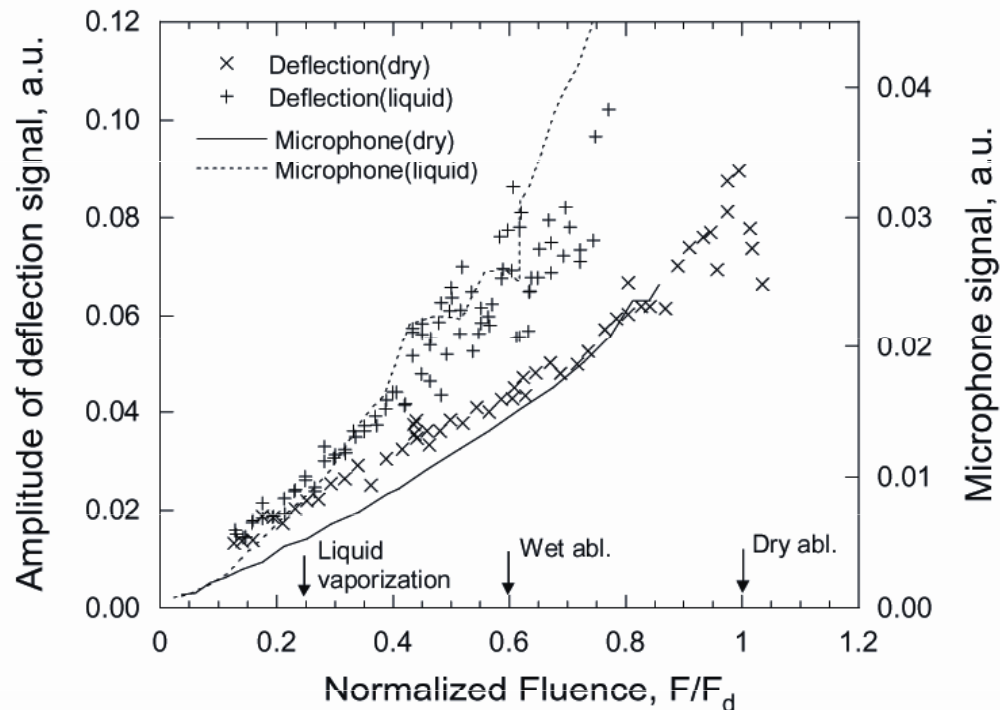
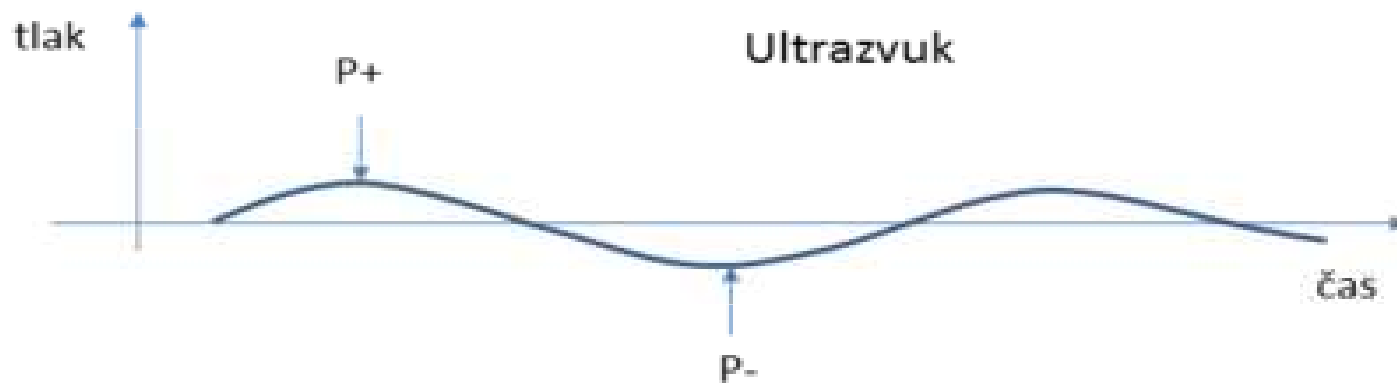
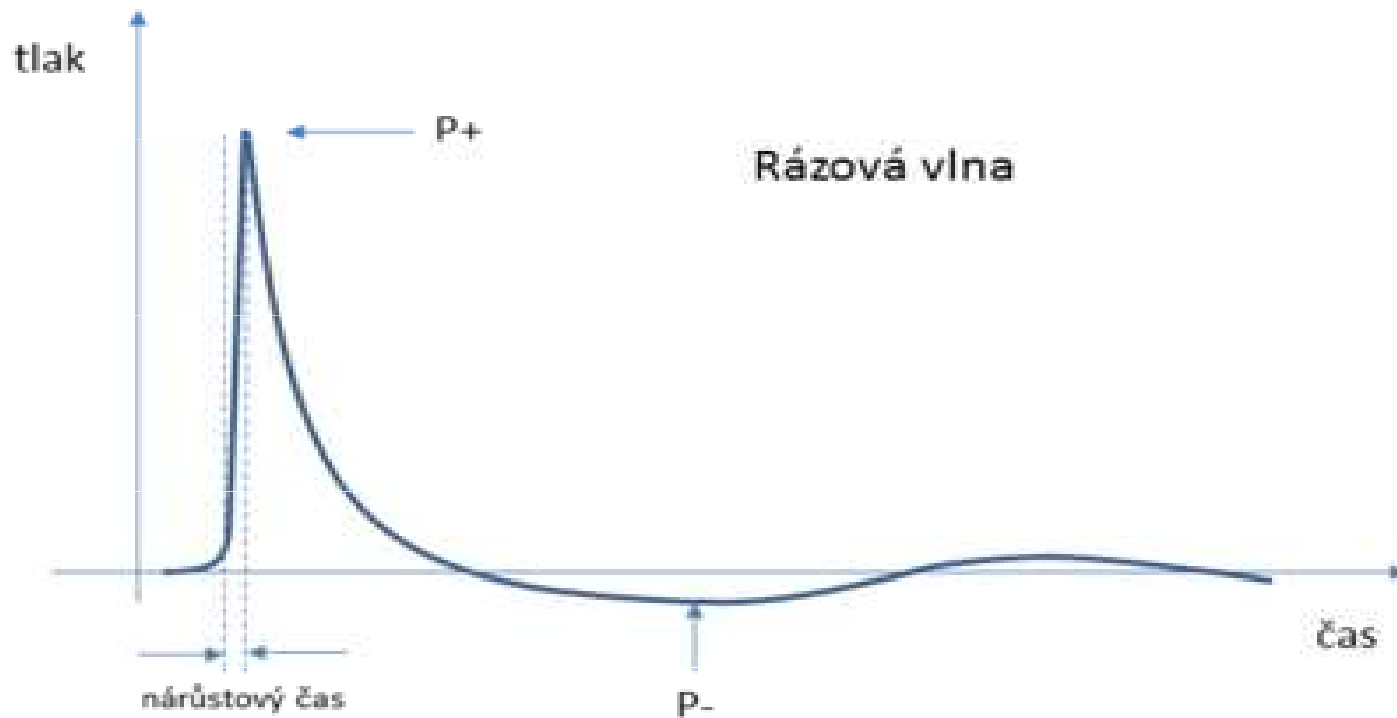


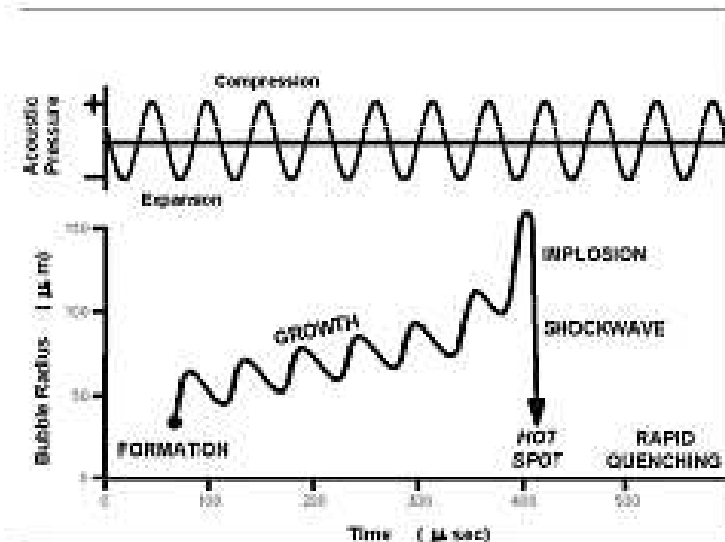
Fig. 8. Amplitude of photoacoustic-deflection and microphone signals as a function of laser fluence normalized by the ablation threshold of a dry surface F_d .

Mechanismus šíření rázové tlakové i ultrazvukové vlny je zhuštění a zředění prostředí.



Kavitace

Kavitace = vznik bublin v kapalině při lokálním poklesu tlaku (důsledek průchodu rázové akustické vlny). Kavitační bublina je zpočátku vyplněna vakuem, později do ní mohou difundovat plyny z okolní kapaliny. Při vymizení podtlaku bublina kolabuje (imploze) za vzniku rázové vlny s destruktivním účinkem na okolní materiál.



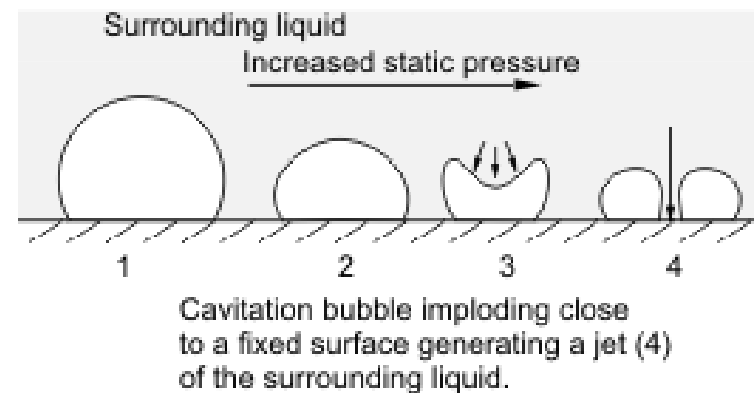
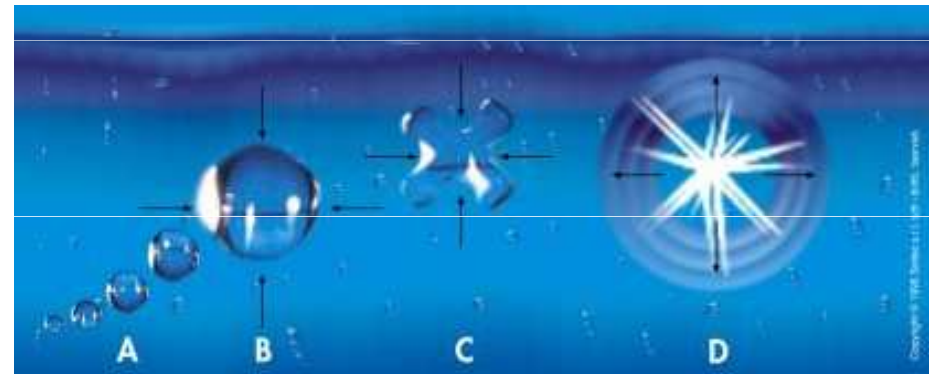
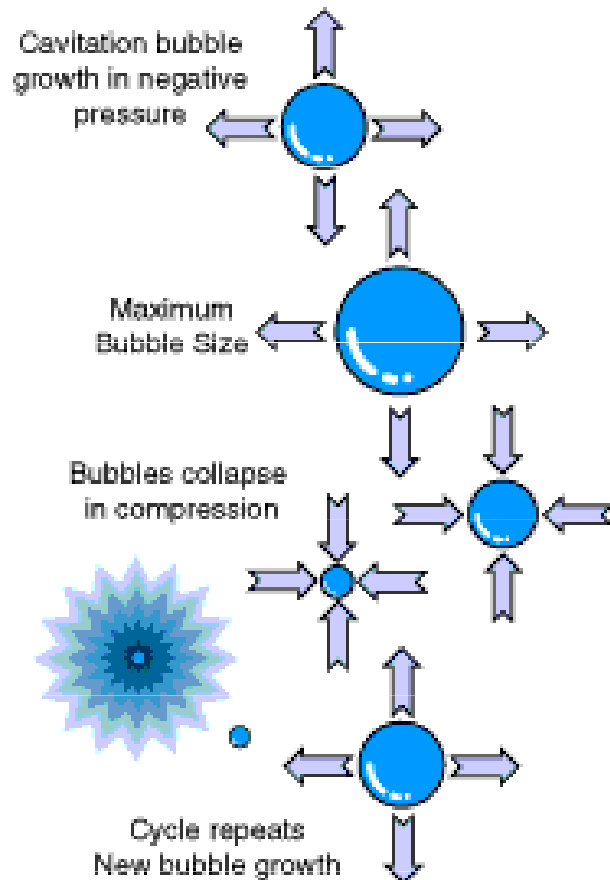
Unter
Negativdruck
bilden sich
Blasen, die mit
zunehmendem
Druck auf
maximale
Größe
anwachsen,

Blase bricht
unter
Kompression
zusammen
(„Implodiert“)

Eine neue Blase bildet sich
& der Zyklus wiederholt sich

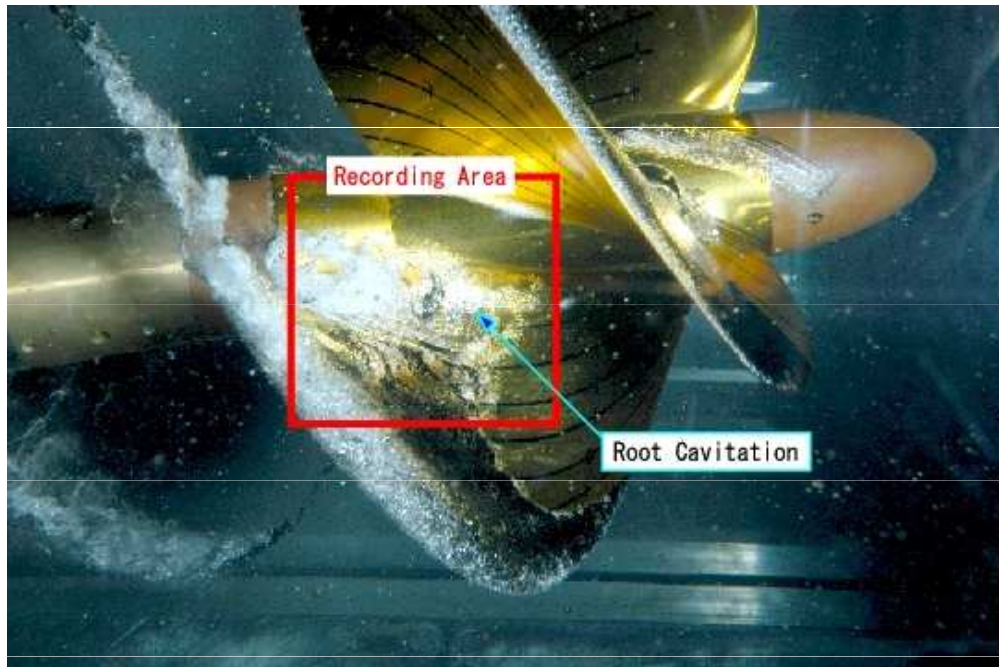
Kavitace

Na vznik kavitace má vliv především velikost podtlaku, povrchové napětí kapaliny a teplota: čím je nižší, tím menší je kavitace.



Kavitace

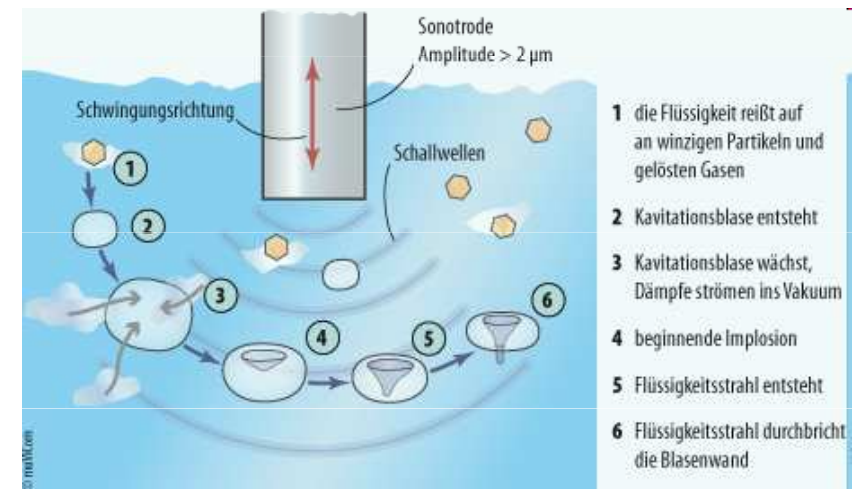
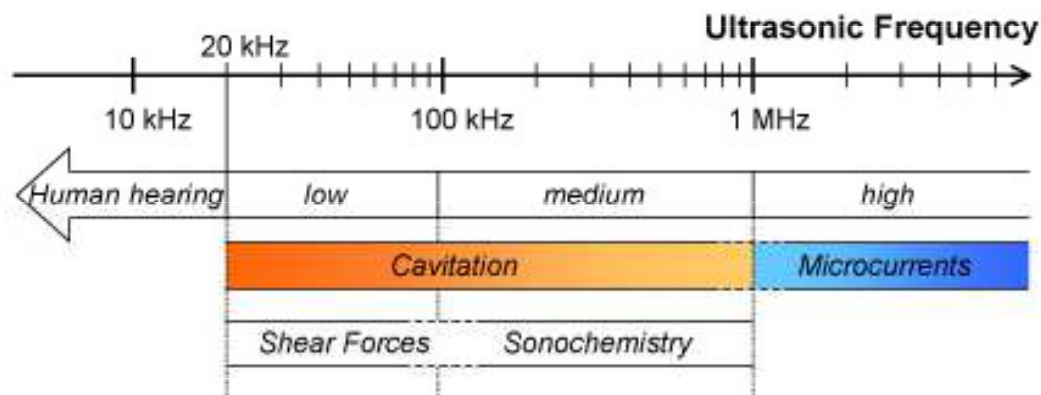
Kavitace vzniká například na lopatkách lodních šroubů, turbín, na čerpadlech a dalších zařízeních, která se velkou rychlostí pohybují v kapalině. Kavitace způsobuje hluk, snižuje účinnost strojů a může způsobit i jejich mechanické poškození.



Kavitace indukovaná ultrazvukem

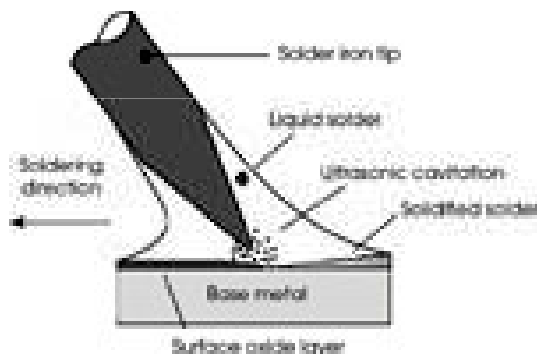
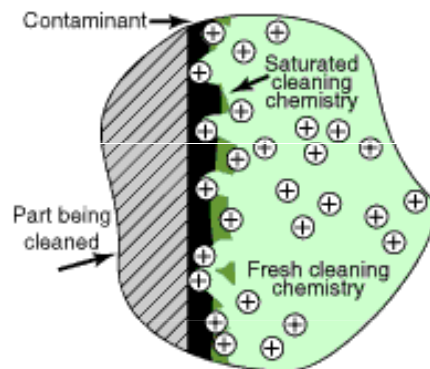
Ultrazvuk je mechanické vlnění s frekvencí vyšší 16 kHz. Ultrazvukové vlnění získáme například periodickým nabíjením destičky vhodného materiálu (např. křemene, syntetické látky). Nastává piezoelektrický jev. Vlivem proudu se materiál smršťuje a rozpíná (deformuje). A tím vzniká mechanické vlnění. Tyto destičky bývají umístěny pod dnem ultrazvukové vany a vysílají své vlnění směrem k hladině, kde se část vlnění odráží zpět ke dnu.

Přibližně v okamžiku dosažení nejmenšího poloměru produkuje bublina viditelné světlo – tzv. *sonoluminiscenci*.



Kavitace a mechanismus čištění ultrazvukem

Pro čištění je nejrozšířenější používání kmitočtů v rozmezí 20 - 100 kHz. Běžně se efektů kavitace využívá k čištění špatně dostupných míst na malých předmětech (např. k čištění šperků). Předmět je umístěn do vodní lázně a zdroj ultrazvuku v lázni vyvolává akustickou kavitaci, která narušuje nečistoty na povrchu.



Ultrazvukové čištění je energeticky poměrně nenáročné, největší část energie se spotřebuje na ohřev lázně. Čistící proces je možno kombinovat i s odmašťováním, případně s dezinfekcí.

Objem čistící vany. Je třeba jej volit takový, aby čištěné předměty byly dokonale ponořené.

Výkon ultrazvukového generátoru. Závislost mezi objemem vany a potřebným výkonem na jednotku objemu (Watt/litr) je nelineárně klesající.

Teplota lázně. Maximální efekt ultrazvukového čištění je v rozmezí 50-60°C (pro médium na bázi vody).

Kmitočet ultrazvuku. Nižší kmitočet má vyšší erozivní účinky a je méně absorbován čistícím médiem i předměty (proto je vhodnější pro čištění objemnějších a těžších předmětů a pro odstraňování většího znečištění), ultrazvuk vyšších kmitočetů má lepší schopnost pronikat i do nejmenších otvorů a spár.

Odplyněná voda. Běžná voda obsahuje relativně velké množství rozpuštěných plynů, především vzduchu. Protože plyn je, na rozdíl od kapalin, stlačitelný, po přivedení ultrazvuku začne pružit a tím do značné míry potlačí vznik kavitačních účinků. Proto je třeba pro čištění používat odplyněnou vodu. Tu je možné získat buď pouhým odstátím, což bývá zdlouhavé, a nebo chodem zařízení naprázdno, bez čištěných předmětů, po dobu desítek minut.

Čištění laserem



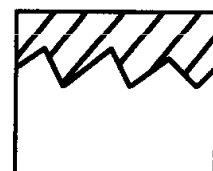
Čištění laserovým paprskem

Nd:YAG
Excimer
Er:YAG
Pulsní CO2

Black crust
Patina
Calcite



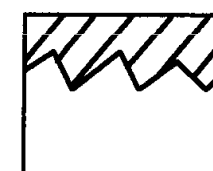
Weathered profile



Ideal cleaning



Conventional
cleaning



Laser cleaning

Průmysl:

Polymerní povlaky
Koroze
Ropné produkty
Částice nečistot
Dezinfekce

Ochrana KD:

Koroze
Inkrustace
Sediment
Mikroorganismy
Graffiti
Přemalby

Čištění laserovým paprskem

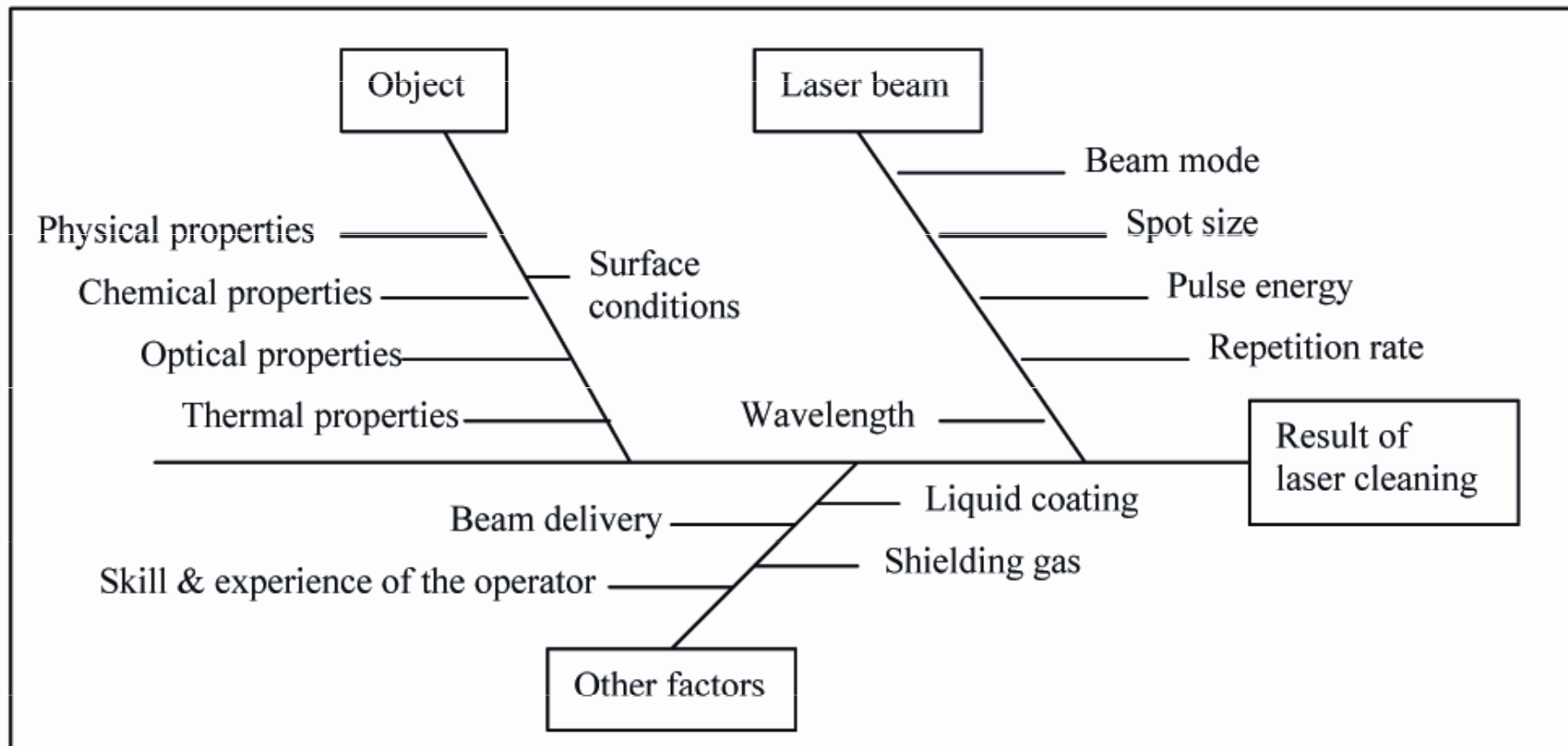
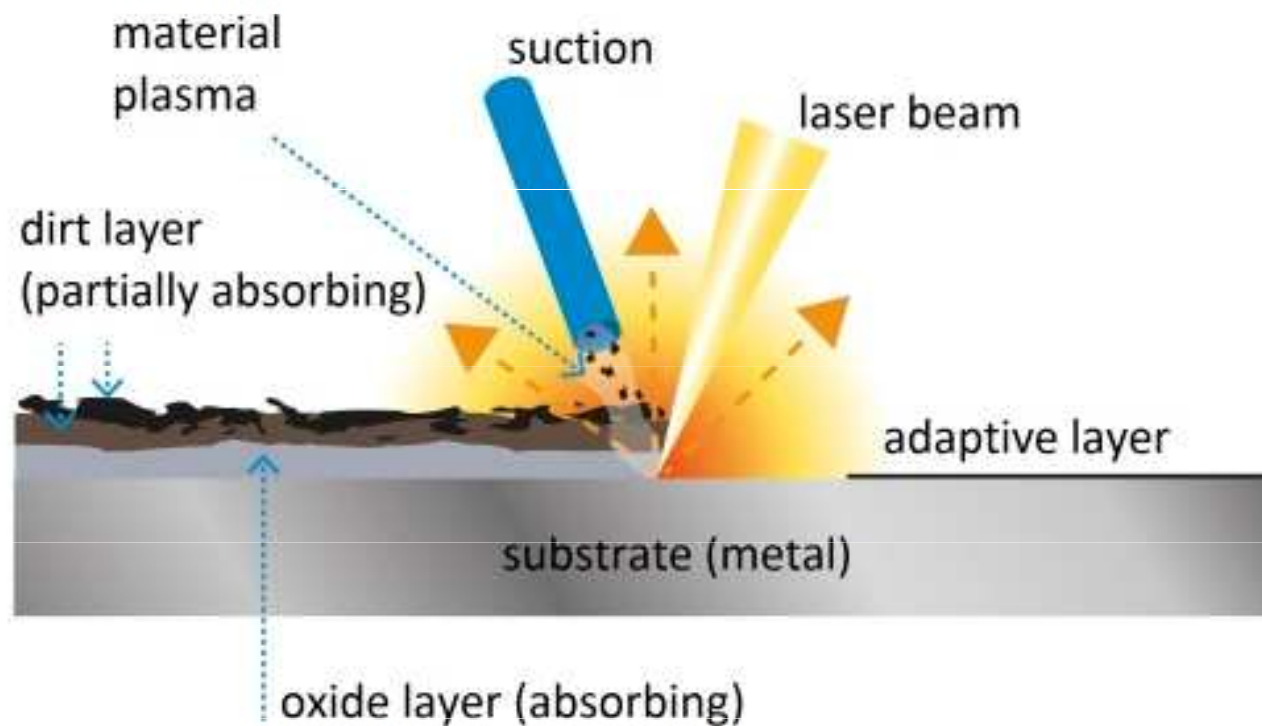


Figure 4. Ishikawa diagram of the factors affecting the laser cleaning process

Mechanismy čištění laserem



Fokusace laserového paprsku

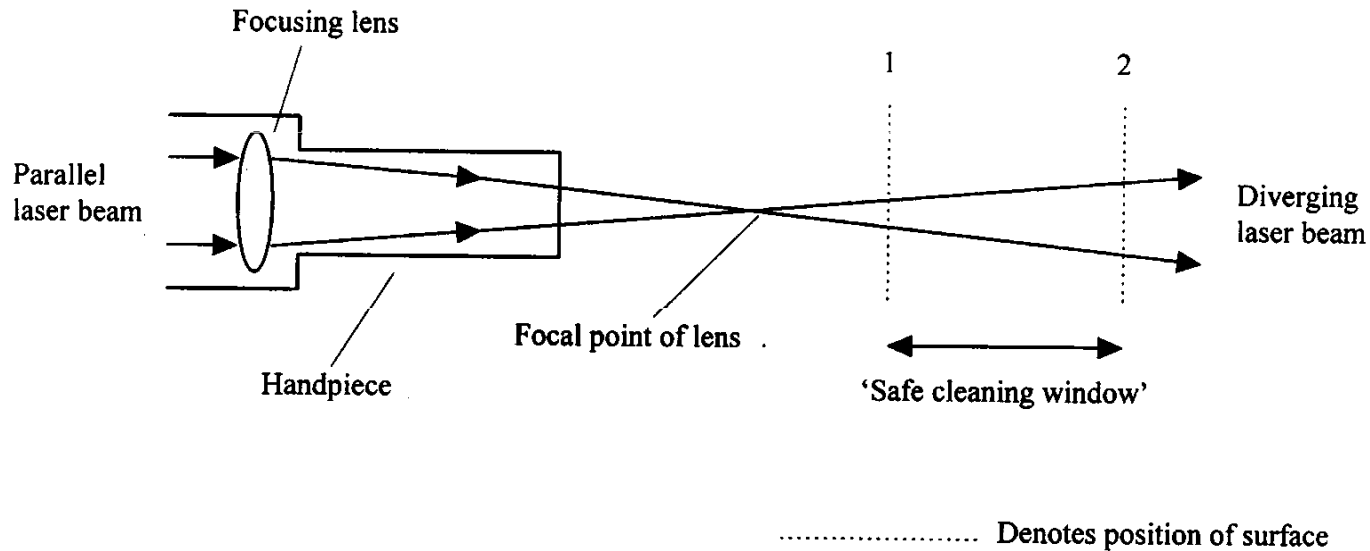
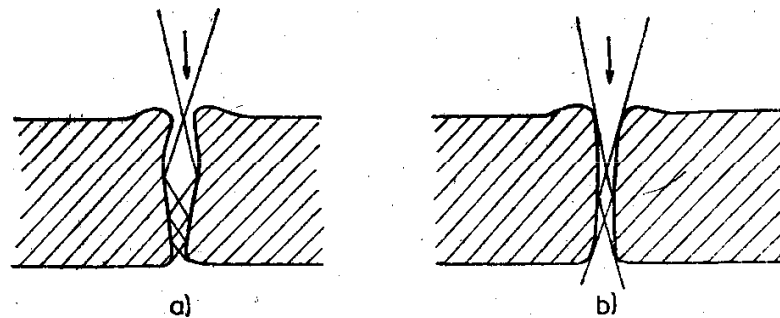


Figure 4.2. Schematic representation of cleaning with a diverging laser beam.



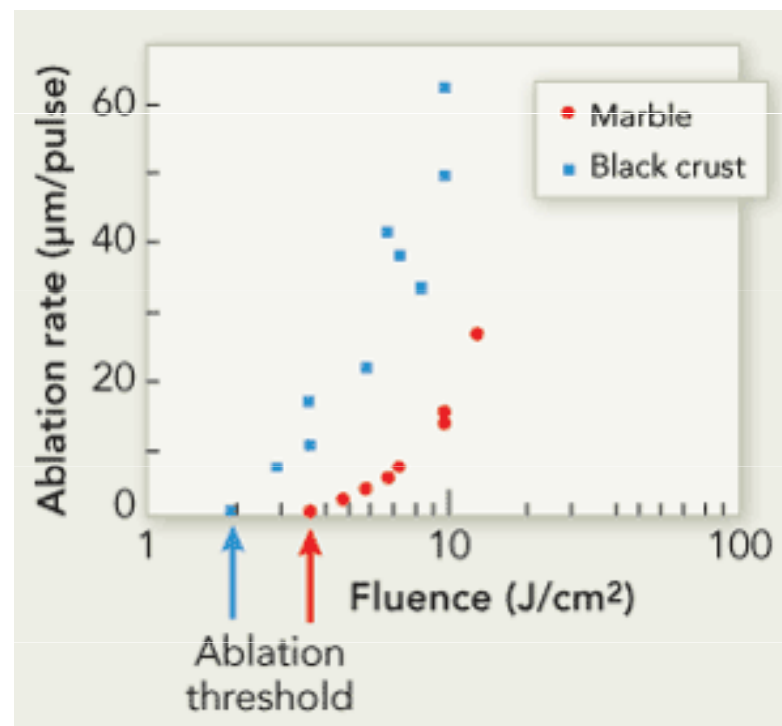
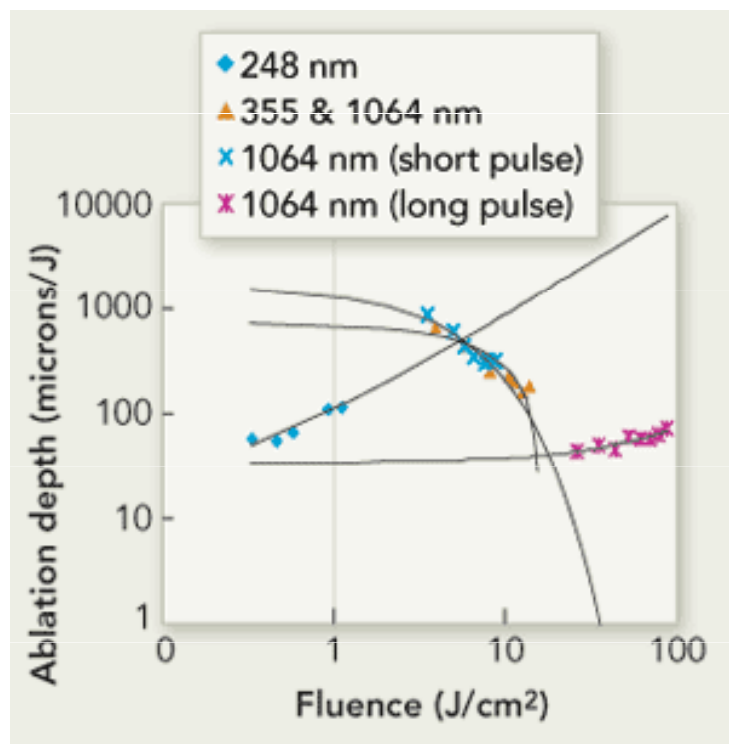
Obr. 64. Řez kráterem vypáleným laserovým svazkem při různých polohách ohniska fokusační techniky: a) ohnisko při povrchu materiálu, b) ohnisko pod povrchem

before laser cleaning

while laser cleaning



Figure 6. Schematic presentation of the assumed ablation characteristics of different layers and the consequences for the ablation process (H_{abl} = ablation threshold, H_{alt} = alteration threshold).



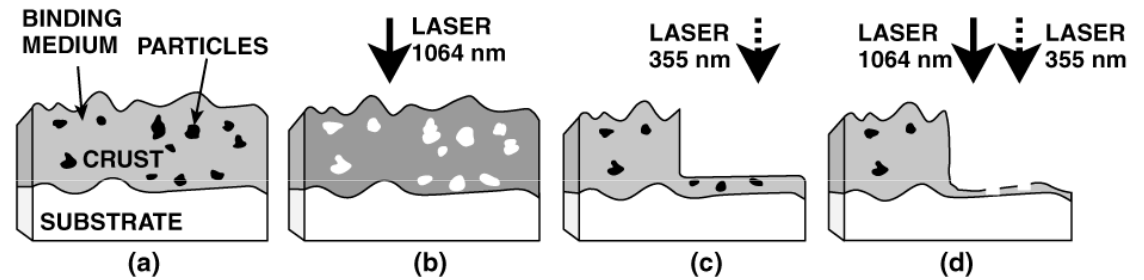
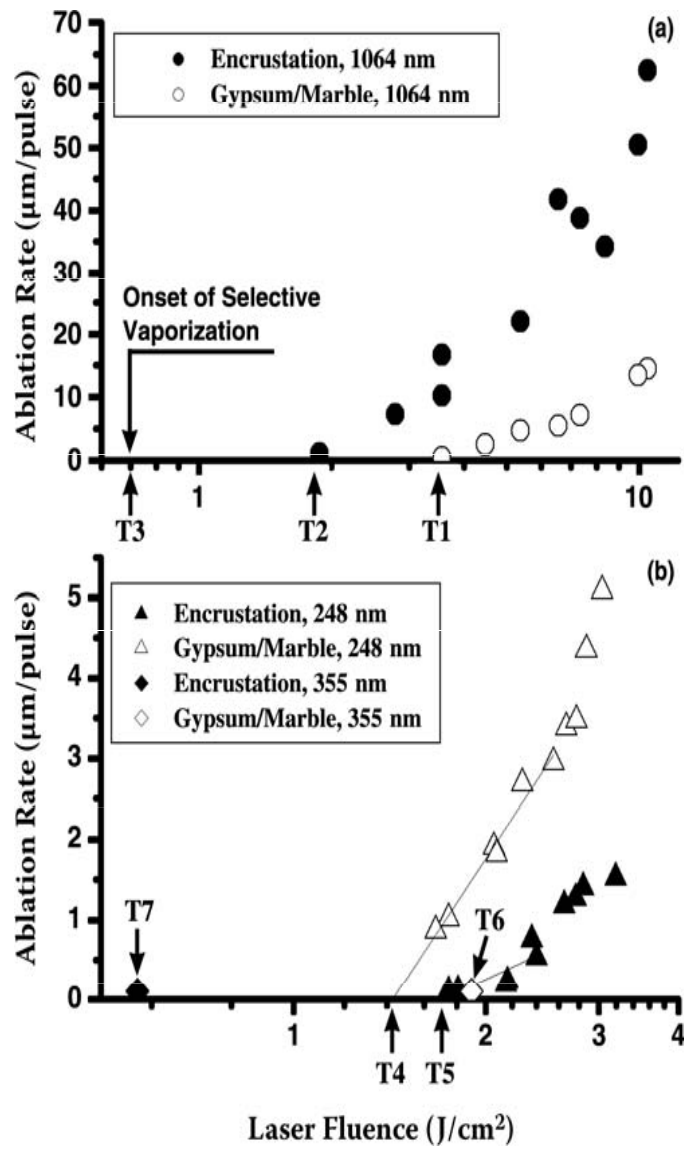
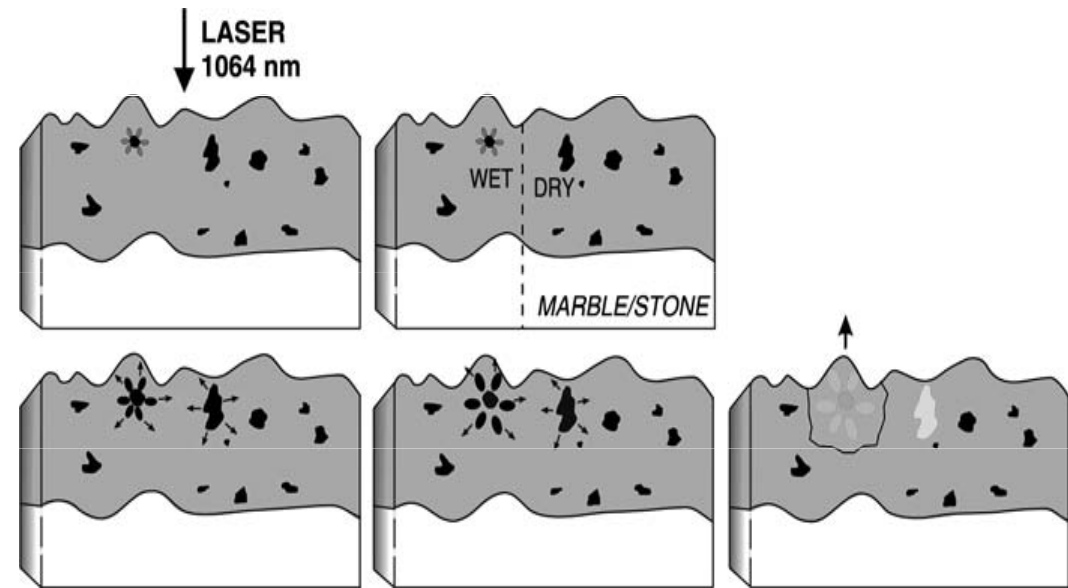
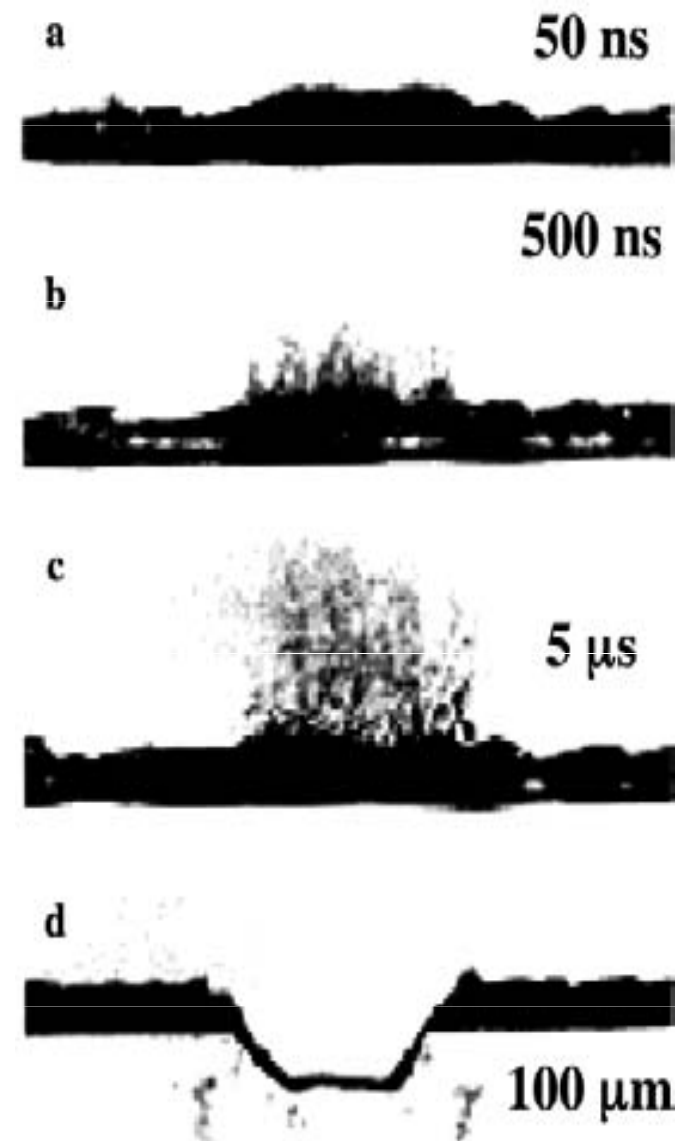
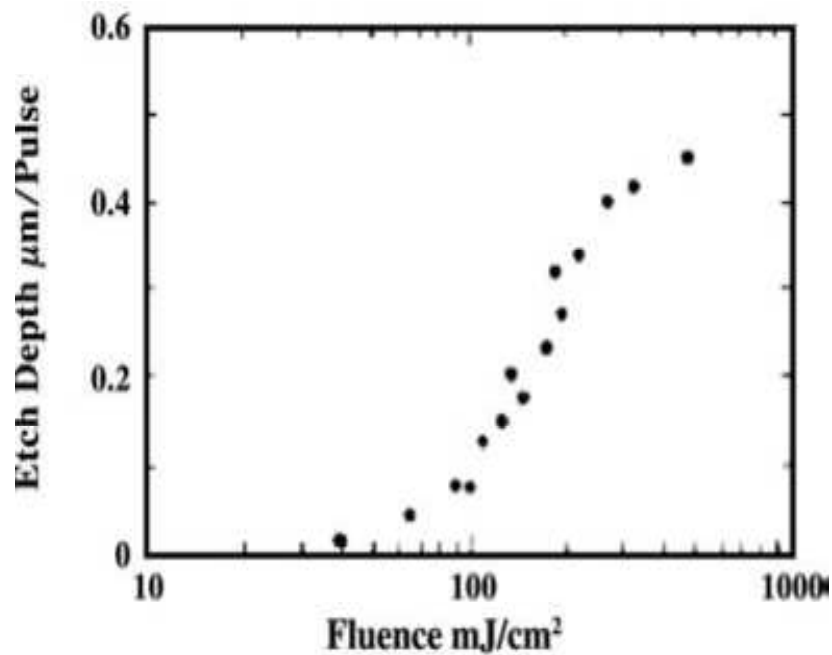


FIGURE 8.6 Schematic representation of encrustation cross section (a) and the two different ablative mechanisms: the selective vaporization using low fluence ($0.7\text{--}1.0 \text{ J}/\text{cm}^2$) at $\lambda_L = 1064 \text{ nm}$ (b), and the spallation at higher fluence ($\sim 2 \text{ J}/\text{cm}^2$) or using $\lambda_L = 355 \text{ nm}$ (c). (d) represents the result when synchronously using both wavelengths at certain fluence values.





Time-resolved photography of the material ejection process upon irradiation of a doped polymer (248 nm).

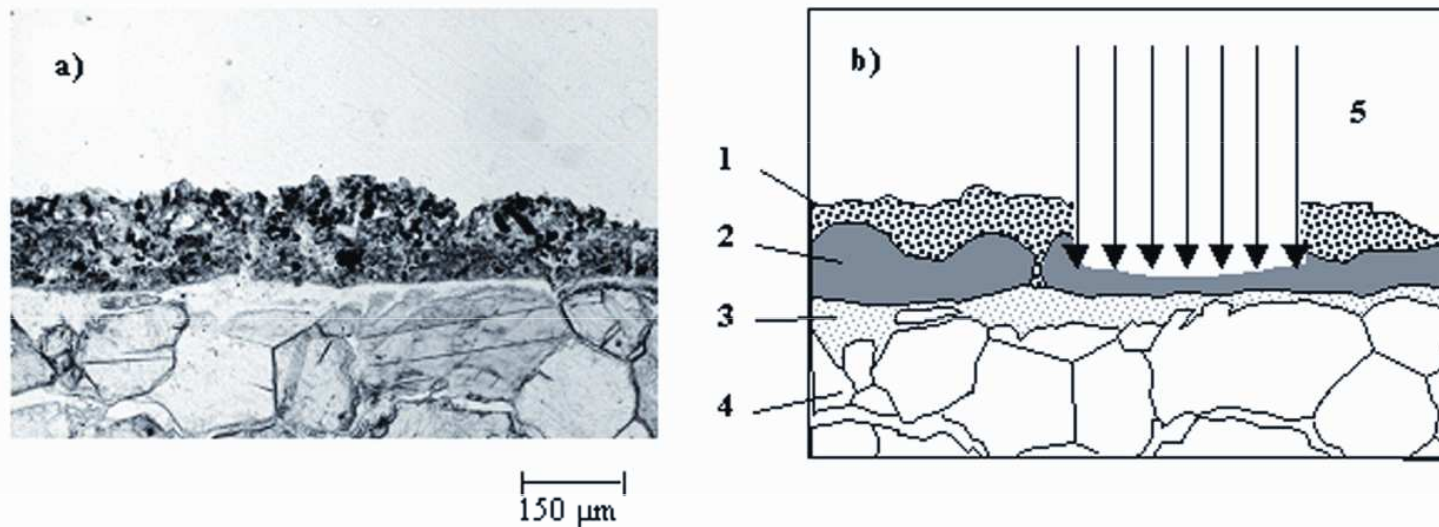
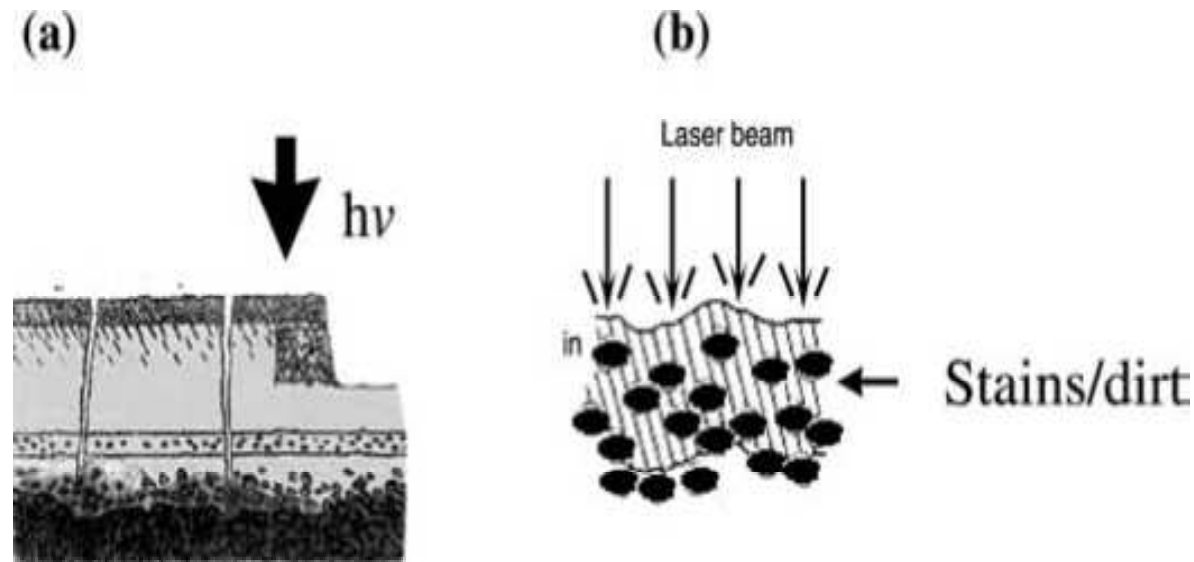


Figure 1.

a) Example of stratigraphy of a deteriorated marble observed by an ultra thin section.

b) Descriptive scheme: 1) black crust, 2) sulphated Ca-oxalates film (showing **craquelure**), 3) surface pseudomorphic sulphation layer i.e. reproducing the shape of the original surface, 4) calcite crystals with intergranular decohesion, 5) laser cleaning proceeds in a controlled way down to the oxalate layer.



Schematic of (a) degraded coating removal from a painted artwork (i.e., case of removal of a coating) and of (b) isolated absorbing impurities/stains from a substrate.

OPTICAL ABSORPTION

Below vaporization threshold

$t_L \sim 1-10 \text{ ns}$, $t_L < t_{st}$
 10^7-10^8 W/cm^2

$t_L \sim 1-10 \text{ ns}$, $t_L > t_{st}$
 10^7-10^8 W/cm^2

Pressure
confinement

Thermoelastic
expansion

High pressure
gradient at
the interface

Double phase
pressure wave

Impulsive ejection

Spallation

Above vaporization threshold

$t_L \sim 1-100 \text{ ns}$
 10^7-10^9 W/cm^2

$t_L \sim 1-10 \mu\text{s}$
 $1-10 \text{ J/cm}^2$

No breakdown

Breakdown

Thermoelastic
phase

Ionization
Dense plasma

Possibility of a
rarefied plasma

Fast thermal
explosion

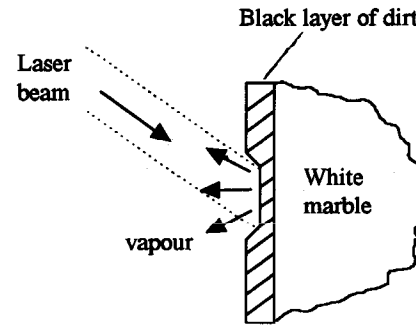
Plasma
expansion
Shock wave

Quasi-sonic
expansion

Explosive removal
Recoil stress

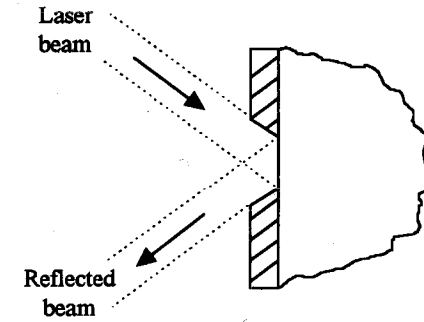
Strong recoil
Mechanical destr.

Fast vaporization



Absorption of laser beam

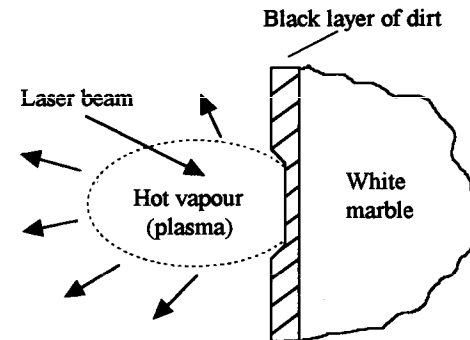
Initial interaction of long pulse radiation with a dark encrustation. Strong absorption of energy leads to vaporisation of material.



Reflection of laser beam

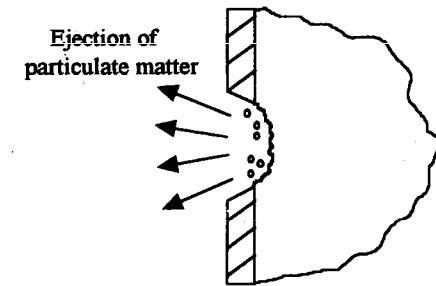
Final interaction of long pulse radiation with a dark encrustation. Once the encrustation has been removed further pulses are reflected from the weakly absorbing marble surface.

Figure 1.3. Normal-mode cleaning (Asmus, 1973).



Beginning of laser pulse

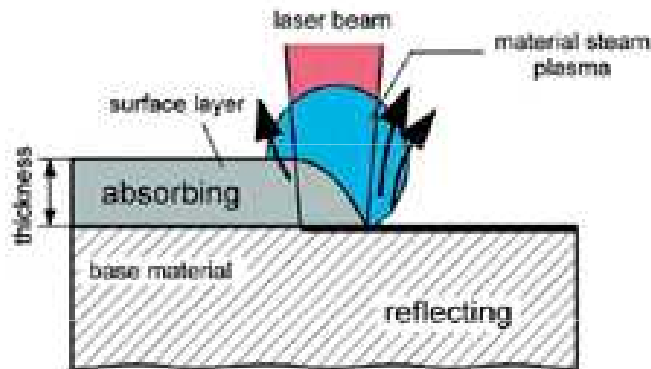
Vaporisation of encrustation occurs early during the pulse, leading to formation of a plasma. The temperature and pressure of the plasma increase rapidly as the incoming laser radiation is absorbed and a microscopic compression is applied to the surface.



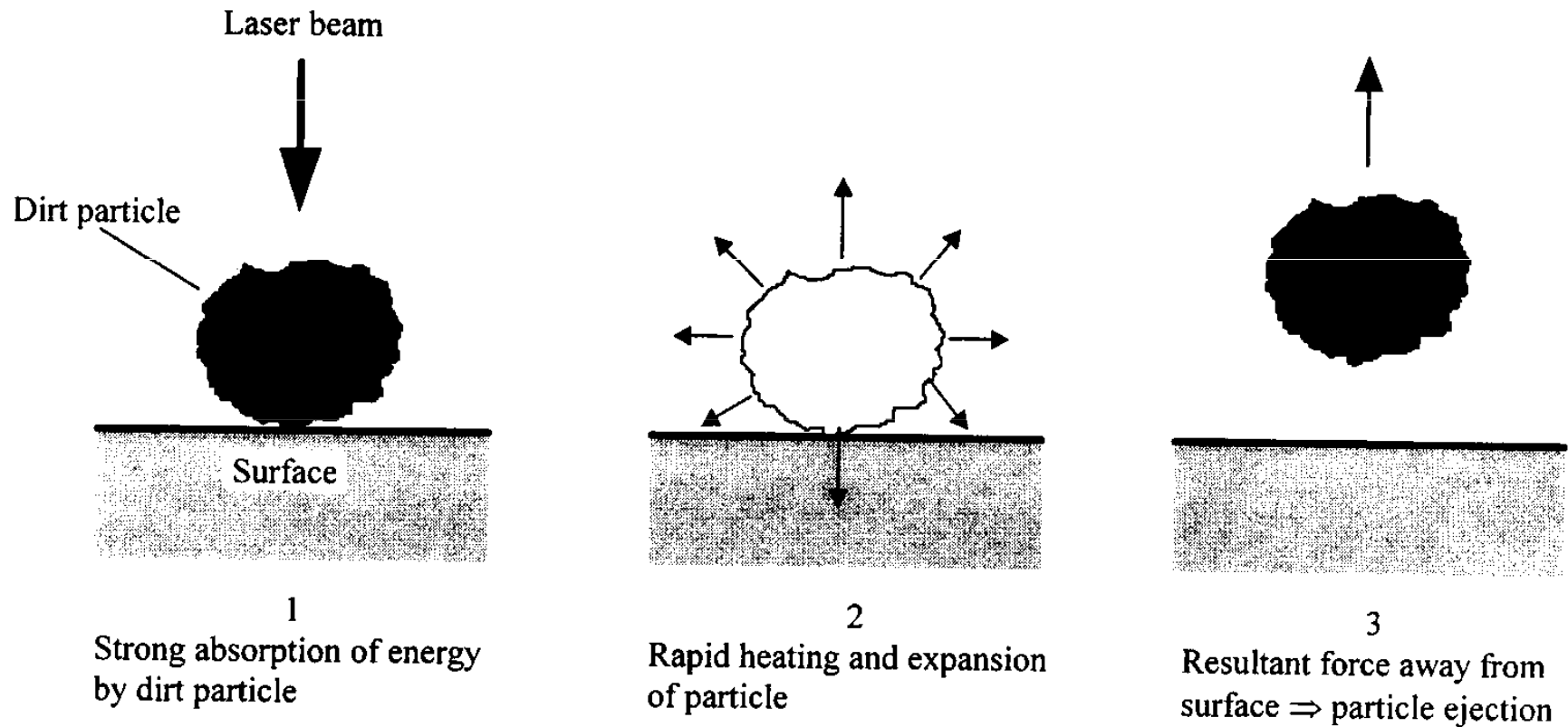
End of same laser pulse

As soon as the laser pulse finishes the plasma expands away from the surface. The surface relaxes and a thin layer of material is ejected.

Figure 1.4. Removal of material by Q-switched laser radiation (Asmus, 1973).

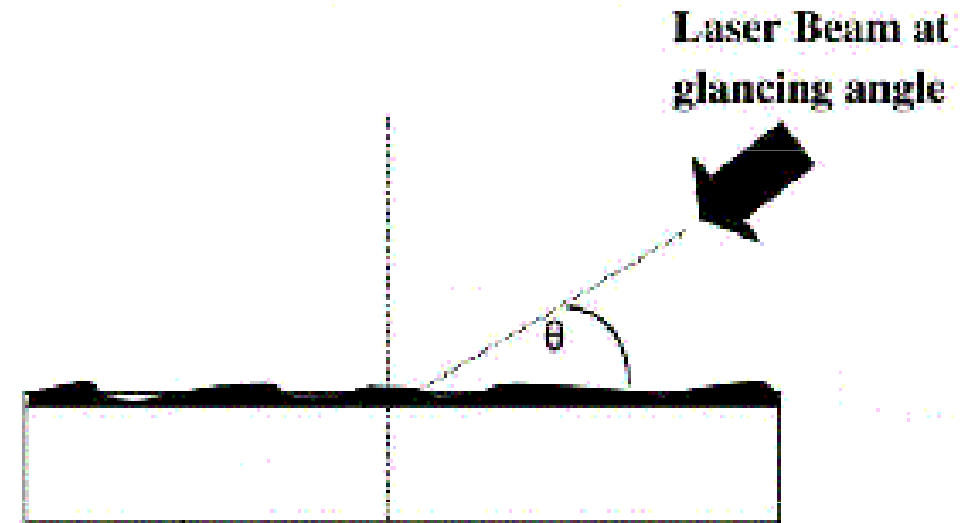


Termická expanze částic



Removal of dirt particles by rapid thermal expansion.

Angulární čištění ($\alpha < 90^\circ$)



Efektivnější než klasicky používané kolmé uspořádání, největší absorptivita při Brewstrově úhlu.

Index lomu materiálu =
 $\tan(\text{Brewstrová úhlu})$.

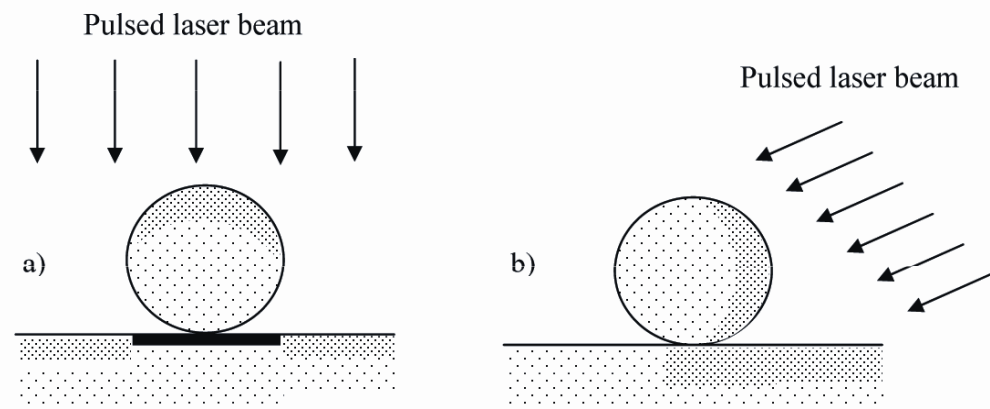


Fig. 3. Illustration of the laser absorption on the surfaces of the particle and the substrate for different laser incident angles (The density of "dots" indicates the amount of heating due to the laser absorption on the surfaces)

Čištění rázovou vlnou

Je účinná jen pro malé a silně vázané částice, pro čištění památek se nepoužívá.

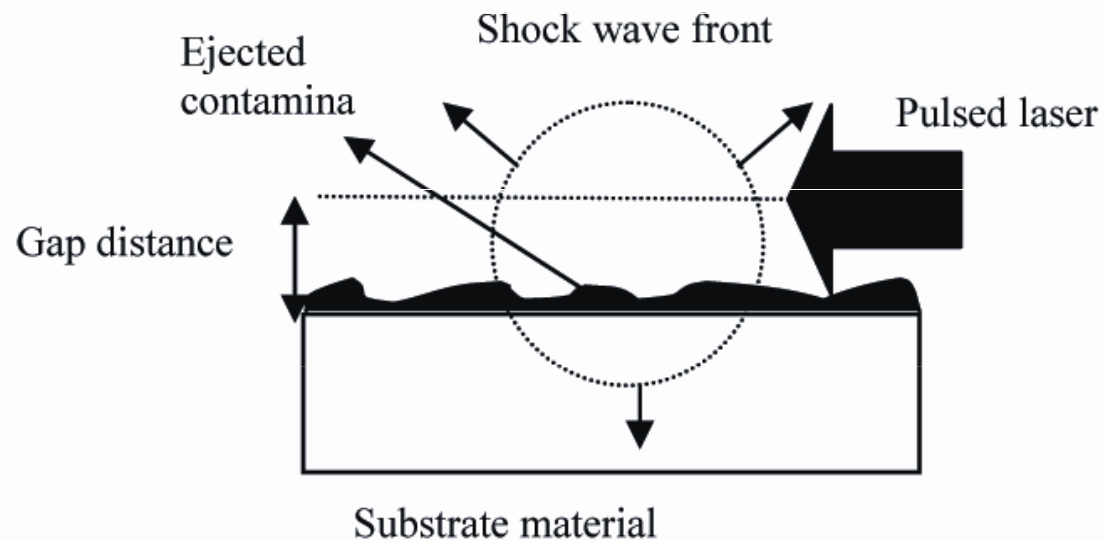


Fig 4: Schematic diagram of laser shock cleaning

Steam cleaning

= aplikace filmu kapaliny na povrch artefaktu

- Nečistoty jsou vázány pevně na povrch artefaktu a nelze je odstranit suchým čištěním.
- Povrch artefaktu je křehký a je tedy třeba použít menší hustotu energie.

Nejpoužívanější kapalinou je voda, možné je i použití organických rozpouštědel.

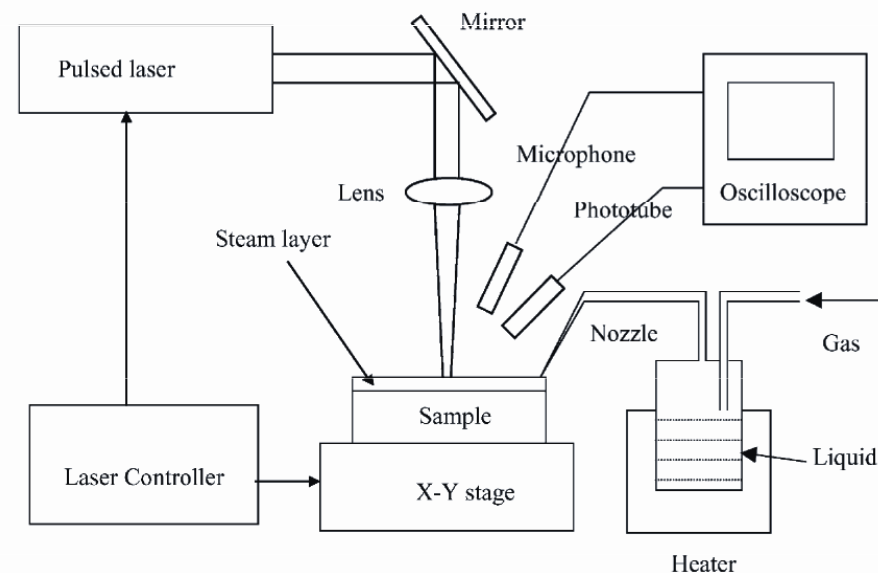
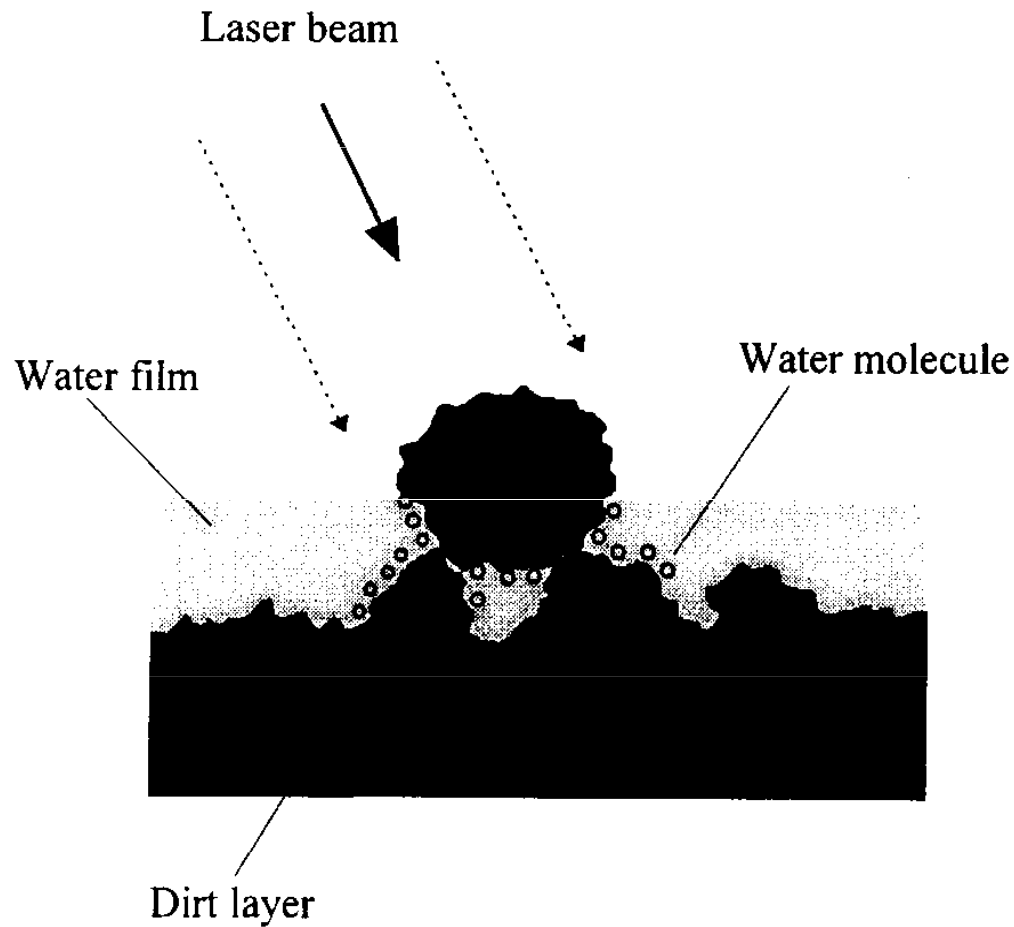


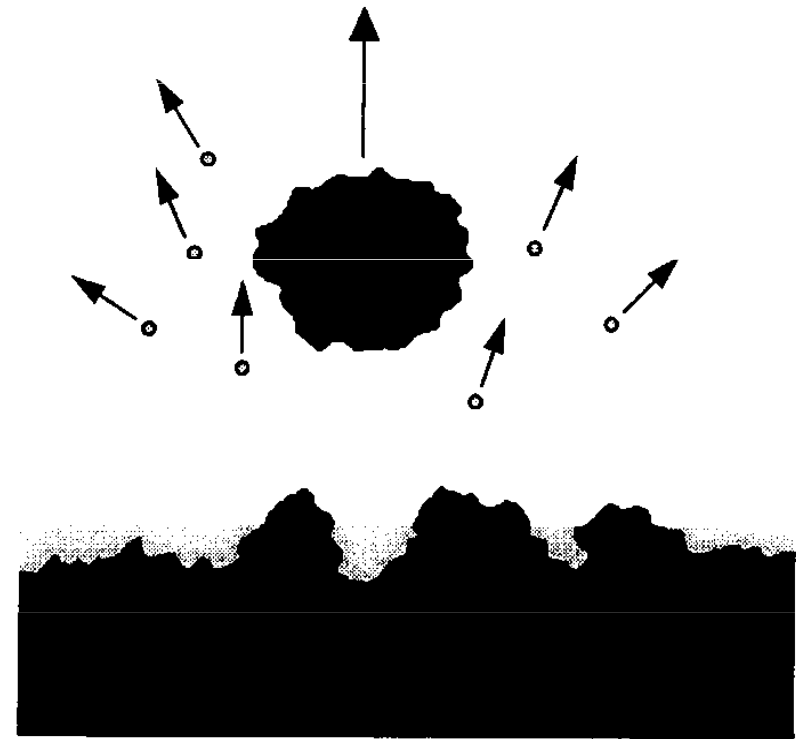
Fig. 1. Experimental set-up for steam-assisted laser ablation.

Kavitace – další možný mechanismus

Ablace v kapalině



Absorption of energy by dirt layer.
Rapid heating of water molecules at
water/dirt interface.



Explosive vaporization of water enhances
dirt removal from surface

Ablace koroze v kapalině (s vloženým napětím)

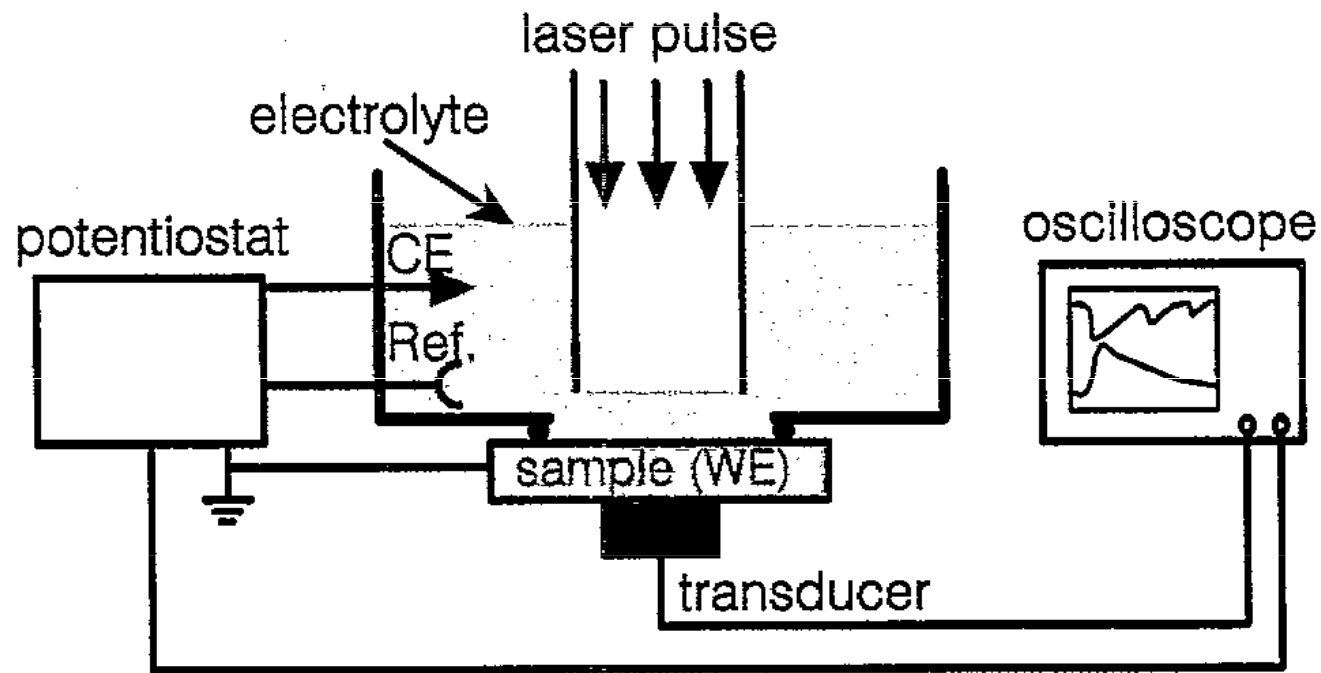


Fig. 1. Experimental configuration for the laser-induced oxide film removal in a liquid confinement at controlled electrochemical potential. Ref., reference electrode; CE, counter electrode; and WE, working electrode.

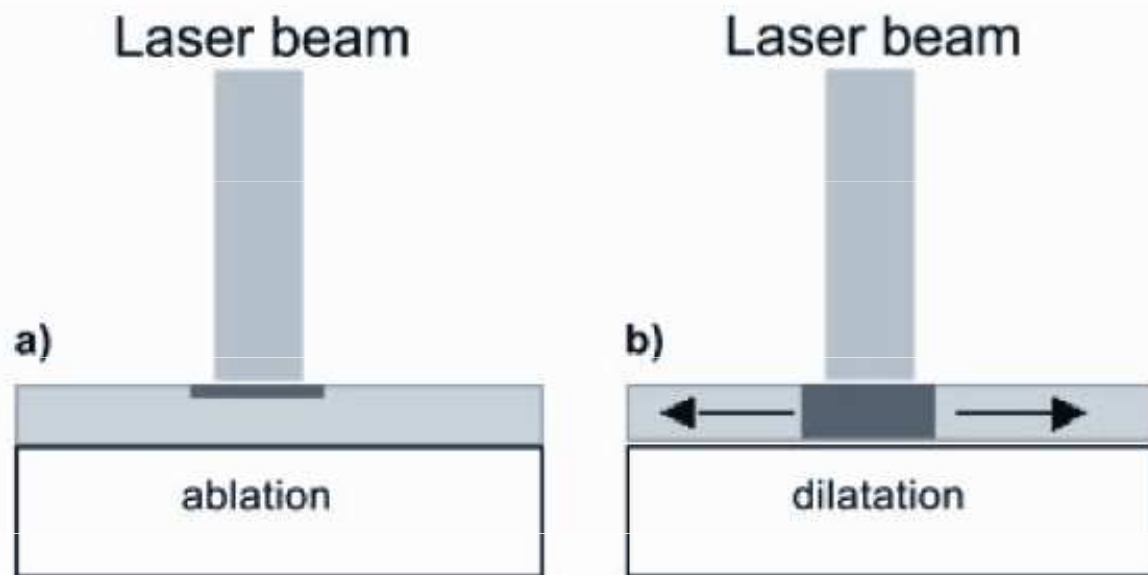


Fig. 4a,b. Schematic picture of the energy absorption in the Fe_3O_4 layer **a** before and **b** after electrochemical polarisation

Na železný předmět v borátovém pufru ($\text{pH} = 10$) v tříelektrodovém uspořádání (předmět = katoda) se vloží kontrolovaný potenciál (-2 V). Vodík vznikající katodickou redukcí se zachycuje na oxidové vrstvě. Laserový puls (Nd:YAG 1064 nm) způsobí rozpínání vodíku a mechanickou destrukci korozní vrstvy. Monitorování průběhu čištění se provádí např. cyklickou voltametrií.

Aplikace laserů pro likvidaci mikroorganismů

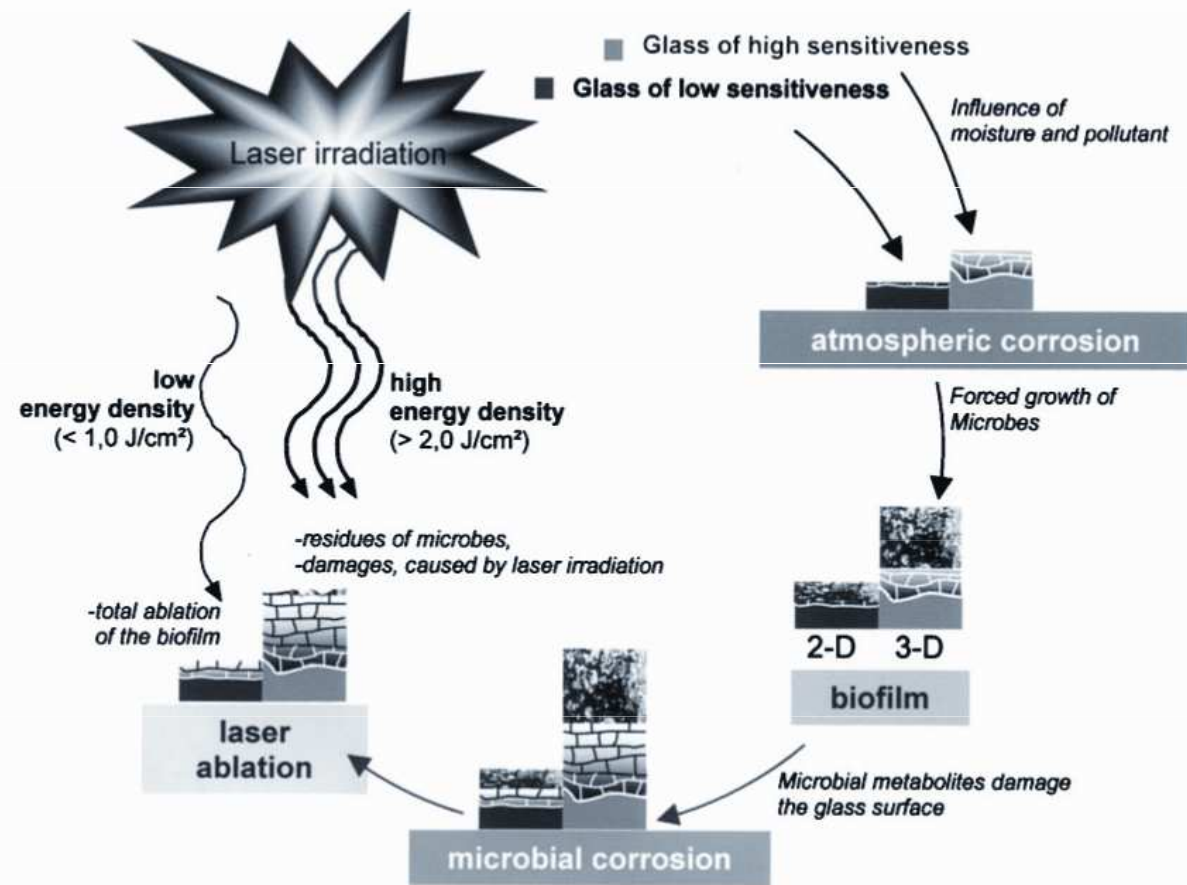


Figure 10. Interaction of glass and biofilm and the synergetic effect of glass composition, abiotic corrosion, biogenic corrosion and growth of biofilm, factors which influence the effectiveness of the laser cleaning.

- Bakterie
- Plísně
- Lišejníky

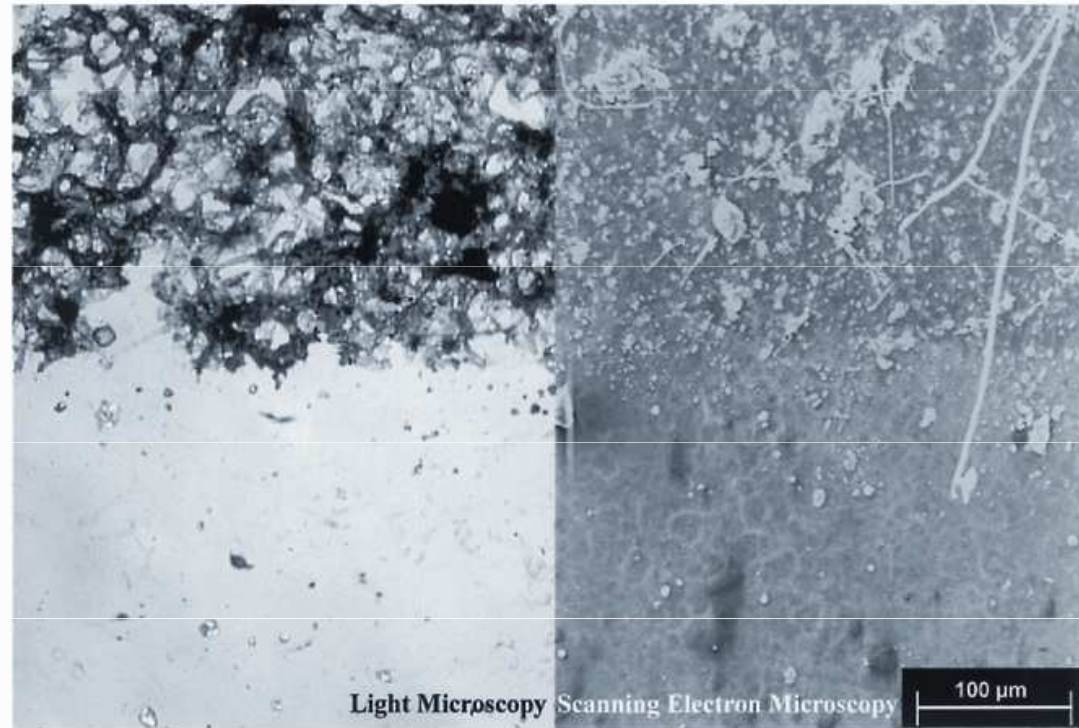
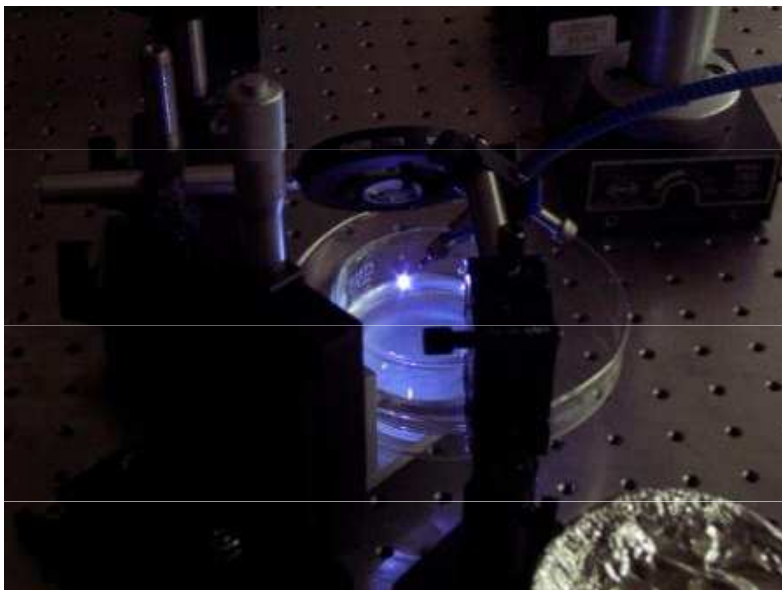
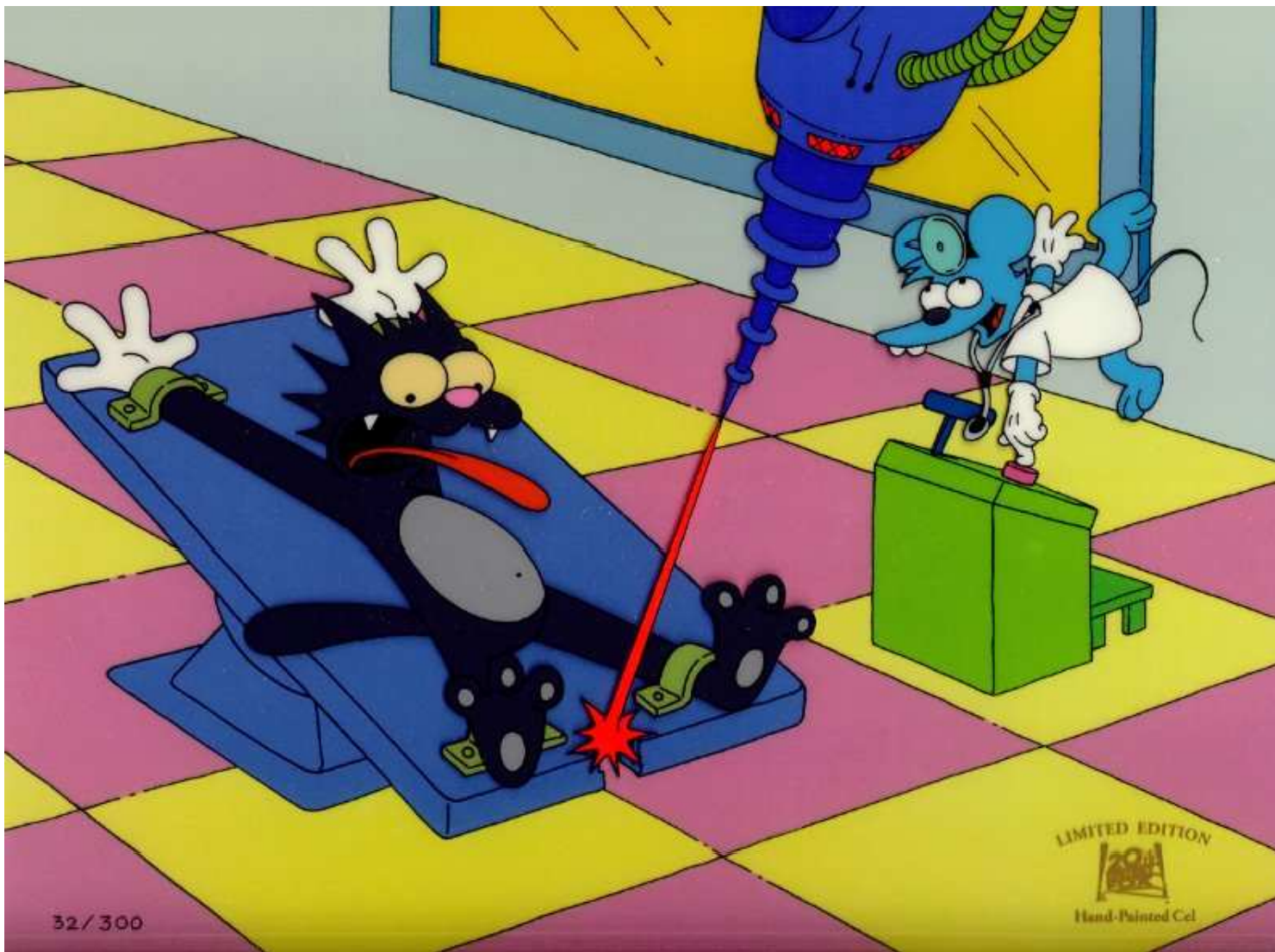


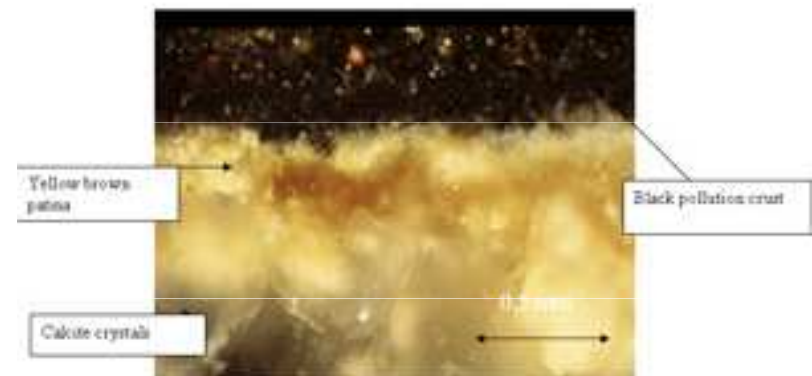
Figure 2. The laser cleaning of two-dimensional biofilms is successful with an energy density of 1.0 J/cm^2 .



Aplikace



Kámen



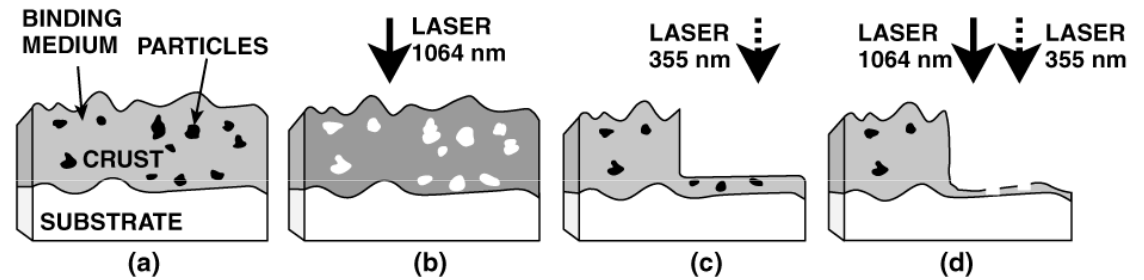
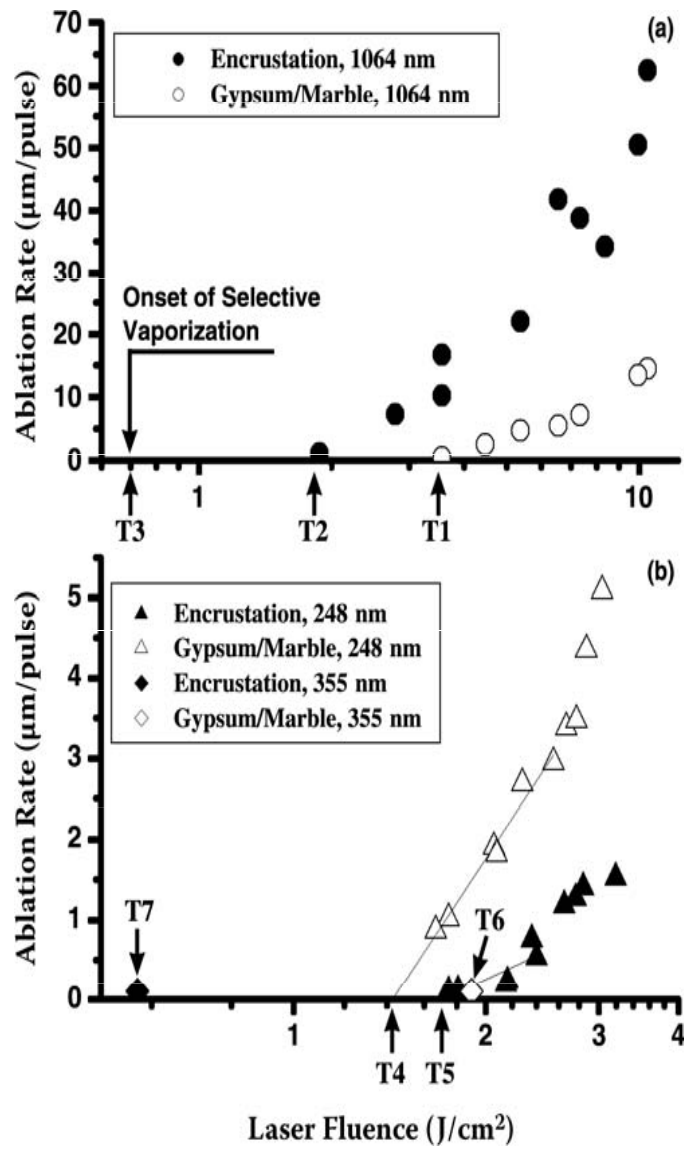
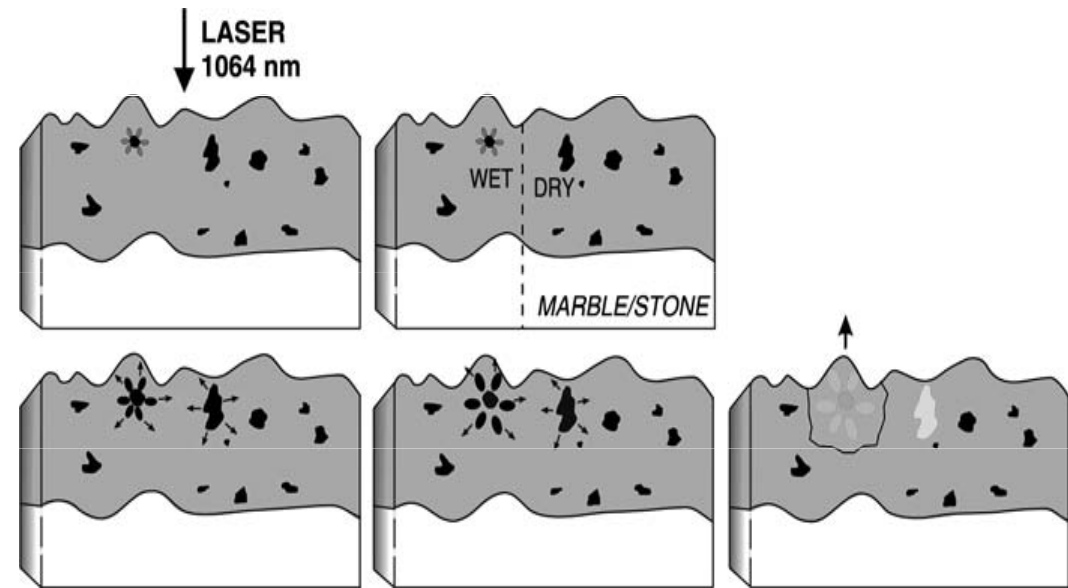
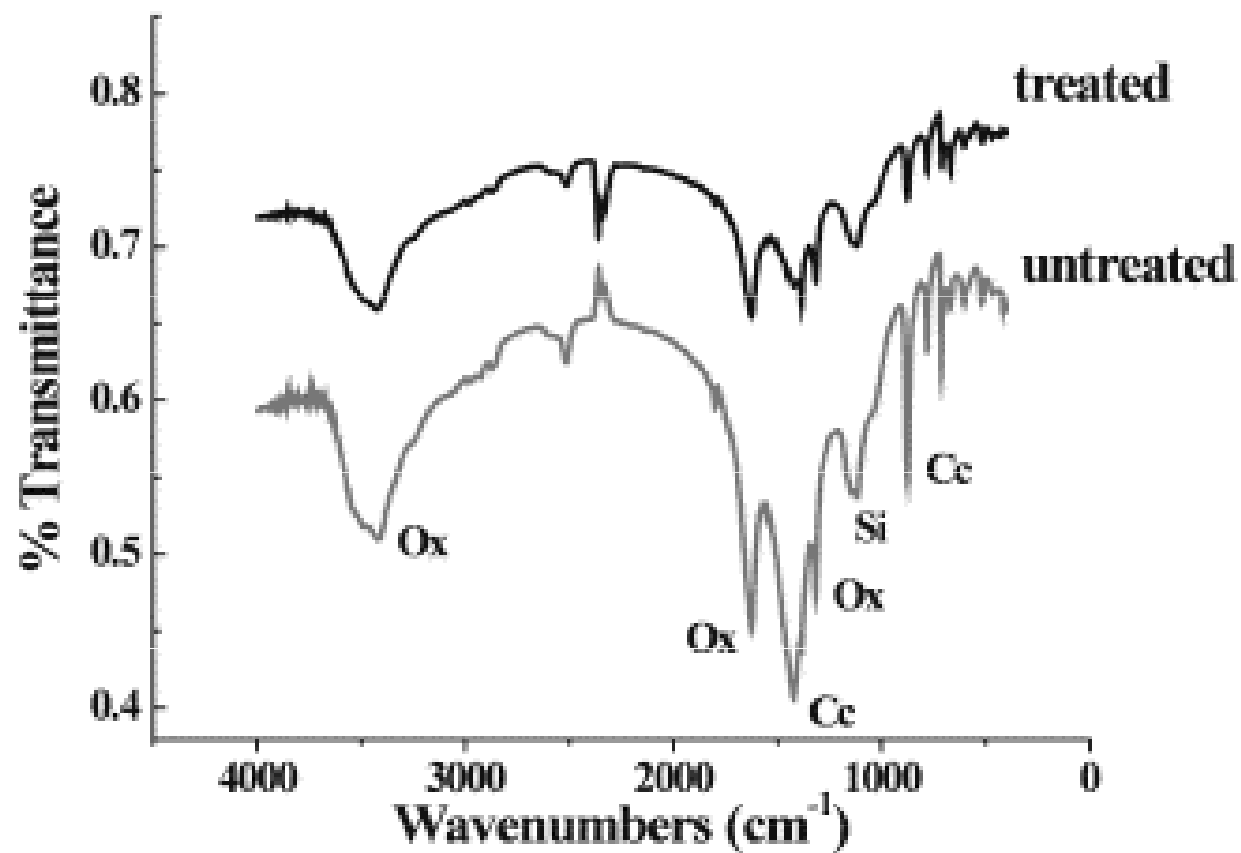
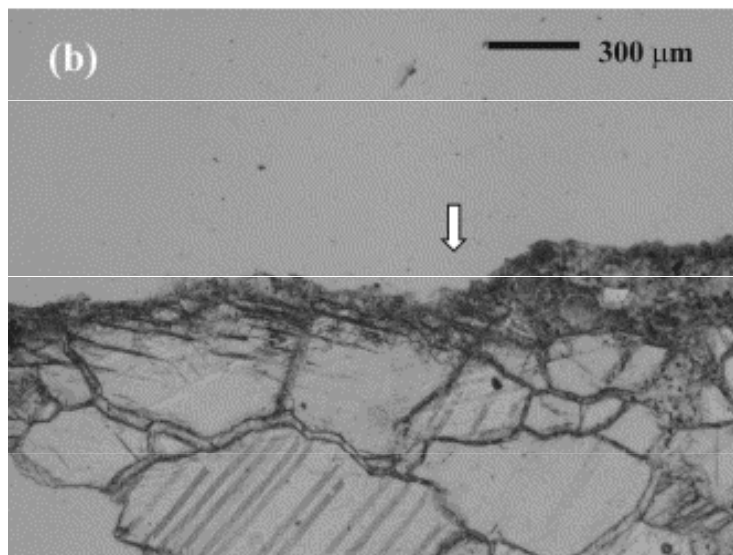
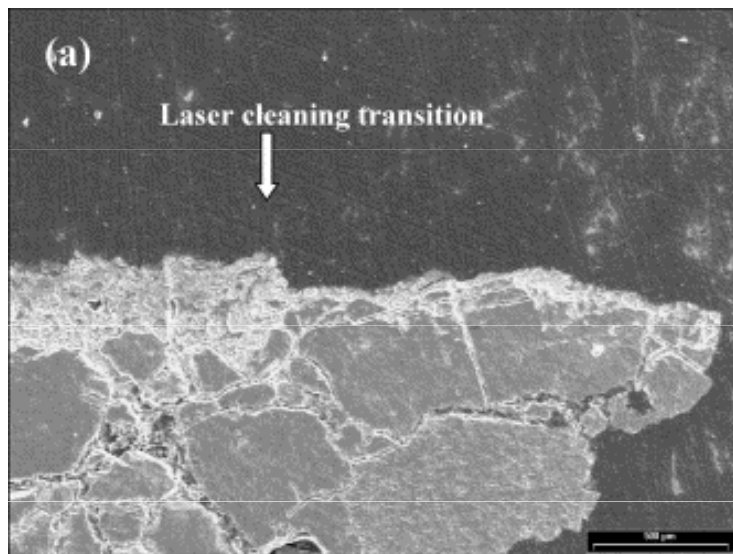


FIGURE 8.6 Schematic representation of encrustation cross section (a) and the two different ablative mechanisms: the selective vaporization using low fluence ($0.7\text{--}1.0 \text{ J}/\text{cm}^2$) at $\lambda_L = 1064 \text{ nm}$ (b), and the spallation at higher fluence ($\sim 2 \text{ J}/\text{cm}^2$) or using $\lambda_L = 355 \text{ nm}$ (c). (d) represents the result when synchronously using both wavelengths at certain fluence values.

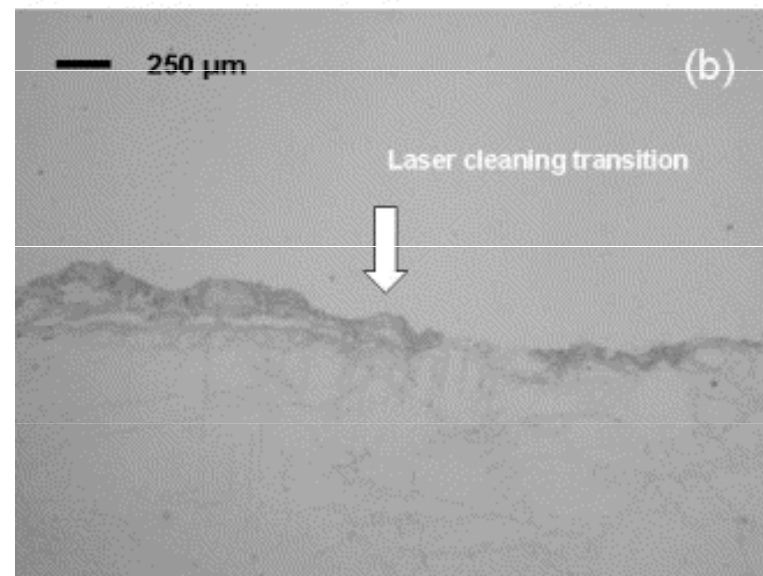
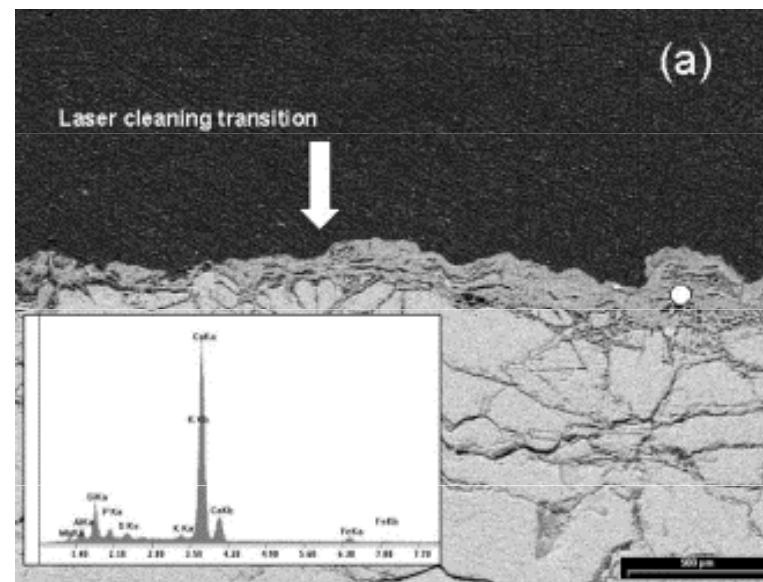




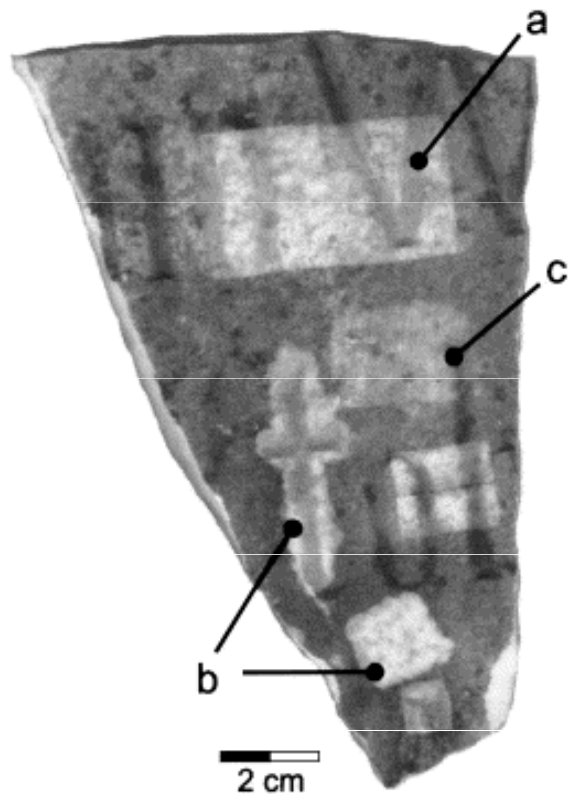
FTIR spektra patiny na mramoru před a po působení Nd:YAG laseru at 2.5 J/cm²; Ox: oxalates; Cc: calcite; Si: silicates.



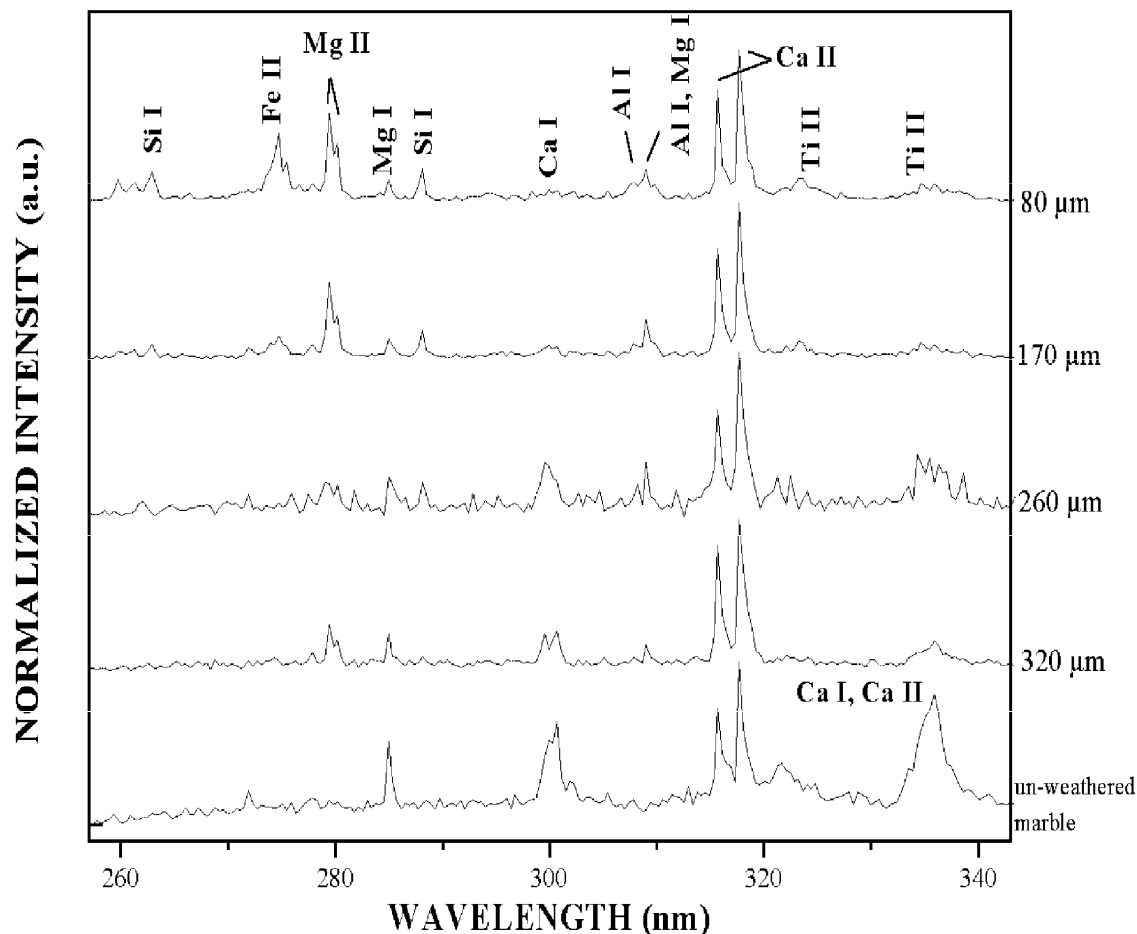
Tenký řez dendritické krusty na Pentelickém mramoru ozářeném Nd:YAG laser at 2.5 J/cm^2 . Obraz v SEM (53X BS) (a) a polarizačním mikroskopu (b). Šipka indikuje rozhraní mezi ozářenou a neozářenou oblastí vzorku.



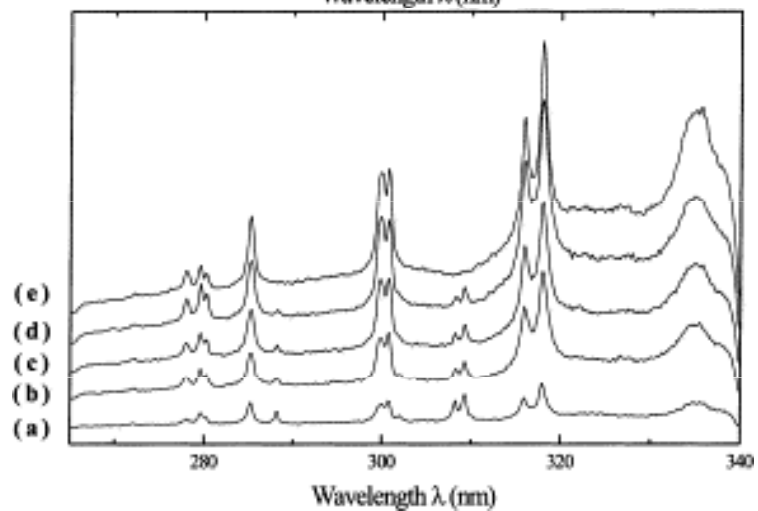
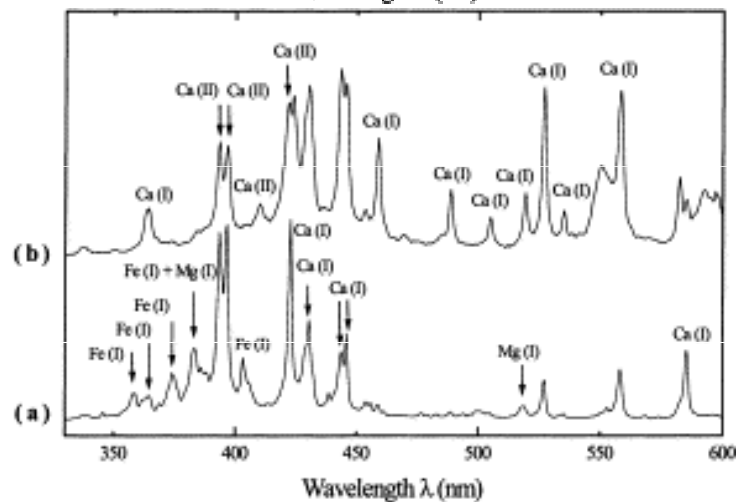
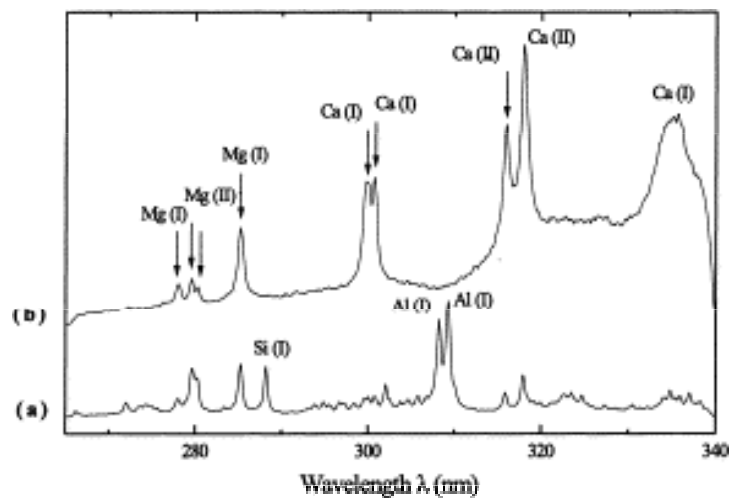
Tenký řez patiny na Pentelickém mramoru ozářeném Nd:YAG laser at 2.5 J/cm^2 . Obraz v SEM (53X BS) (a) a polarizačním mikroskopu (b). Šipka indikuje rozhraní mezi ozářenou a neozářenou oblastí vzorku. Analýza plochy metodou SEM–EDX je v rámečku.



Výsledky čištění biogenně inkrustovaného mramoru. (a) $\lambda=355$ nm, $H=0.48$ J/cm², $n=10$ and a spot overlap of $\delta\approx 50\%$; (b) $\lambda=5324$ nm, $H=1.07$ J/cm², $n=10$ and $\delta\approx 50\%$ and (c) $\lambda=1064$ nm, $H=1.45$ J/cm², $n=10$ and $\delta\approx 50\%$.



LIBS spektra ablatovaného materiálu z dendritické krusty v různé hloubce na Pentelickém mramoru, normalizovaná na intenzitu čáry Ca II 317.93 nm.

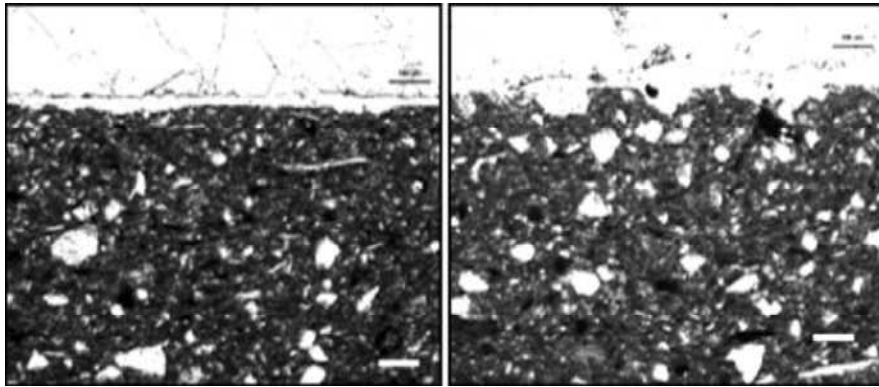


LIBS spectra of the biogenické inkrustace mramoru ve spektrální oblasti 265–340 nm. (a) Puls 2 biogenní krusty; (b) puls 2 povrchu mramoru bez povrchové vrstvy.

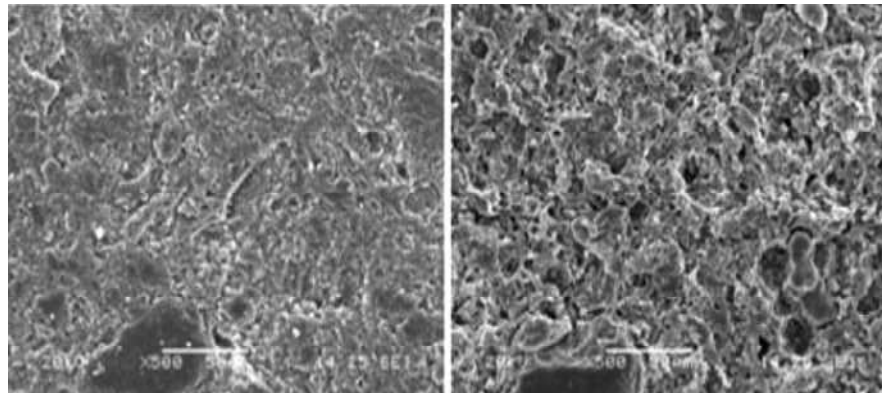
LIBS spectra of the biogenické inkrustace mramoru ve spektrální oblasti 325–600 nm. (a) Puls 2 biogenní krusty; (b) puls 2 povrchu mramoru bez povrchové vrstvy.

Kumulativní LIBS spektra během odstraňování biogenní inkrustace na mramoru: (a) 3. puls; (b) 5. puls; (c) 7. puls; (d) 9. puls (e) čistý povrch.

Keramika a terrakota



Thin cross section showing terracotta profile before (*left*) and after (*right*) *Michelangelo* irradiation at 1.5 J cm^{-2} (bar = $100 \mu\text{m}$)

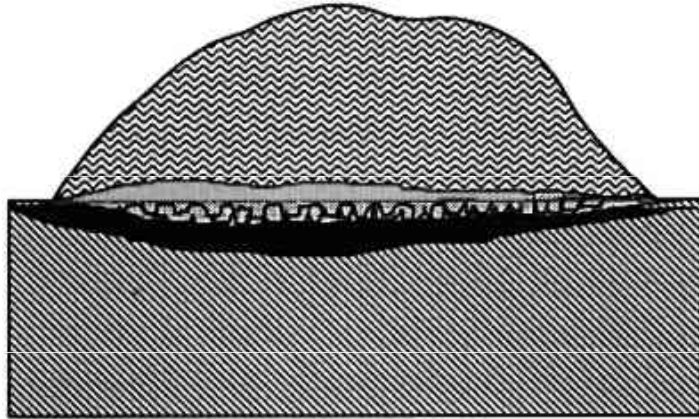






Terracotta surface before (*left*) and after (*right*) SYL 201 at 3 J cm^{-2} . Vitrifying phenomena are evident

Kovy

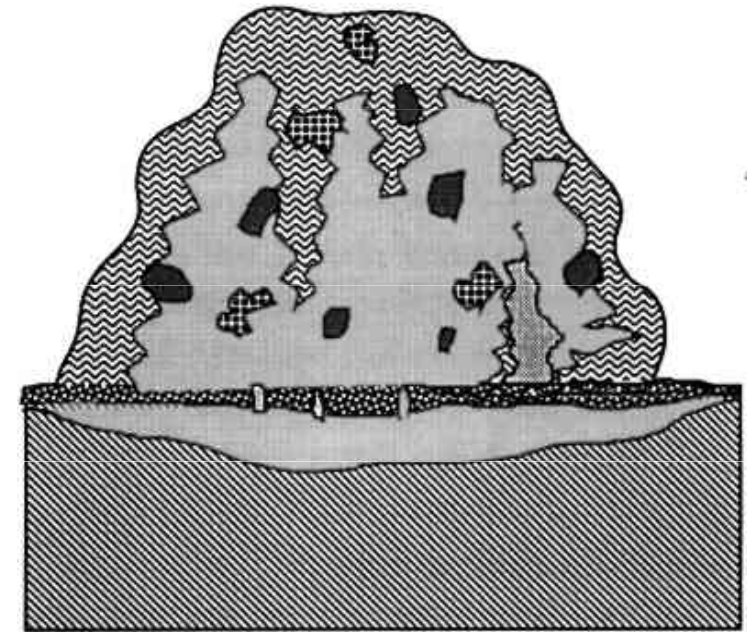








Měď a bronz



-  basic copper carbonates (malachite, azurite)
-  sound copper metal
-  cuprous chloride (nantokite)
-  cuprite: with larger crystals below "marker layer"

Koroze mědi



-  sound bronze metal
-  cuprite
-  lead carbonate (cerussite)
-  tin oxide patina
-  malachite: massive and fibrous
-  eutectoid remnants in corrosion

Koroze bronzu

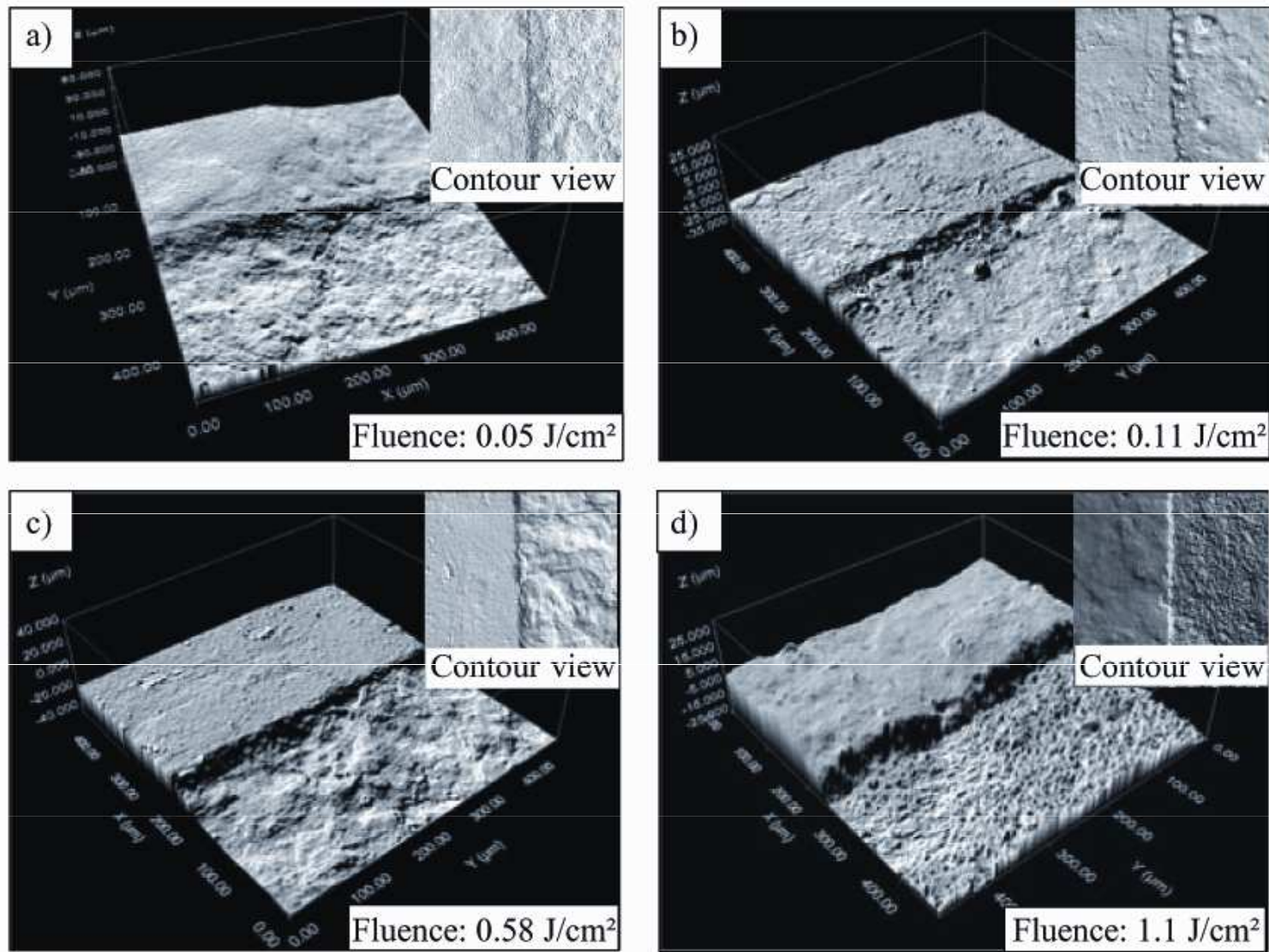


Fig. 5. Confocal microscopy pictures of a fs-laser treated outdoor bronze object (“Friedrich III statue”) showing the surface topography at different laser fluences (pulse duration: 150 fs, focus diameter: 50 μm, pulse-to-pulse distance: 15 μm, repetition rate: 10 kHz).

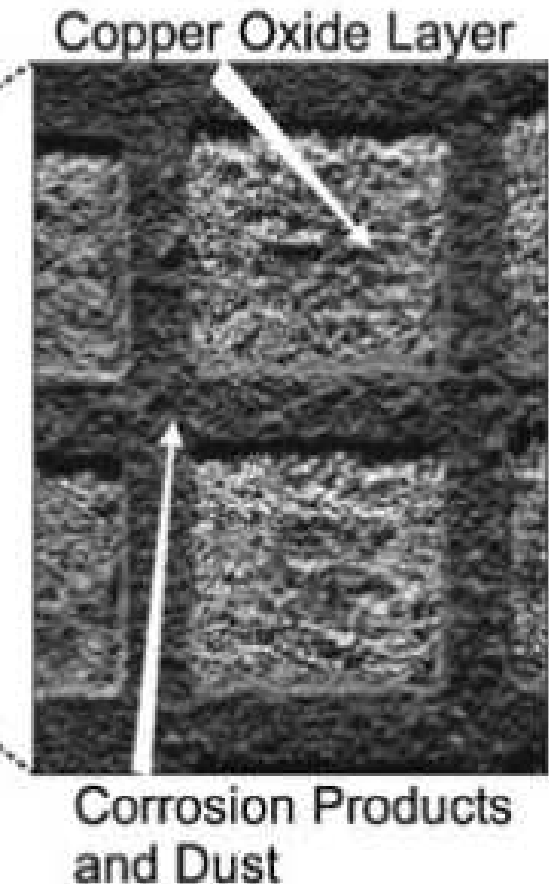
**Bronze Sculpture
(Adrian de Vries)**



**First Experimental Setup during
Scanning fs-Laser-Cleaning**



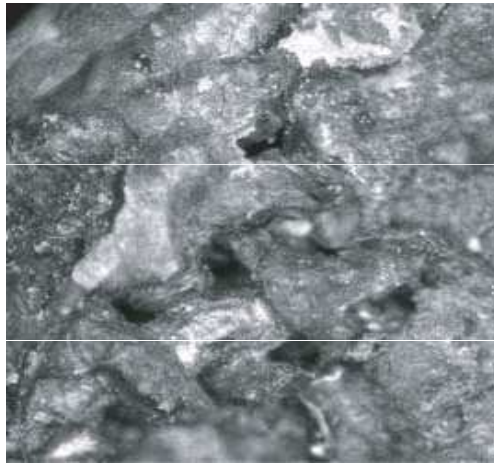
First Cleaning Results



Fotografie bronzové sochy (Arian de Vries, 1648)

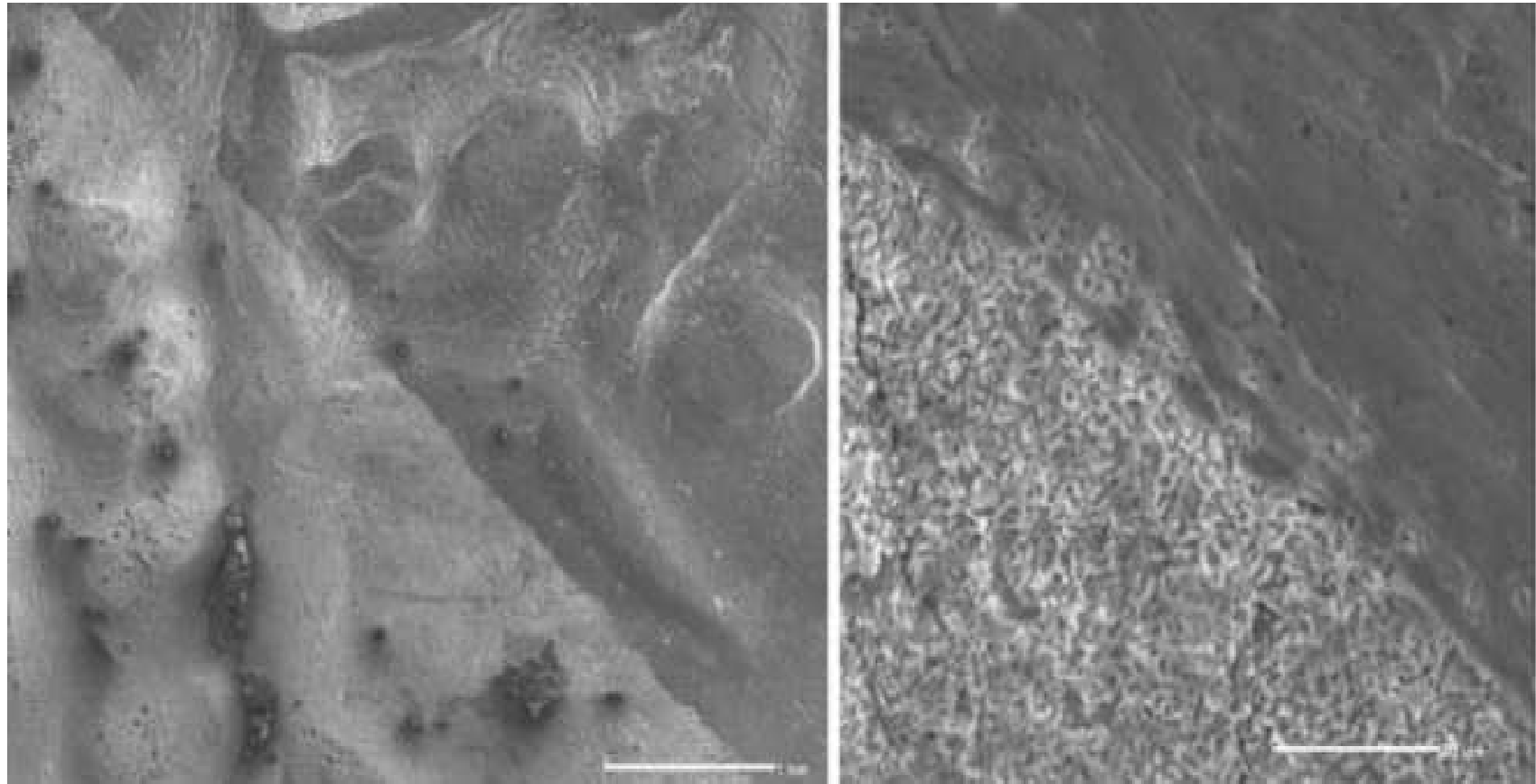
Stříbro

Depot mincí Viléma Dobyvatele (Abergavenny)



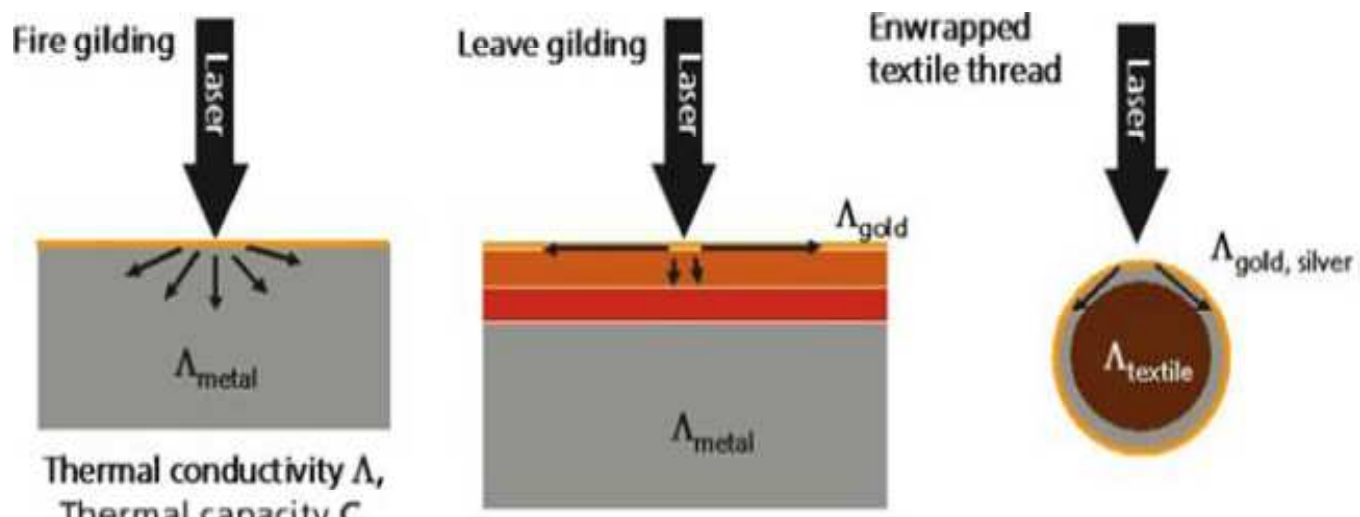
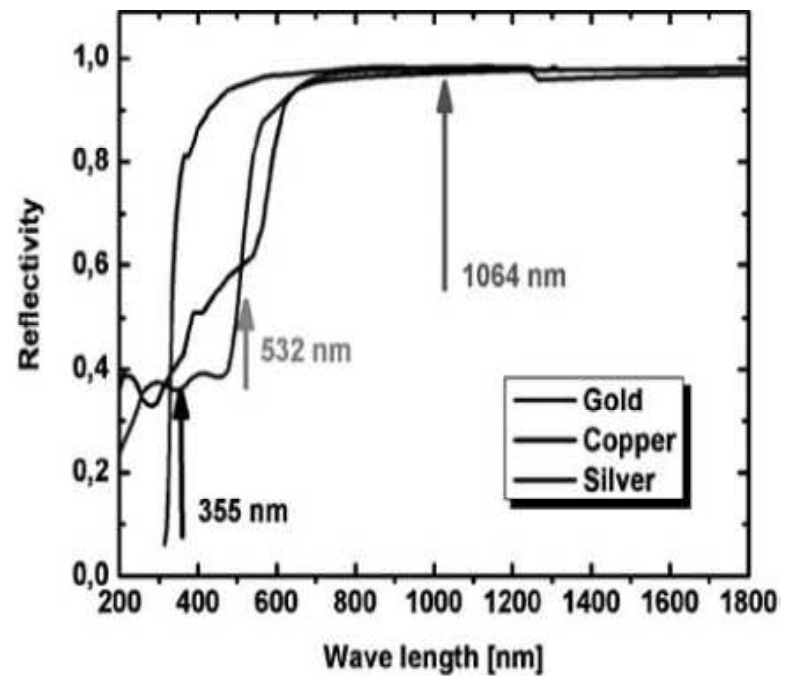
(*left*) Microphotograph ($\times 13$) of the woven fabric preserved within the iron incrustations, possibly the remains of a bag or purse and (*right*) SEM micrograph of the constituent bast fibres (scale bar = 100 μm)





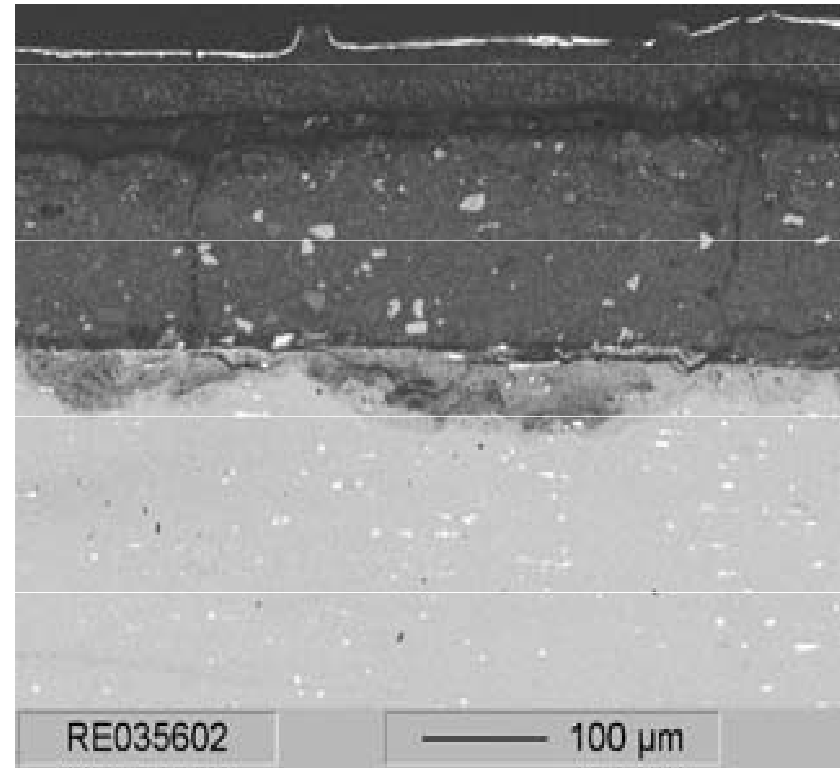
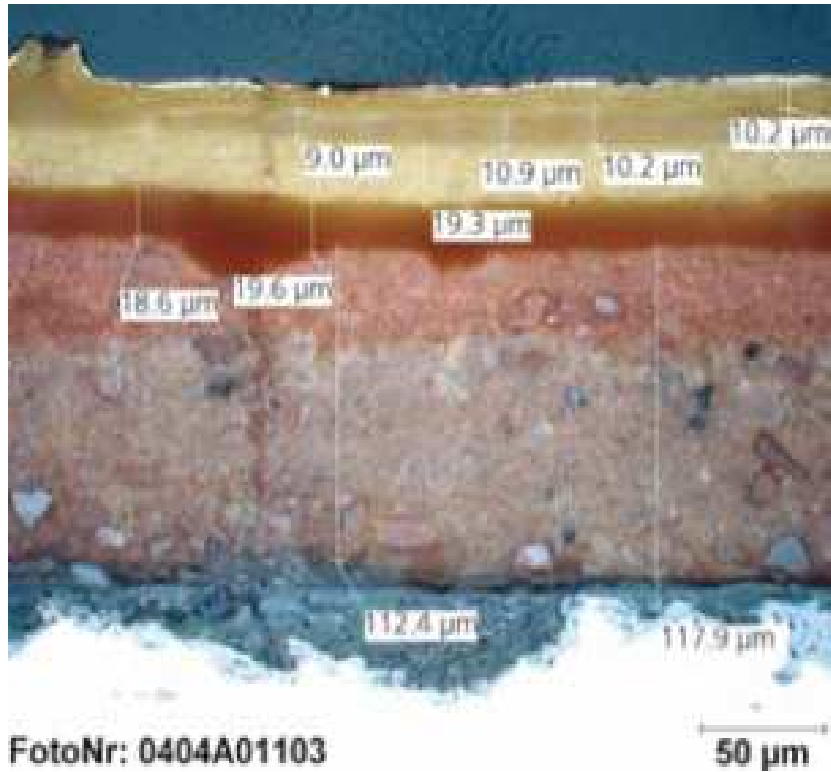
SEM micrographs of a coin with half the oxide bloom still present after laser cleaning: (*left*) low magnification (scale bar = 1mm) and (*right*) high magnification (scale bar = 20µm)

Pokovené předměty

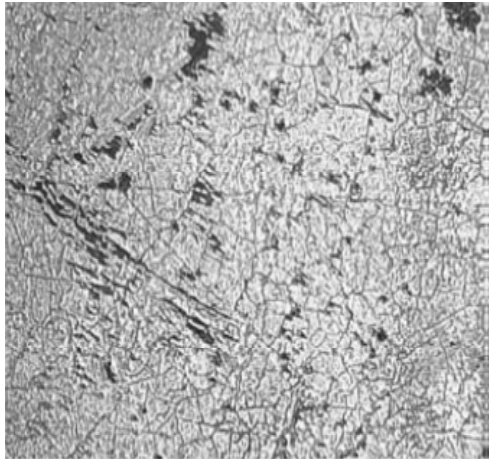


$$\left. \begin{matrix} C, \Lambda_{\text{Metal}} \\ C, \Lambda_{\text{gold, silver}} \end{matrix} \right\} \gg \left\{ \begin{matrix} C, \Lambda_{\text{textile}} \\ C, \Lambda^*_{\text{coating}} \end{matrix} \right.$$

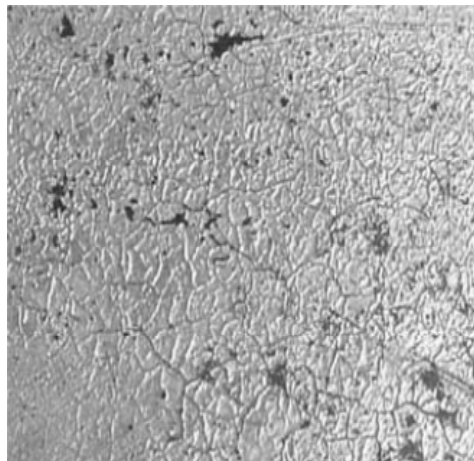
Heat accumulation in the gold- resp. silver layers
 → threshold is lower than that of massive material



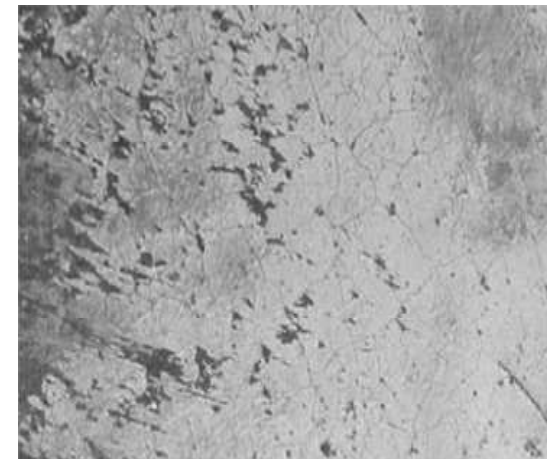
Cross section of surface layer structure of leaf gilded spire from Bronnbach



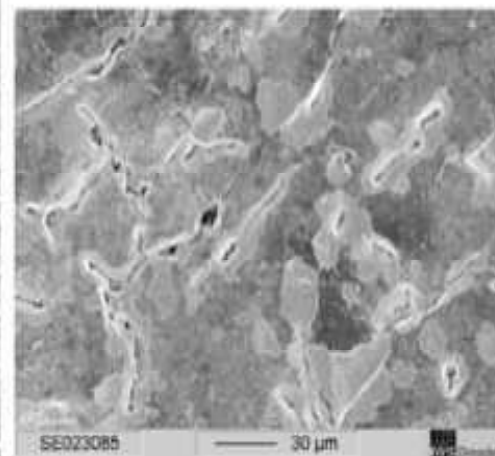
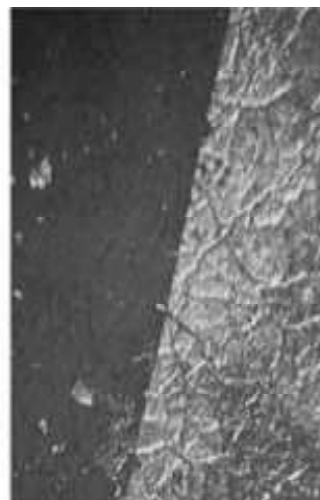
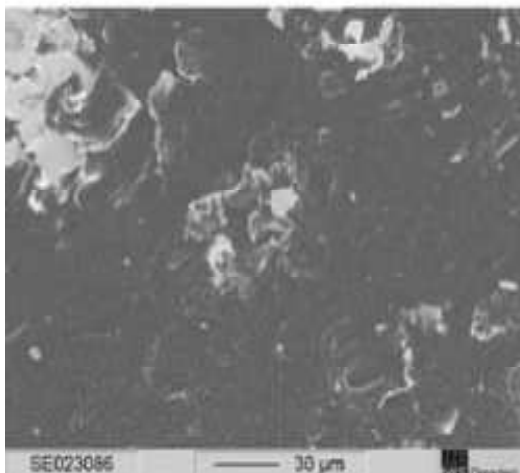
Hustota energie : 0,1 Jcm-2



Hustota energie: 0,2 Jcm-2



Mechanické čištění

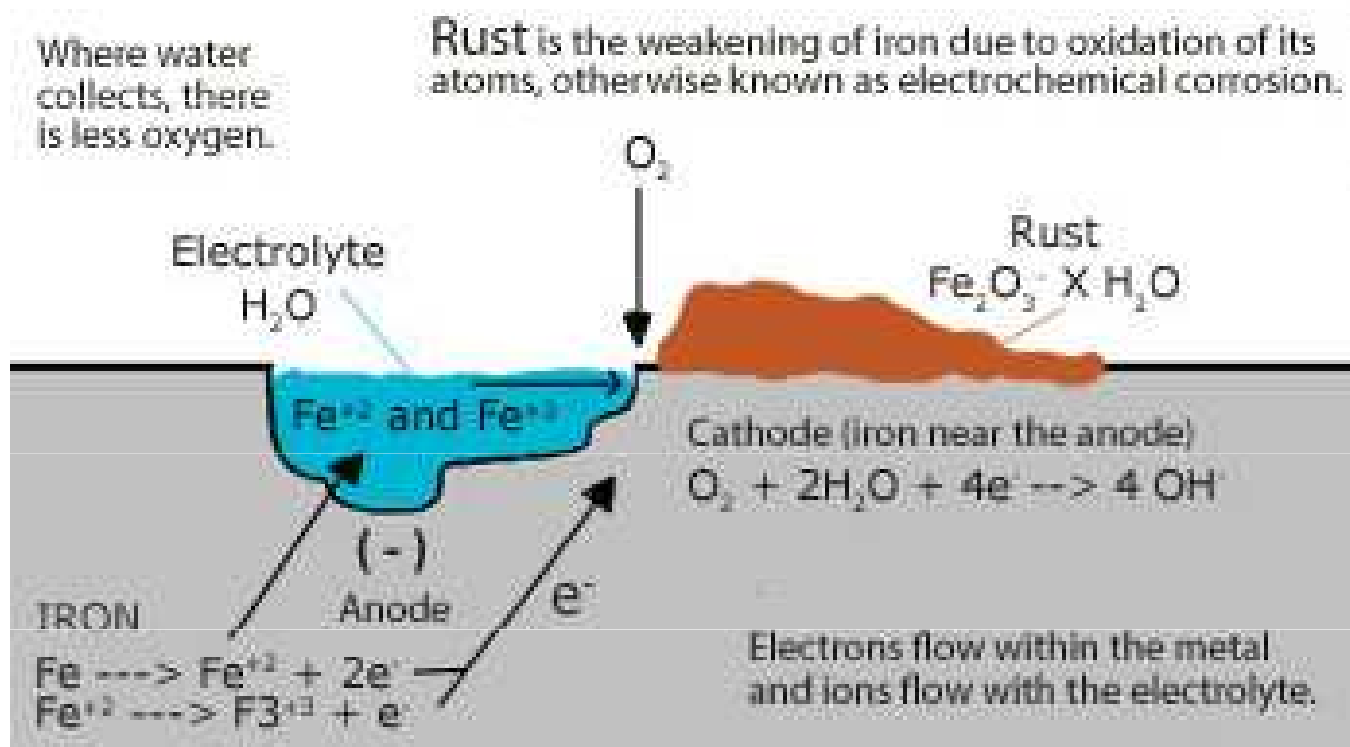


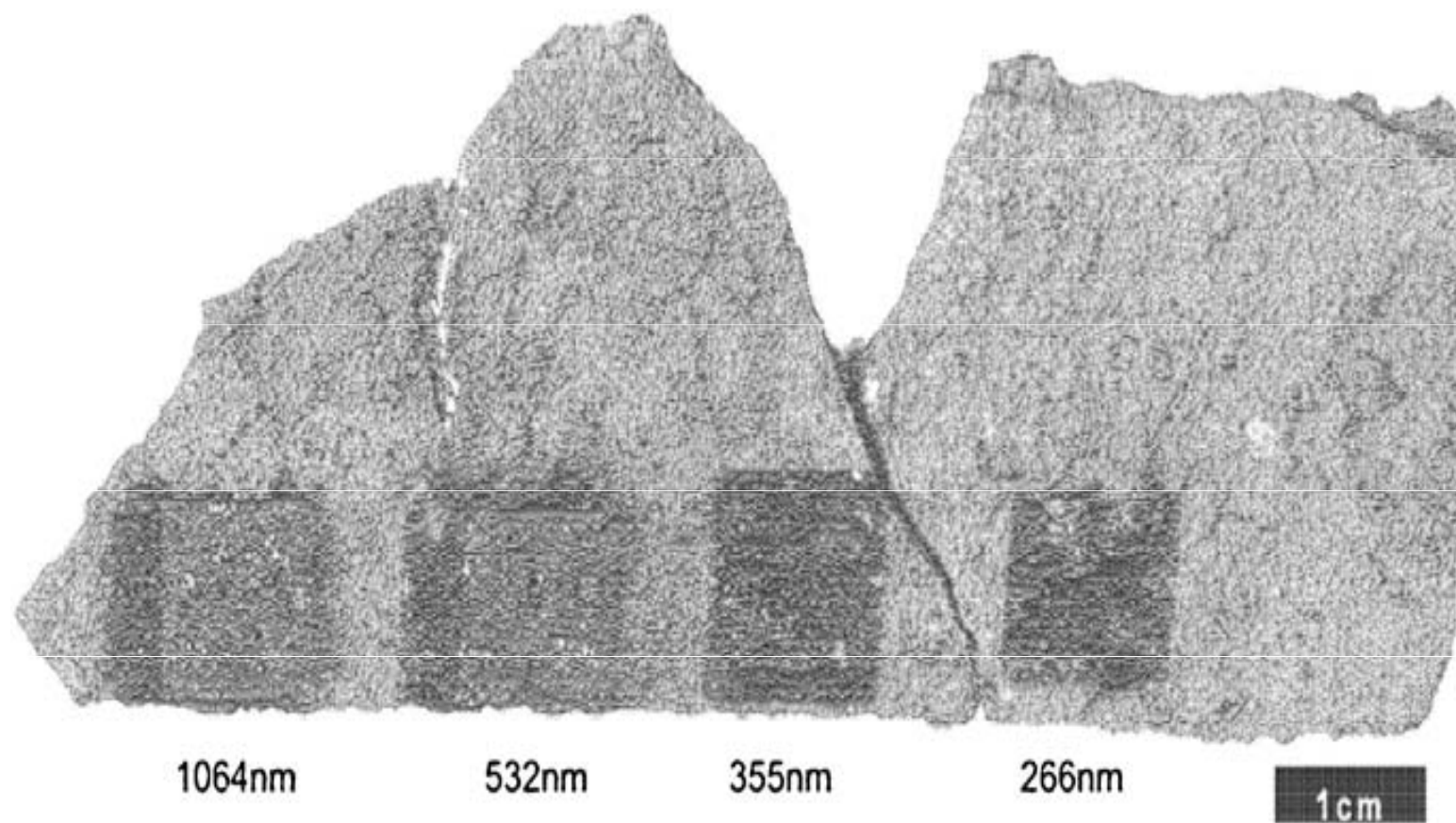
(left) Microscopy, SEM. (centre) Comparison of contaminated and laser cleaned zones. (right) Beginning of thermal influence at the cracks on leaf gold

Železo



Římské puklice štítů (4. stol. n. l.)





Černání železných fragmentů (římský tábor u Cologne) pro různé vlnové délky Nd:YAG lasersu.



Fig. 6. Liquid film (ethanol) on the surface also removes silica grains; *left*: laser cleaned ($\lambda = 1064$ nm) with ethanol liquid film; *right*: laser cleaned ($\lambda = 1064$ nm) without ethanol liquid film

Textilie



Čínské hedvábí, cca 2400 let
staré



Koptská textilie, 5.-7. stol.

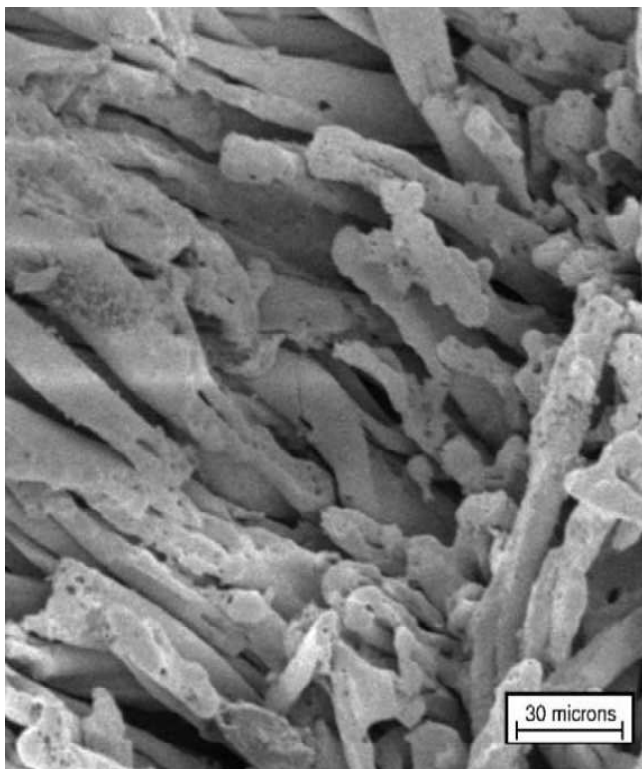
Působení laseru na textilie na bázi celulózy



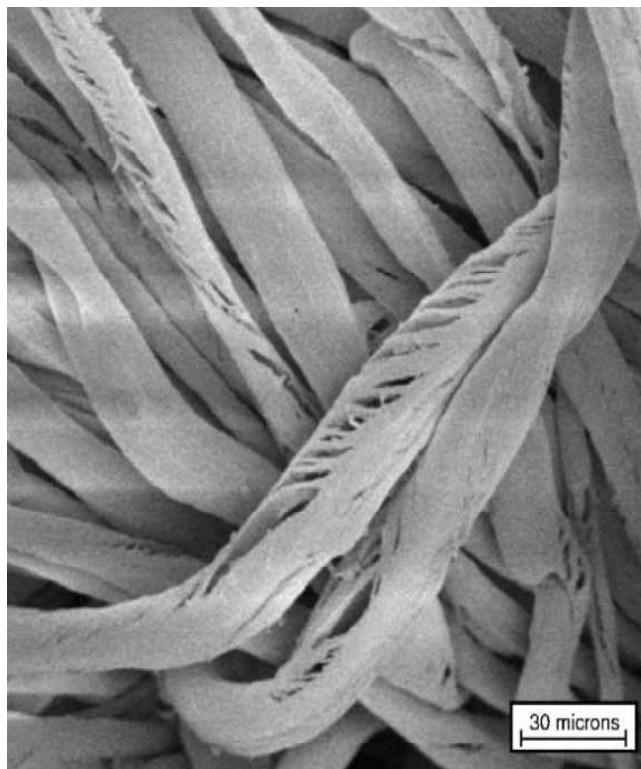
Horní řada (zleva doprava): 10 pulsů o 1400 mJ/cm², 50 pulsů o 1400 mJ/cm², 200 pulsů o 1400 mJ/cm², 500 pulsů o 1400 mJ/cm².

Střední řada (zleva doprava): 10 pulsů o 1000 mJ/cm², 50 pulsů o 1000 mJ/cm², 200 pulsů o 1000 mJ/cm², 500 pulsů o 1000 mJ/cm².

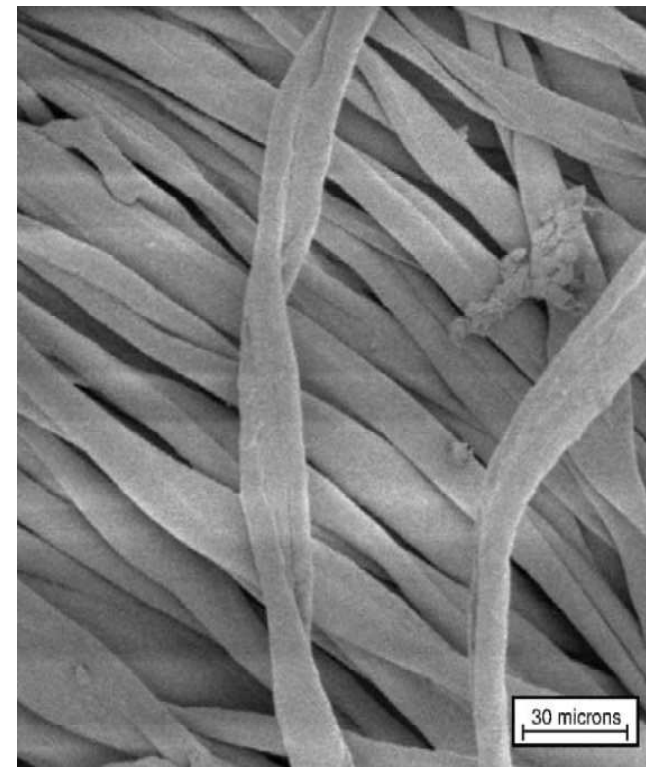
Dolní řádek (zleva doprava): 2000 pulsů o 80 mJ/cm²; 3000 pulsů o 80 mJ/cm², 4000 pulsů o 80 mJ/cm², 5000 pulsů o 80 mJ/cm².



Bavlněná vlákna po 200 pulsech o 320 mJ/cm².



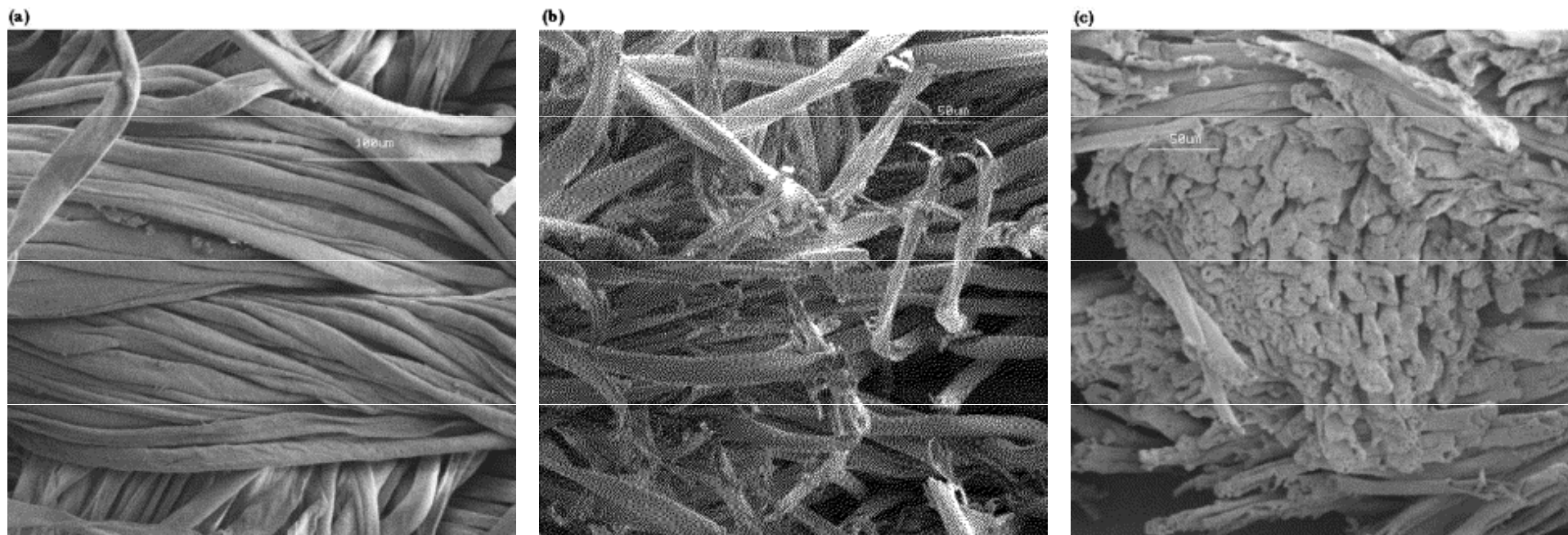
Bavlněná vlákna po 3 pulsech o 1400 mJ/cm².



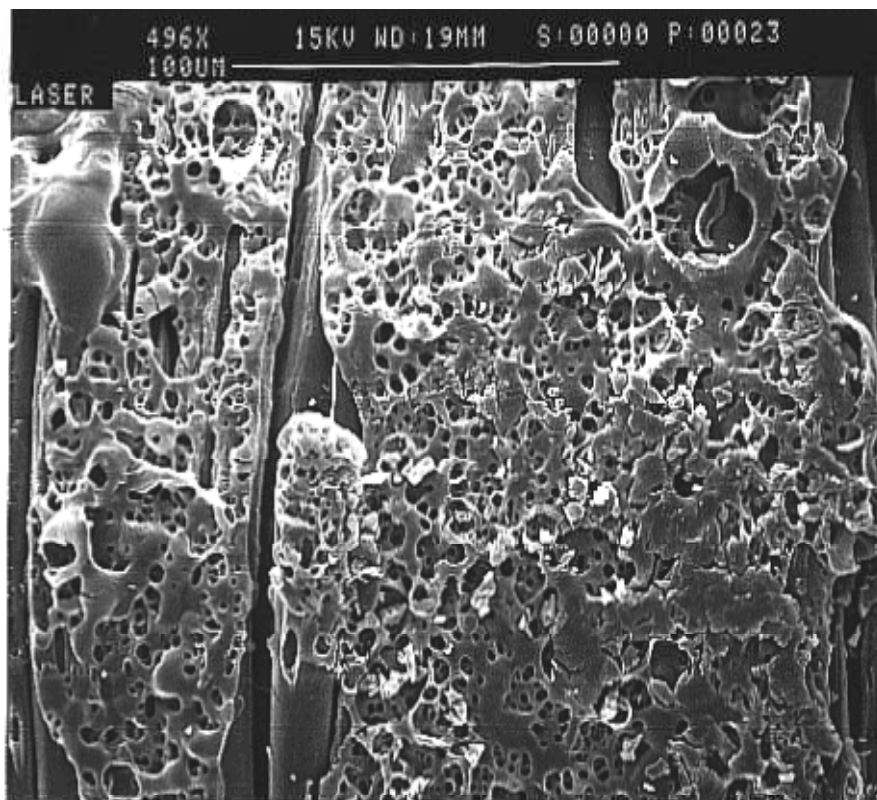
Bavlněná vlákna po 500 pulsech o 40 mJ/cm².

Excimer KrF 248 nm

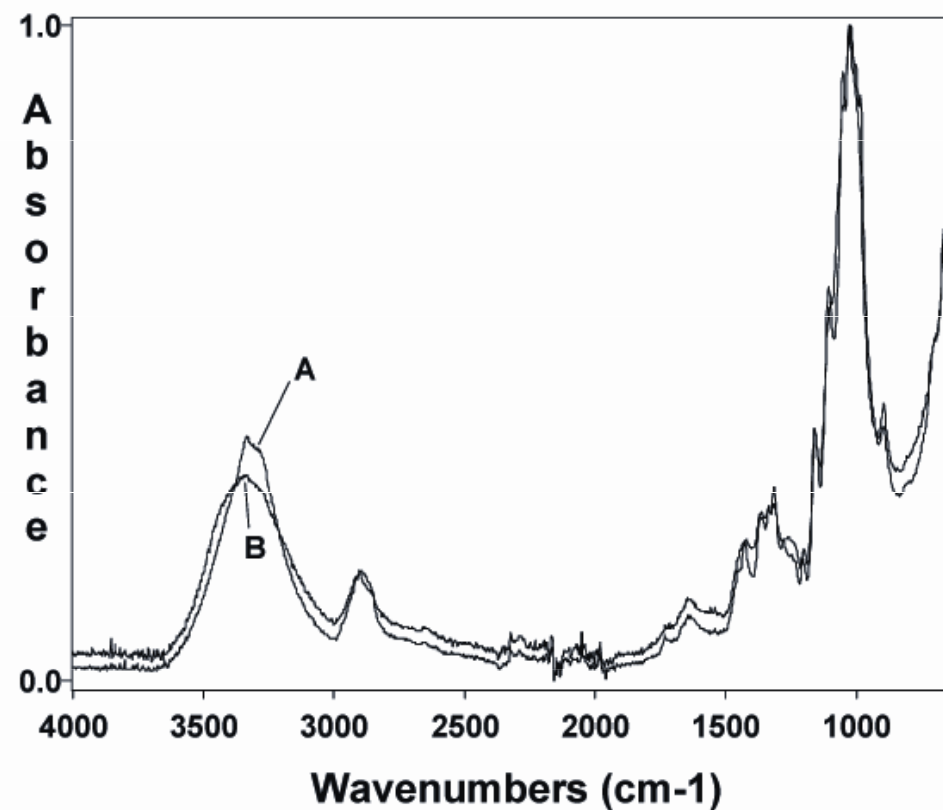
Celulózová vlákna



Mikrosnímek (elektronový mikroskop) povrchu bílé bavlny: a) před ozářením; b) po 100 pulsech, 1064 nm, 3.7 J/cm²; c) po 100 pulsech, 266 nm, 0.5 J/cm².

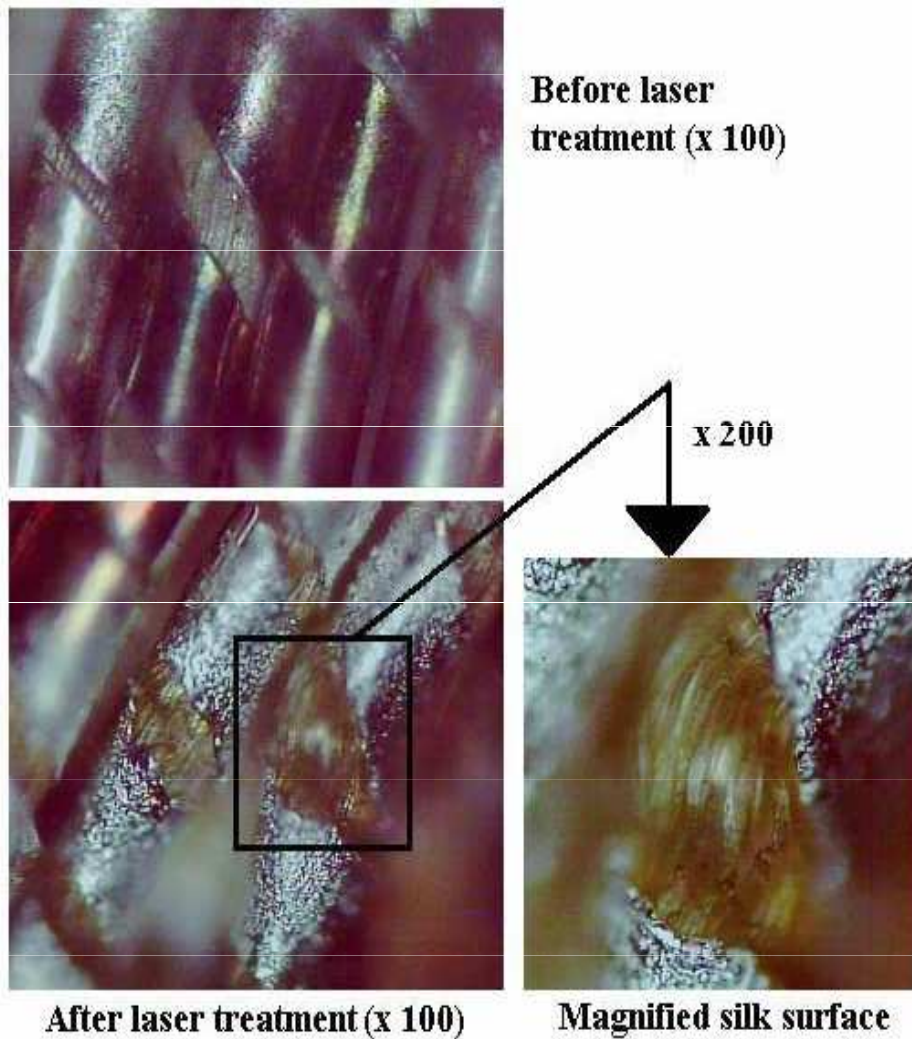


SEM laserem (CO₂) ozářeného
Inu

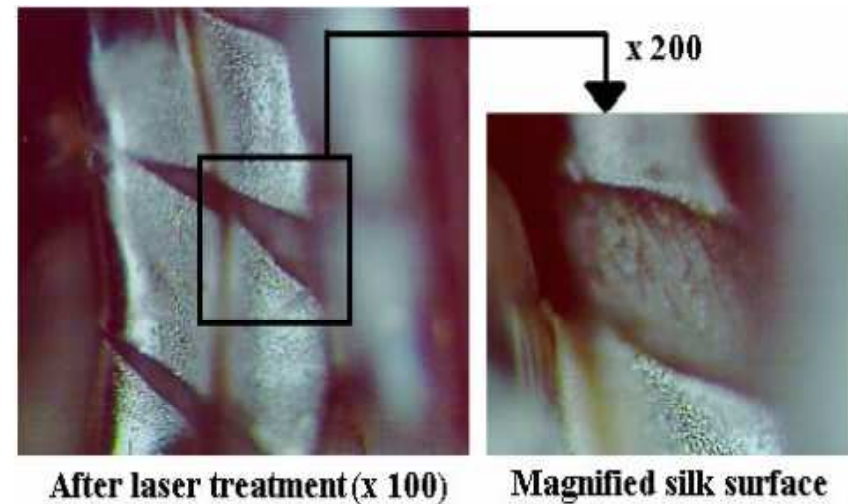


FTIR-ATR spectra Inu:
A) původní, B) po ozáření CO₂ laserem

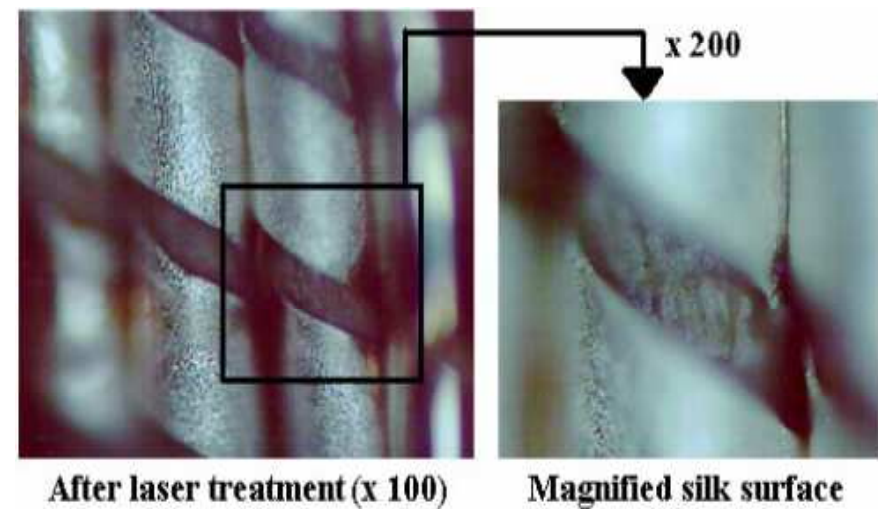
Kombinované textilie



Povrch stříbra a hedvábí před a po působení laseru 1064 nm.



Povrch stříbra a hedvábí po působení laseru 532 nm.



Povrch stříbra a hedvábí po působení laseru 266 nm.

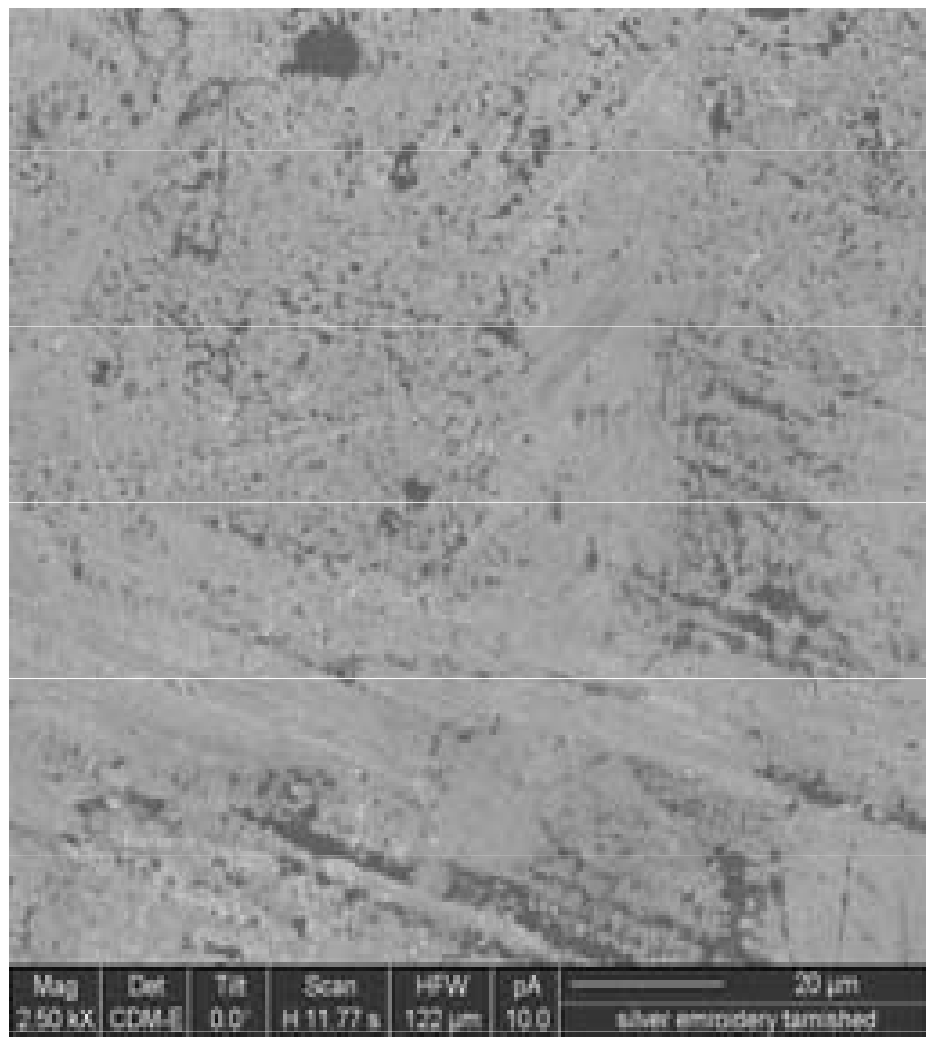
Brokát



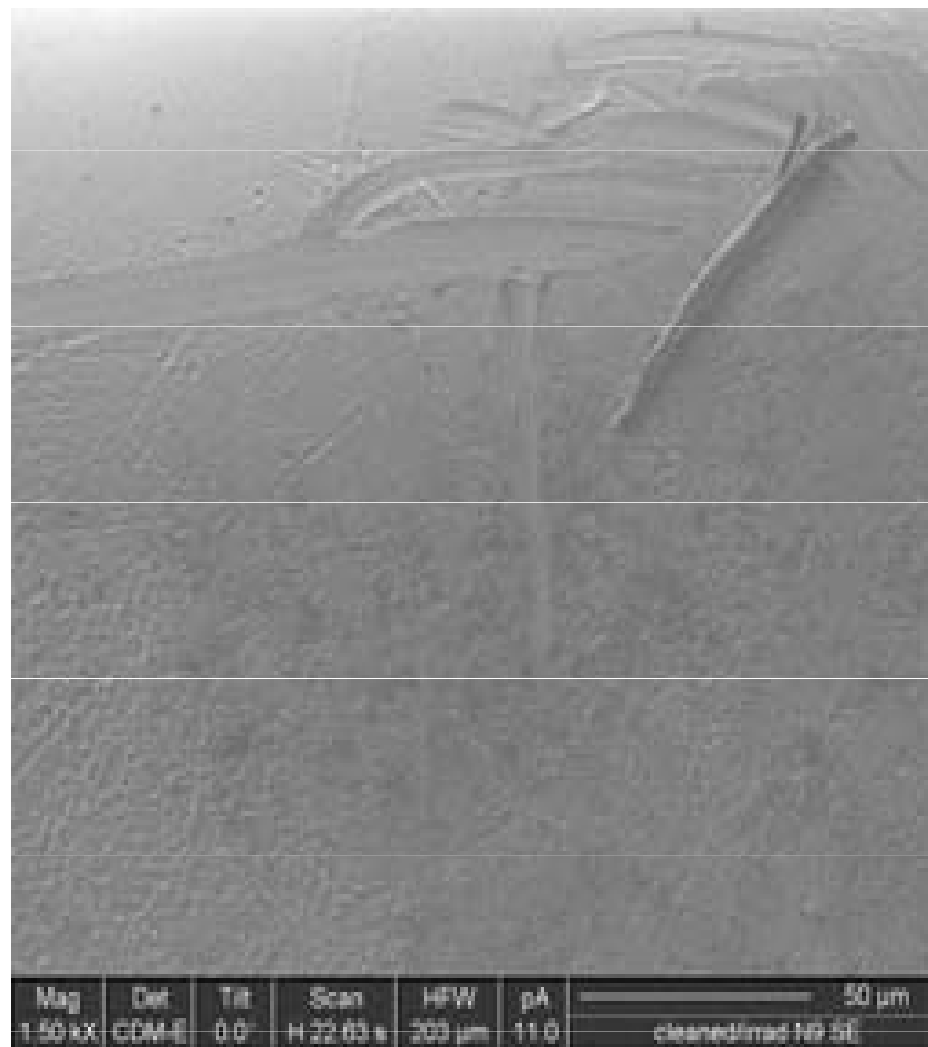
Jezdecký oblek (18. stol.)



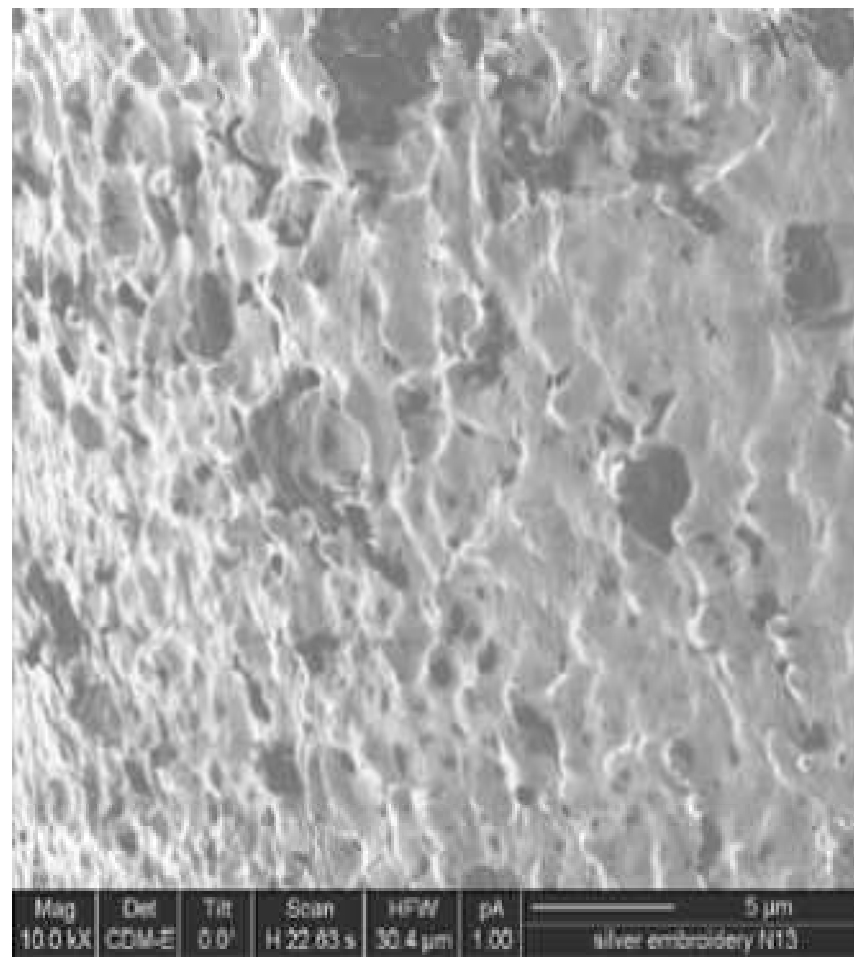
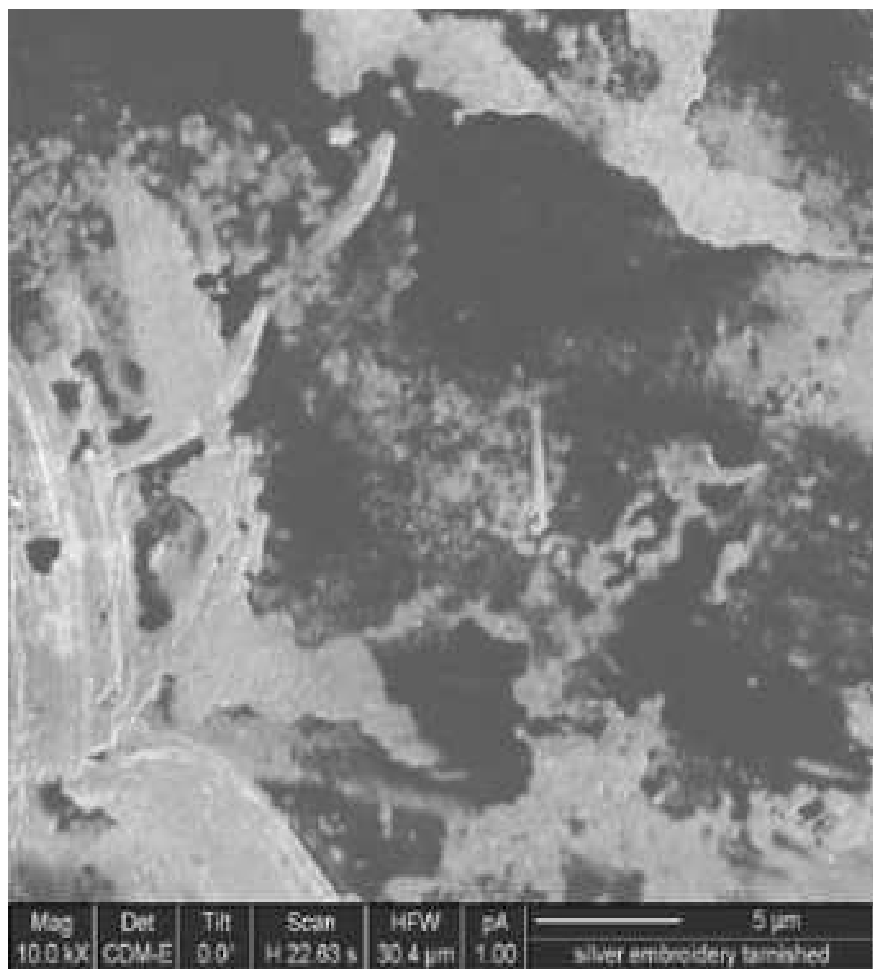
Čištěná plocha



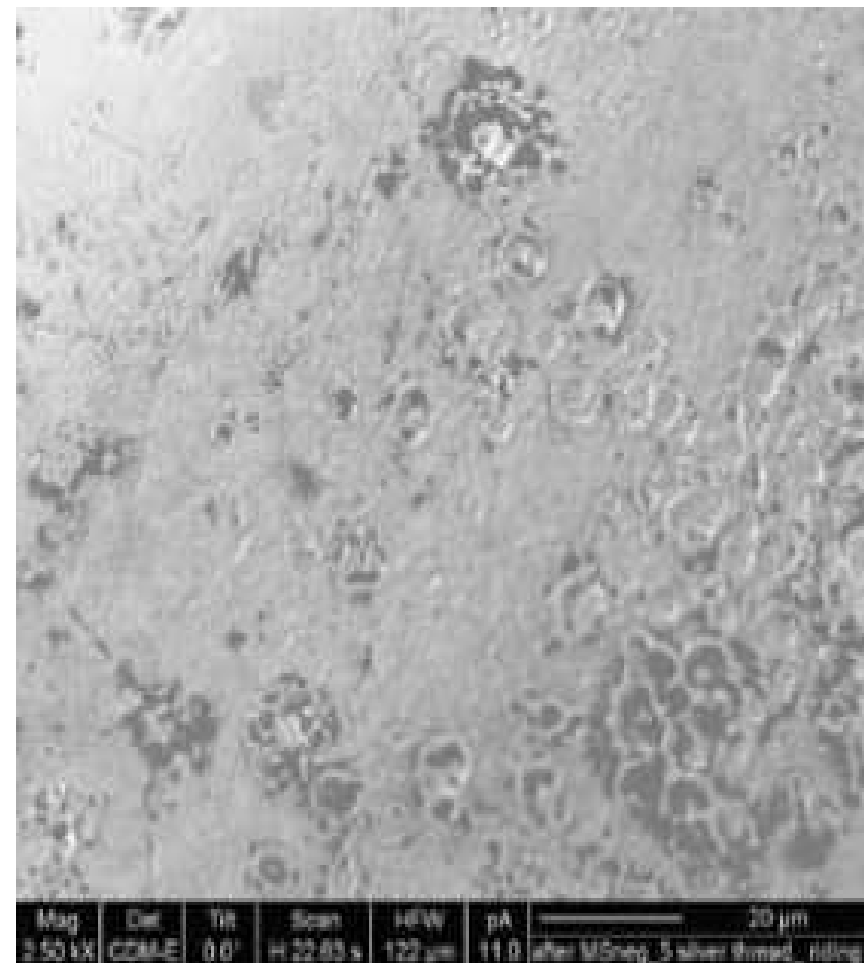
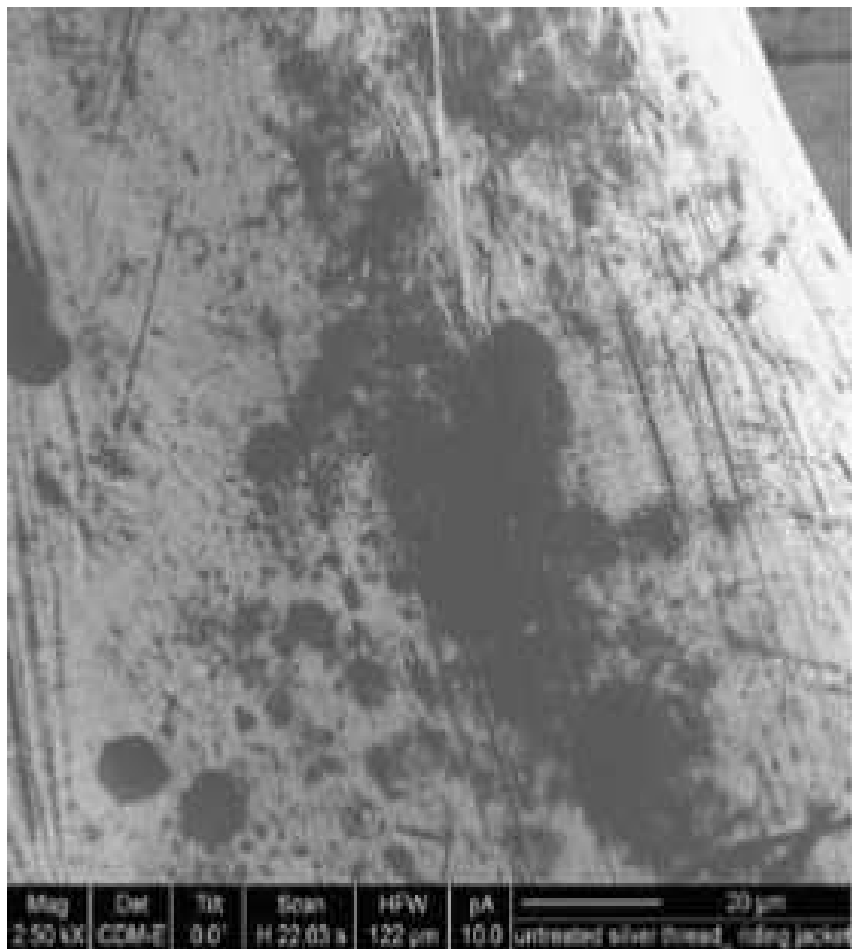
Povrch zmatnělé stříbrné nitě před ozářením laserem



Stříbrná nit po ozáření laserem

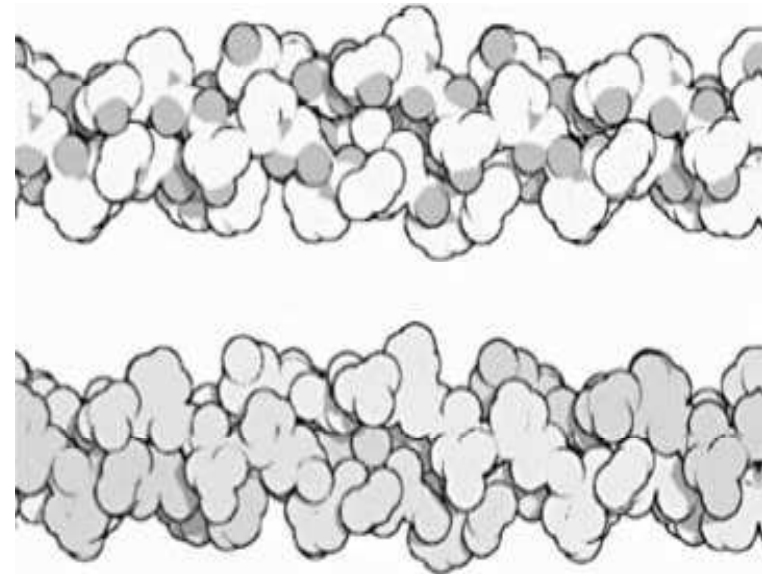
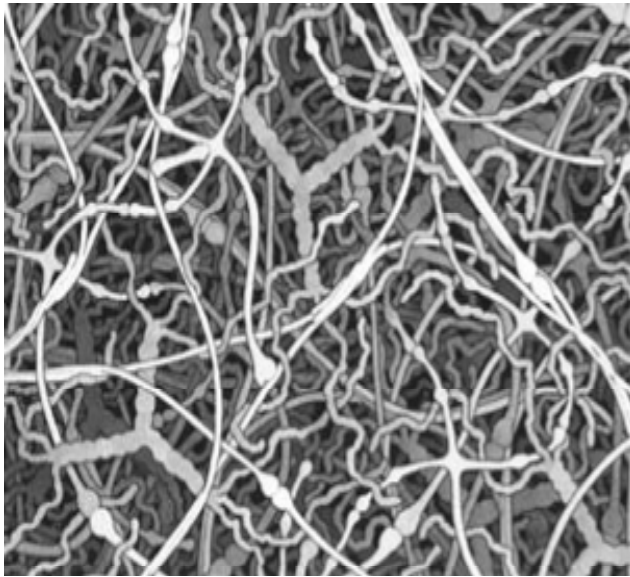


Povrch stříbrné nitě před a po ozáření laserem 532 nm s fluencí 0.6 J/cm^{-2}



Stříbrná nit z jezdeckého obleku před (vlevo) a po (vpravo) laserovém čištění při 532 nm s 2 J/cm^{-2}

Pergamen



Kollagen – hlavní složka pergamenu (simulace).

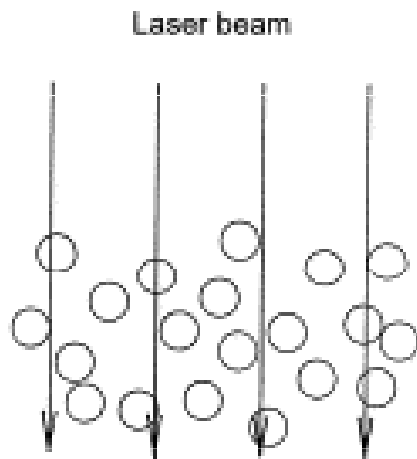
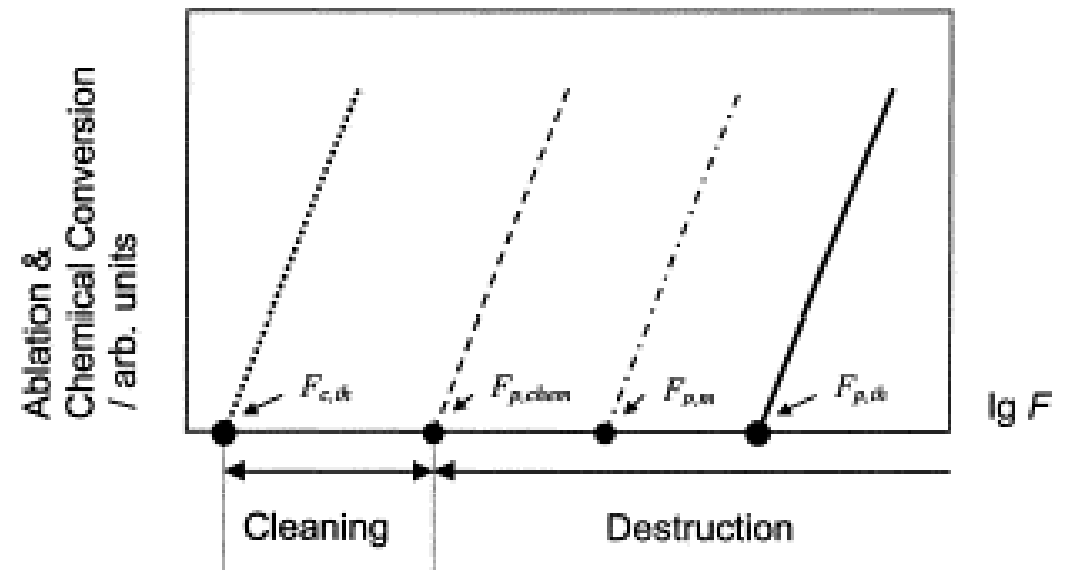
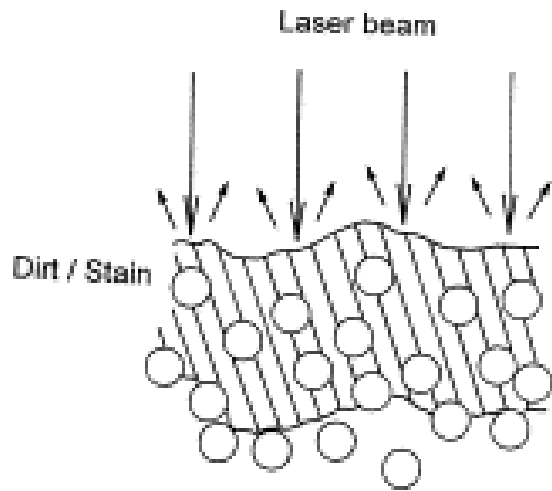


Schéma parametrů laserového čištění pro pergamen (a také papír). Chemická konverze / ablace vs. $\lg F$ (fluence):
 Prahy fluence laseru pro ablaci konaminantů (proces čištění) ($F_{c,th}$) a ablace ($F_{p,th}$), morfologických změn ($F_{p,m}$, e.g. tavení), a nevratné chemické změny ($F_{p,chem}$) pergamenu. Rozpětí fluencí pro nedestruktivní čištění leží mezi $F_{c,th}$ a $F_{p,chem}$. $F_{p,chem}$ se může shodovat s $F_{p,m}$ a $F_{p,th}$.

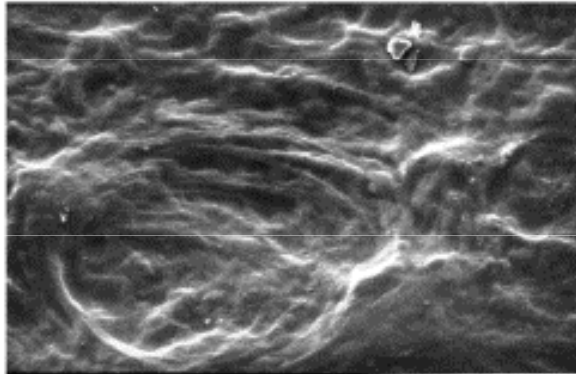
Modelové schéma UV čištění pergamenu a papíru:

během ablace cizorodého materiálu (nečistoty, skvrny) z povrchové vrstvy.
 po čištění.

Použití fluence pod ablační substrátu dovoluje „etch-stop“ a zachování materiálu.

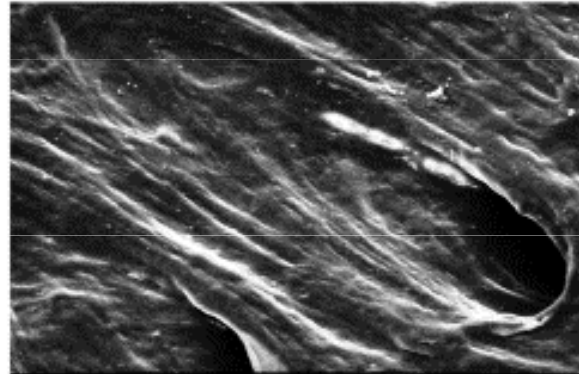
F [J cm^{-2}]
0

$\lambda = 308 \text{ nm}$



10KV X1,000 10μm 106424

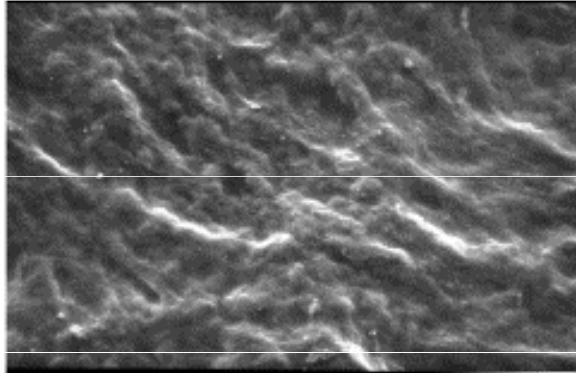
$\lambda = 1064 \text{ nm}$



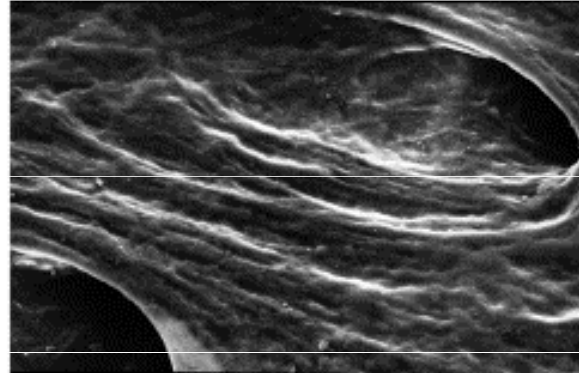
10KV X1,000 10μm 106466

F [J cm^{-2}]
0

0.38



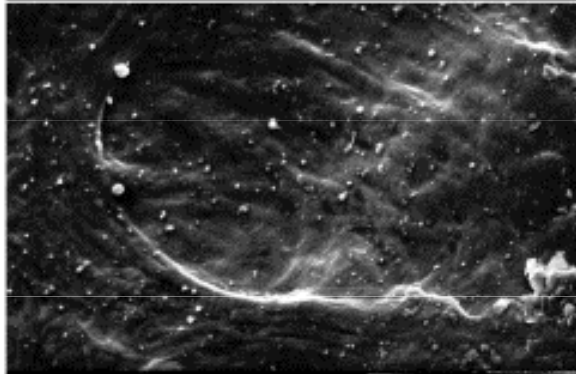
10KV X1,000 10μm 106427



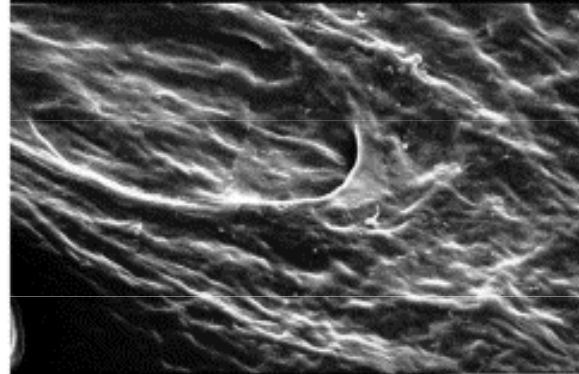
10KV X1,000 10μm 106451

0.86

0.55



10KV X1,000 10μm 106419

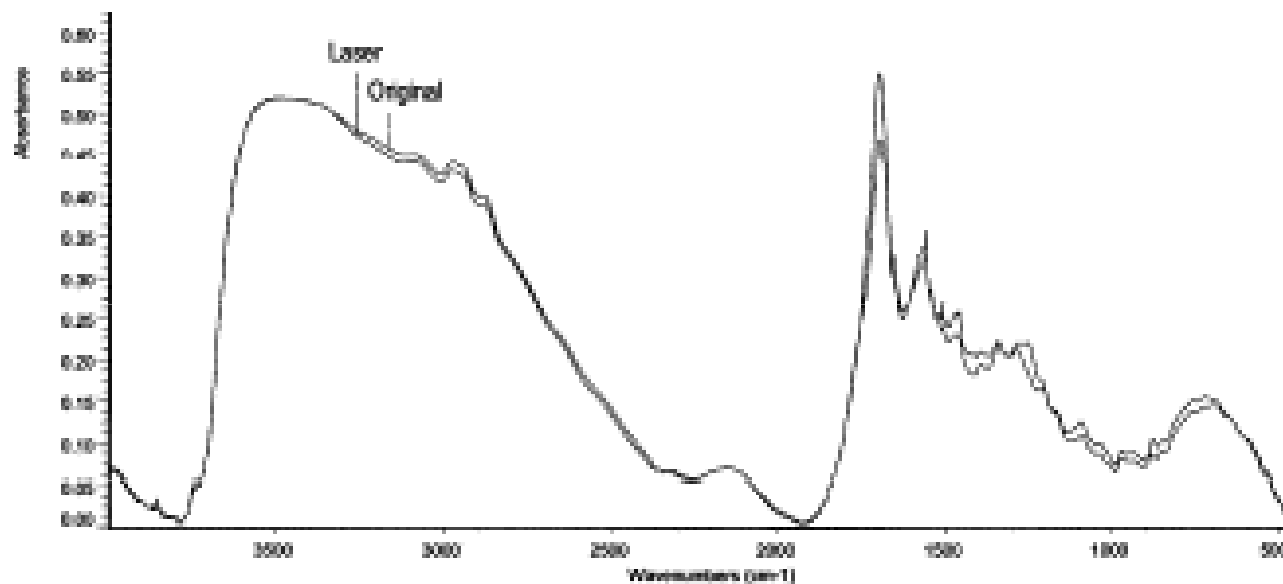


10KV X1,000 10μm 106463

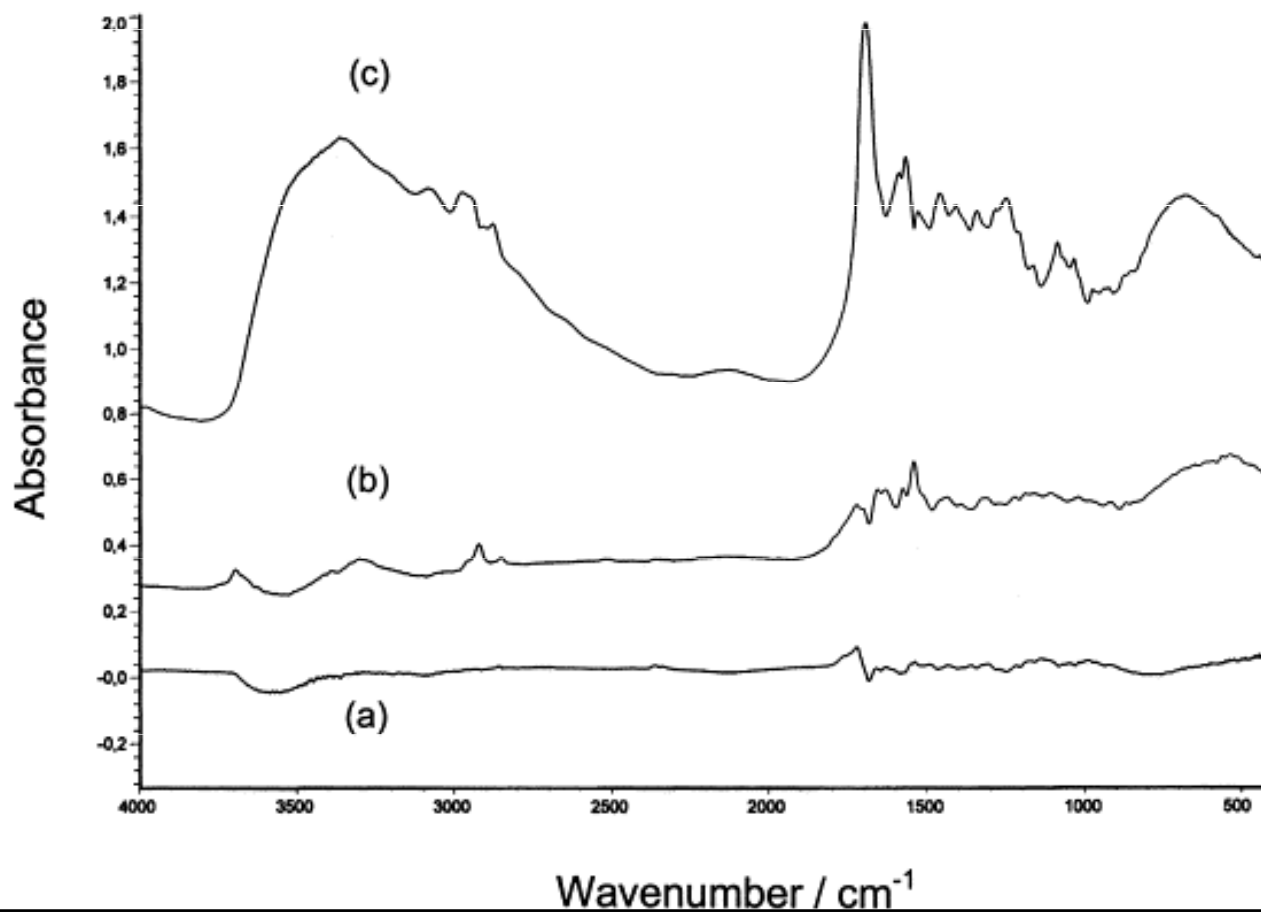
1.14

Elektronová micrografie recentního pergamenu. pro lasery $\lambda = 308 \text{ nm}$ a $\lambda = 1064 \text{ nm}$.

DRIFT (difusní reflectanční infračervená FT spektroskopie) starého pergamenu před a po ozáření laserem 0.38 J cm^{-2} , $\lambda = 308 \text{ nm}$.



DRIFT (difusní reflectanční infračervená FT spektroskopie) spektra pergamenu (c) a příslušné změny působením laseru 308 nm a $F=0.4 \text{ J/cm}^2$ (a), $F=0.8 \text{ J/cm}^2$ (b).



Staré pergameny mohou být čištěny bez patrného poškození, pokud je fluence laseru pod ablační mezí, jejíž hodnota závisí na charakteru materiálu (pro starý pergamen 0.38 J cm^{-2}).

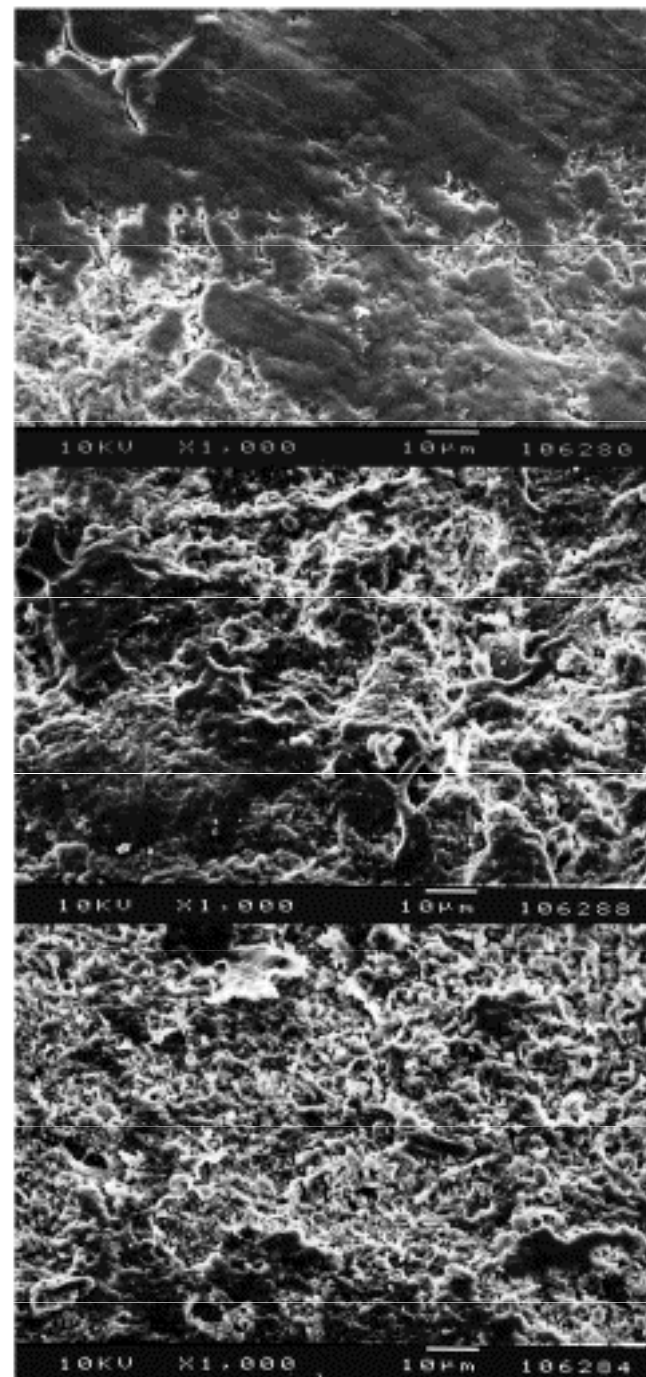
Laserem indukovaná autoxidace pergamenu se objevuje až spolu s morfologickými změnami, nad prahem destrukce (tavení a odpařování materiálu). Stáří pergamenu značně ovlivňuje práh destrukce, nelze proto při volbě parametrů laseru používat experimentální data pro recentní materiál.

Působení laseru na starý kolagen vede ke konformačním změnám, tj. k okrouhlým sférickým povrchovým útvarům při fluencích menší než ablační práh. Navíc, významný podíl želatiny ve starém pergamenu se odpaří při nižších fluencích než intaktní fibrilární kolagenní matrice.

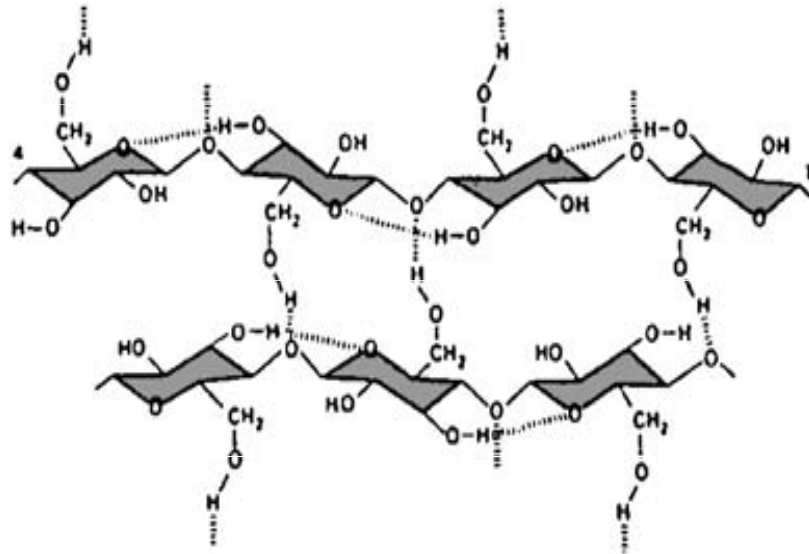
Electron micrographs of ancient parchment .Laser treatment at $\lambda = 308 \text{ nm}$.

$F [\text{J cm}^{-2}]$
0

$\lambda = 308 \text{ nm}$



Papír



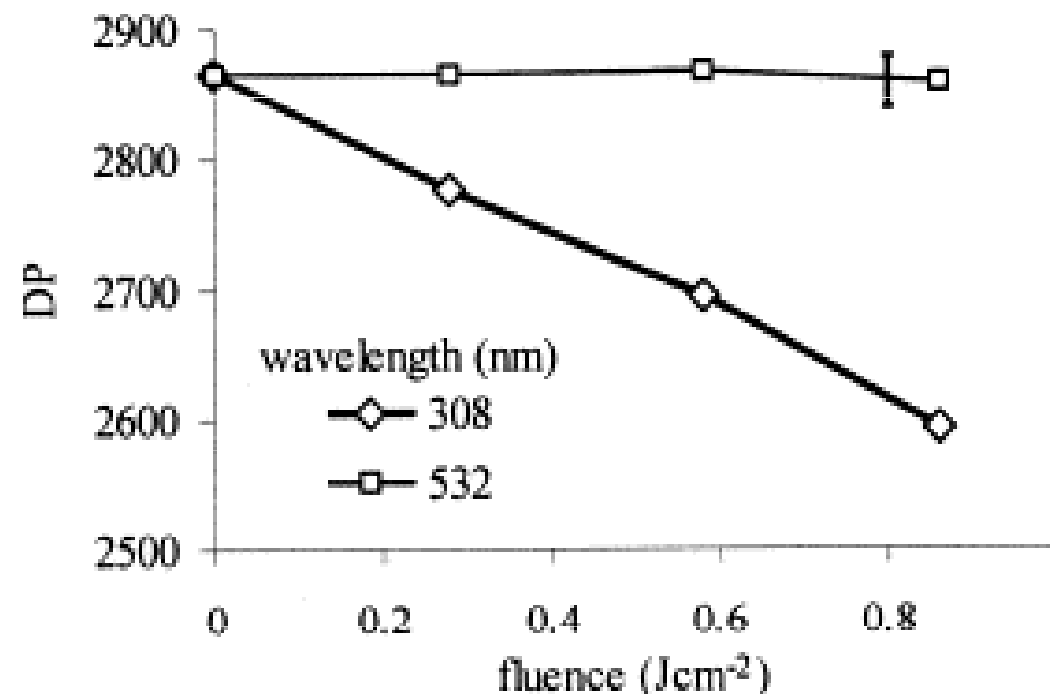
Celulóza.

Left : struktura celulózy s vodíkovými můstky.

Right : fibrily papíru (SEM).

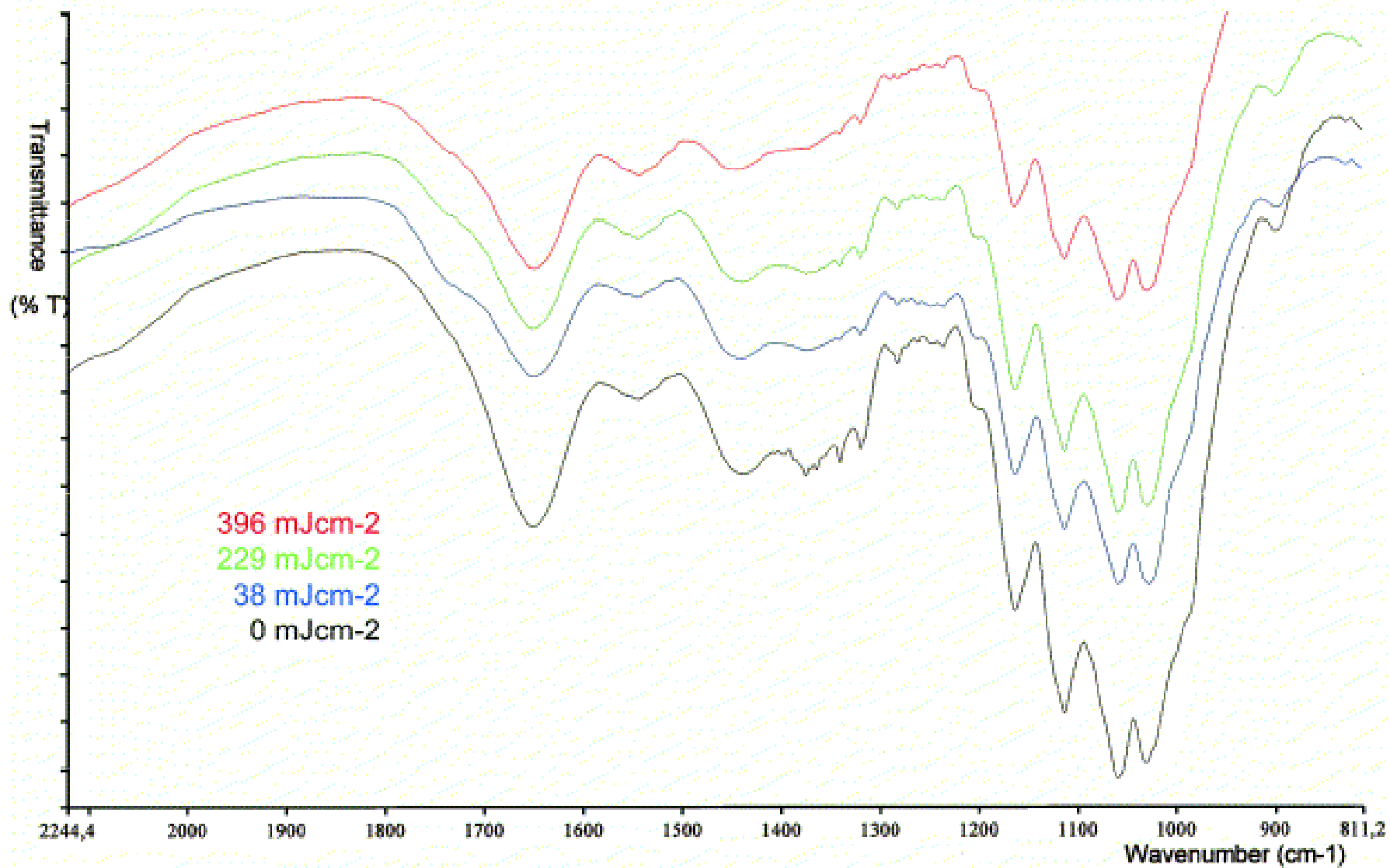
1. “**ochmýření**” povrchu papíru způsobené razantnímu vypuzení částic, ležících mezi fibrózní struktúře která vede k „naježení“ vláken.
2. “**tenčení**” tloušťky papíru v důsledku odablatování materiálu.
3. “**zuhelnatění**” nebo “**karbonizace**” papíru důsledku laserového záření.
4. “**žloutnutí**” nebo diskolorace povrchu papíru.

Bezprostřední vliv záření excimerového (308 nm) a Nd:YAG (532 nm) laseru pro různé fluence na stupeň polymerace (degree of polymerization, DP) celulózy (Whatman).



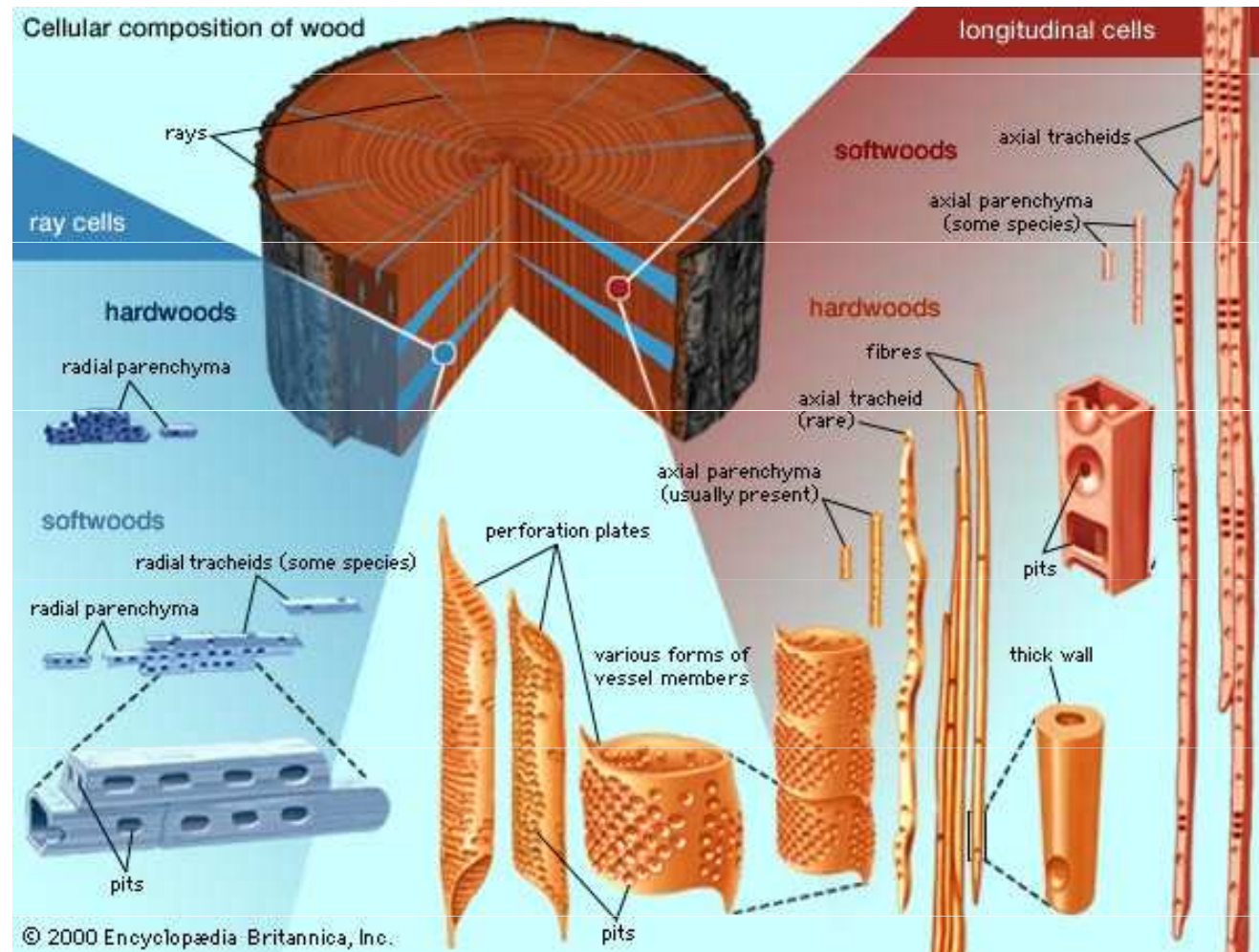
CENTRO DE RESTAURACION DE BIENES CULTURALES

JUNTA DE CASTILLA Y LEON



Papír vykazující oxidaci v důsledku laserového záření.

Dřevo



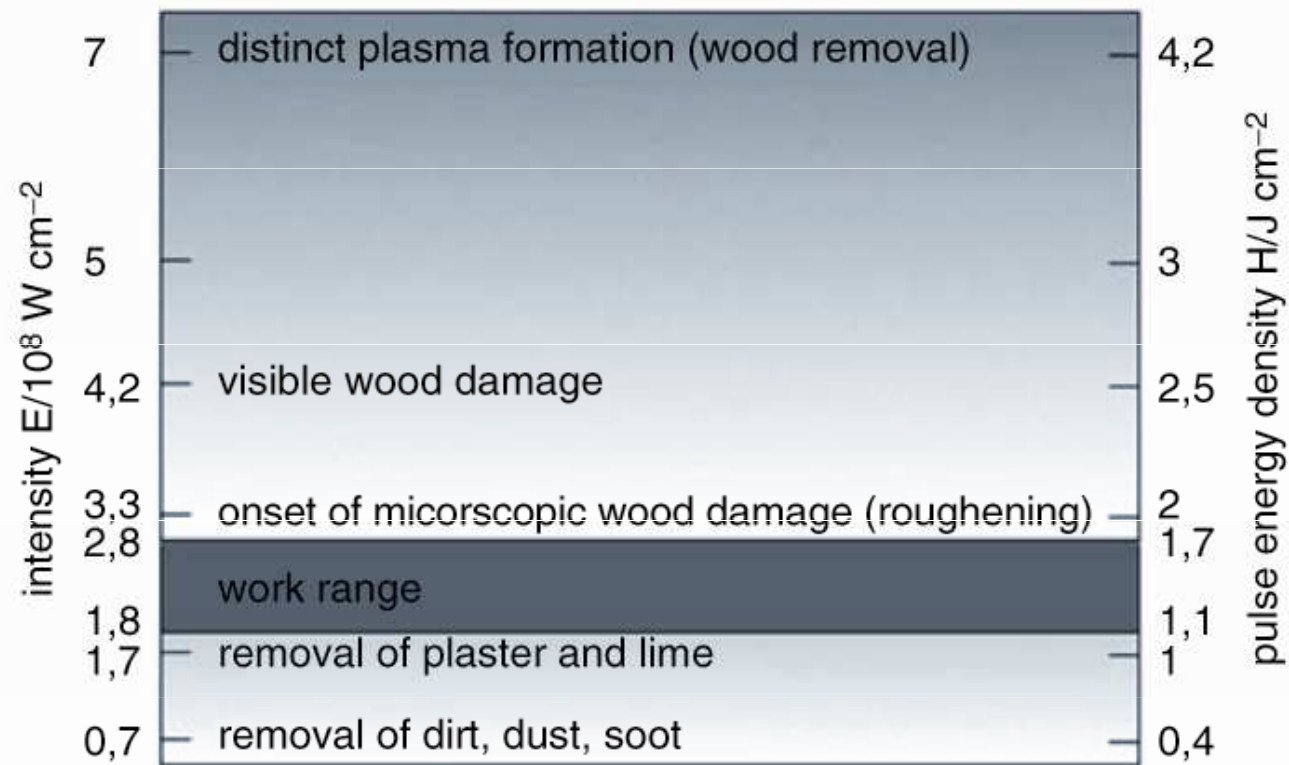


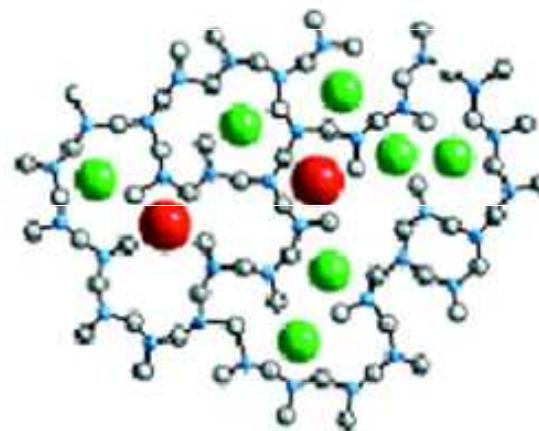
Fig. 3. Threshold values for layer removal and wood damage for the Nd:YAG laser NL 102

Sklo

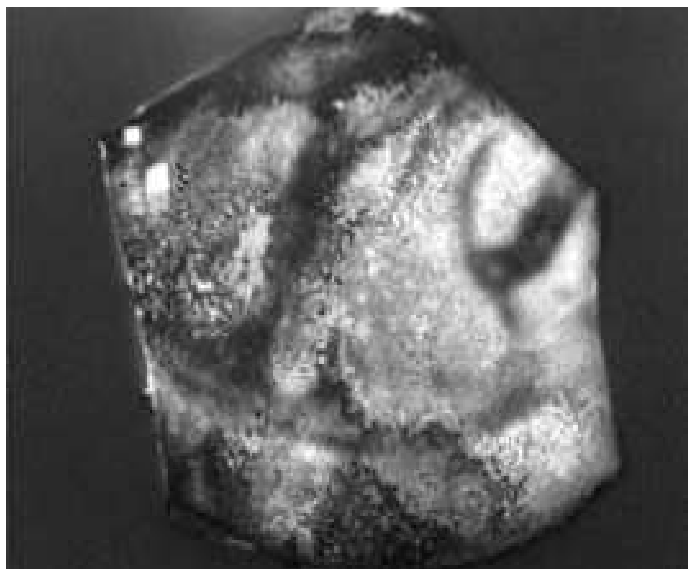


Římská říše, cca 2. stol. n. l.

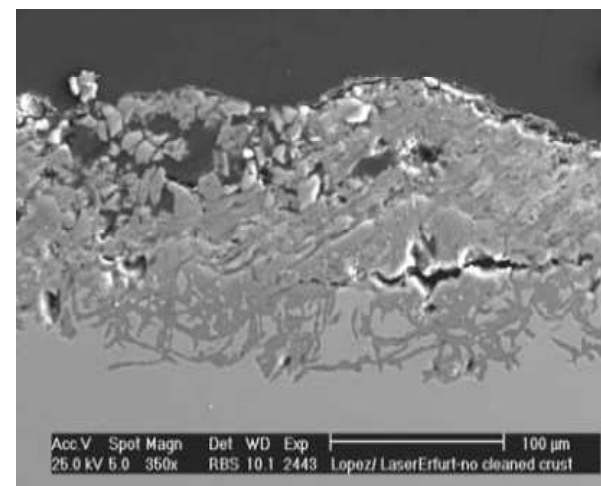
The structure of
soda-lime-silica float glass



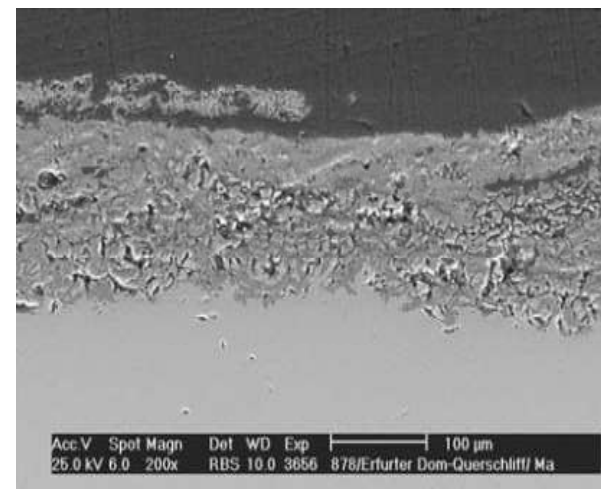
Původní sklo z katedrály v Erfurtu se silnou korozní krustou; čištění probíhalo v levé části



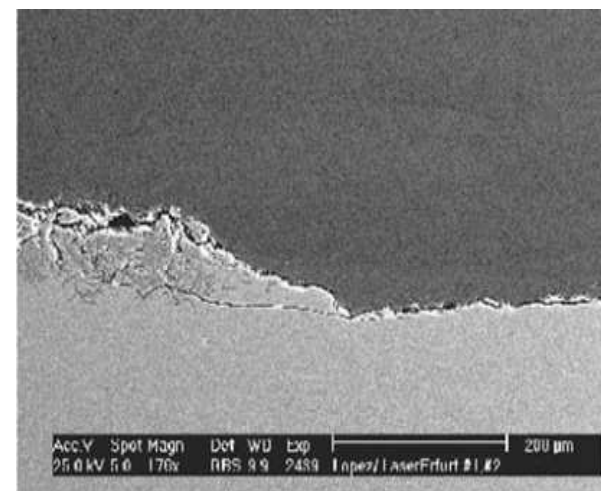
Sklo nečištěné (SEM průřezu)



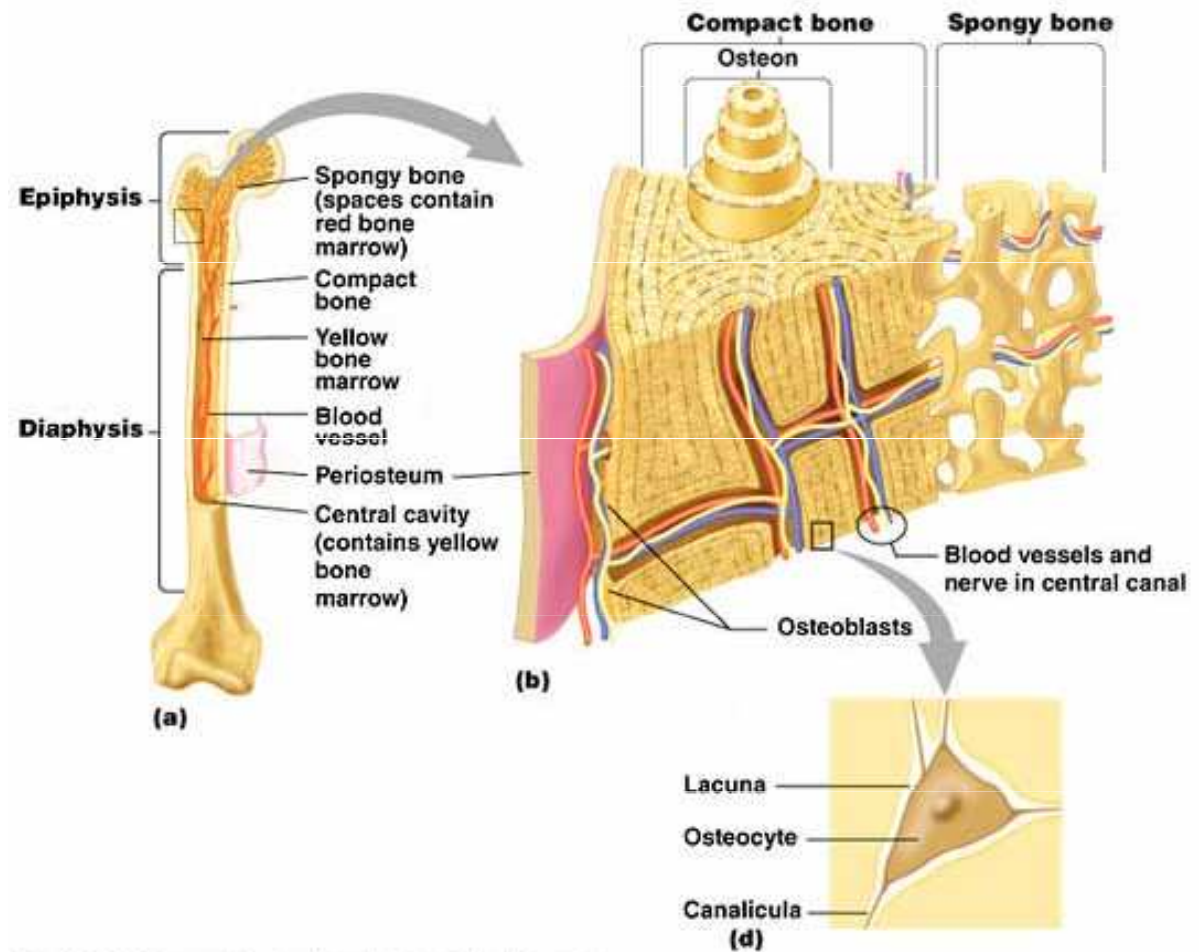
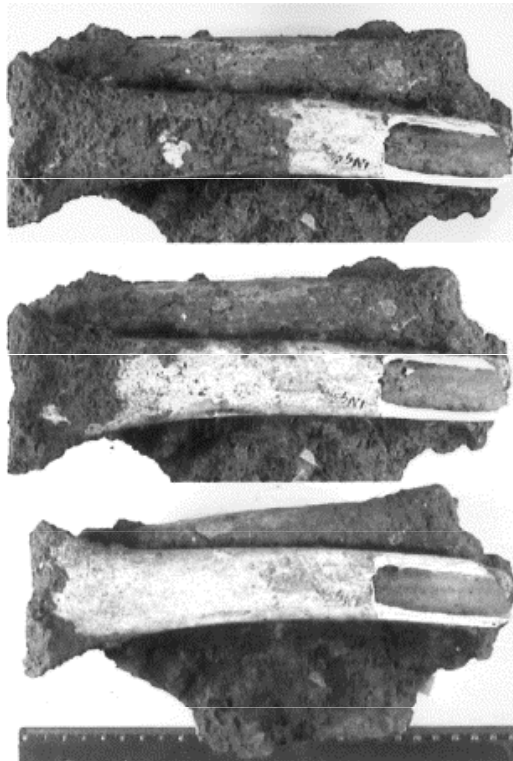
Sklo chemicky čištěné, pasta s uhlíčanem amonným (SEM průřezu)

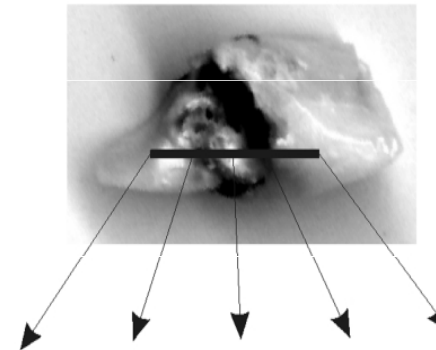
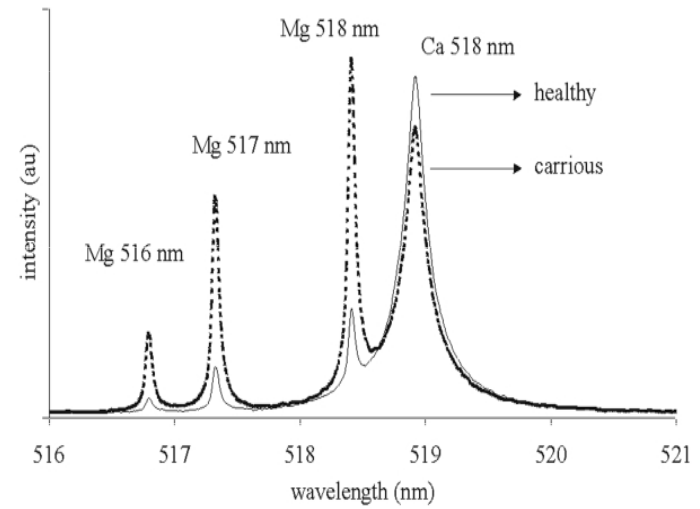
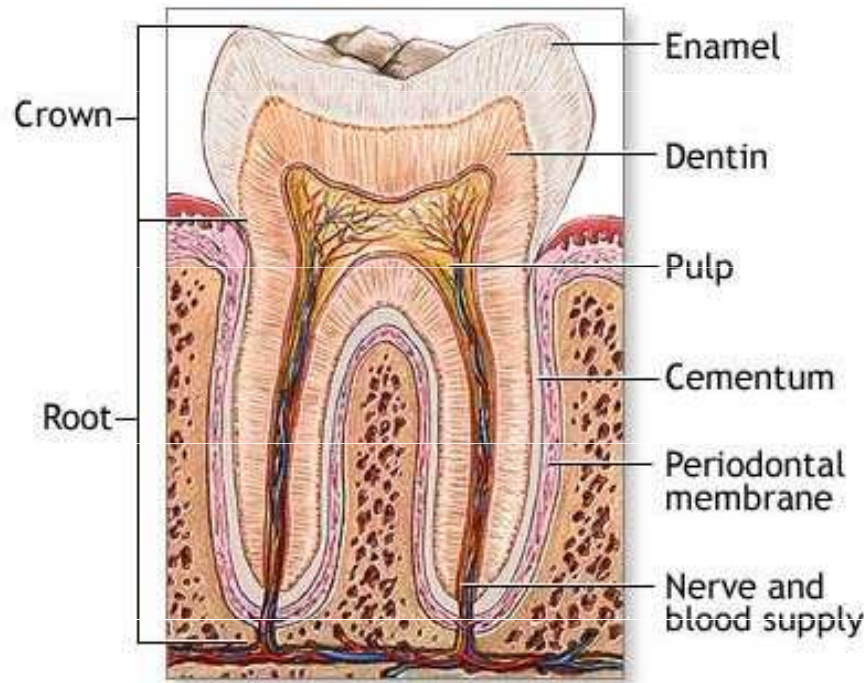


Sklo čištěné laserem: vlevo s 0.75 J/cm² a 50 pulsy; vpravo s 2.0 J/cm² a 200 pulsy (SEM průřezu)



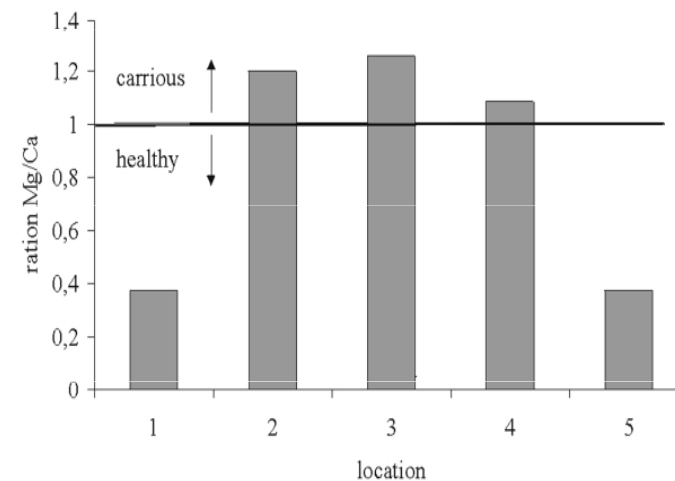
Kalcifikované tkáně





LIBS

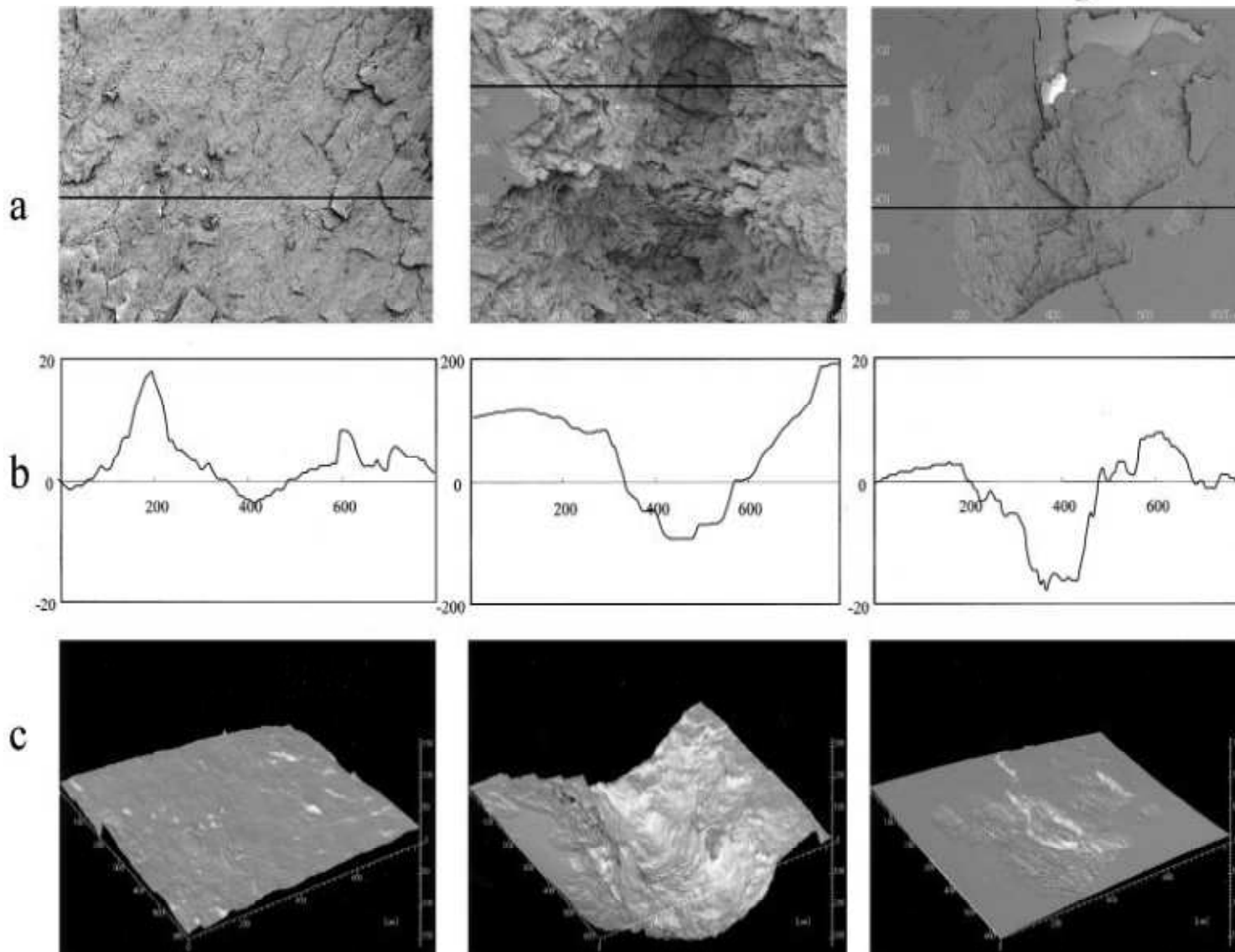
Lineární sken poměru obsahů Mg a Ca.
Rostoucí obsah Mg jasně identifikuje části zubu zasažené kazem.



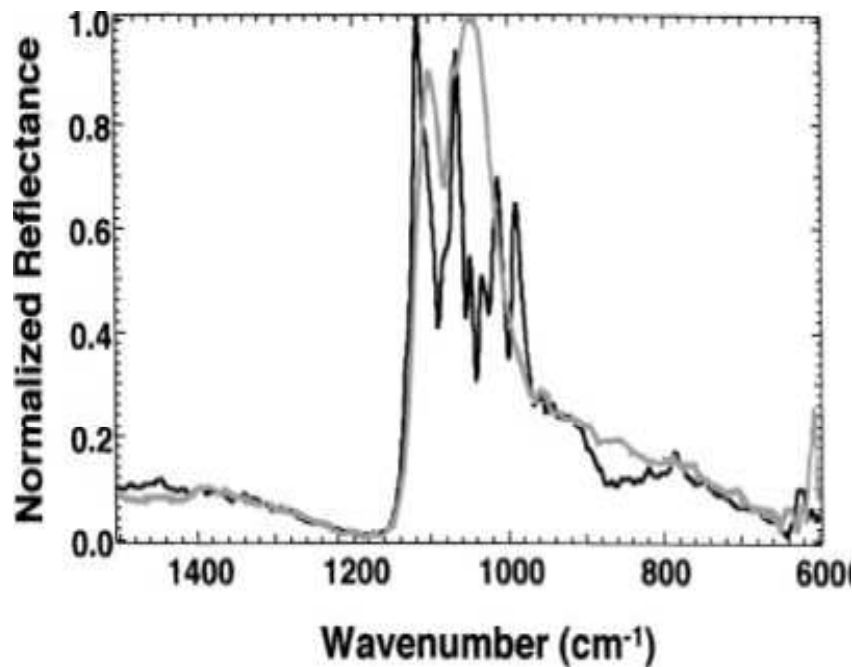
Nd:YAG

Er:YAG

CO₂



Nd:YAG, Er:YAG, a CO₂ laserem ozářená sklovina: SEM images, (b) depth profiles, and (c) 3D images. Note that the depth scale in (b) of Er:YAG is 10 times larger.



SR-FTIR spektra kravské zubní skloviny z ablačního kráteru vytvořeného (free-running) Er:YAG laserem (200 J/cm²) s (šedá čára) a bez (černá čára) vrstvičkou vody.

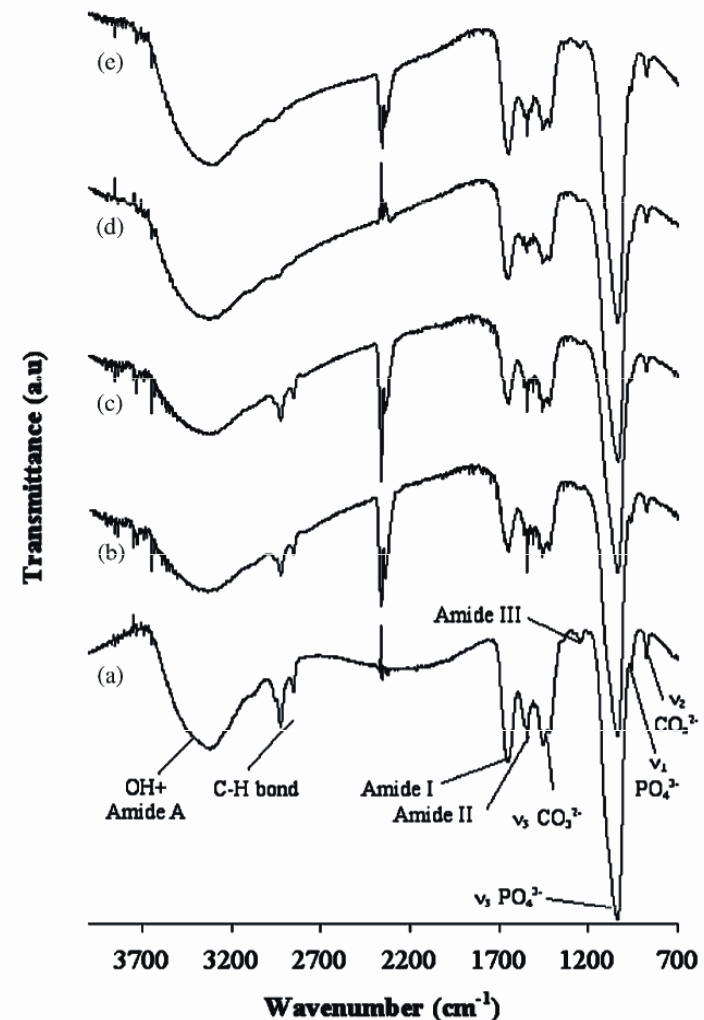


Fig. 9. Infrared spectra of (a) unprocessed dentin and dentin treated with (b) 1 J/cm², (c) 4 J/cm², (d) 10 J/cm² and (e) 20 J/cm².

Ablace kosti (—), dentinu (— — —) a cementu (—): hloubka kráteru na puls (m) versus fluence na puls (J/cm²) pro frekvence 5 a 10 Hz. **(a)** 1 Hz, 100 s (100 pulsů); **(b)** 5 Hz, 100 s (500 pulsů); **(c)** 10 Hz, 50 s (500 pulsů).

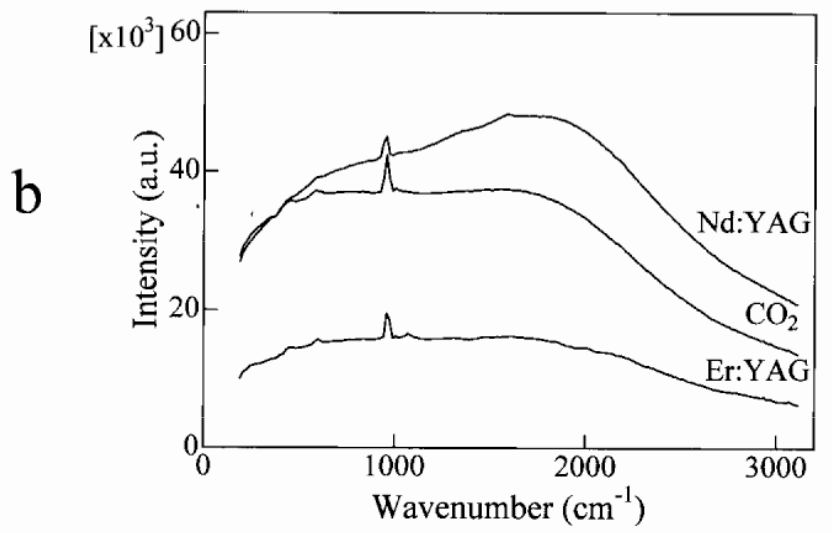
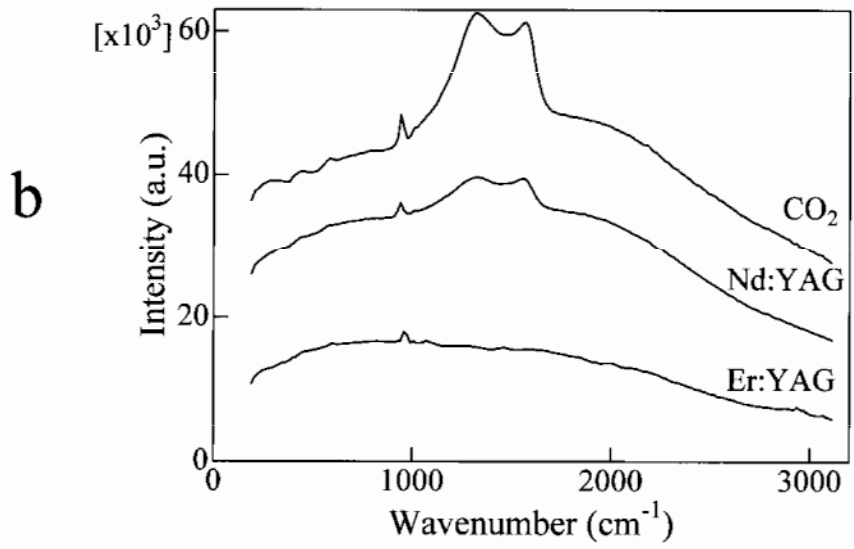
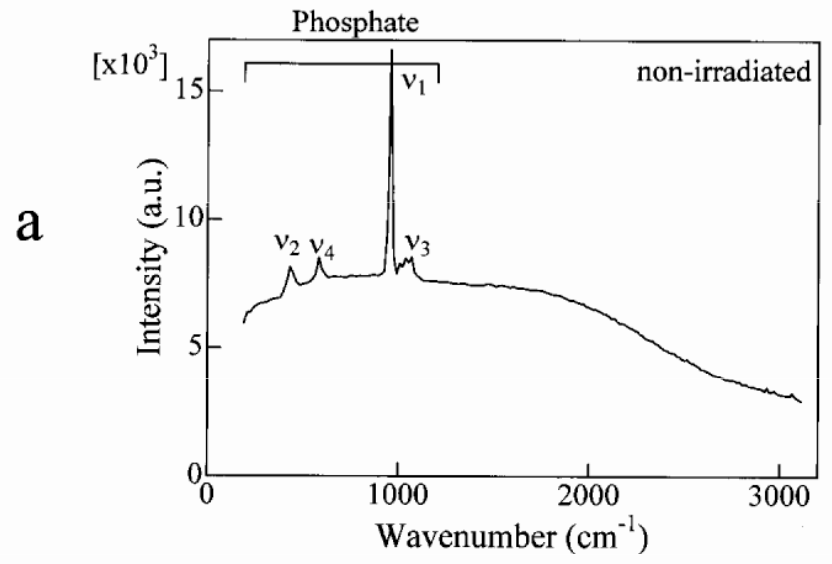
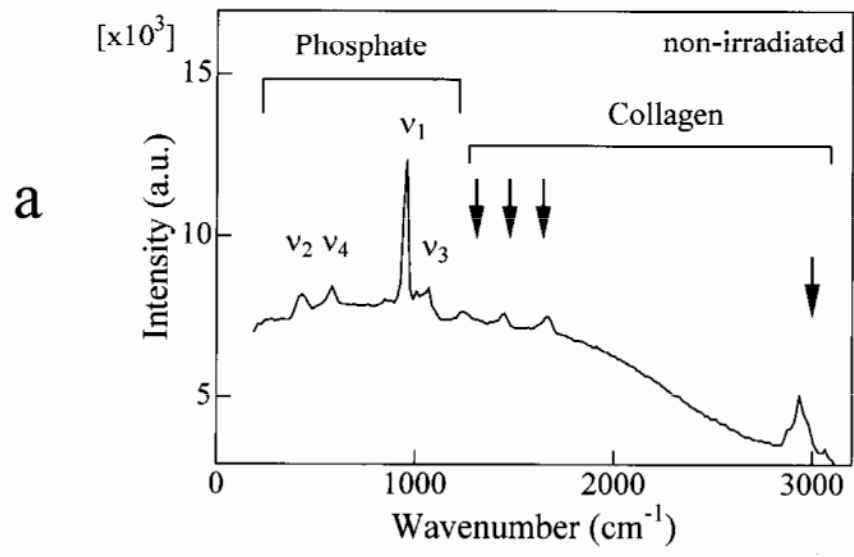


Figure 6. Raman spectra of (a) nonirradiated and (b) laser-irradiated dentin.

Figure 7. Raman spectra of (a) nonirradiated and (b) laser-irradiated enamel.

Laky



Malba na dřevě, 21.dynastie.
Mumie z Bab el-Gasus (darované
caru Alexandru III v roce
1893). Přítomen lak původní i
recentní.



Viola, recent



dammara



mastix

Laky jsou obvykle tetracyklické nebo pentacyklické organické látky s karbonylovou nebo hydroxylovou skupinou. UV záření je některými funkčními skupinami laků a jejich deradačních produktů silně absorbováno a pokud ablace produkuje reaktivní radikály a ionty může docházet k fotooxidaci. Chemické rozdíly byly zjištěny mezi damarou a mastixem při ozařování vlnovou délkou 248nm, protože damara vykazuje při 248 nm mnohem slabší absorpci než mastix. Může docházet i k depolymerizaci nebo zesíťování (cross-linking). Ukazuje se, že odstranění 10–15 μm z degradované povrchové vrstvy laku nezpůsobí žádné poškození zbylého filmu.

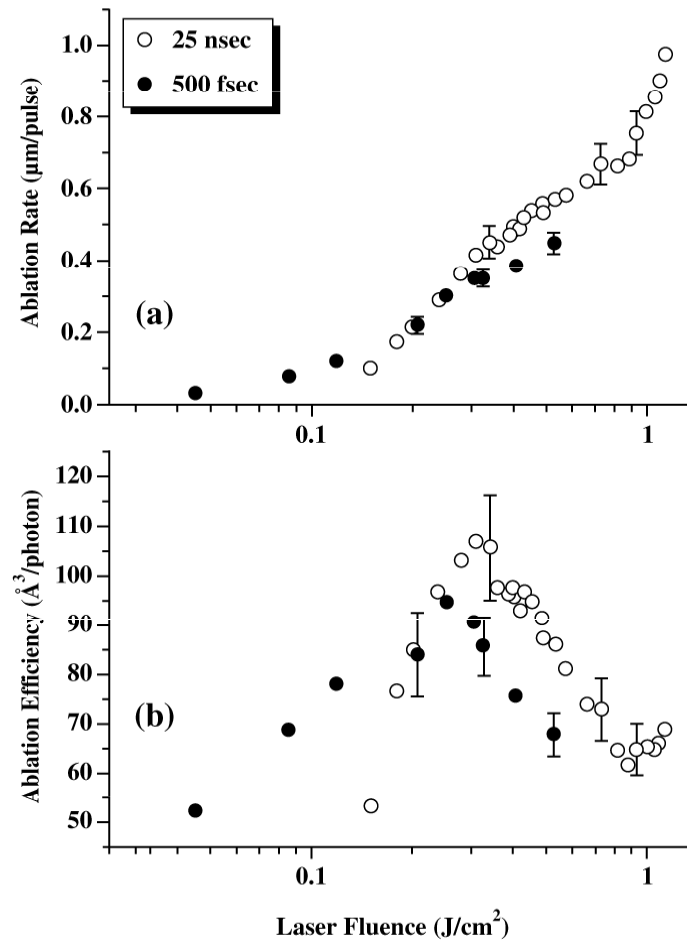


FIGURE 7.3 Ablation rate (a) and ablation efficiency data (b) of artificially aged dammar resin using laser pulses of 25 nsec and 500 fsec duration ($\lambda_L = 248$ nm).

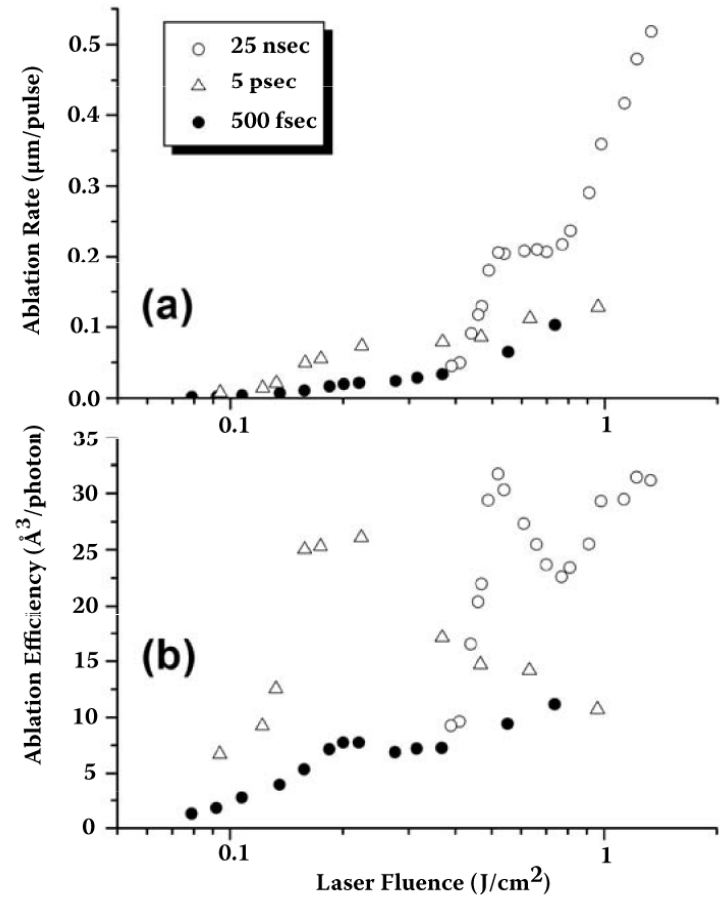


FIGURE 7.4 Ablation rate (a) and ablation efficiency data (b) of a naturally aged unknown resin using laser pulses of 25 nsec, 5 psec and 500 fsec duration ($\lambda_L = 248$ nm). The error is less than 10%.

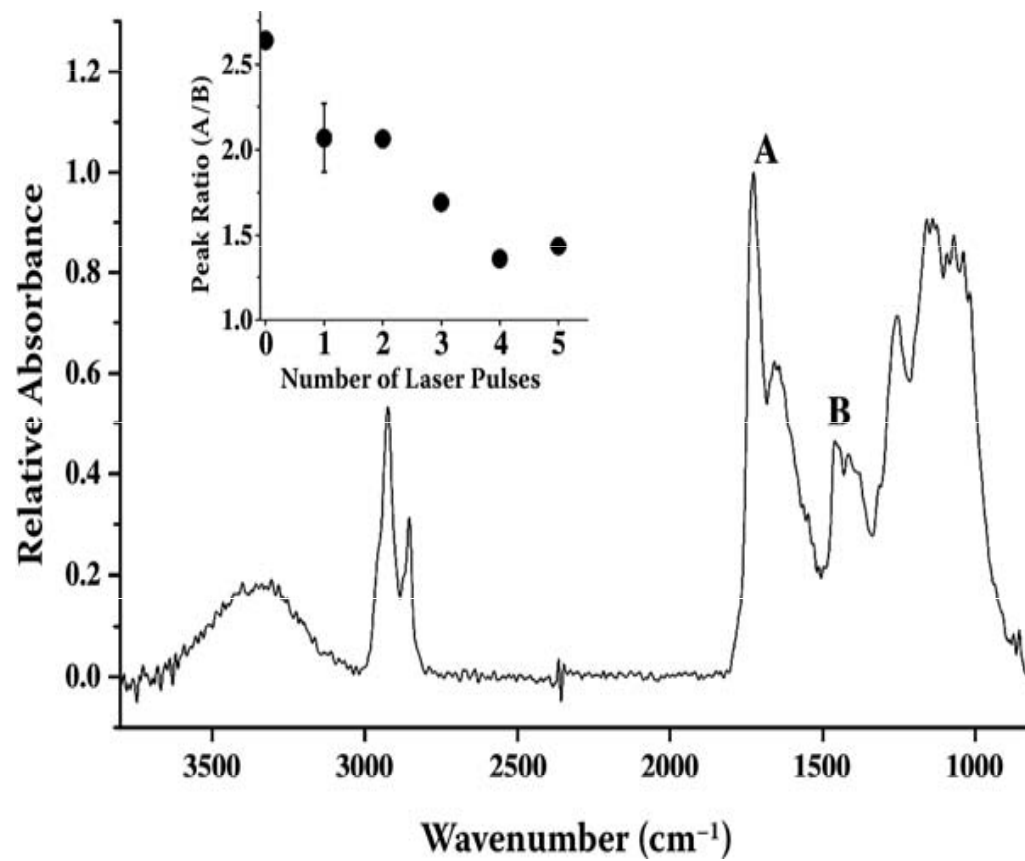
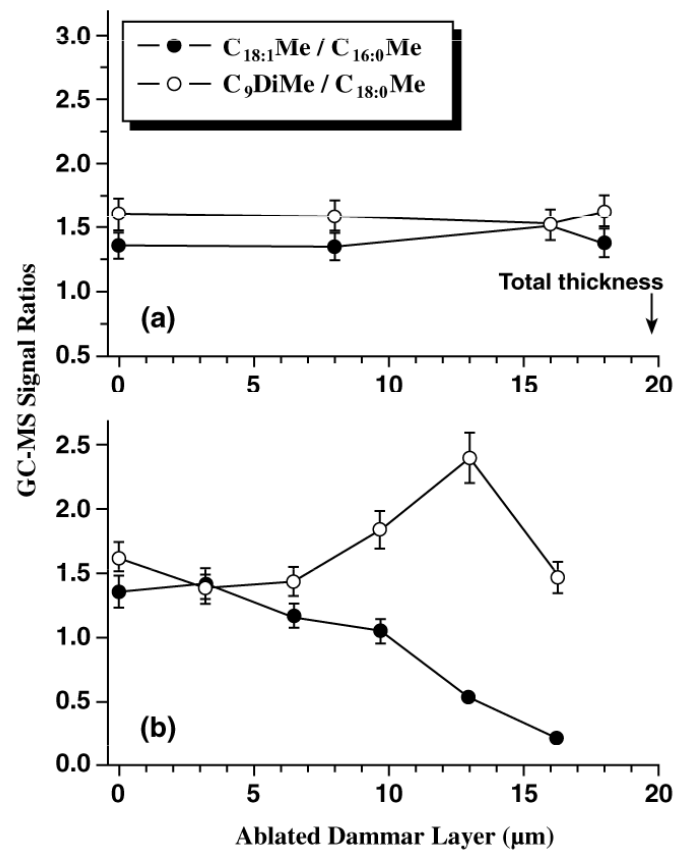


FIGURE 7.8 GC-MS signal ratios as a function of removed layer thickness using KrF excimer laser at fluence 0.3 J/cm² (a) and 0.8 J/cm² (b).

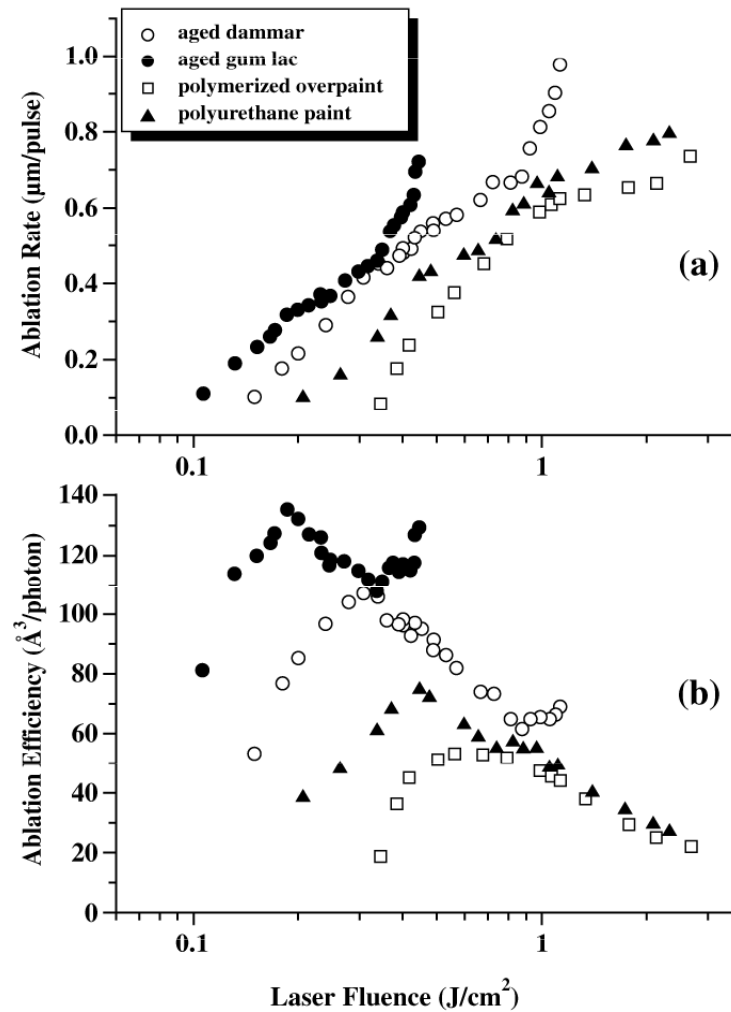
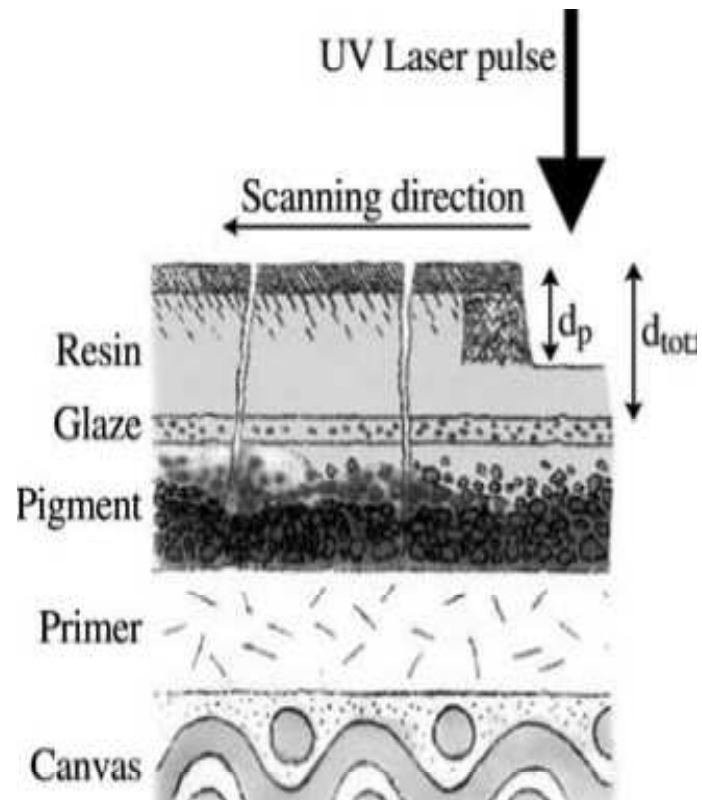


FIGURE 7.2 Ablation rate (a) and ablation efficiency data (b) for four different complex polymerized materials using KrF excimer laser. The error is less than 10%.

Pigmenty

Přítomnost **barviva** zvyšuje účinek ablace v UV oblasti, a změny absorpčních charakteristik a termického chování laserového procesu vedou často ke změně zbarvení čištěného objektu. To musíme vzít v úvahu, používáme-li laserovou desorpci jako metodu čištění.

Olovnaté pigmenty

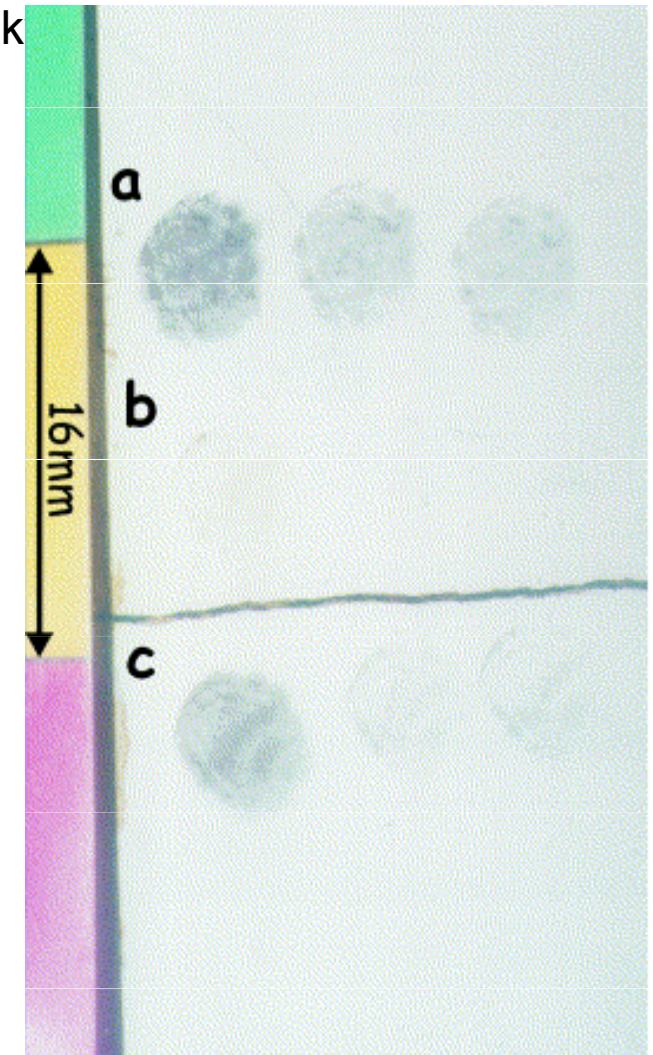
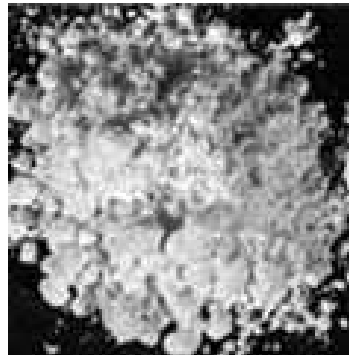
Atomic number	
82	
Pb	Symbol
Lead	Name of element
207.2	Atomic weight
2-8-18-32-18-4	
Electron configuration	



Olovnatá běloba

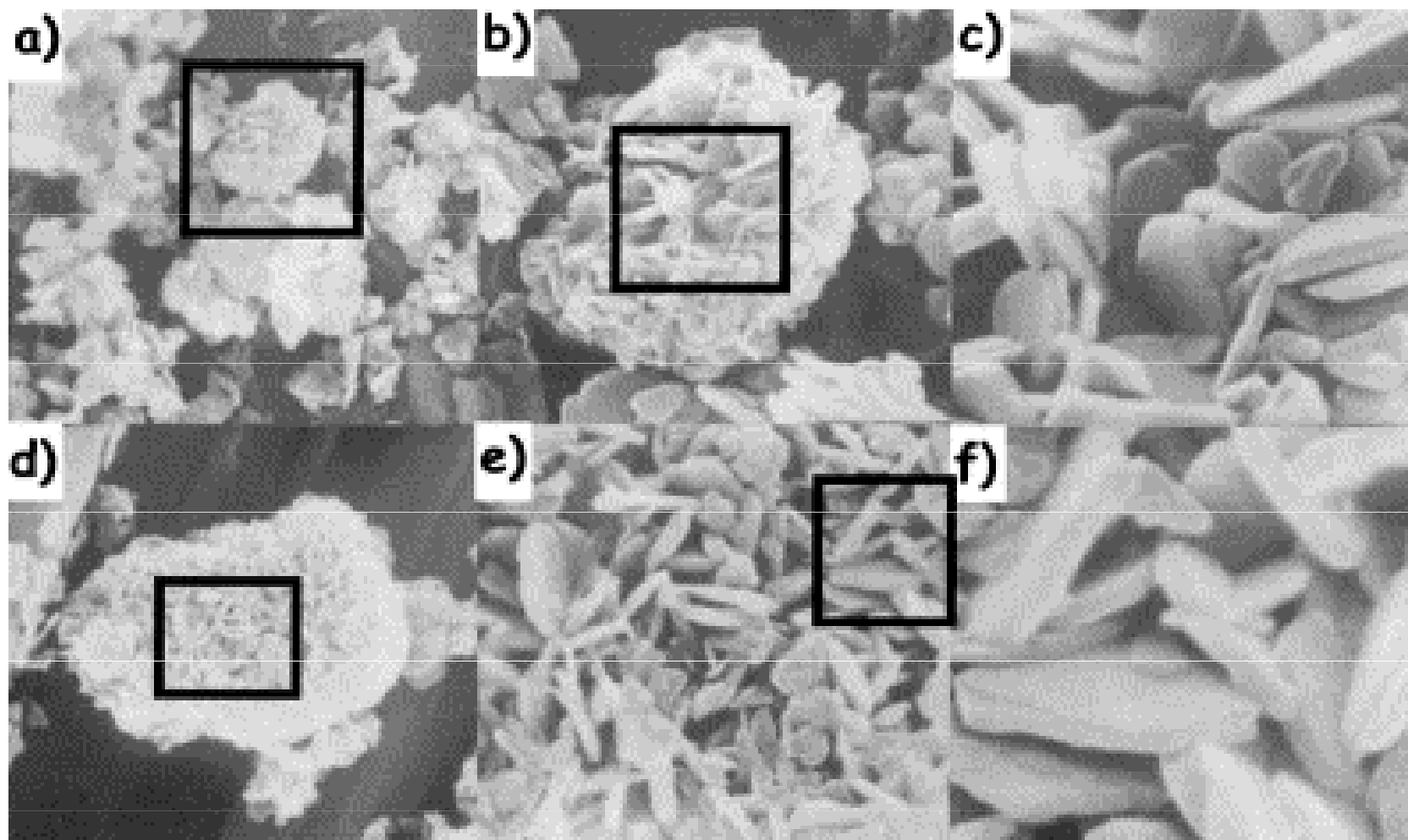
(Lead white, basic lead carbonate)

Přímým zahříváním na nižší teploty (nad 700 °C) přechází na žlutý massicot (lead monoxide, PbO). Působení Nd:YAG laseru bylo pozorováno dočasné zčernání, trvání barevné změny úzce souviselo s množstvím energie dodané laserem (několik hodin až dní). Např. 1 puls s fluencí 300 mJ/cm² způsobil vznik našedlé skvrny 8 h.



Laserem indukovaná discolorace olovnaté běloby.

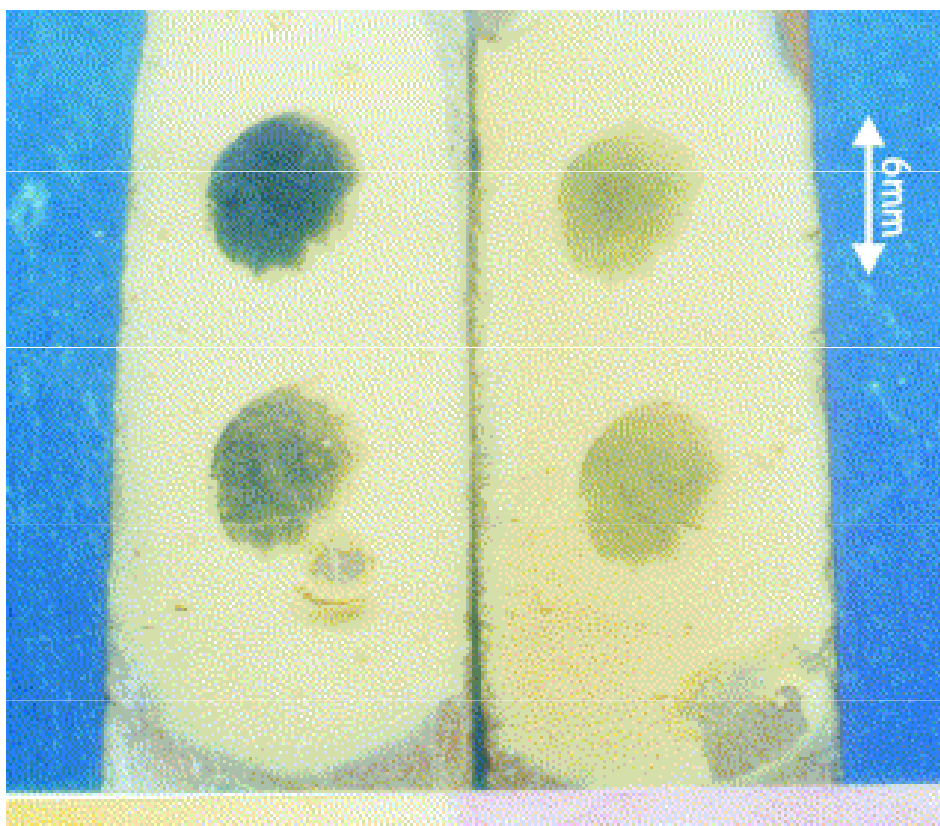
V horní řadě (a) jsou stopy těsně po ozáření laserem, v dolní řadě (c) stopy den po ozáření, ve střední (b) stopy den po ozáření v přítomnosti vyšší koncentrace kyslíku.



STEM neozářené (a, b, c) a laserem ozářené (d, e, f) olovnaté běloby ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) zvětšení $\times 5$ (a, d), $\times 15$ (b, e) a $\times 50$ (c, f) tis. Oba povrchy jsou velmi podobné, bez zjevných rozdílů.

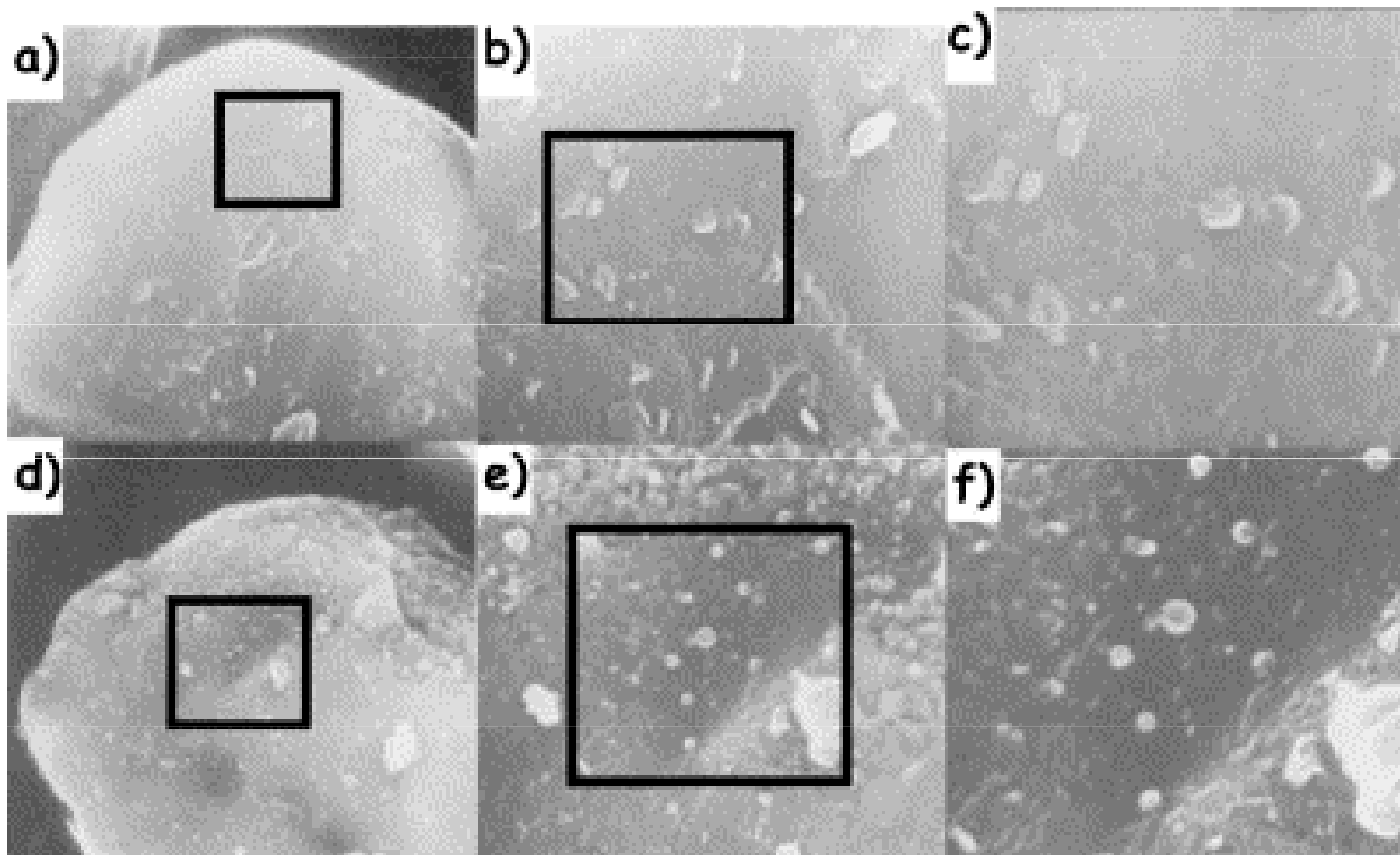
Massikot

(PbO) má velmi vysokou teplotu rozkladu (nad 1 000 °C). Laserové záření způsobilo definitivní a radikální zčernání povrchu. Vysvětlením může být redukce PbO na kovové olovo.



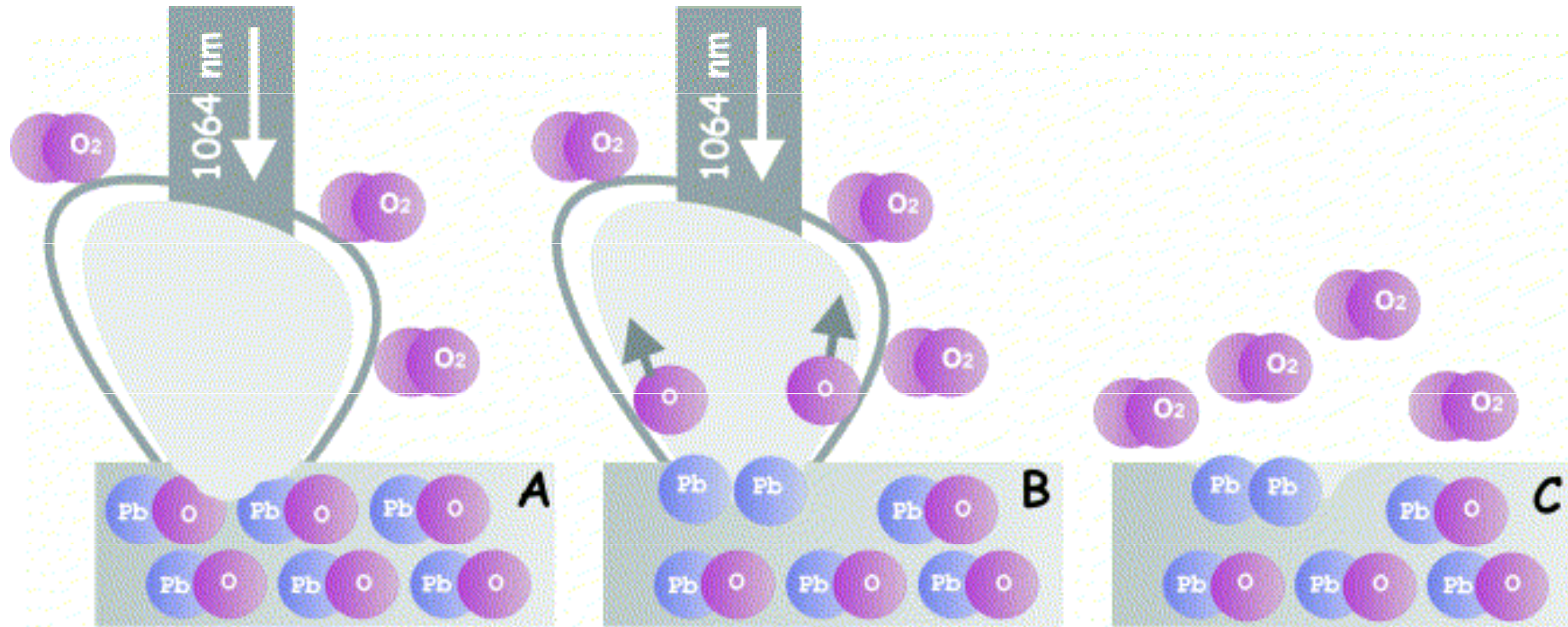
Laserem indukovaná discolorace massikotu.

Vlevo: stopy bezprostředně po ozáření
Vpravo: stopy den po ozáření v přítomnosti vyšší koncentrace kyslíku.



STEM neozářeného (a, b, c) a laserem ozářeného (d, e, f) massikotu (PbO),
zvětšení: $\times 10$ (a, d), $\times 30$ (b, e) a $\times 50$ (c, f) tis. Útvary na (e a f) jsou s největší
pravděpodobností globuly Pb.

Mechanismus diskolorace



Laserovou ablací se nad povrchem vytváří plazma, způsobující lokální úbytek kyslíku (a). Vznikají příznivé podmínky pro rozklad PbO na prvky. (b). Po odeznění pulsu a rozptýlení plazmatu může zpětná oxidace vést k opětovnému zbarvení (c).

Suřík

minium (**Red lead**, lead tetra-oxide) je světle červený pigment, který lze připravit zahříváním (za určitých podmínek) olovnaté běloby (PbCO_3). Je to velmi toxický pigment, vhodný hlavně pro olejomalby, ve vodových barvách a freskách má tendenci tmavnout. Přímé zahřívání vede k jeho přeměně na žlutý massicot. Působení laseru vede ke vzniku černé povrchové vrstvičky, podobně jako u olovnaté běloby, ale pomaleji.



Ostatní olovnaté pigmenty

Lead chromate nebo *red chrome* ($Pb(OH)_2 \cdot PbCrO_4$)₂

pod zářením 248 nm lead chromate od 0.25 J/cm² černá, nad 0.375 J/cm² jsou částice pigmentu odstraněny

Naples yellow ($BiVO_4$, $Pb(SbO_3)_2$ or $Pb(SbO_4)_2$)

(lead antimonate) discoloration je nejzjevnější při 355 nm a změna barvy (redukce) je důsledkem fotochemické reakce

Chrome yellow ($PbCrO_4$)

redukce podobně jako u Neapolské žluti. Při 1064 nm pigment reaguje jen slabě, zatímco působením 248 nm zčerná.

Železnaté pigmenty

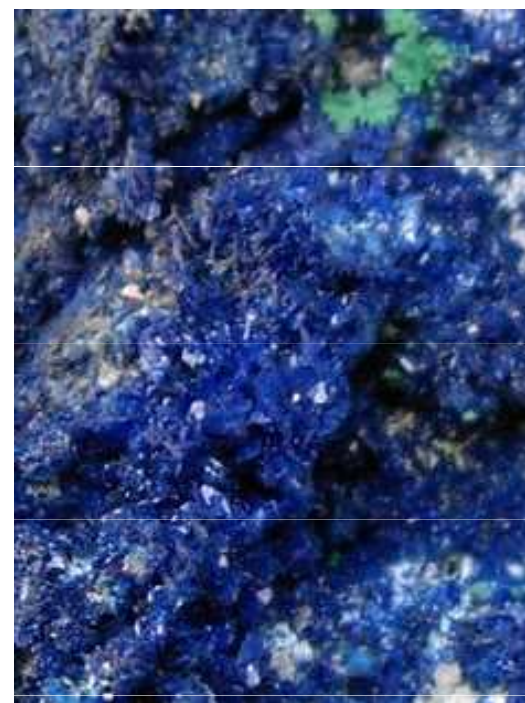


Žlutý okr (hlavně FeOOH) a *přírodní siena* (goethit, FeOOH) mají podobné vlastnosti: zahříváním přecházejí na hematit (Fe_2O_3), který má charakteristickou tmavě červenou barvu. Důsledkem působení laseru (po 2 až 3 pulzech 300 mJ/cm^2) je pouze mírné ztmavnutí.



Pálená siena (hematit, Fe_2O_3) má velmi vysokou teplotu rozkladu (přes $1500 \text{ }^\circ\text{C}$) a žíhání vede pouze k přechodnému ztmavnutí. Působení laseru vedlo k mírnému ztmavnutí (po 3 pulzech 300 mJ/cm^2).

Měďnaté pigmenty



Malachit (bazický uhličitan měďnatý, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) je považován za středně stabilní a stálý pigment. Nebývá ovlivněn silným světlem a teoreticky se očekává zčernání v kontaktu s pigmenty obsahujícími síru nebo vlivem atmosféry. Původně světle zelená barva začíná tmavnout při teplotách nad $200\text{ }^\circ\text{C}$, přechází na žlutou/nazelenalou (při $300\text{ }^\circ\text{C}$) a nakonec zčerná (nad $600\text{ }^\circ\text{C}$). Ozářením Nd:YAG laserem malachit tmavne, ale potřebuje víc než 10 pulsů aby zčernal. Tmavý prášek je tvořen hlavně $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, zatímco černý hlavně CuO . Po ozáření mění nastalo barvu, uhličitan a hydroxid se mění na černý CuO , který je zřejmě zodpovědný za změnu barvy. Barevná změna malachitu může být také důsledkem změny na tenorit (CuO) a kuprit (Cu_2O).



Verdigris ($\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) nevykazuje žádnou barevnou změnu působením laseru. Zvyšování fluence i počtu pulsů vede spíše ke štěpení pigmentu než k diskoloraci.



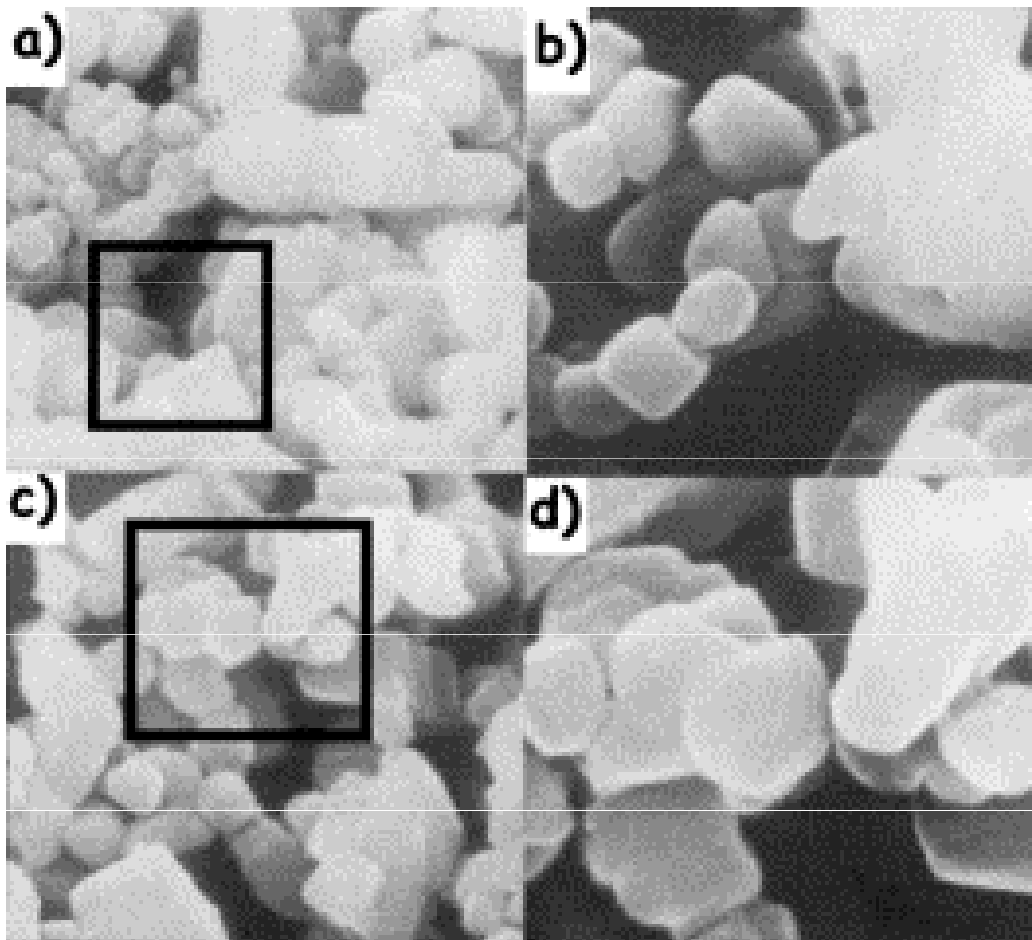
Rumělka

(vermilion, mercuric sulphide) se v přírodě vyskytuje jako cinnabarit. Je stabilní vůči alkáliím i většině kyselin, nereaguje s ostatními pigmenty, ale různě se mění působením světla.

Tmavnutí rumělky je světlem indukovaný jev, kdy červený hexagonální cinnabarit (α -HgS) je transformován na metastabilní černý metacinnabarit (α' -HgS). Na rychlost této transformaci mají vliv velikost částic, vlhkost, druh pojiva a především doba expozice.

Působení tepla vykazuje přechodnou změnu na tmavě červeno-fialovou mezi 200 a 350 °C a stálou do černa při teplotách nad 356 °C. Červeno-fialový produkt je stále α -HgS, zatímco černý α' -HgS. Naopak, laseru vystavené vzorky se kompletně zbarvily do černa s kovovým vzhledem. Jde patrně o důsledek vzniku černého Hg₂S.

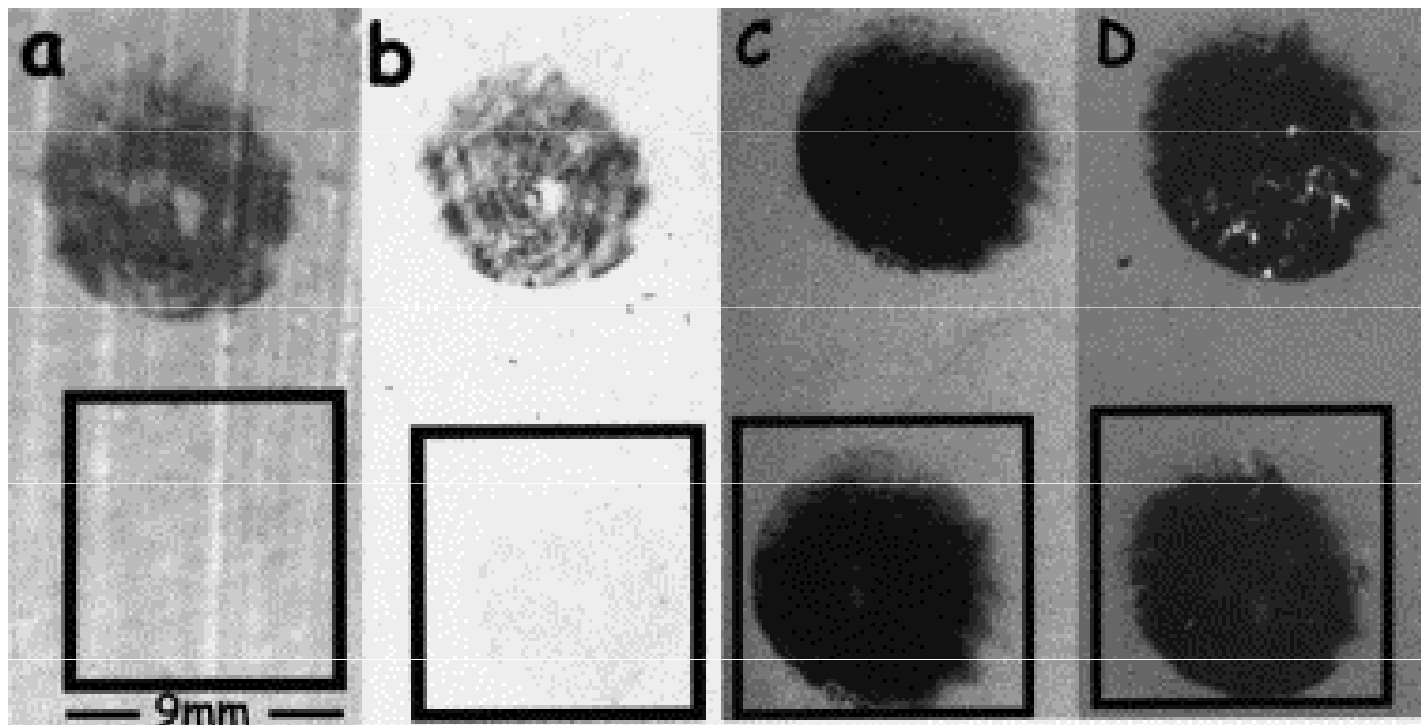
Rumělka je velmi citlivá na infračervené záření i když jsou použité fluence velmi malé (50–100 mJ cm⁻²). Discolorace je velmi zřetelná a stálá, v produktu jsou zastoupeny redukované stavy Hg₂S a kovová Hg. Dříve se předpokládala hypotéza o polymorní transformaci červeného hexagonálního cinnabaritu, α -HgS, na černý kubický meta-cinnabarit, α' -HgS – ta se nepotvrdila.



STEM ozářené (a, b) a laserem neozářené (c, d) rumělky (HgS) zvětšení $\times 20$ (a, c) a $\times 50$ (b, d) tis.



Při laserové ablaci se nemění tvar krystalu – to ukazuje že nedochází k transformaci červeného hexagonálního HgS na černý kubický HgS. Za podmínek laserové ablace intenzivní tepelná změna a nedostatek kyslíku v důsledku vzniku plazmatu, je HgS rozkládán, síra se uvolňuje a redukuje se elementární Hg.



Vliv Nd:YAG záření na suřík (a); olovnatou bělobu (b); masikot (c) a rumělku (d);

Nahoře: stopy laseru bezprostředně po ozáření (2 pulsy 300 mJ)

Dole: stopy laseru po 1 týdnu

Ostatní pigmenty

Zinková běloba (ZnO)

Pozorováno zešednutí vlivem laserového záření, nejspíš v důsledku redukce ZnO na Zn. Diskolorace se mění zpět na bílou za týden. Pro fluenci 0.6 J/cm² (at 1064 nm) je popsána diskolorace na hnědo/šedou.



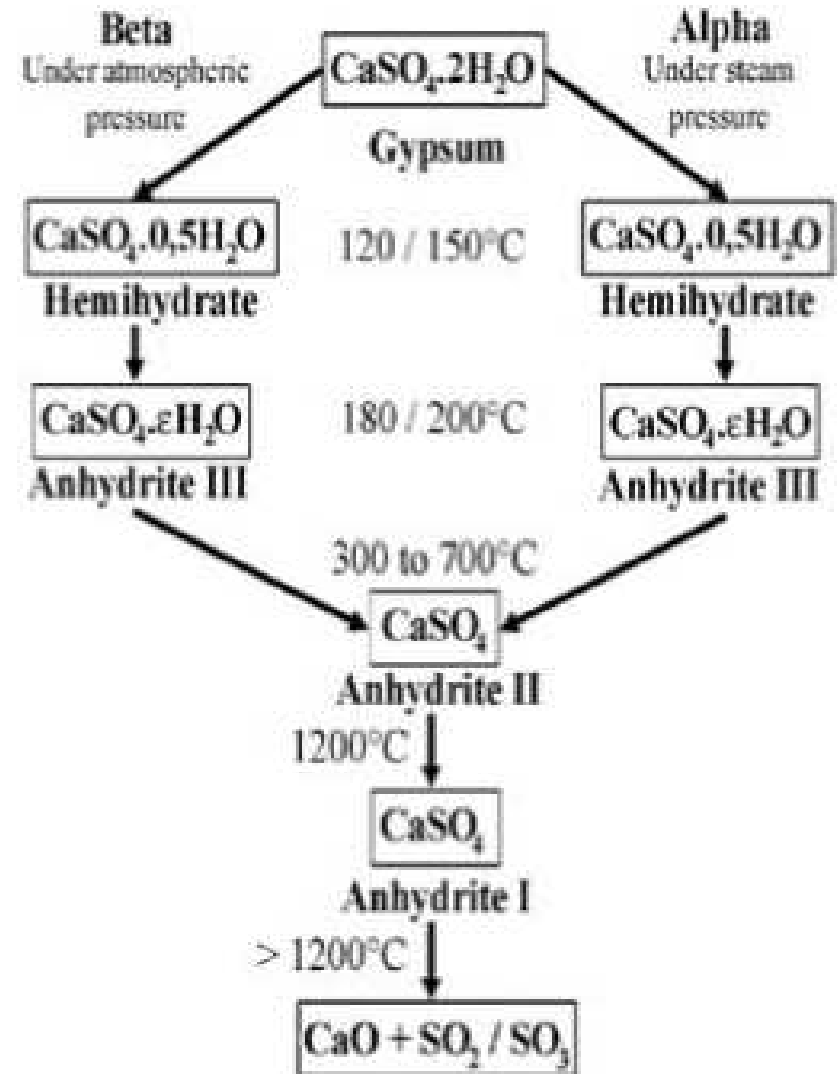
Titanová běloba (TiO₂)

Barva pigmentu přechází na modrošedou pro 0.6 J/cm² (at 1064 nm). Discolorace může být způsobena buď zvětšením částic pigmentu nebo rozkladem oxidů.



Sádra

(White gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) je velmi stabilní, pod hodnotou fluence pod 3 J/cm^2 nevykazuje žádné chromatické nebo morfologické změny.



Dehydration of the gypsum function of the temperature

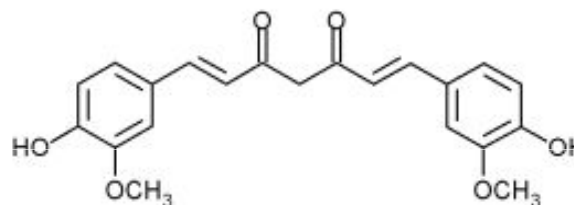
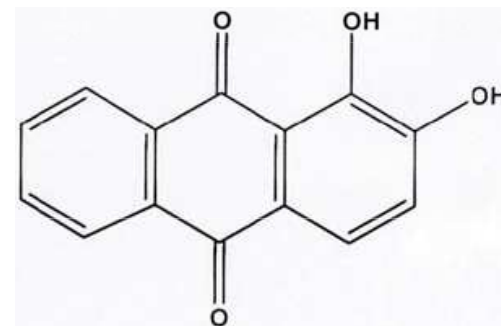
Organické pigmenty

Mořenový lak (Al-Ca komplexní sůl alizarinu)

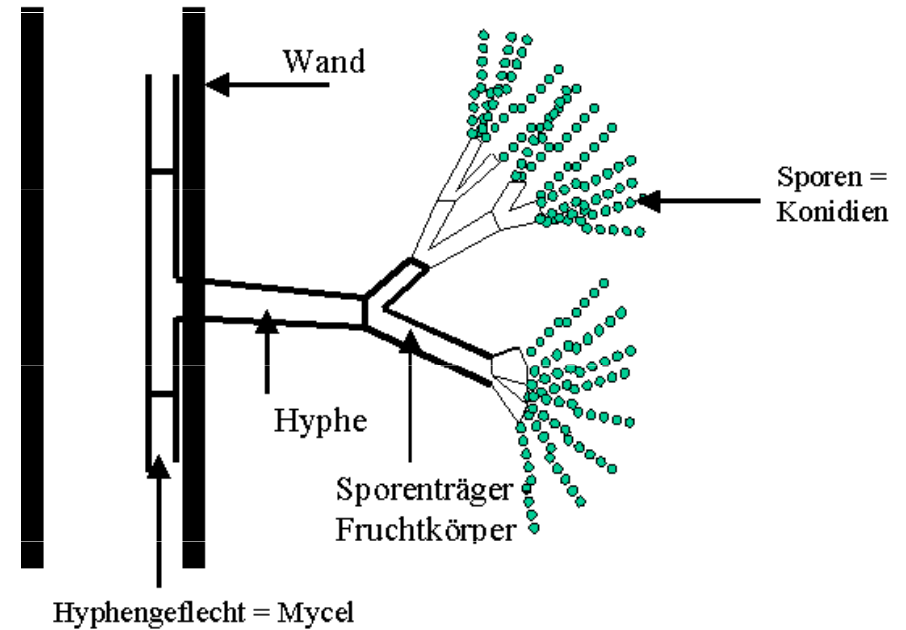
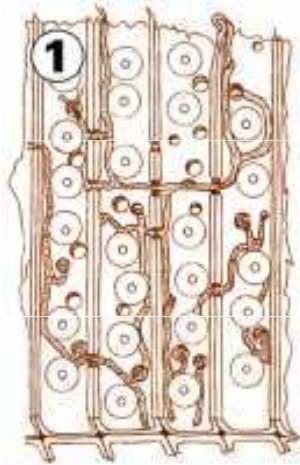
Působením laserového záření se barva mění působením laserového záření z červené na bílou. Tato diskolorace byla pozorována pro všechny vlnové délky Nd: YAG laseru kromě 1064 nm kde byl práh vyšší. Chemické vysvětlení tohoto jevu chybí.

Kurkumin (C₂₁H₂₀O₆)

Zůstává prakticky nezměněn pod UV laserovým zářením (248 nm) pro nízké fluence (0.11 J/cm²). Pro vyšší fluence, (0.4 J/cm²) vykazuje pigment slabou diskoloraci.



Mikroorganismy

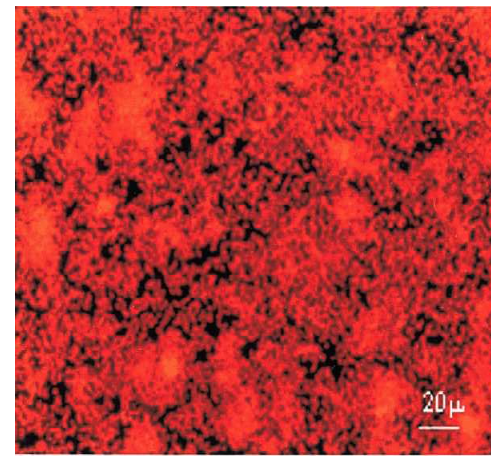


Likvidace mikroorganismů

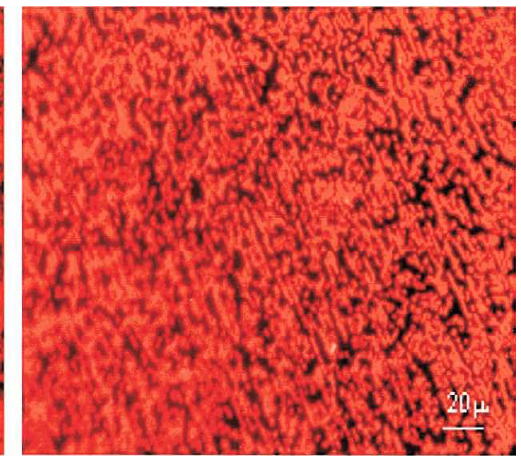
Epifluorescenční obrázky bakteriálních kolonií v biofilmech

(po obarvení 0.01% akridinovou oranží).

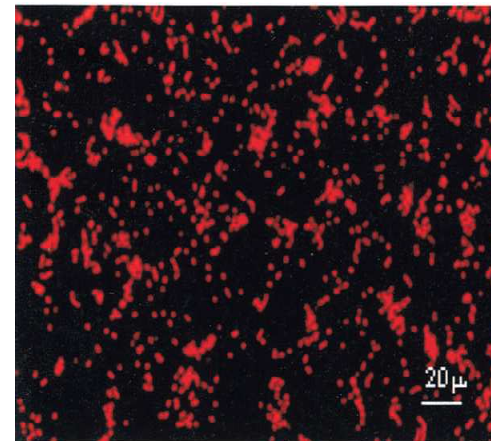
- (a) sklo neozářené;
- (b) sklo 10min ozářené fluencí 0.05J/cm²;
- (c) sklo 10min ozářené fluencí 0.1J/cm²;
- (d) titan neozářený;
- (e) titan 10-min irradiated with fluence 0.05 J/cm²;
- (f) titan 10-min irradiated with fluence 0.1 J/cm².



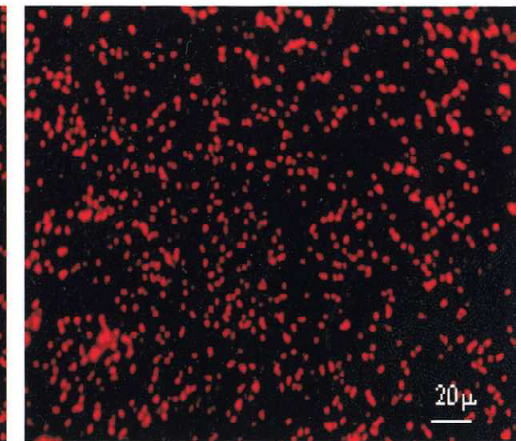
(a)



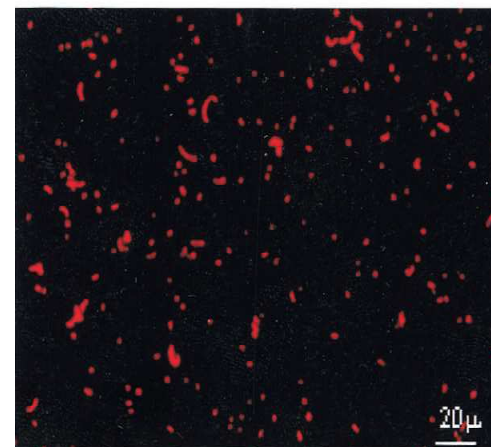
(d)



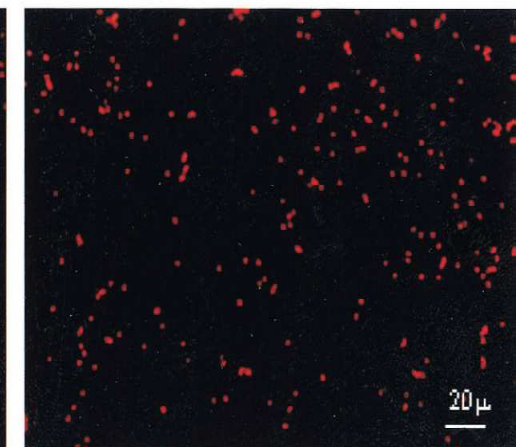
(b)



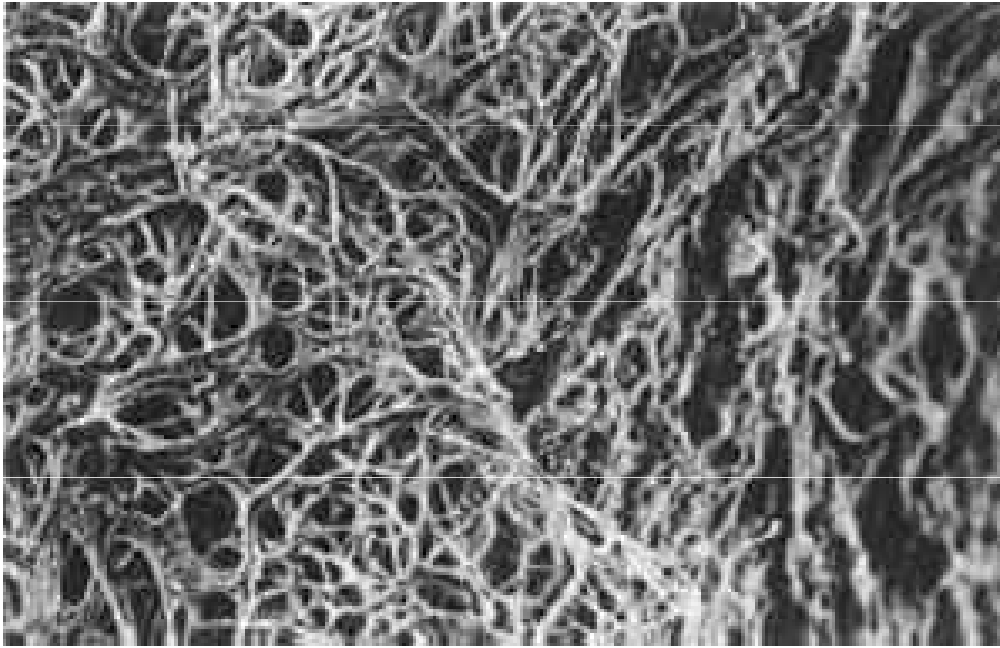
(e)



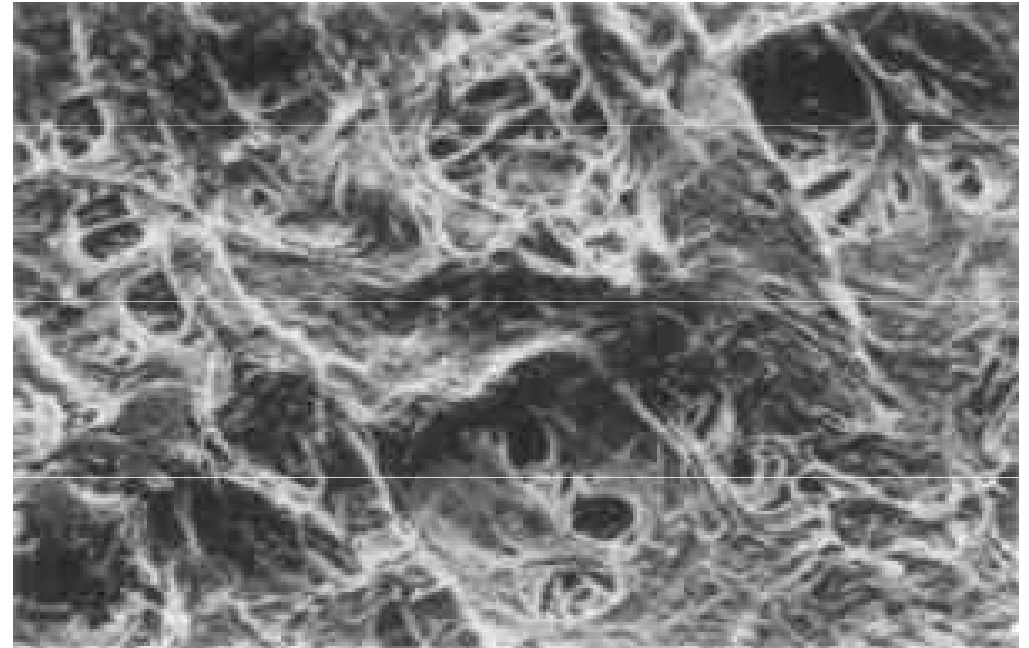
(c)



(f)

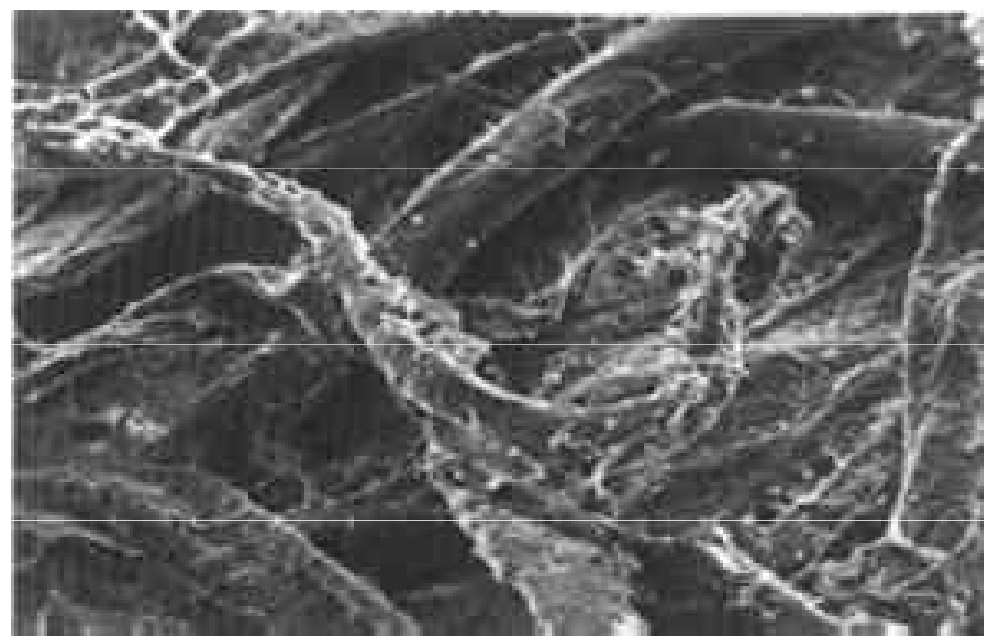
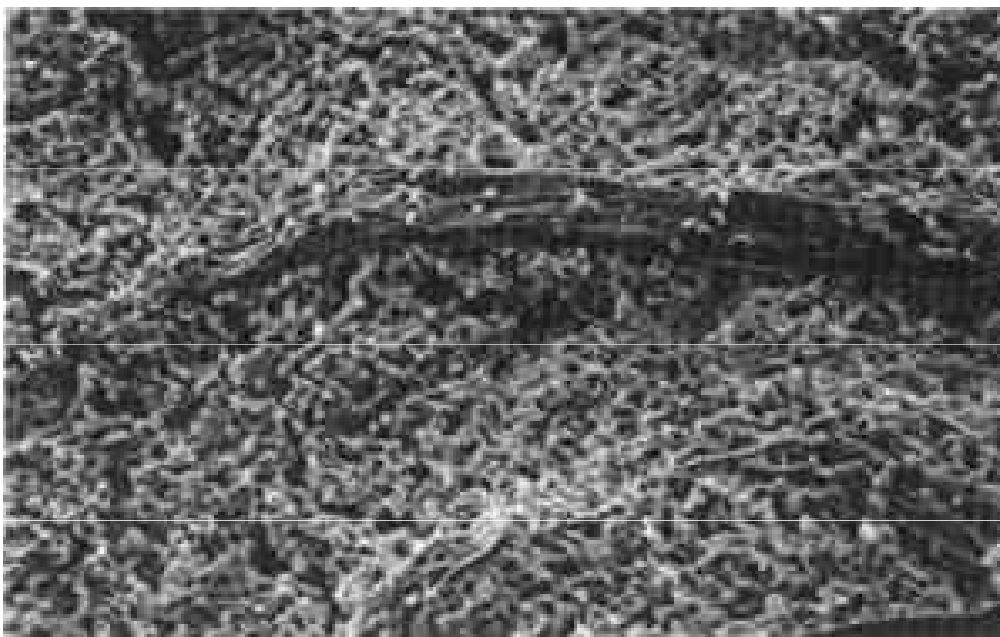


Filamenty *Fusarium oxysporum* na papíru.
SEM. 124x



Vlákna papíru po čištění barvivovým laserem. Zabarvení sice nezmizelo, plísňové filamenty však ano, jsou patrné i 5–10 μm dírky, kudy pronikaly do papíru. SEM. 124x

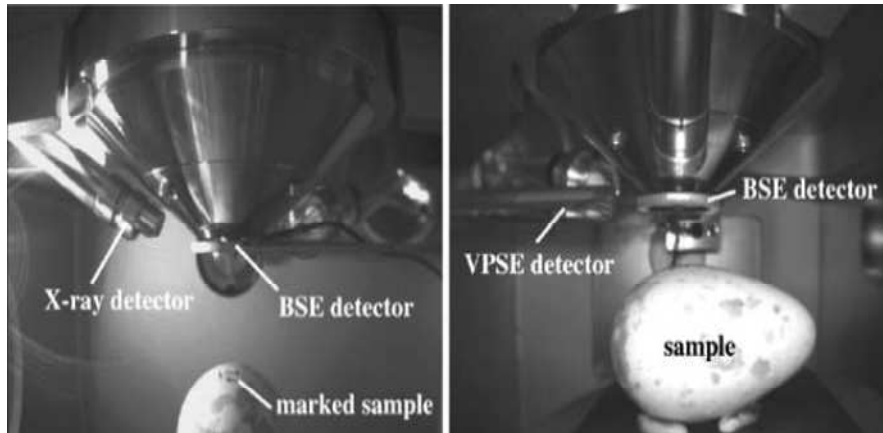




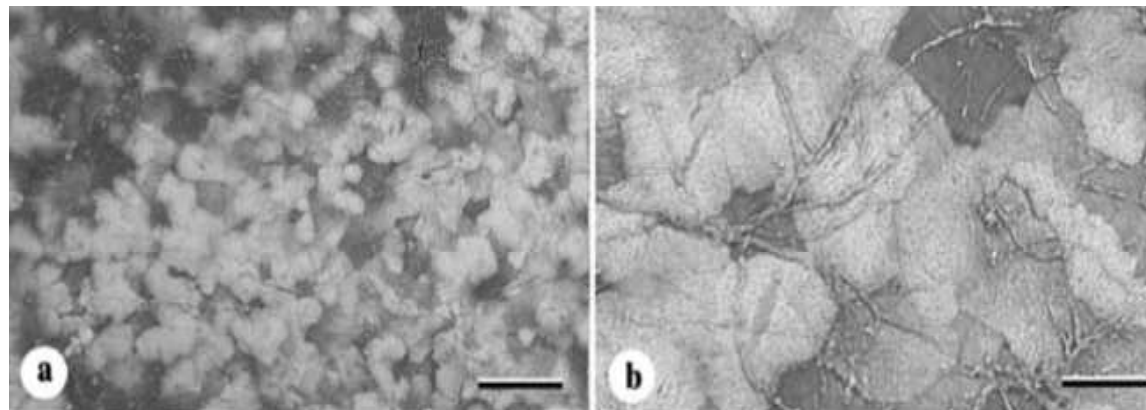
Penicillium notatum. Spóry na papíru (SEM),
232x

Vlákna papíru po odstranění spór
Penicillium notatum pomocí Nd: YAG
laseru. Vlákna jsou téměř identická s
vlákny původního papíru. SEM. 216x





SEM views of Scops owl eggshell surface. The cuticle in this sample appears to have been invaded by fungal hyphae.

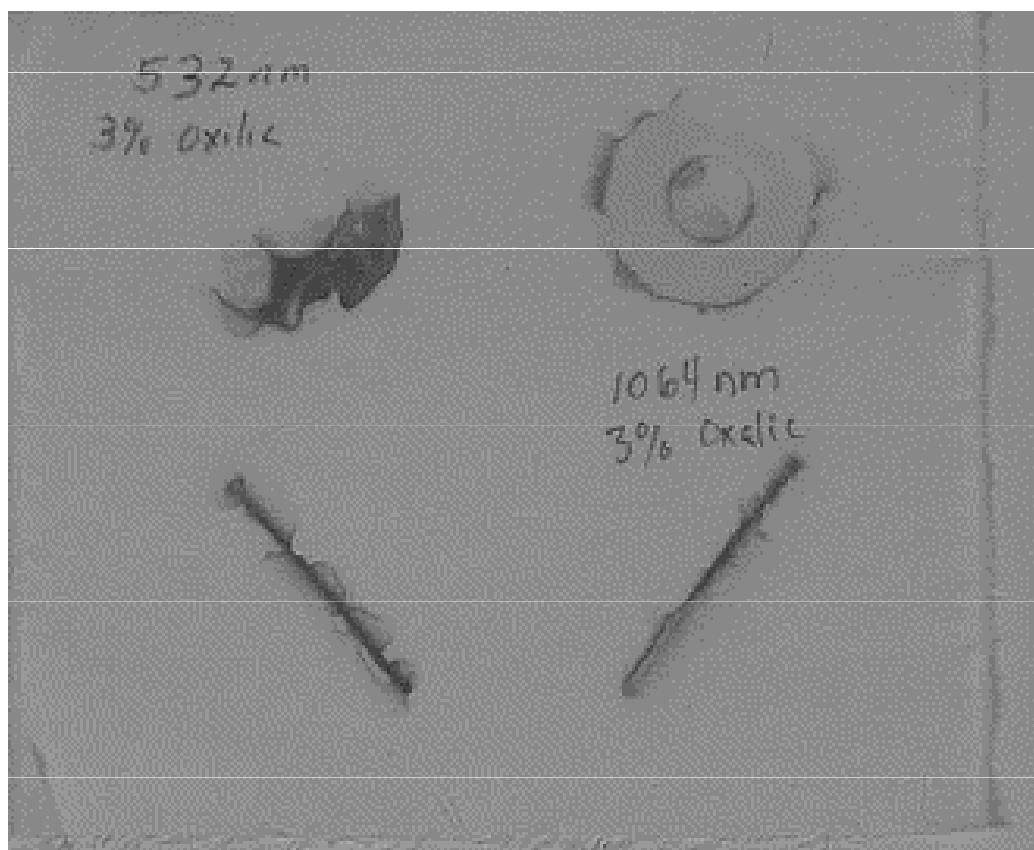


Využití chemických látek při laserovém čištění

= látky přidávané jako matrice, účastníci se na čištění využitím laserového plazmatu.

Pozor! Tyto látky mohou mít vliv nejen na průběh ablace, ale také dlouhodobější následky. Rozpouštědla a kyseliny mohou poškozovat fragilní substráty, a zbytky *matrice* nebo zbytků po čištění mohou mít dlouhodobý škodlivý efekt.

Kapaliny (rozpouštědla a slabé kyseliny) mohou usnadnit odstranění skvrn z textilu, pergamenu a papíru. Mechanismy jsou různé, včetně odpaření (steaming) a laserem indukované disperze v kapalině i plynné fázi, a zvýšení reaktivity v kapalině za zvýšených teplot. (odstranění inkoustu, tuhy a sazí z textilu a papíru pomocí laseru a rozpouštědel a rzi z celulózy použitím laserů a kyseliny šťavelové).



Bavlněná látka s skvrnami od rzi. Skvrna nahoře vlevo, která byla původně kompletním kruhem, byla částečně odstraněna laserem (532 nm) za přítomnosti roztoku kyseliny šťavelové.

Reaktivní plyny jsou užitečné vytvářením určitého typu atmosféry, usnadňující odstranění degradovaných nebo zmatnělé povrchy např. stříbra, podporou elektrochemického narušení matné vrstvy. (ablace těkavých složek a možnost čistit i fragilní povrchy).

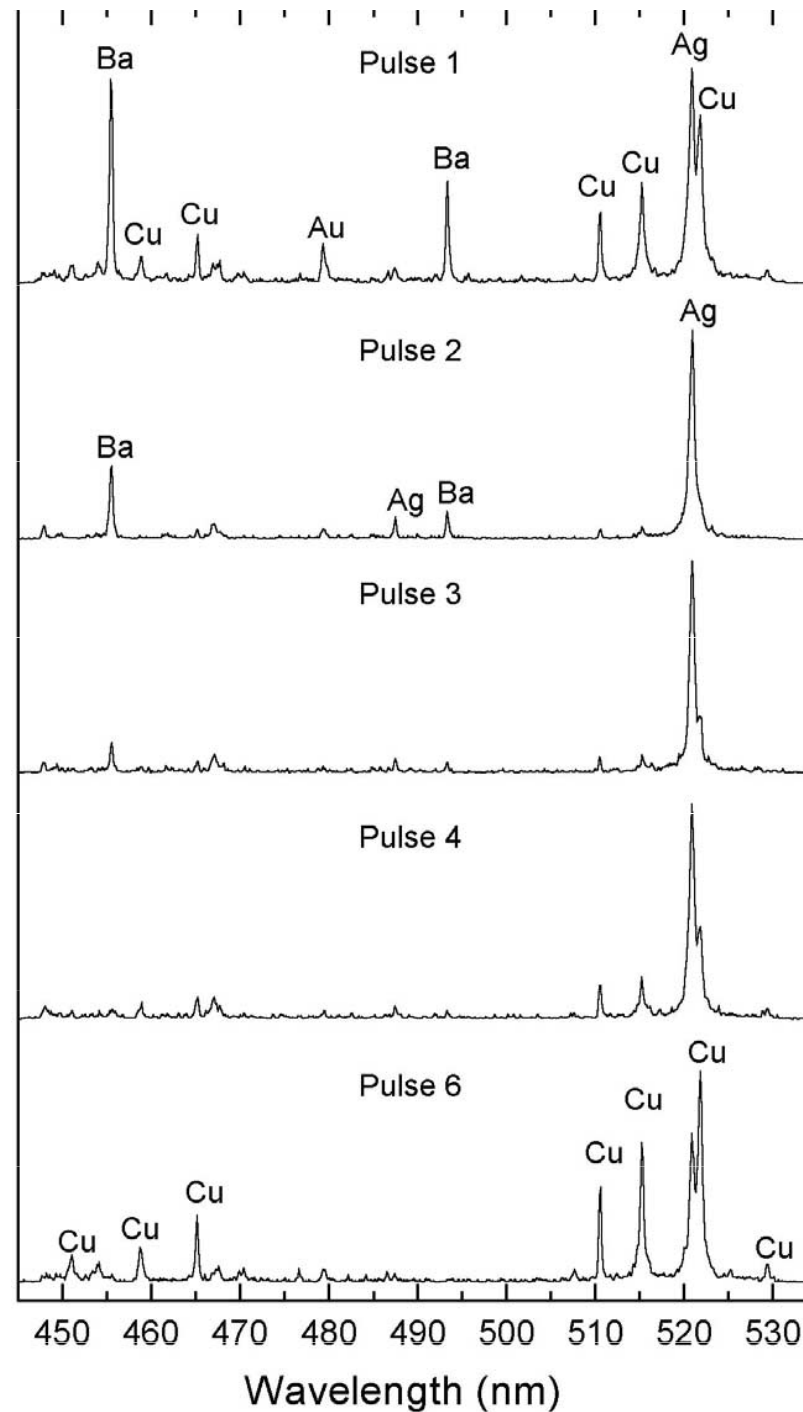
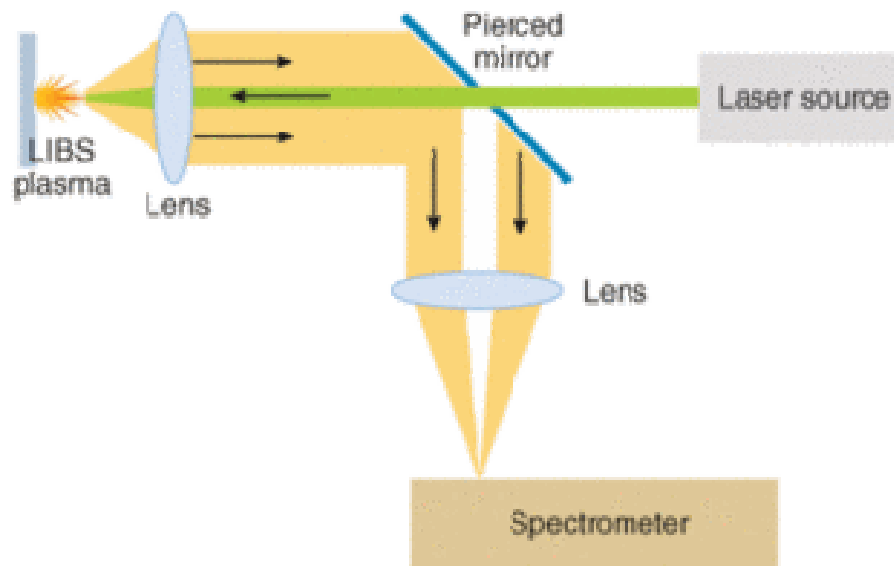
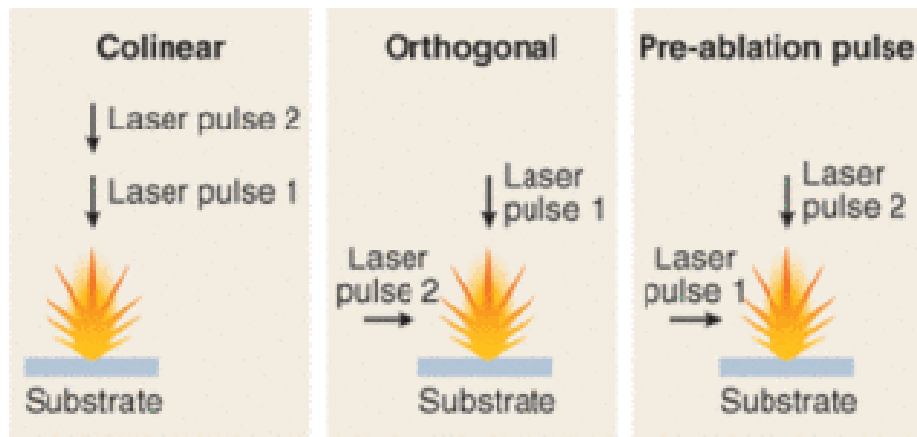


Daguerreotypie před a po čištění laserem indukovaným vodíkovým plazmatem.

Monitorování procesu laserového čištění



LIBS

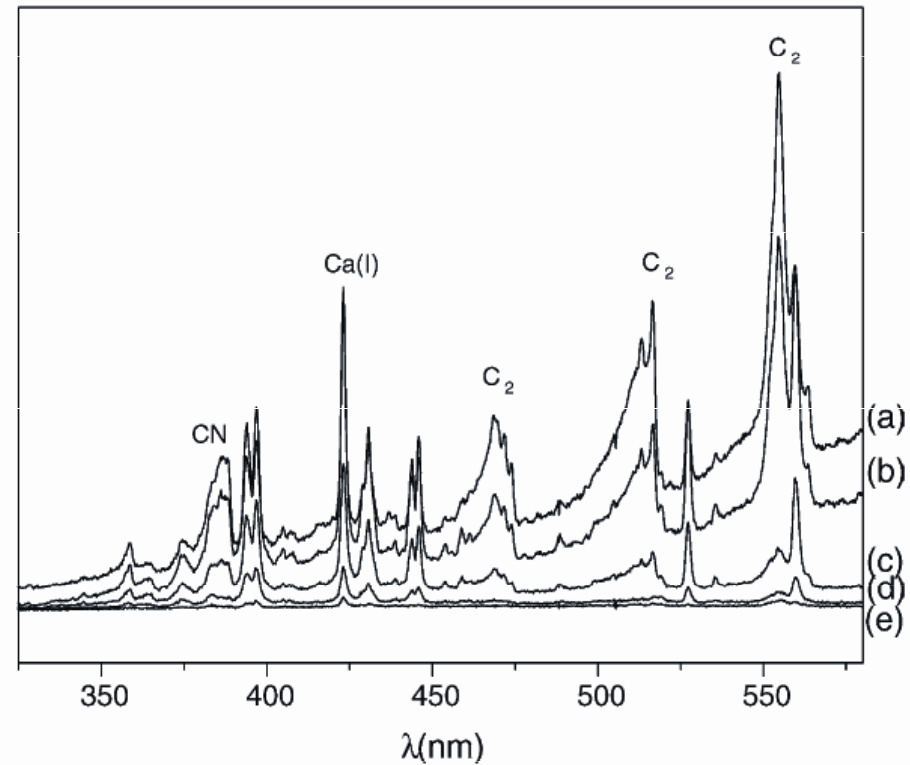
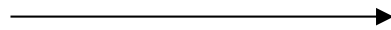


Daguerrotypie, 19. stol.



LIBS

Molekulové pásy



Spojení s Ramanovou spektrometrií

Fig. 6. Evolution of LIBS spectrum with the number of pulses during the removal of black paint on wood: (a) pulse 1, (b) pulse 2, (c) pulse 4, (d) pulse 7 and (e) pulse 9. Irradiation wavelength: 308 nm.

Měření na dané čáře v UV-VIS

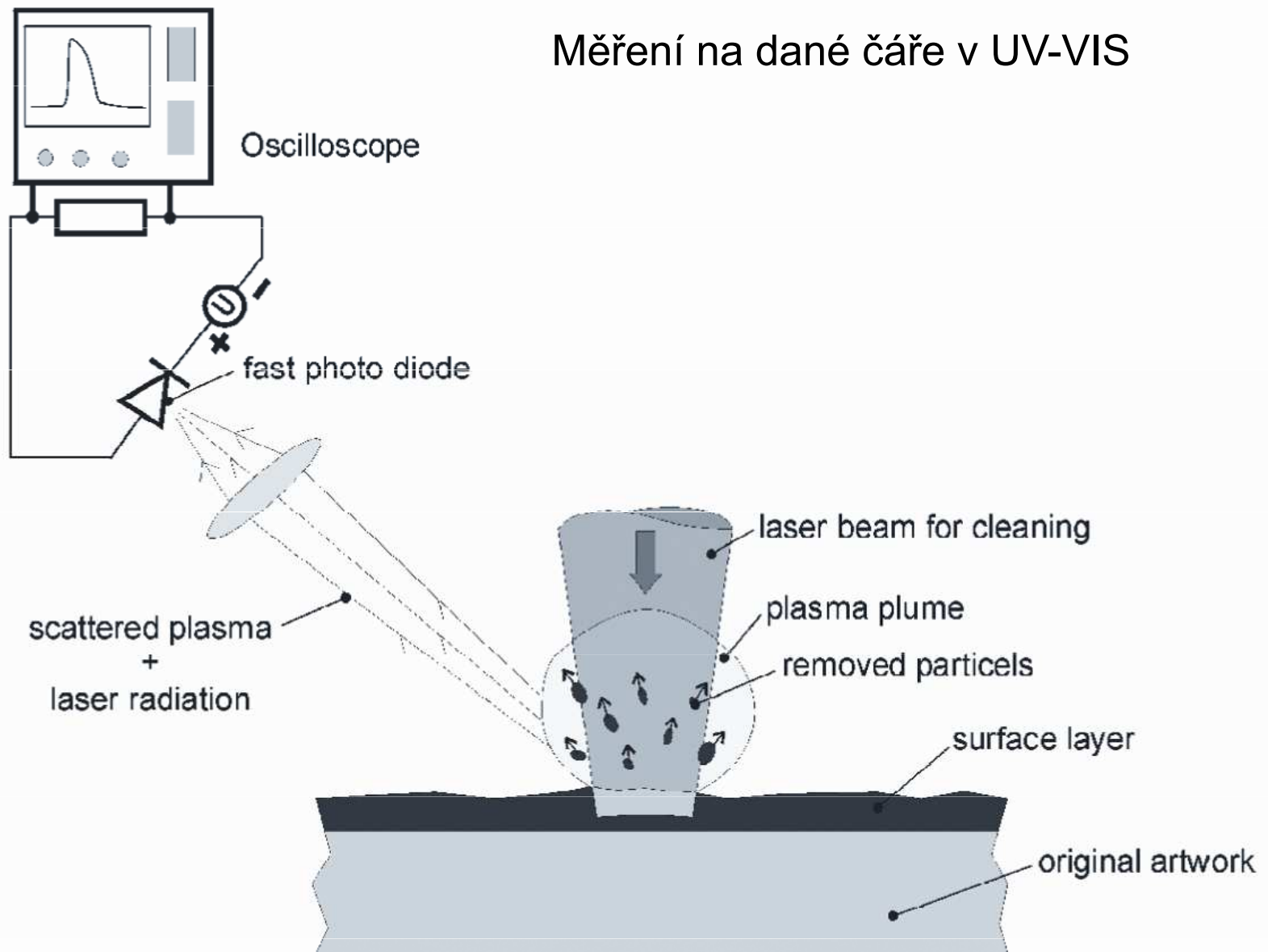


Fig. 1. Experimental set-up for detection of the scattered radiation during laser cleaning.

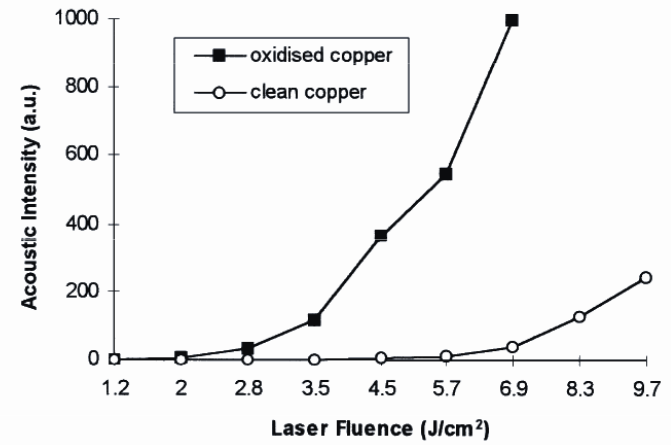
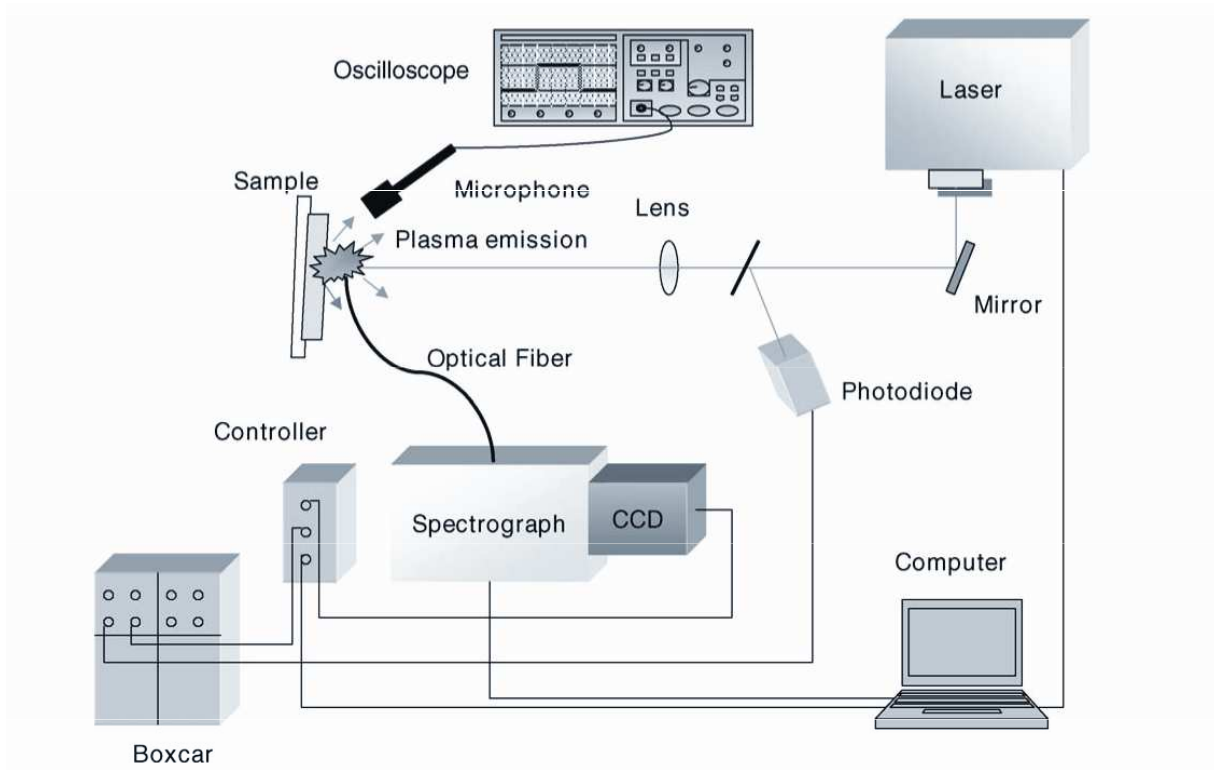


Fig. 3. Acoustic emission intensity as a function of laser fluence in the laser treatment of an oxidised copper surface and a clean copper surface.



Schematic diagram of the experimental set-up used for the LIBS experiments and for the photoacoustic measurements.

Sledování akustického projevu

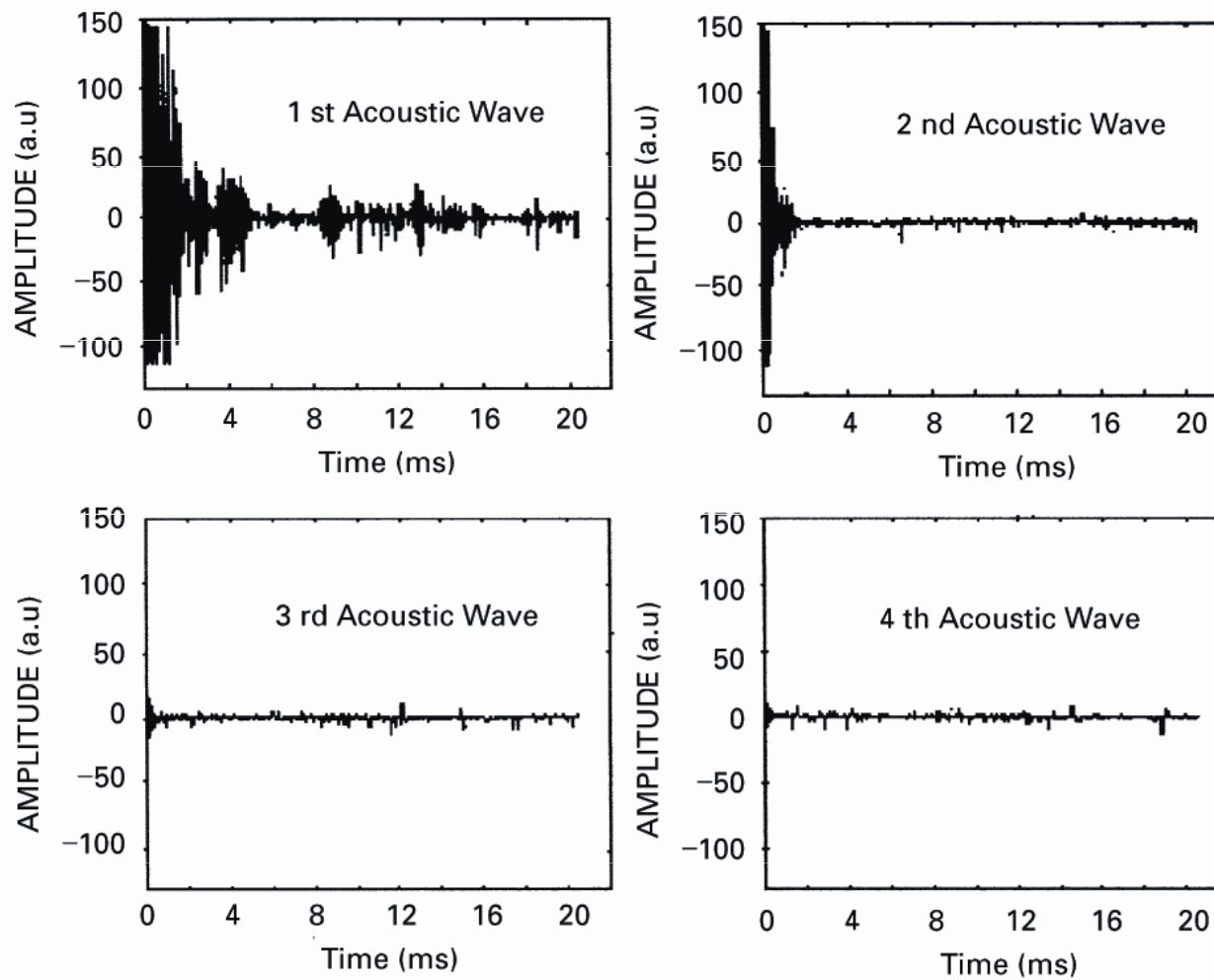


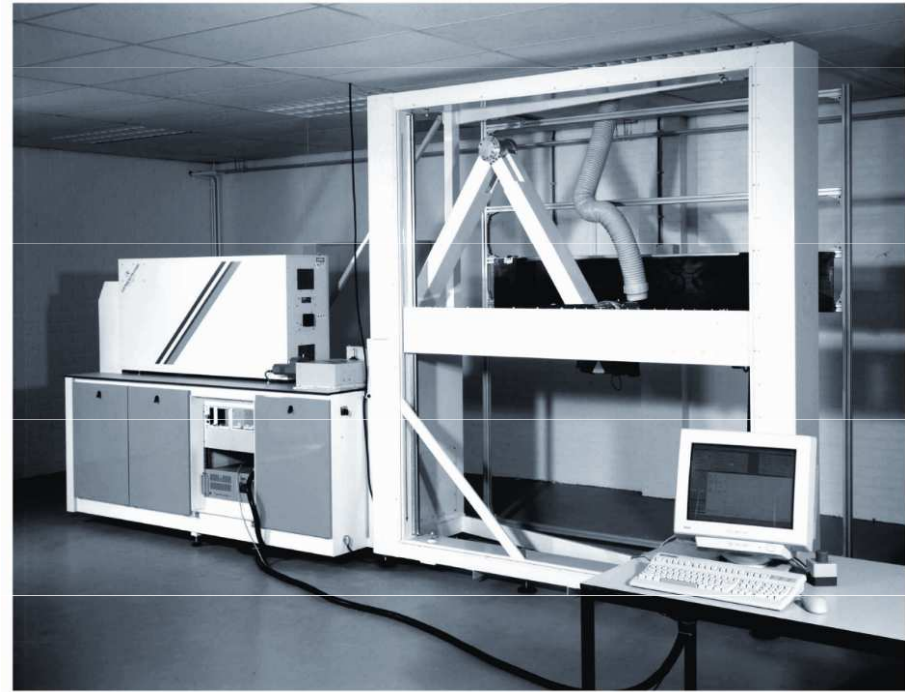
Fig. 2. Acoustic waves emitted from an oxidised copper substrate under laser irradiation from the first to the fourth pulse, respectively.

Zařízení na laserové čištění uměleckých artefaktů



Plate 4.1. Laser cleaning of sculptural detail on the outside of a building.





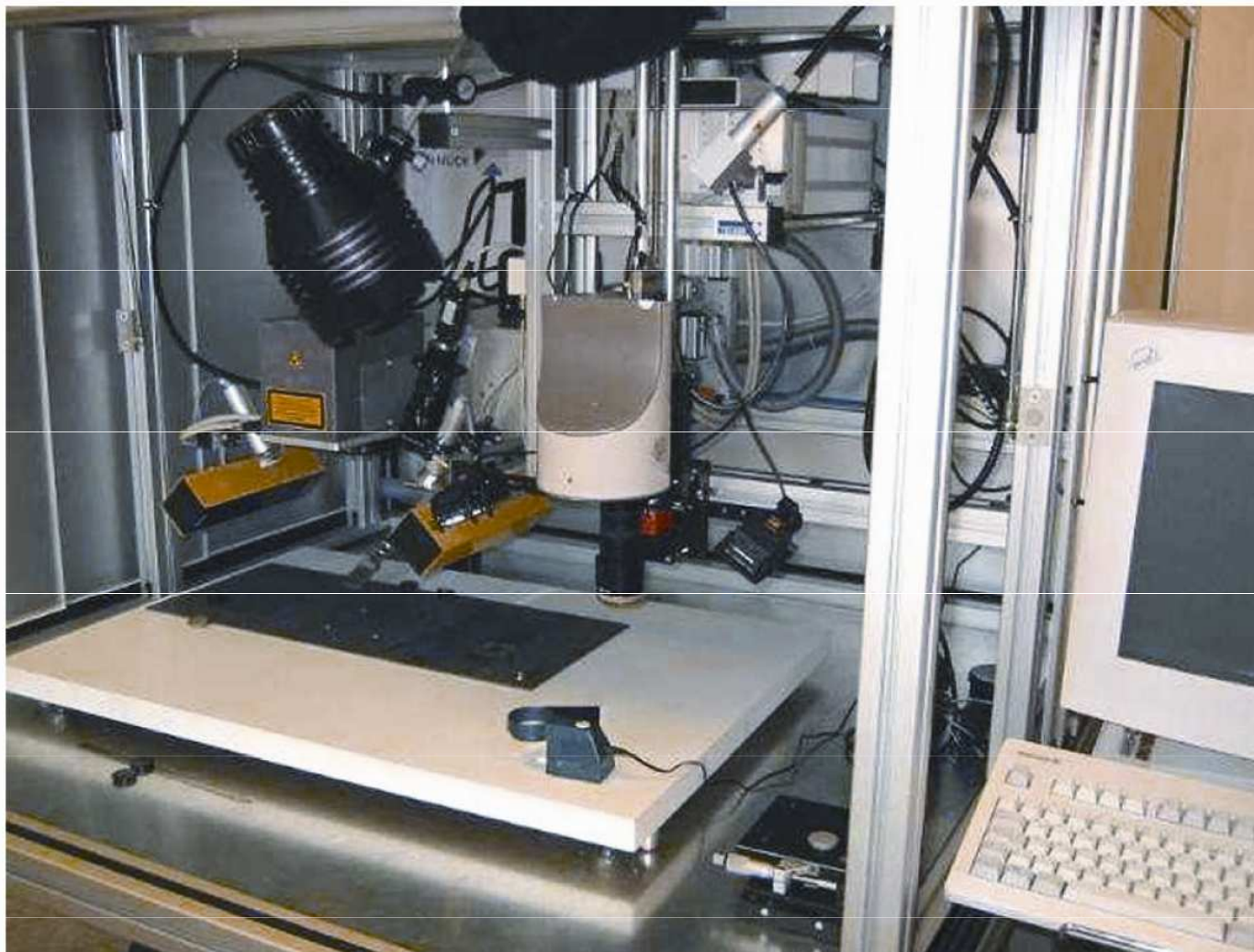
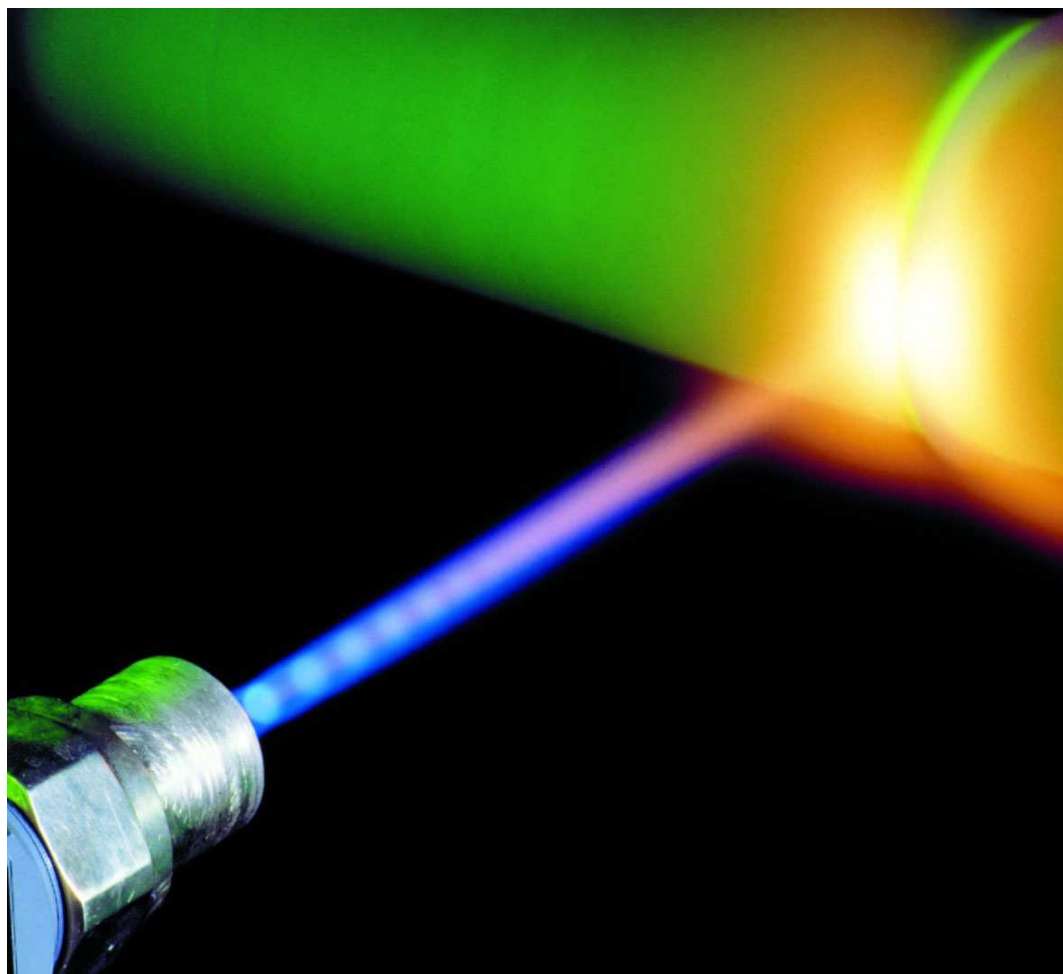


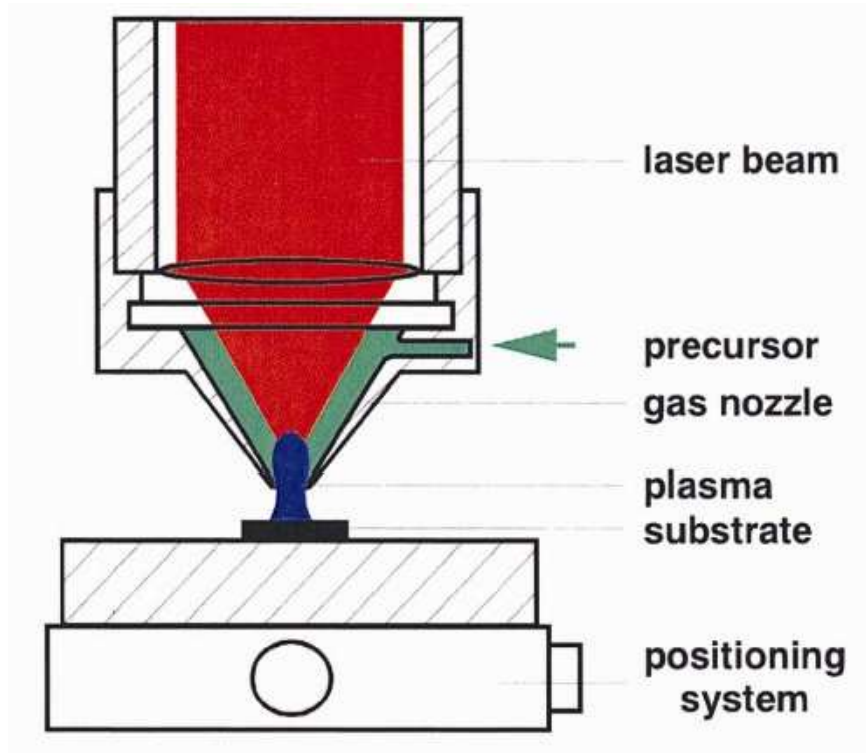
Figure 6.

The laser system developed for the cleaning of paper and parchment is organised in a closed box, providing maximum safety of operation. The set-up includes besides the laser imaging systems and a positioning table.

Povrchové úpravy

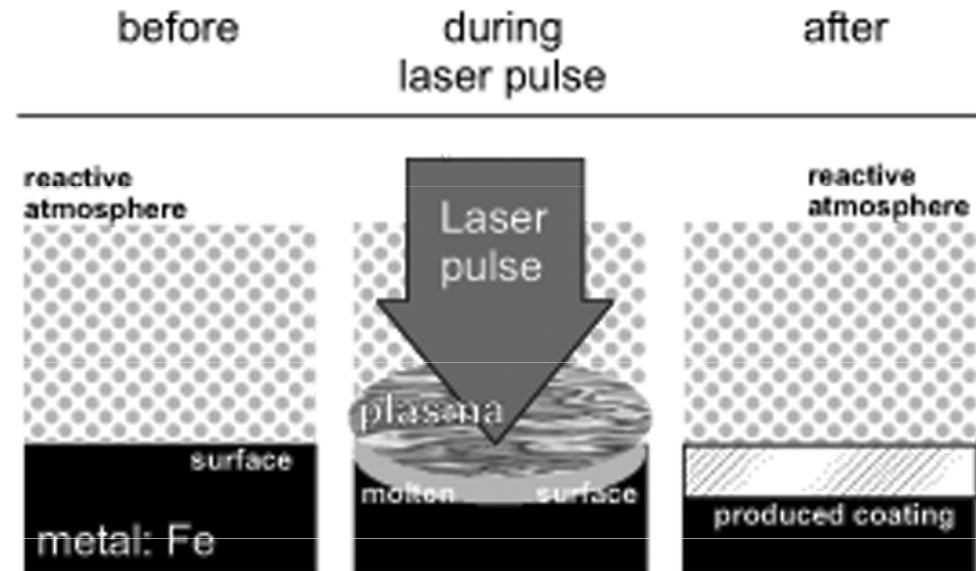


Nitridace a karburizace povrchu



Nitridace (N_2)

Karburizace (CH_4)



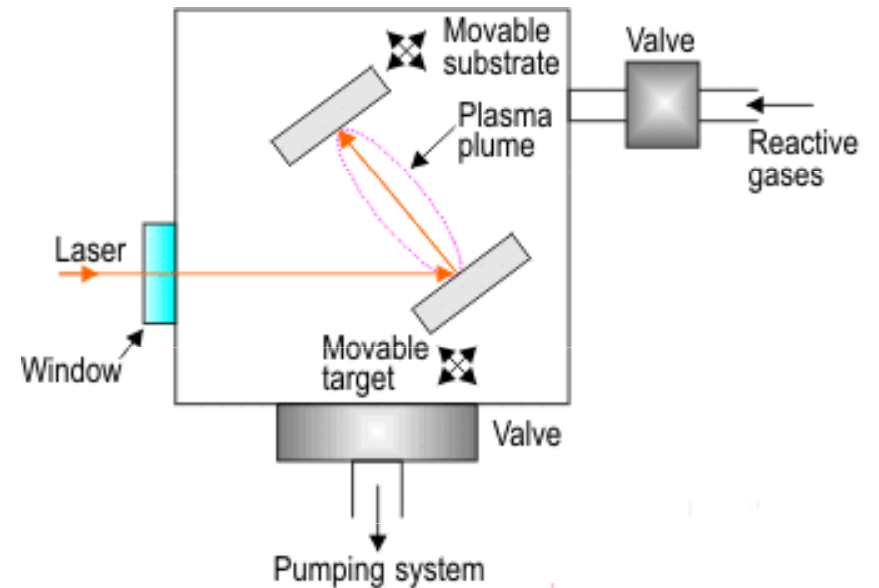
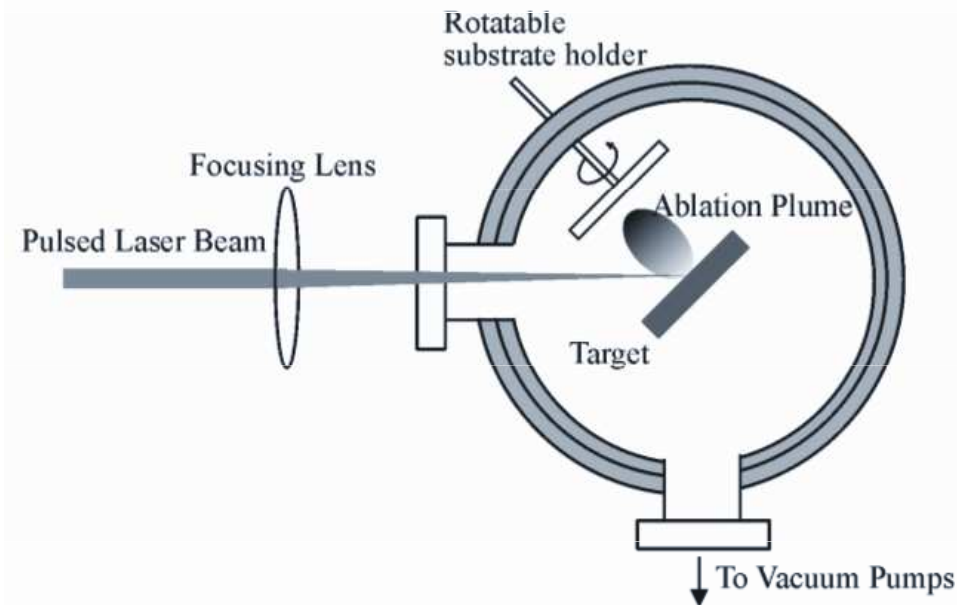
Snaha zabránit korozi železa.

Naprašování povrchových vrstev

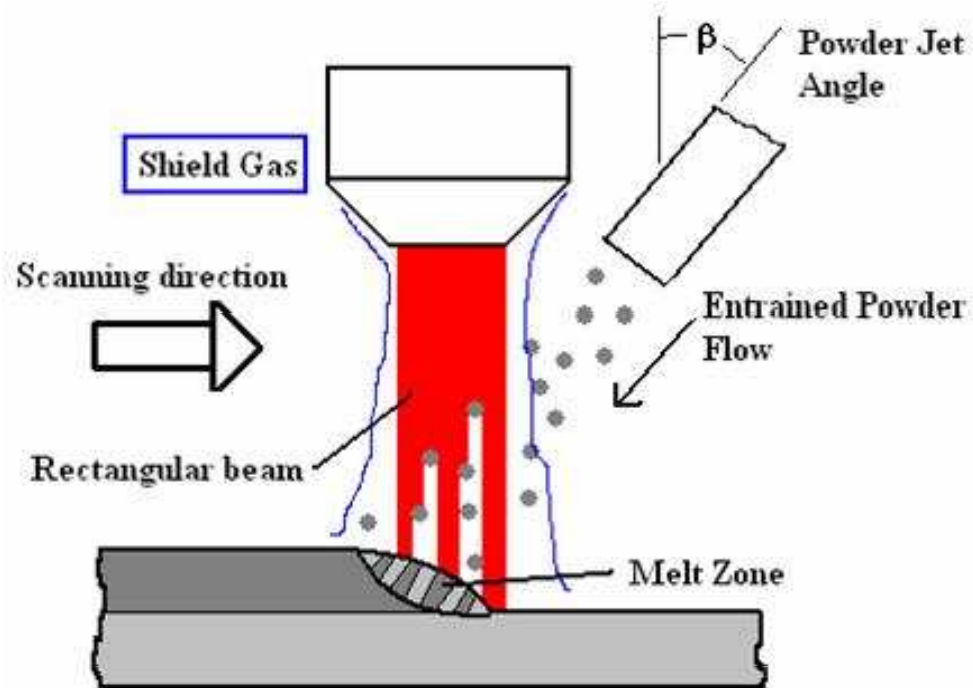
Kovy

Polovodiče

Polymery

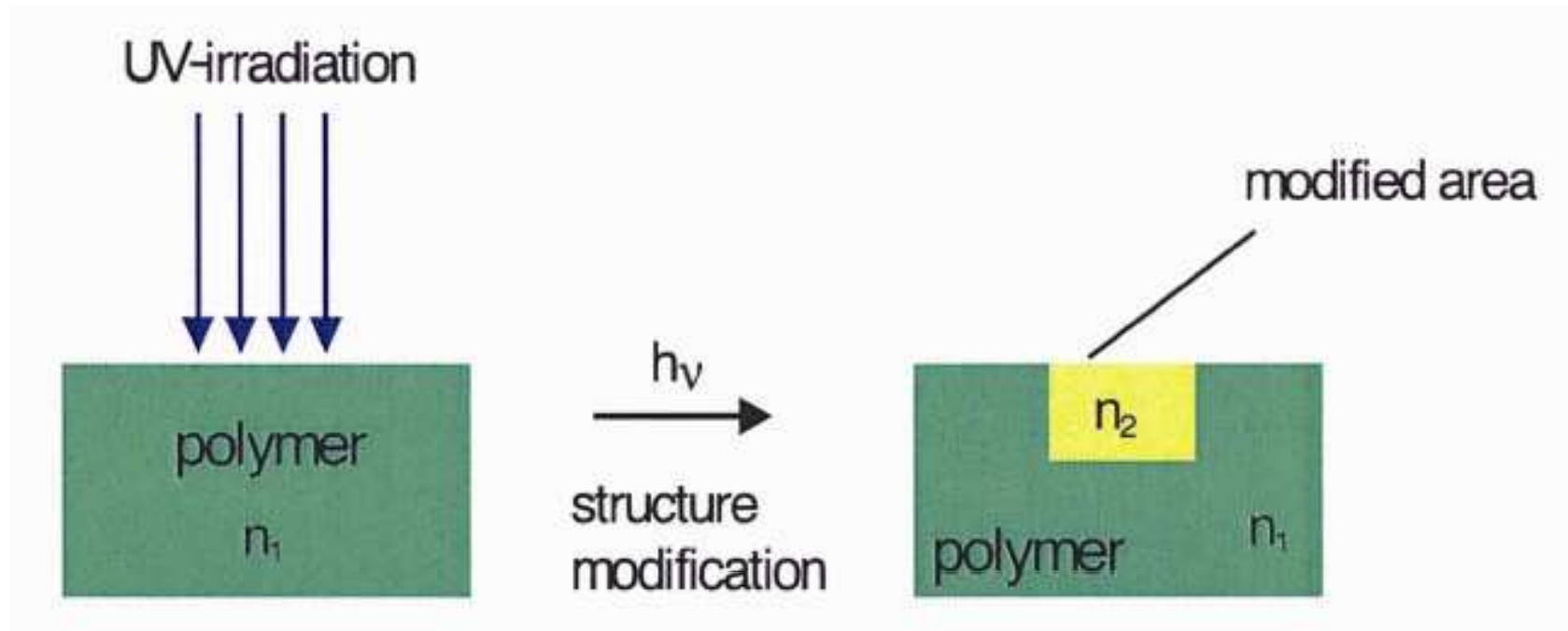


Natařování povrchových vrstev



Změny fyzikálních vlastností

Změna indexu lomu polymeru



Změny fyzikálních vlastností

Vytrvzování polymerního materiálu působením UV laseru

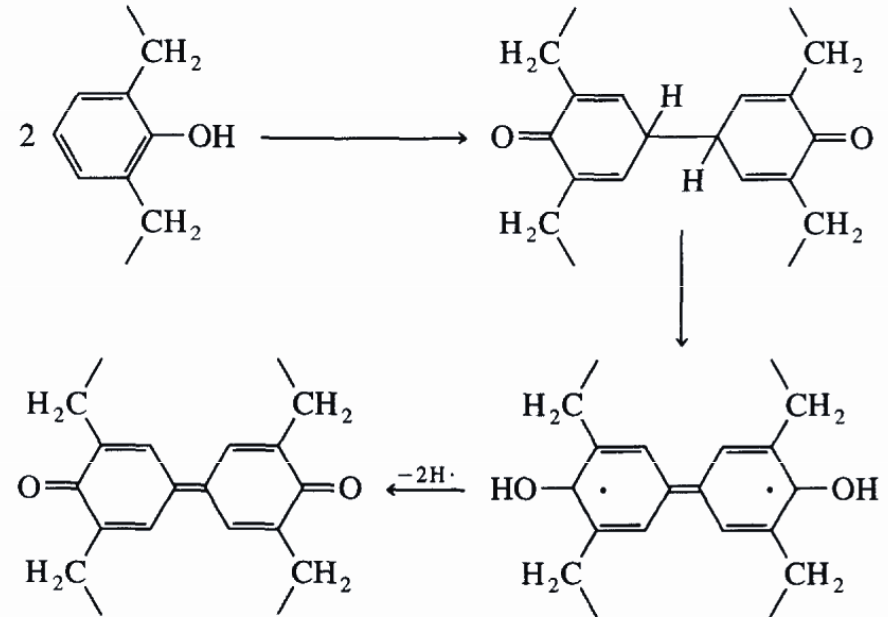
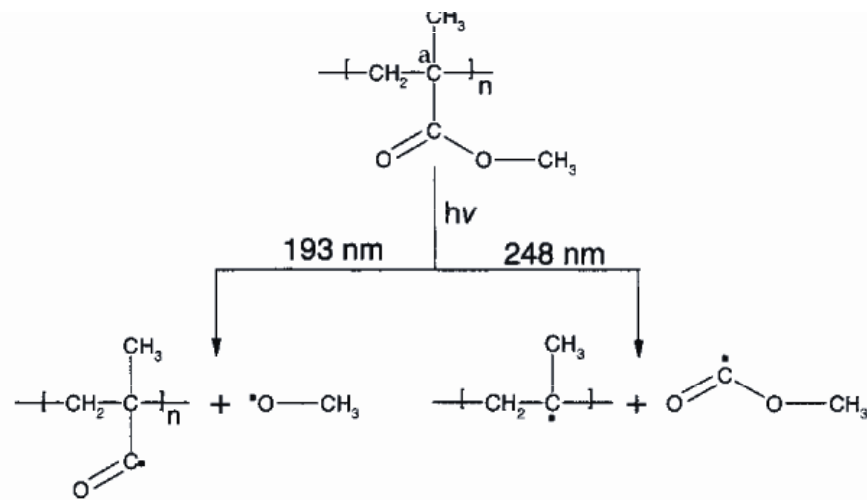


Fig. 11. Simplified photochemical modification scheme of irradiated PMMA.

Změny fyzikálních vlastností

Přechod sol-gel

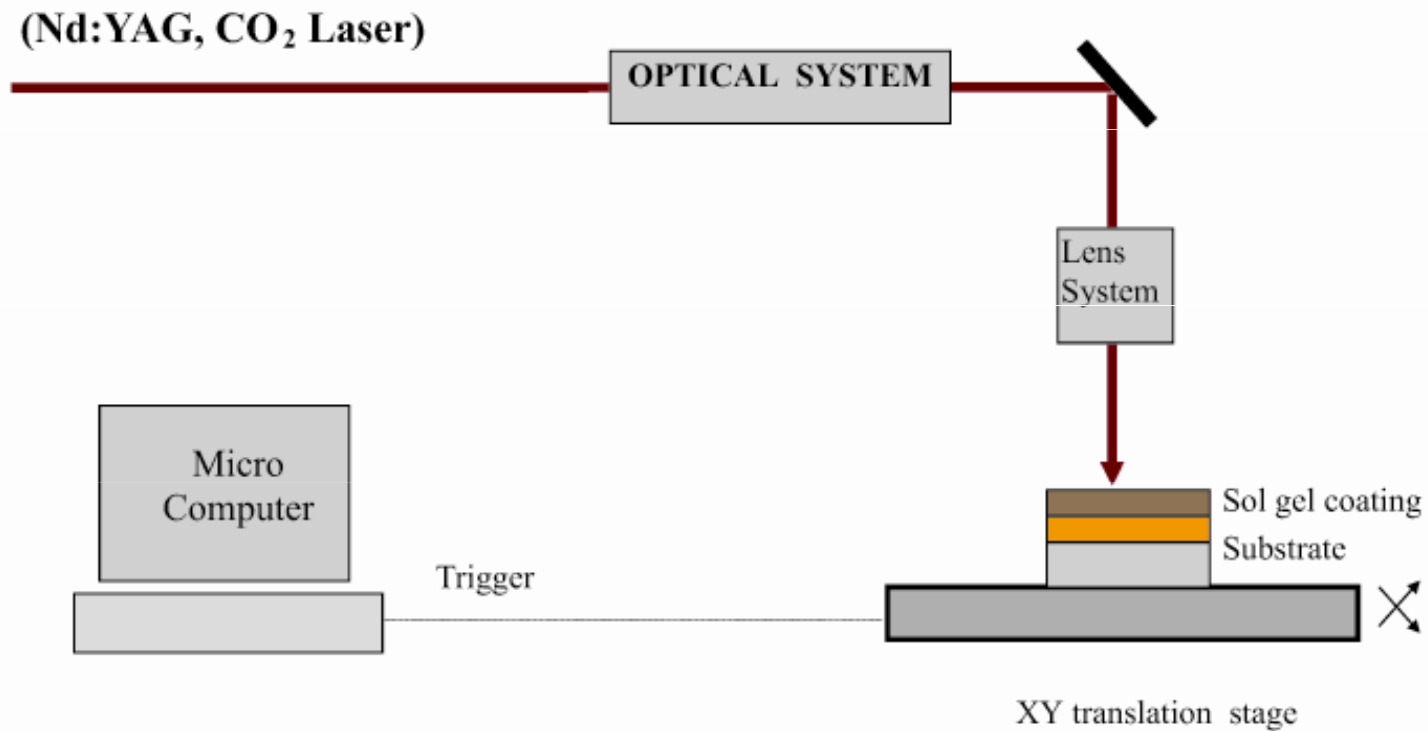
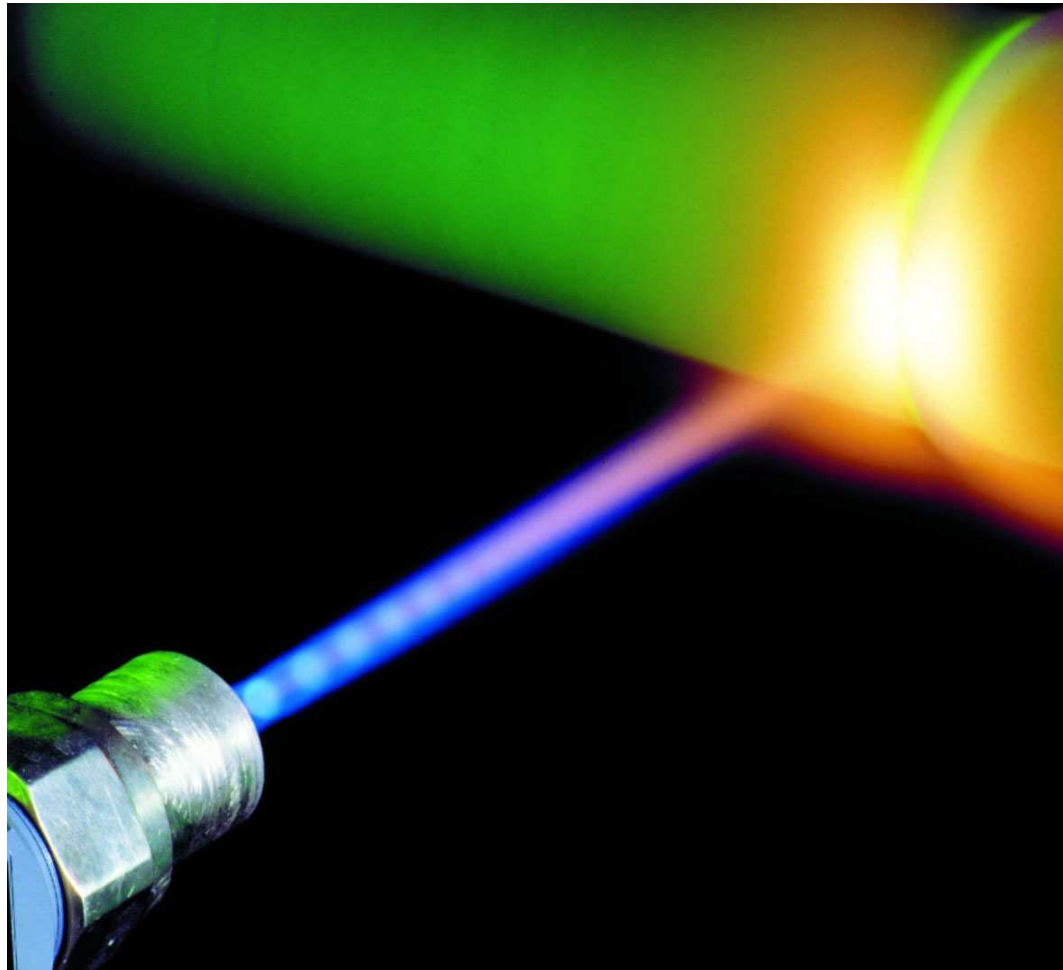


Fig. 1. Experimental setup of the process

Obrábění laserovým paprskem



Řezání

Vrtání

Rytí a leptání

Sváření

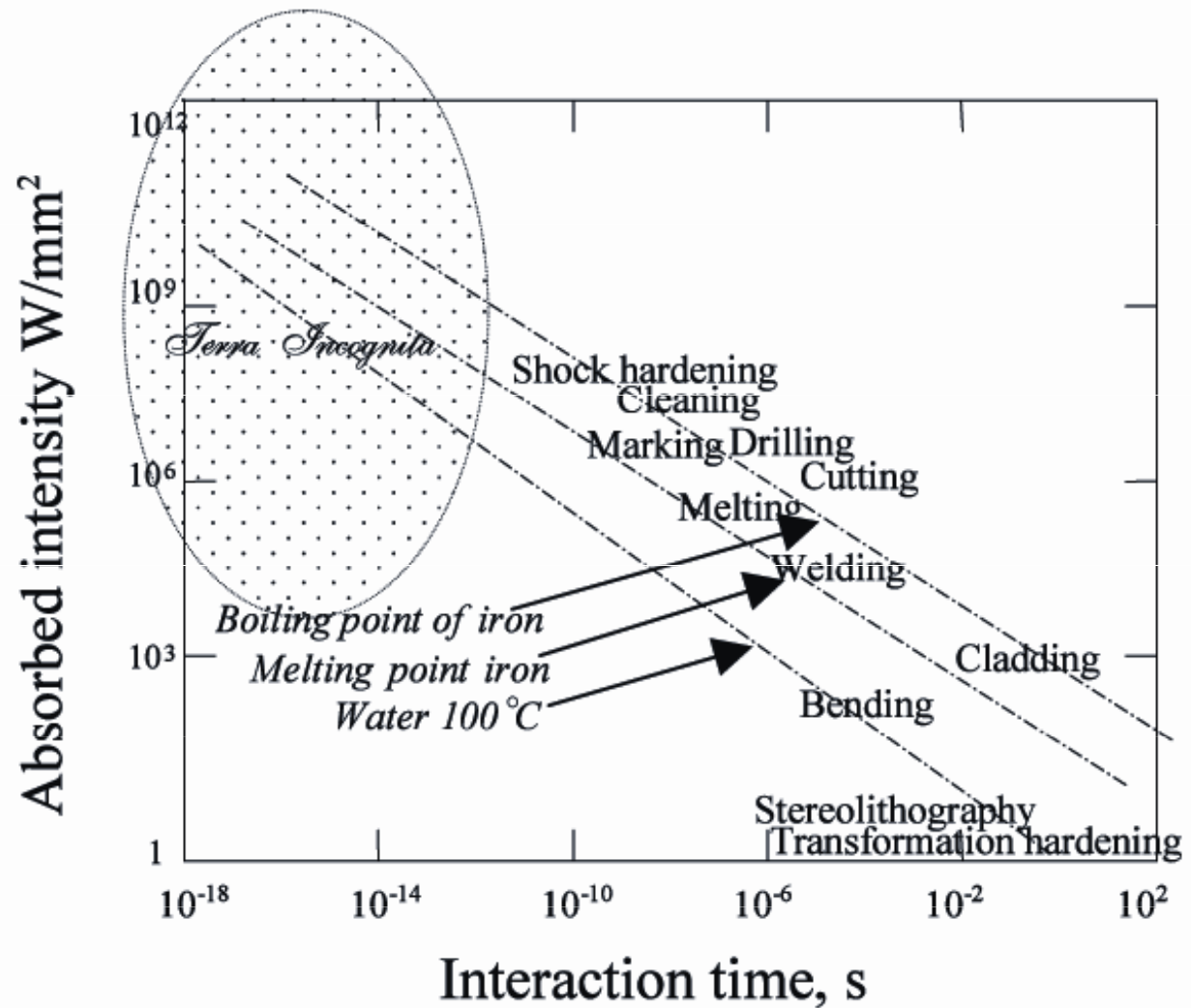
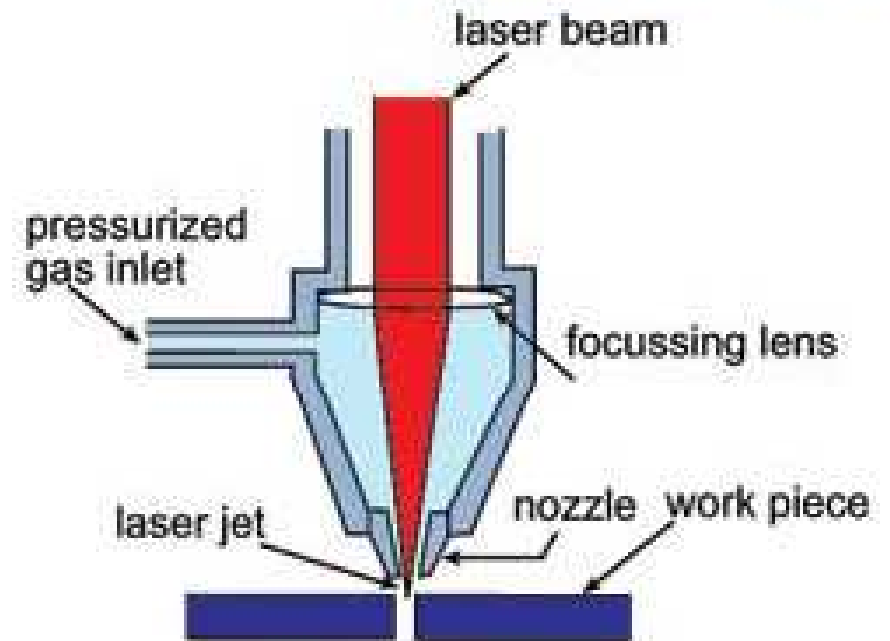
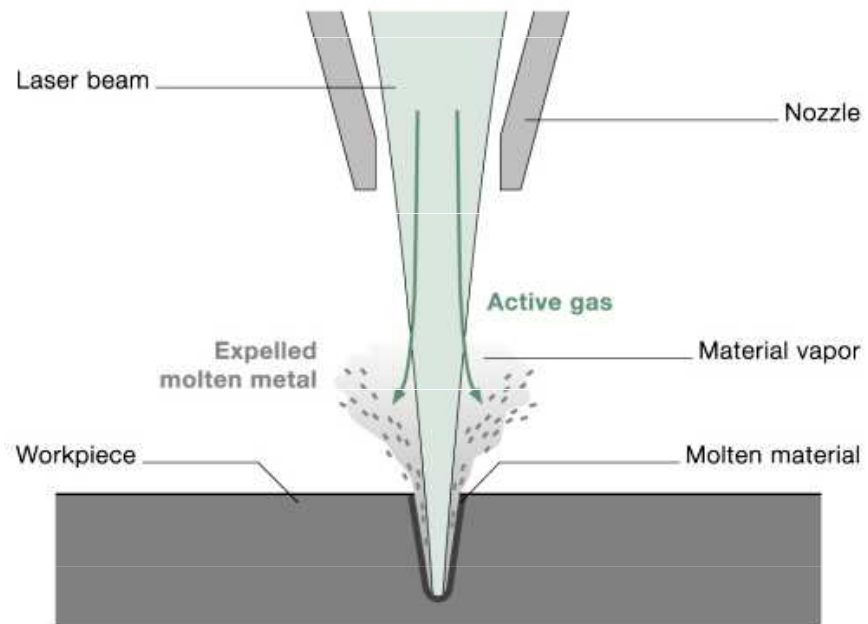


Figure 1. The range of processes.

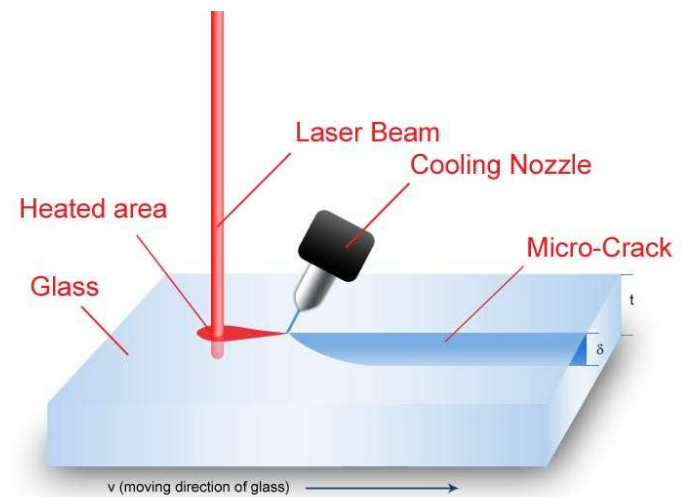
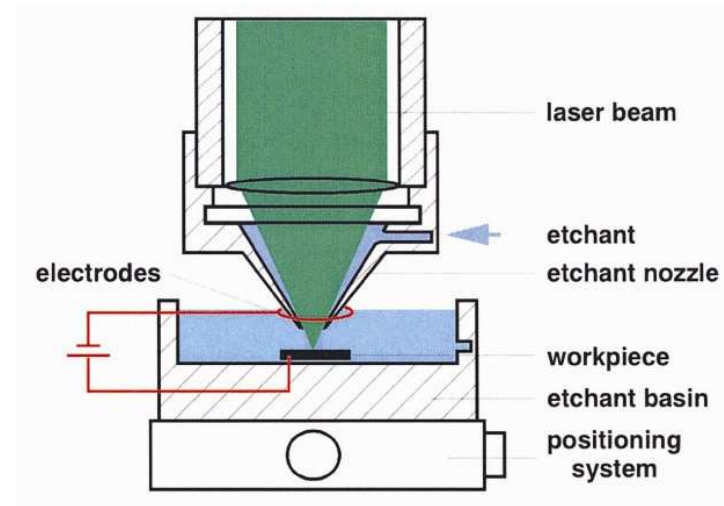
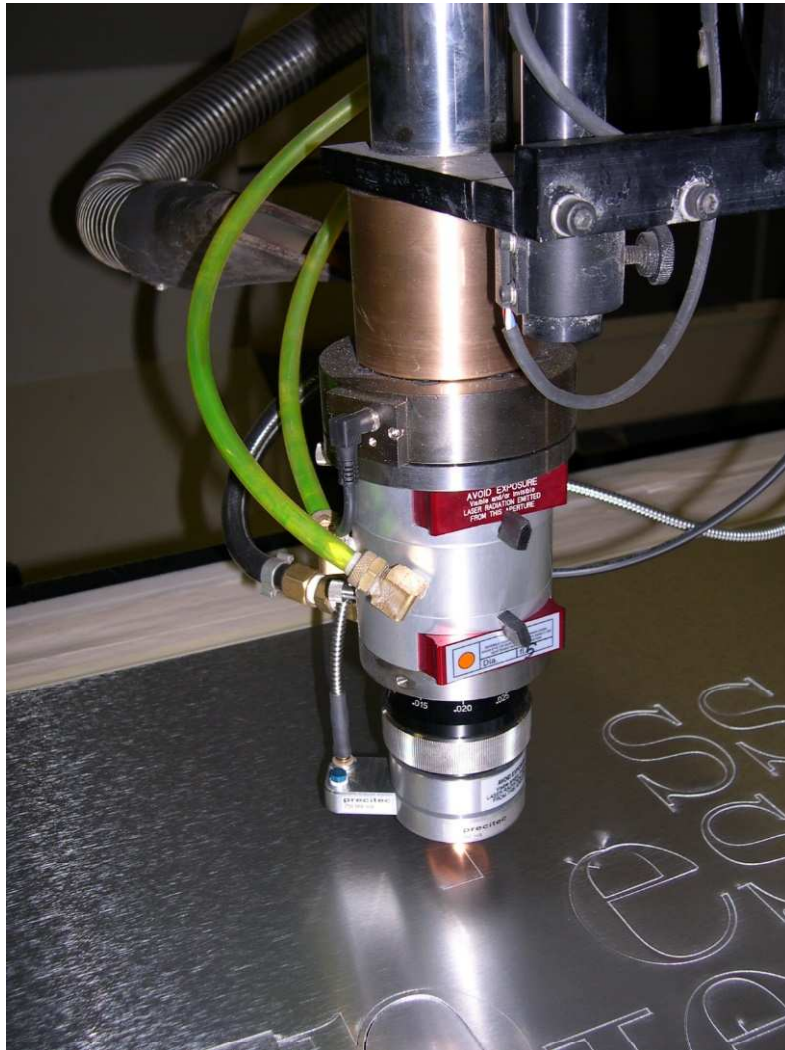
Řezání laserovým paprskem



Vrtání laserem



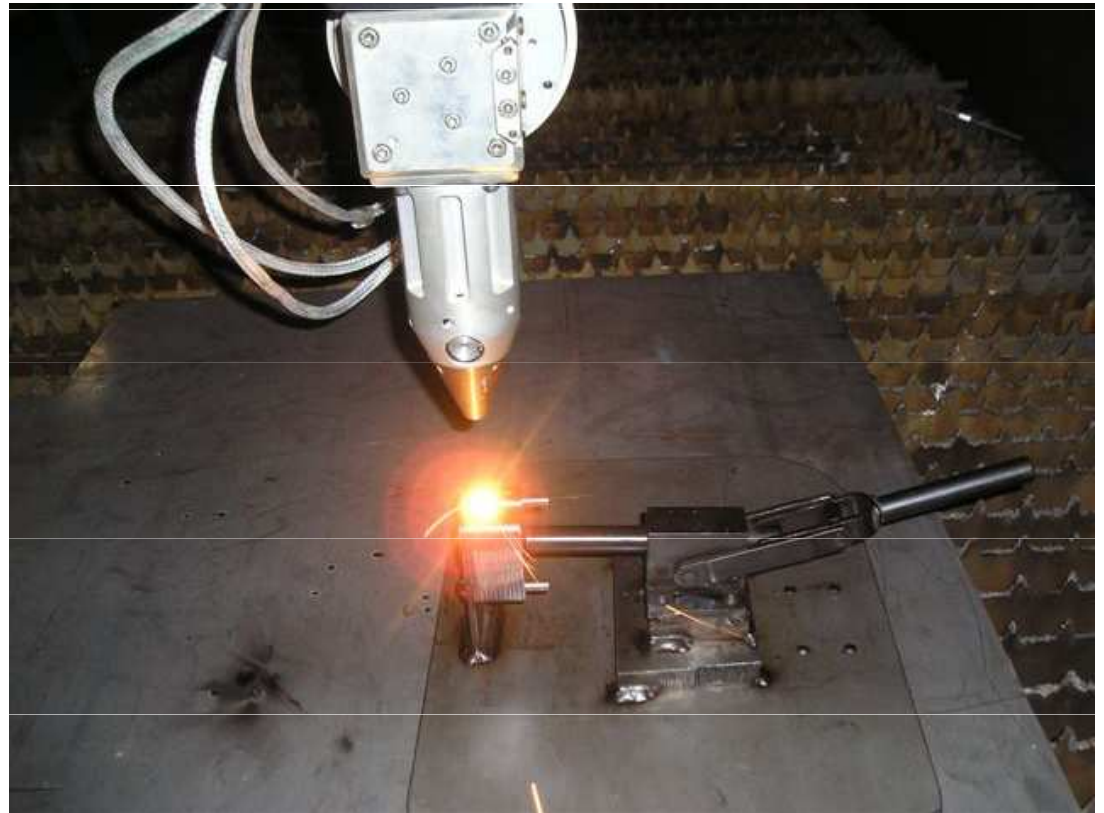
Rytí a leptání



Sváření laserovým paprskem (laser welding)

Svařování různorodých materiálů

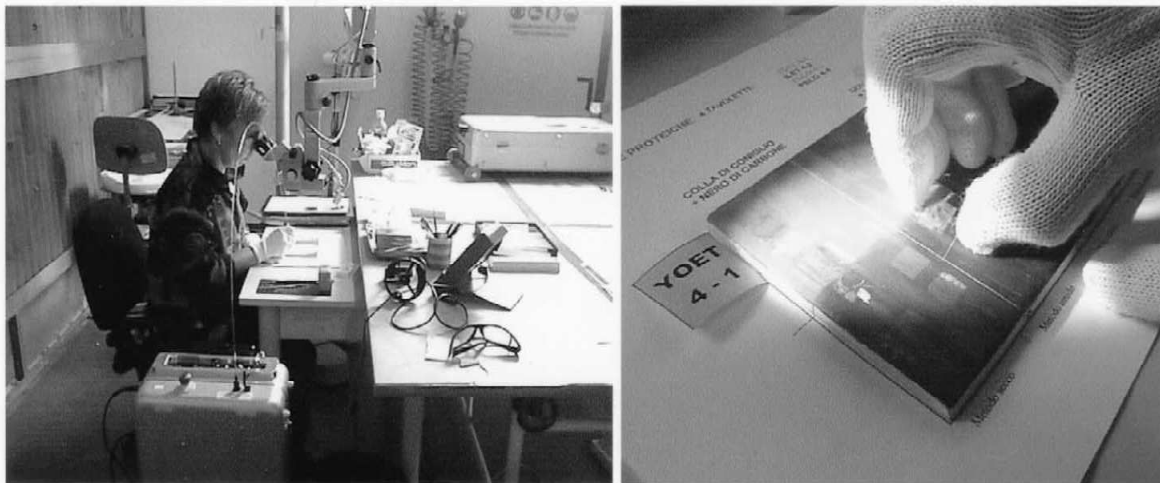
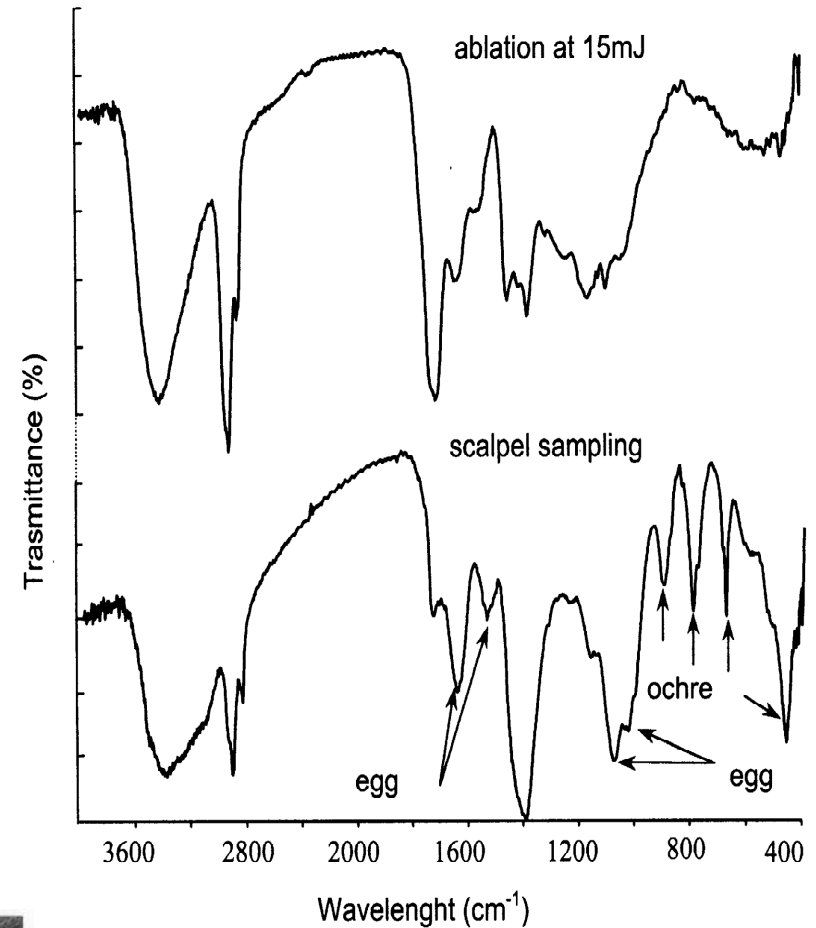
Navařování malých součástek



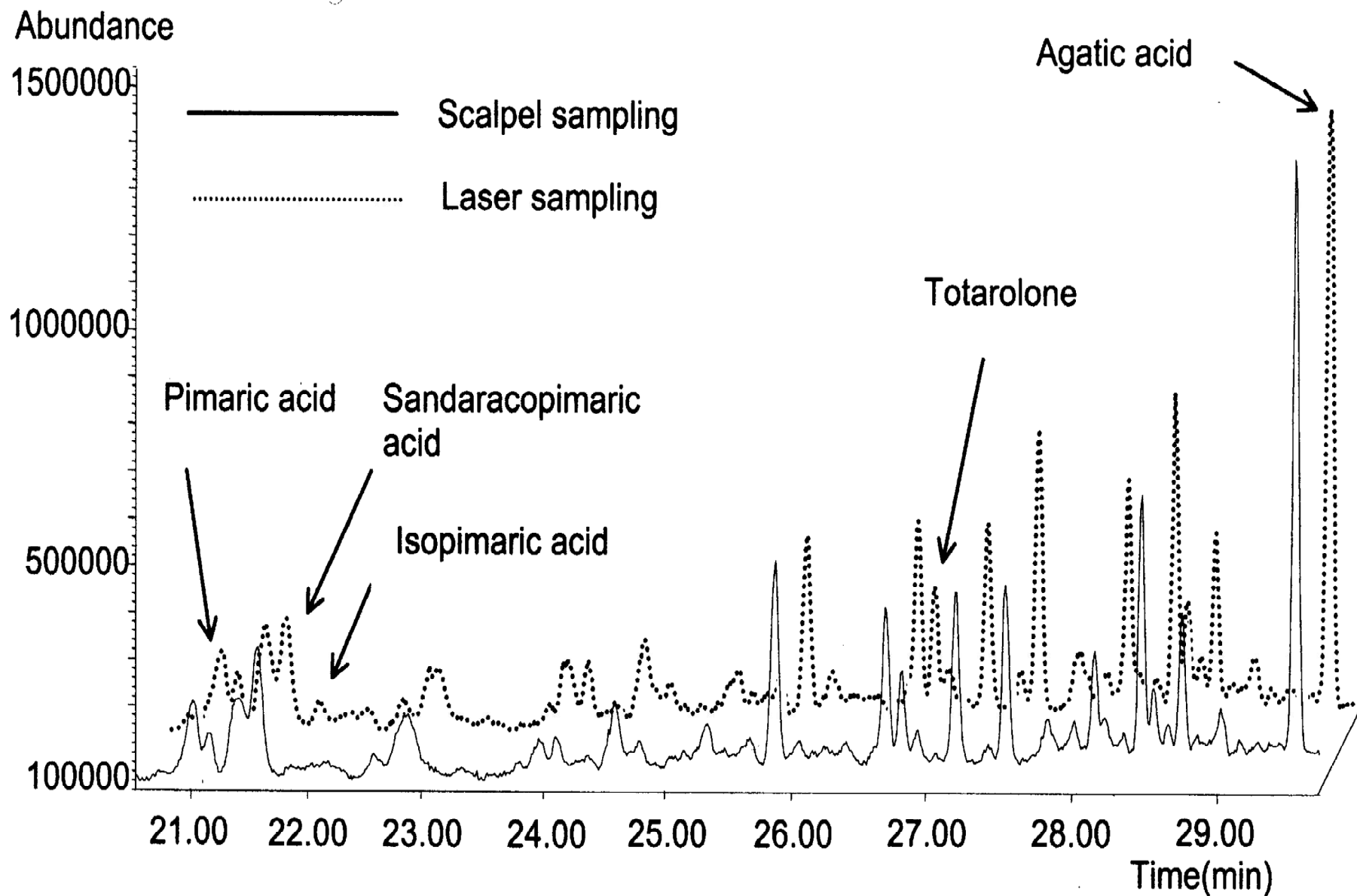
Analytické aplikace laserů

Vzorkování maleb laserovým paprskem

Er:YAG laser



FTIR spektra
ablatovaného materiálu při
energii laseru 15 mJ a
vzorku odebraného
skalpelem.

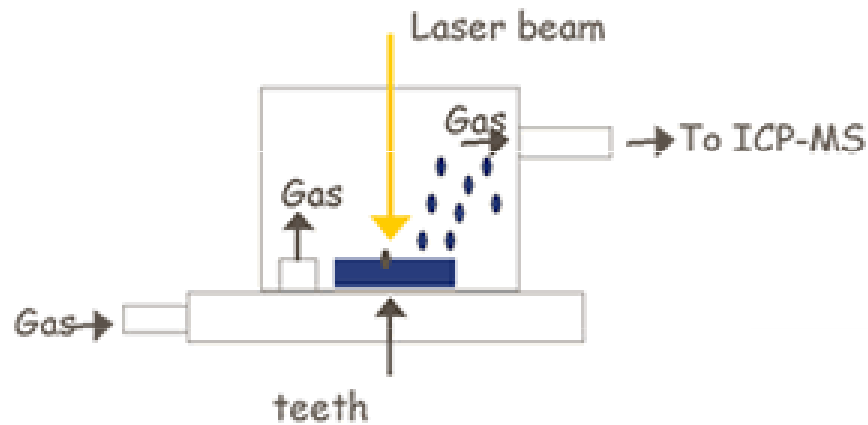


Chromatogramy vzorku odebraných skalpelem (—) a laserem (.....).

LA-ICP-MS

LA-ICP-MS method

Laser beam → surface of teeth
Small amount of mass → vaporized
Vaporized particles → ICP-MS



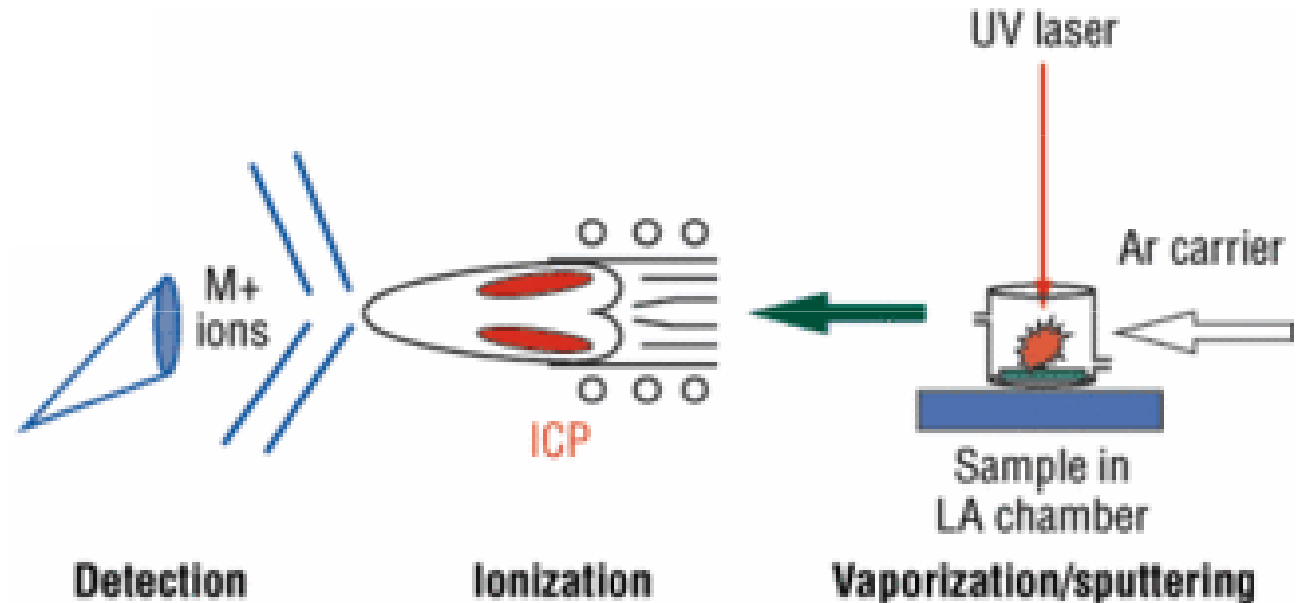
Nd:YAG

Excimer

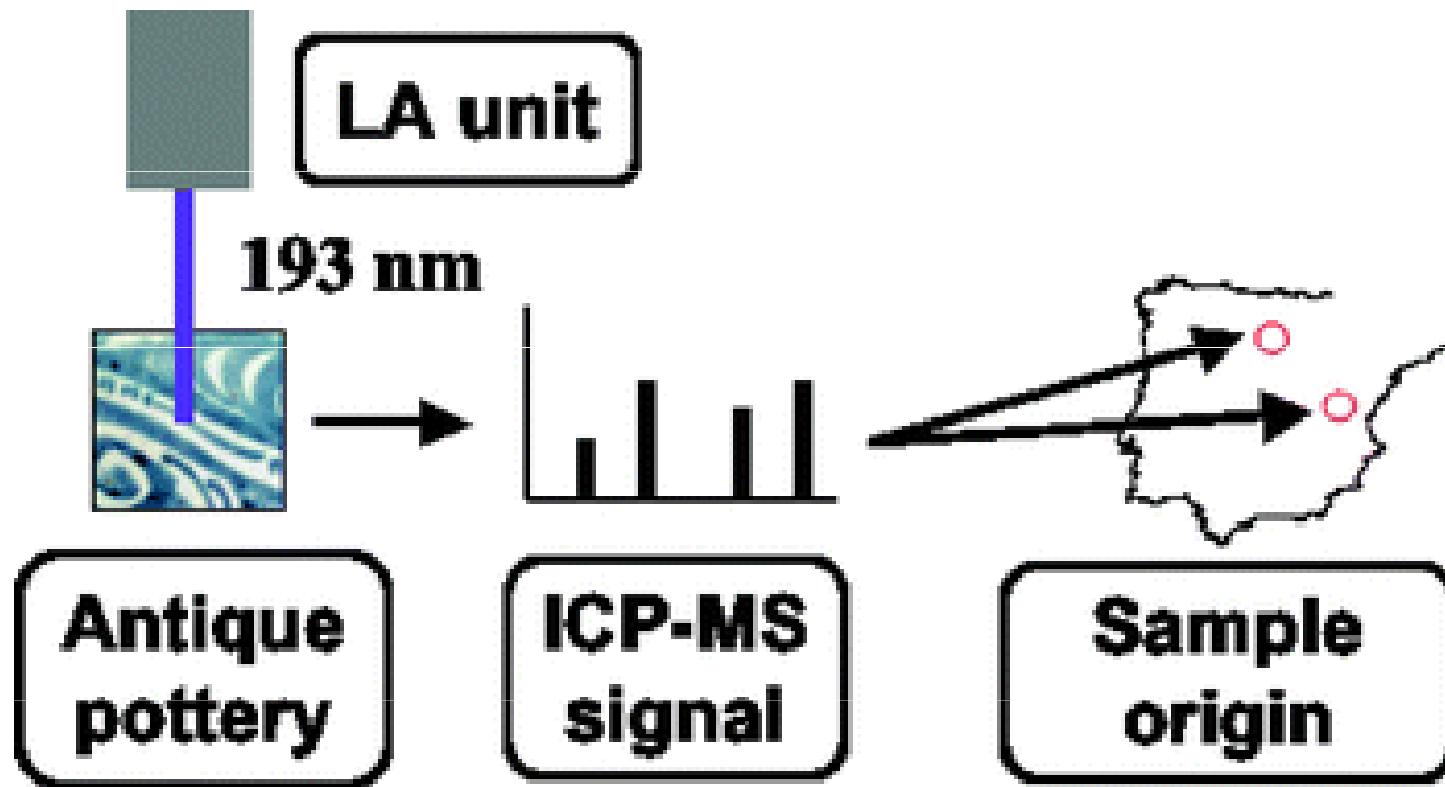
Kvadrupólový

TOF

Sektorový (MC)

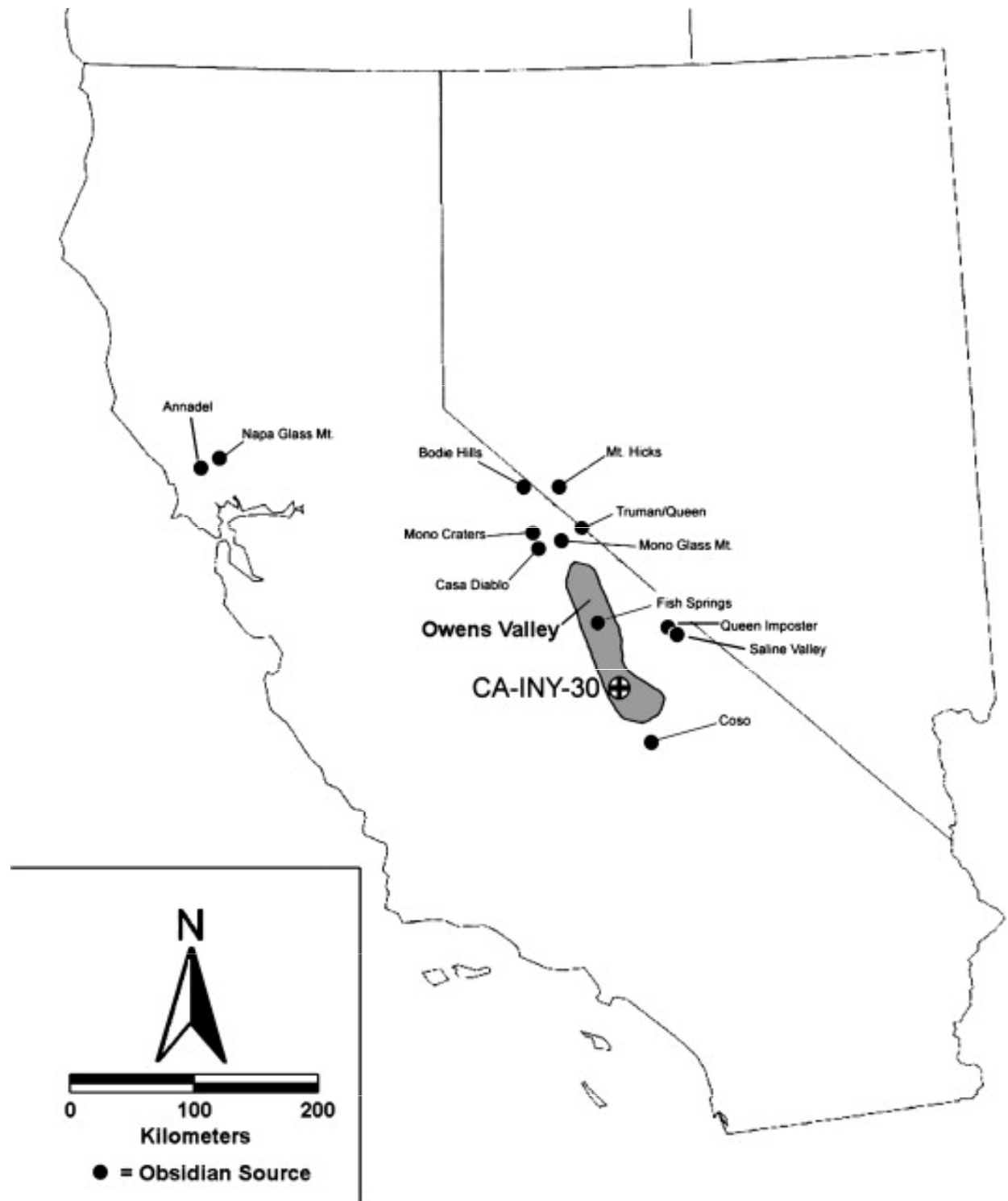


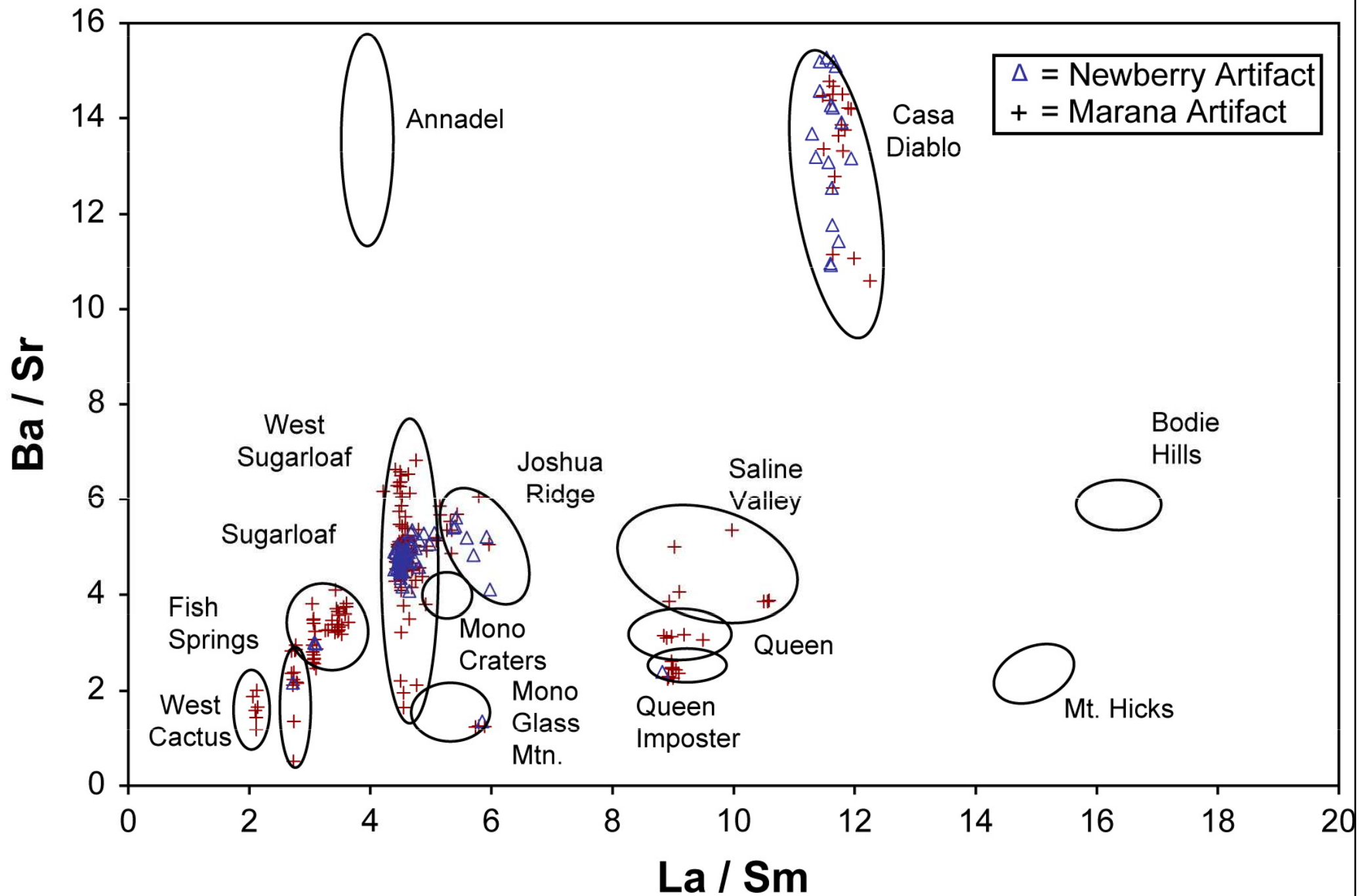
Aplikace LA-ICP-MS



Provenience obsidiánu

Owens Valley,
vých. Kalifornie





Malba na keramice

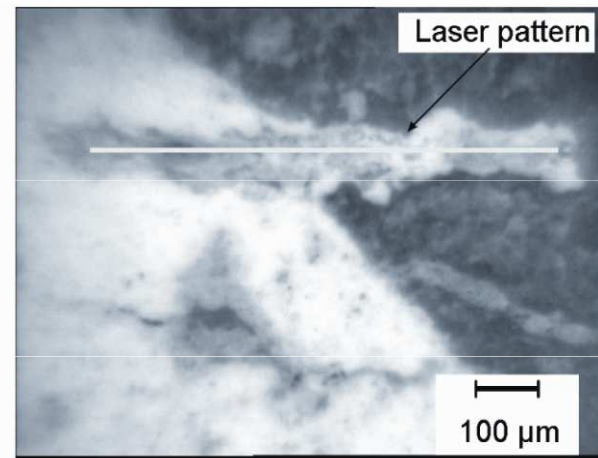


Fig. 5. Post-ablation photograph showing line pattern which has been ablated across the slip-decoration boundary of a Mimbres pottery sherd

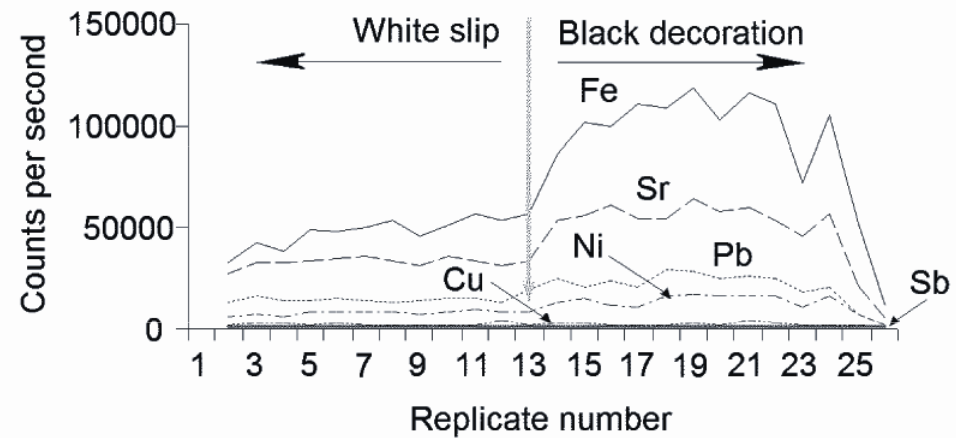


Fig. 6. Elemental scan showing replicate analyses over time as laser pattern is ablated across white slip to black decoration border on a Mimbres pottery sherd

Provenience železa

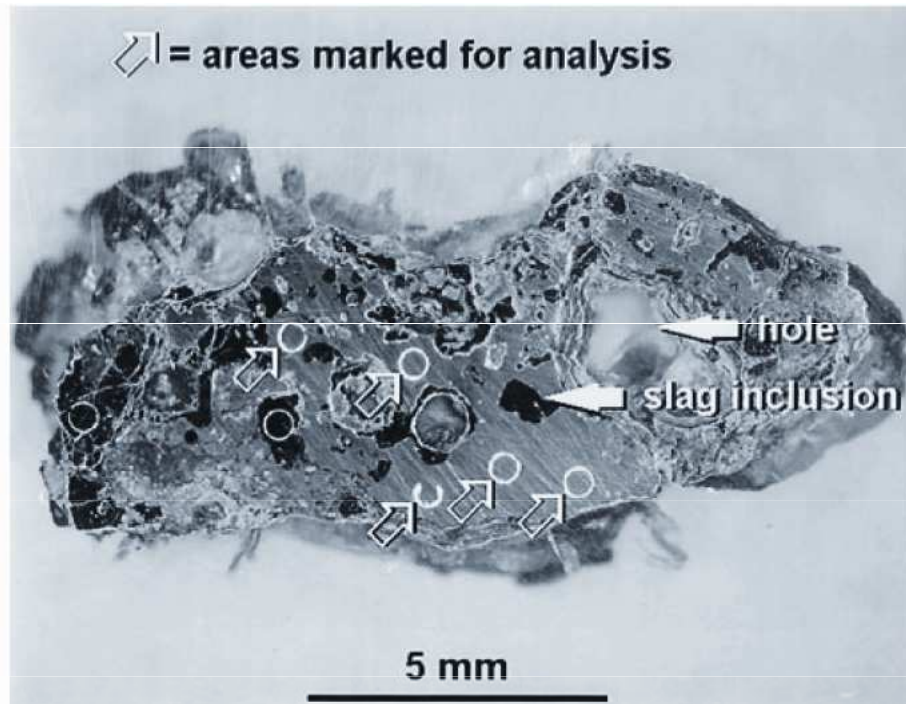


Fig.1 Optical microscopy view of a cross-section of an iron bloom fragment embedded in a synthetic resin

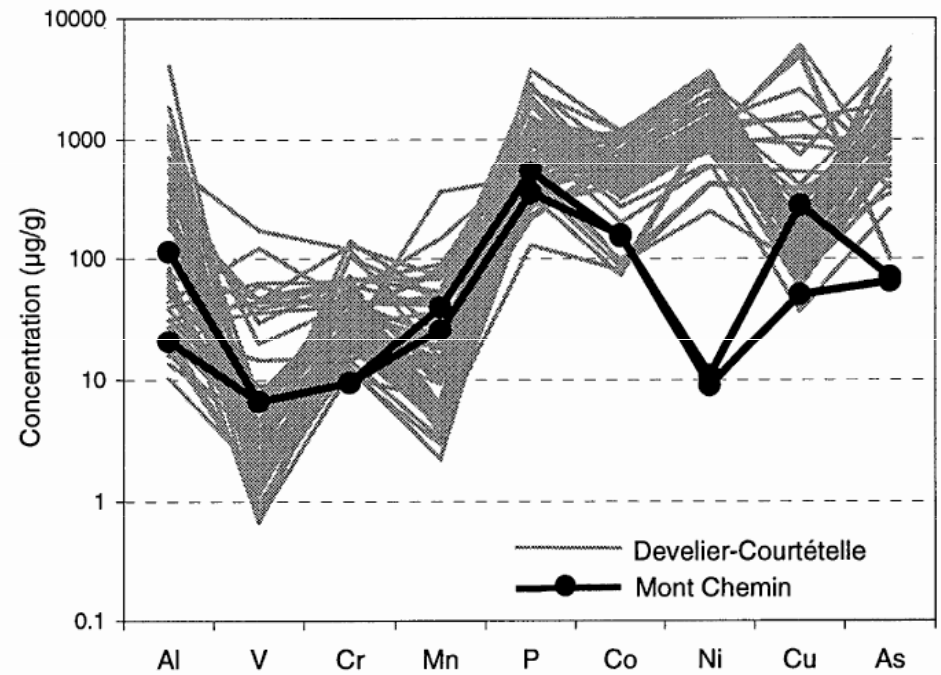


Fig.9 Concentration profile for an iron bloom sample from Mont Chemin (Switzerland), compared to the concentration profiles in the Develier-Courtételle samples, showing low values for Ni in the Mont-Chemin sample

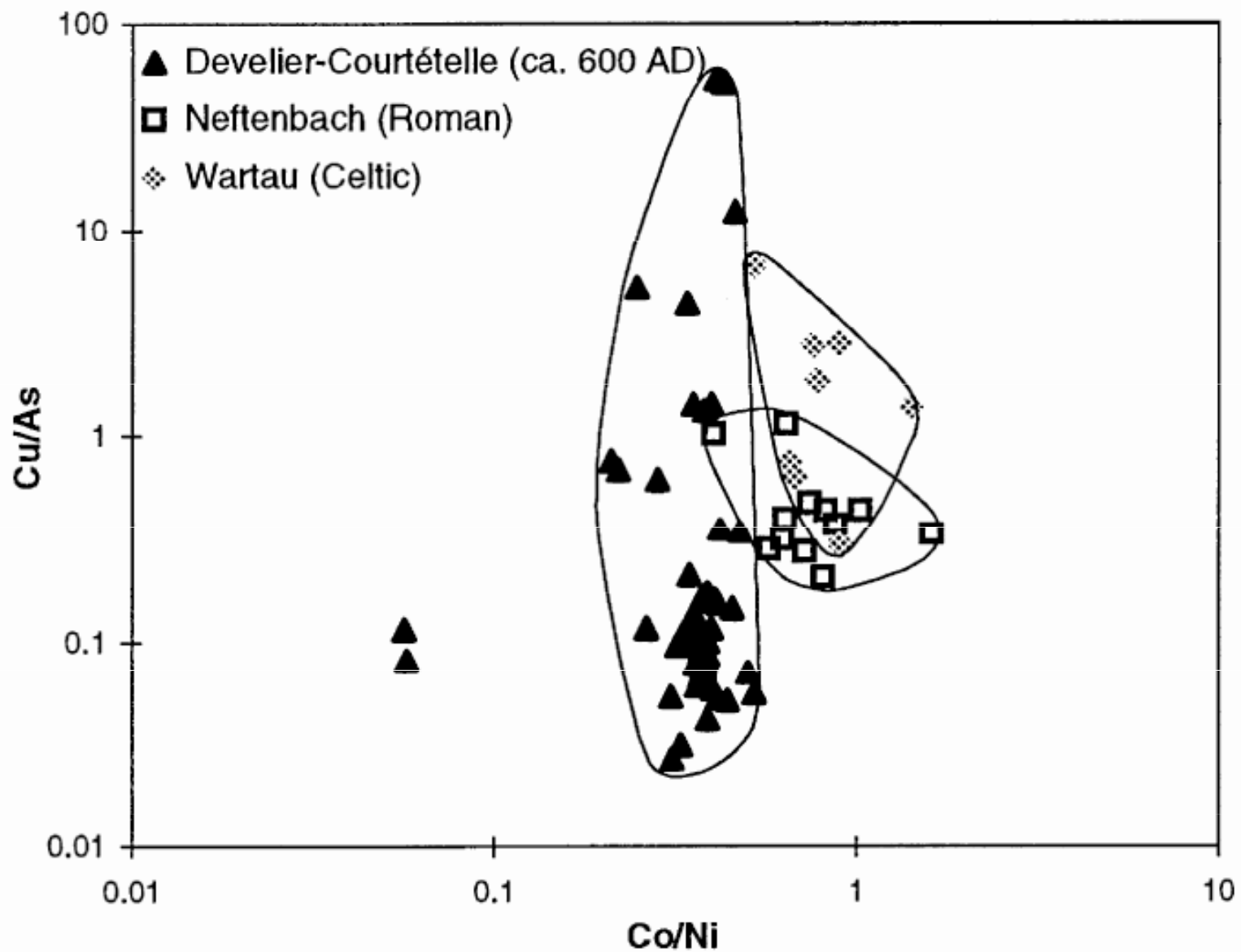
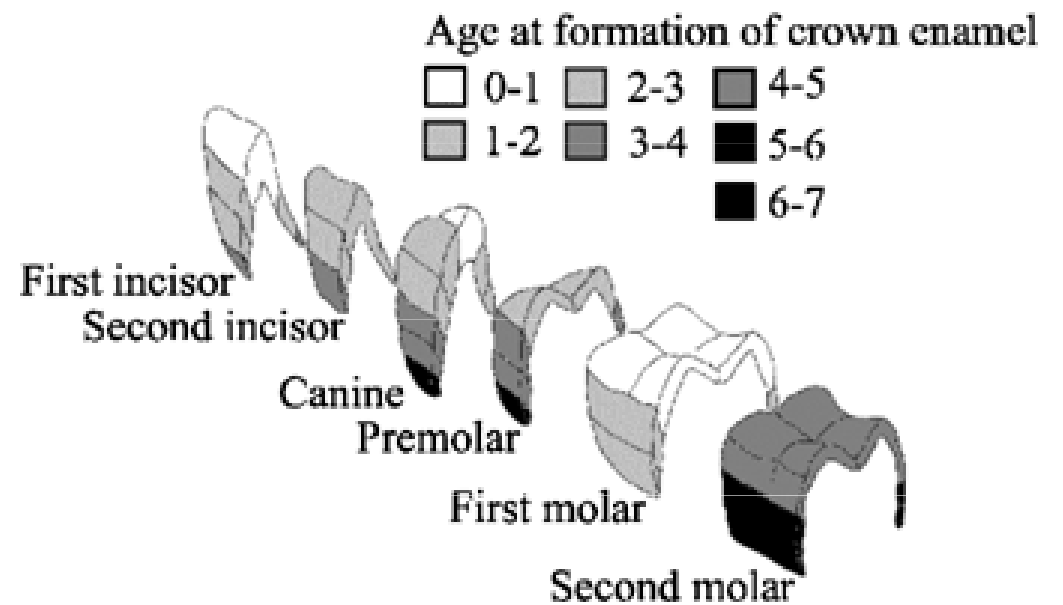
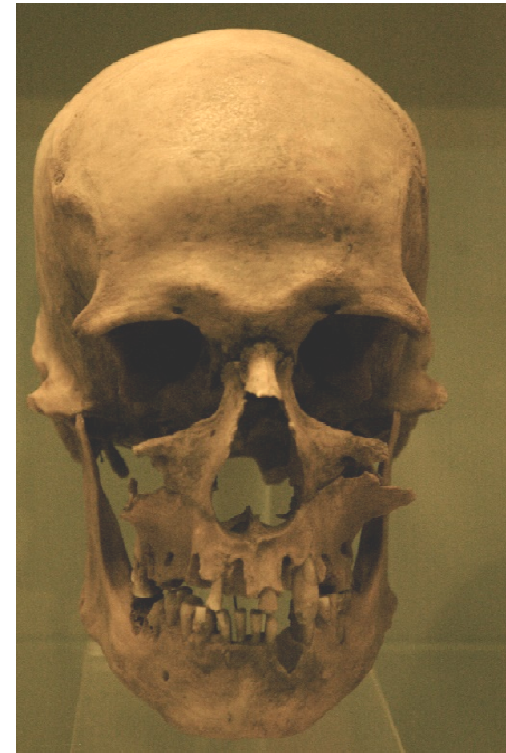
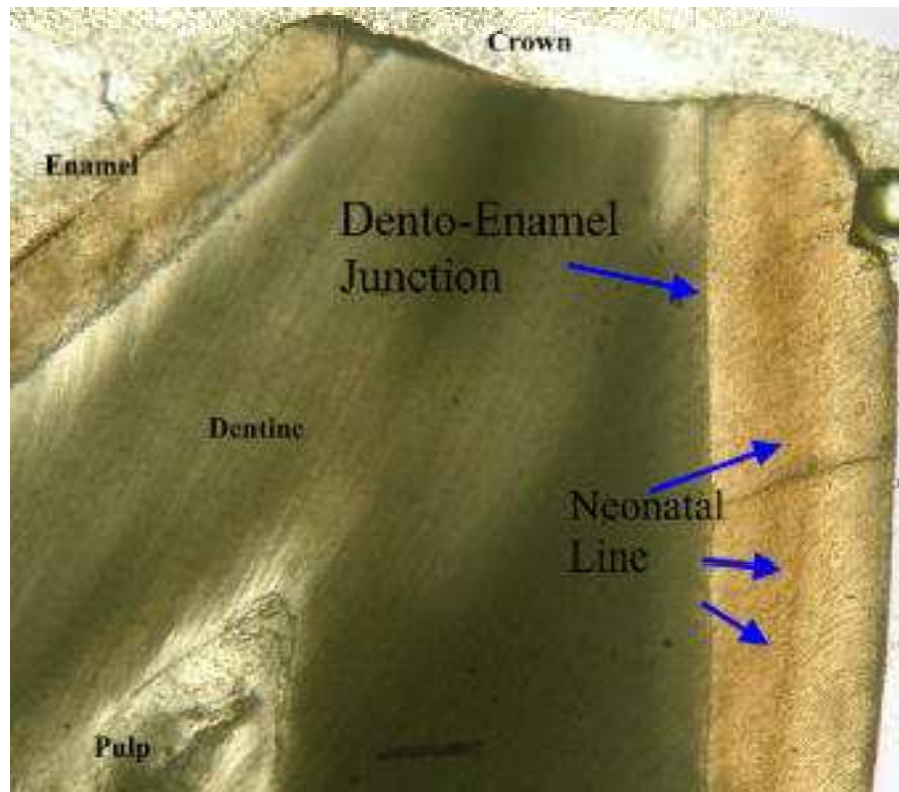


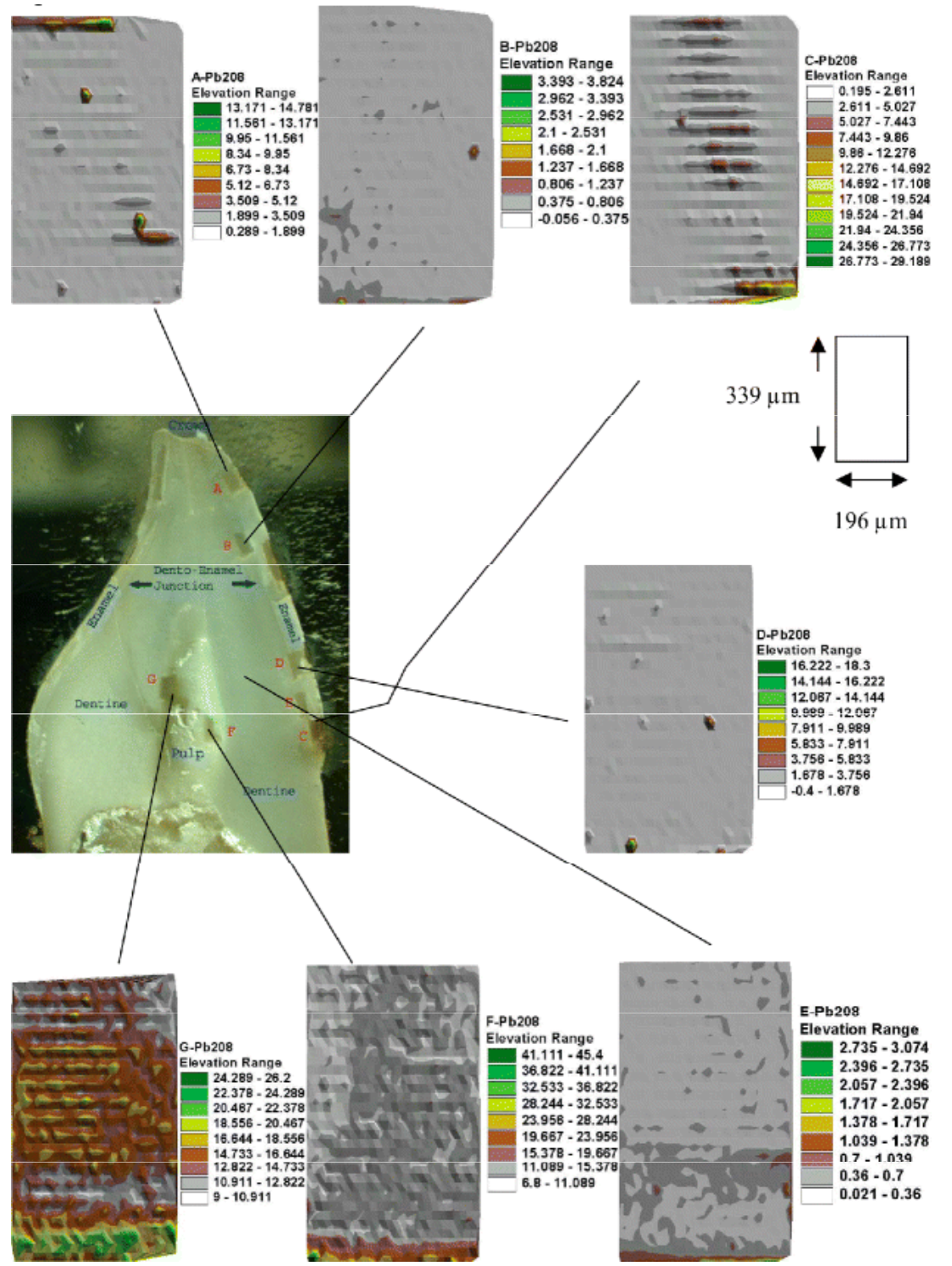
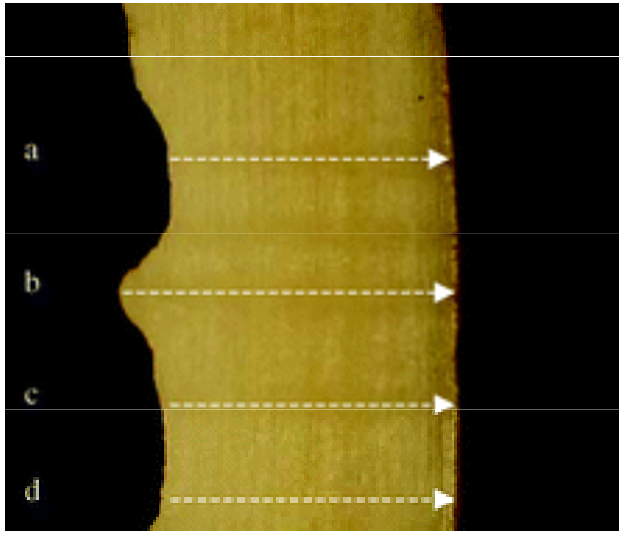
Fig. 10 Plot of the Cu/As-ratio *versus* Co/Ni-ratio in archaeological iron samples from Neftenbach (Roman), Wartau (Celtic) and Develier-Courtételle (early medieval), measured by LA-ICP-MS

Analýza zubní skloviny



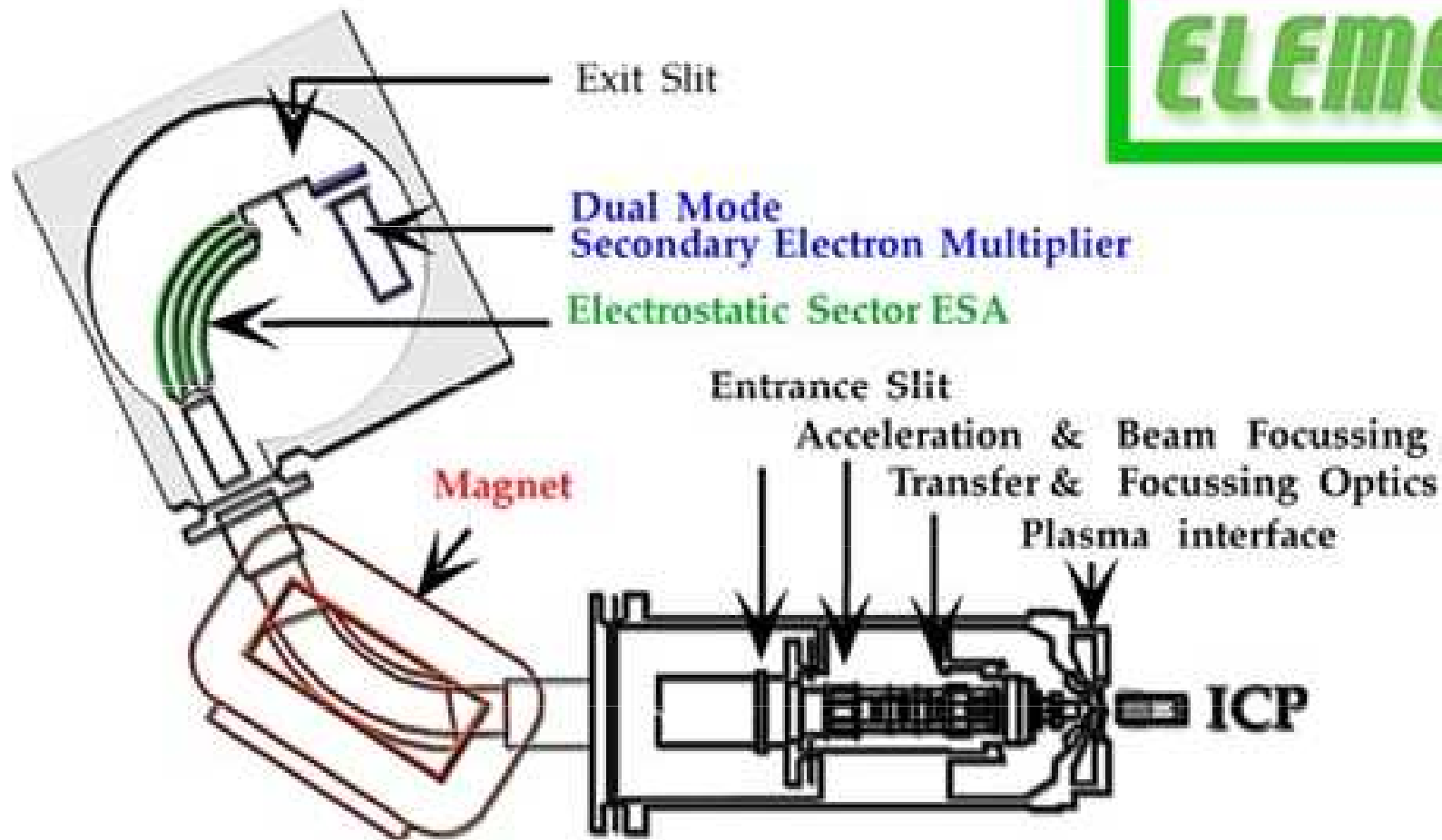
Liniové skeny

Plošné skeny



MC LA-ICP-MS

ELEMENT 2



Analýza izotopových poměrů

Sklo „Art nouveau“

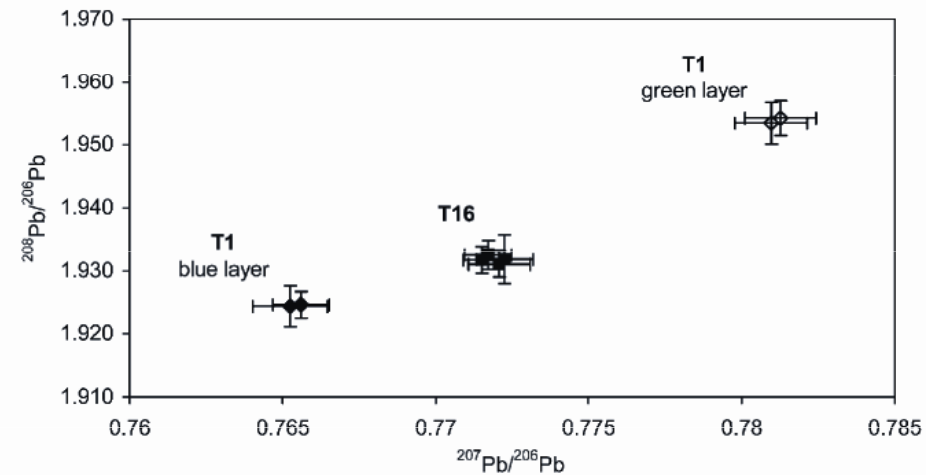


Fig. 2 Lead isotope ratio distribution of the two iridescent Art Nouveau glasses. Glass T1 consists of two layers of approximately equal thickness (coloured green and blue, respectively). Error bars represent total combined uncertainties ($k = 1$).

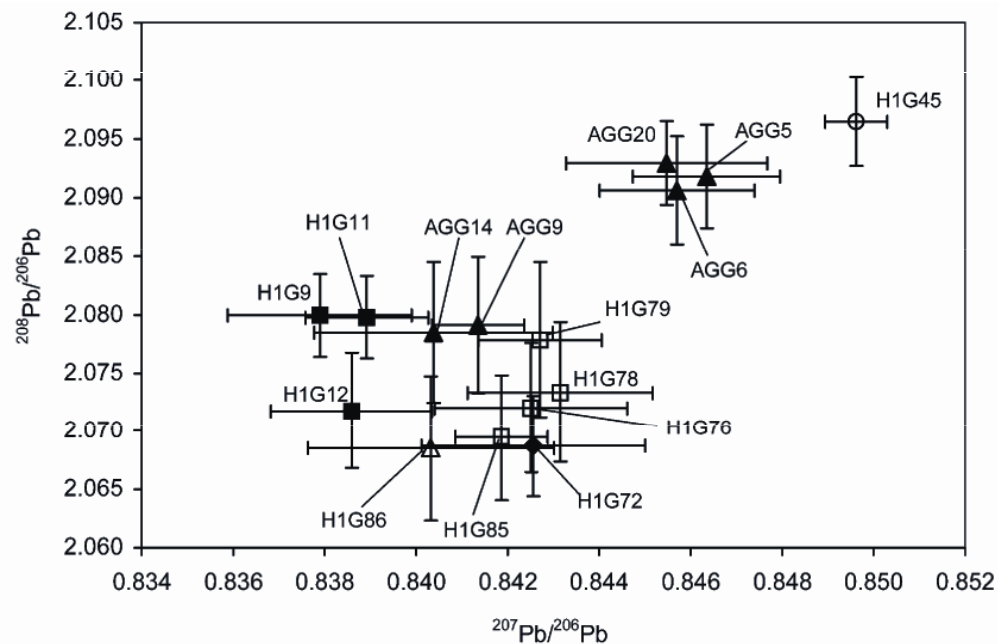


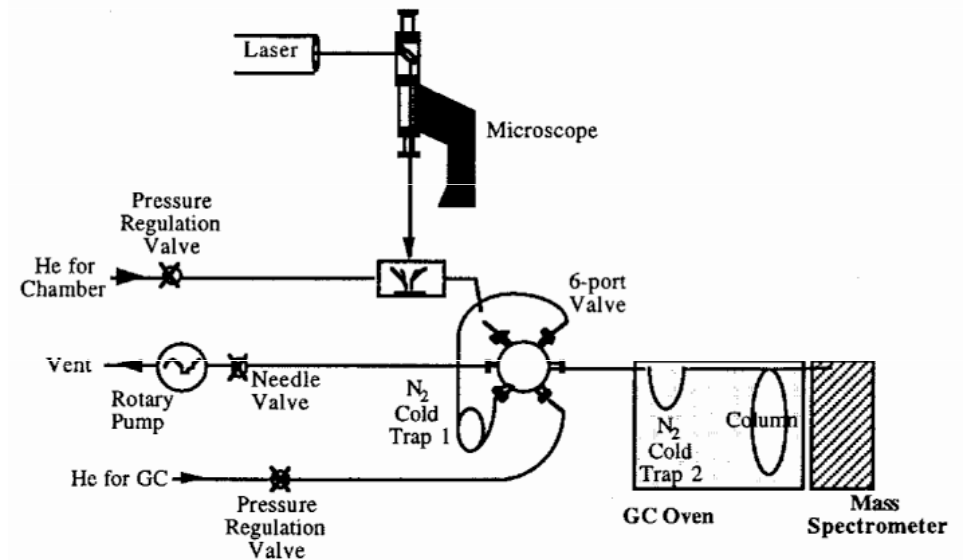
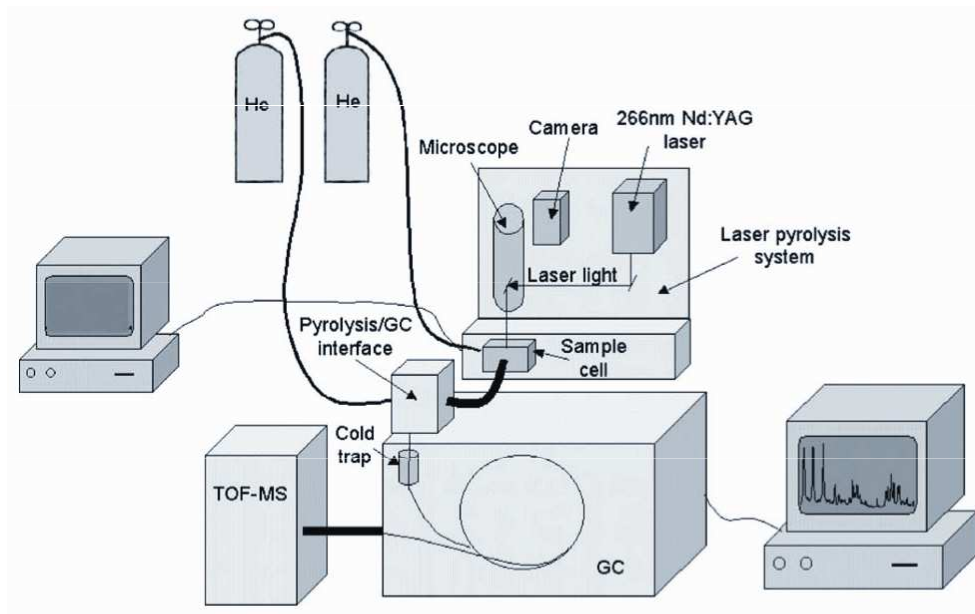
Fig. 3 Lead isotope ratios of Ephesos glass samples after external mass bias correction *via* the NIST SRM 610 glass reference material. Error bars represent total combined uncertainties ($k = 1$). For sample description see Table 1.

Ostatní aplikace

- Kovové předměty (provenience, technologie)
- Rukopisy a malby (pigmenty)
- Keramika a porcelán
- Drahé kameny (provenience, napodobeniny)

Laserová mikropyrolýza

Nd:YAG 1064 nm



Spojení s GC-MS

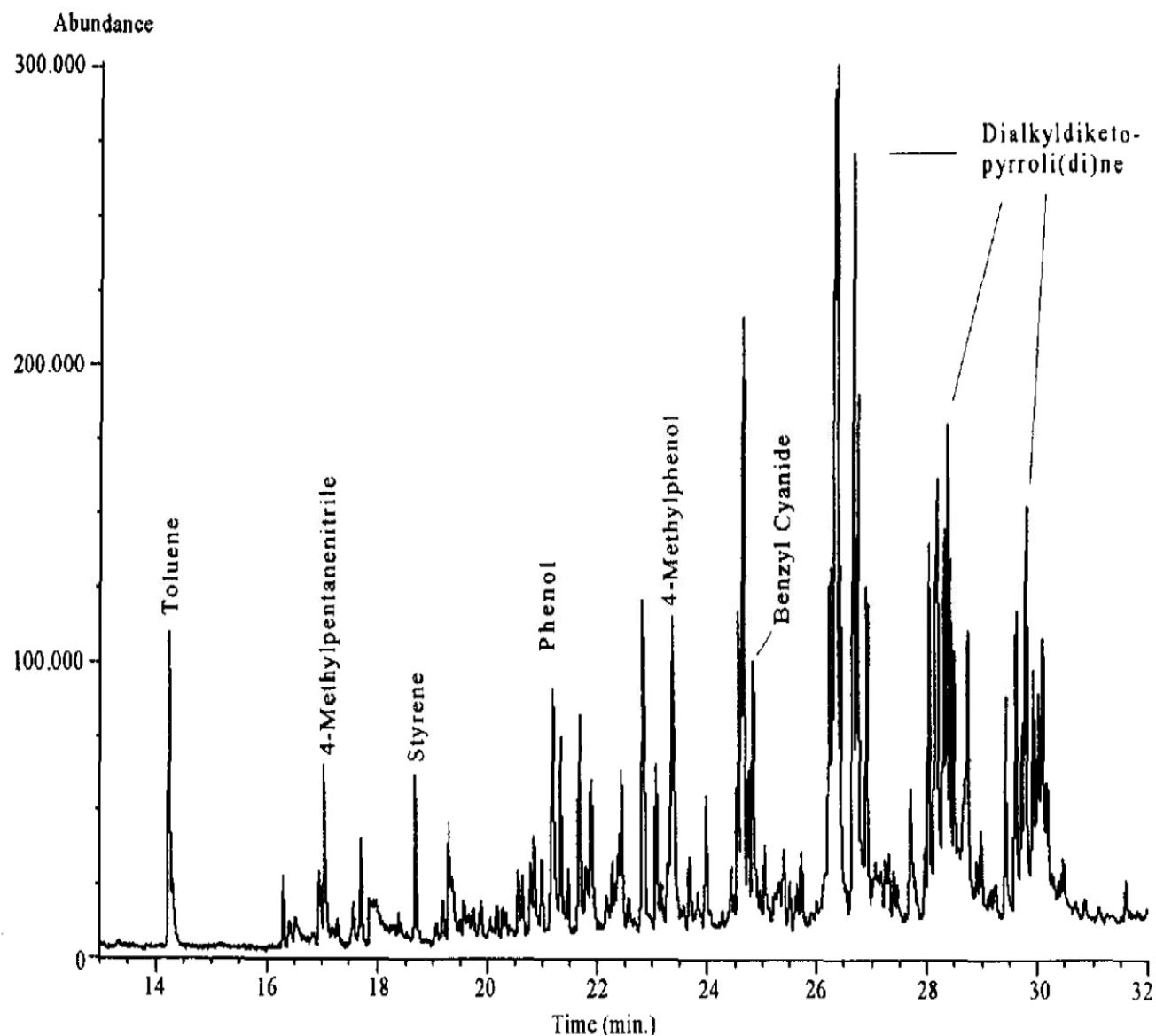
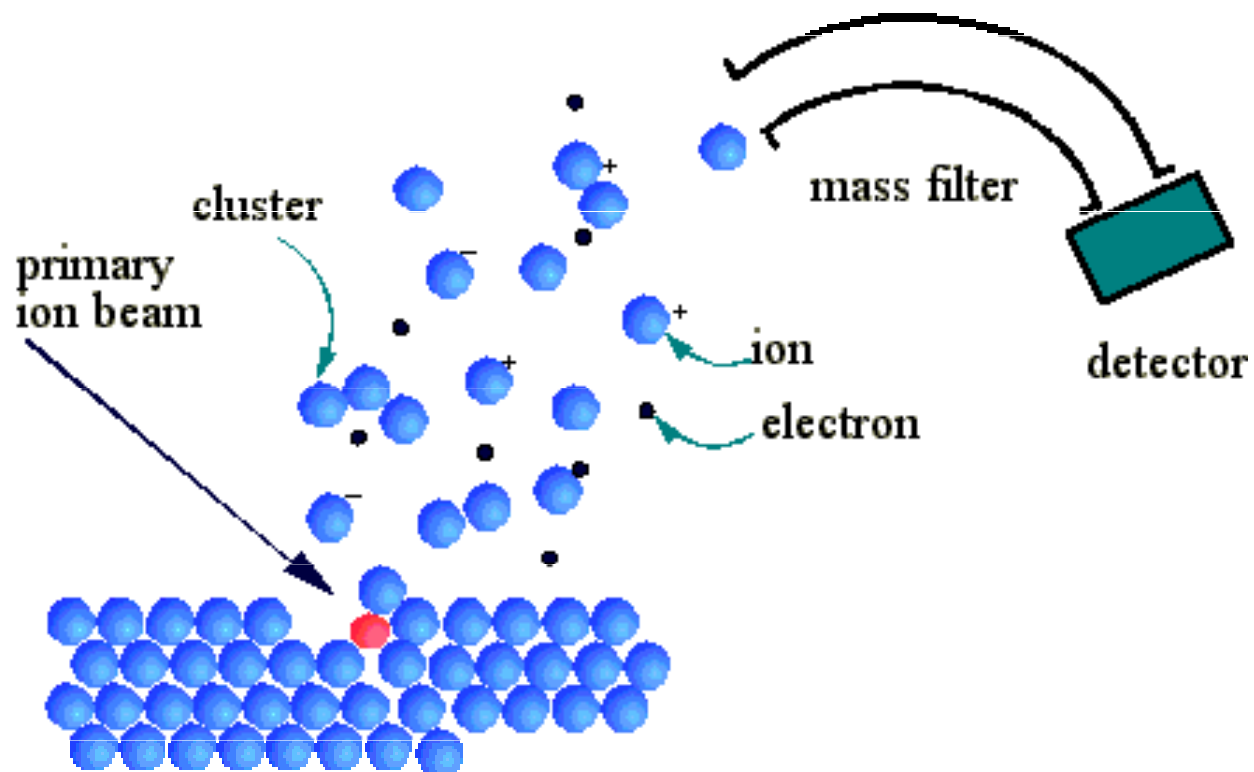


Fig. 1. Laser pyrolysis GC-MS chromatogram of volatile organics from native pig muscle, irradiated with a CO₂-laser (10 W, 1 kW cm⁻², aerosol sampled on carbotrap adsorber, desorption with carbon disulfide, on-column injection).

LDI - TOF

Desorpce a ionizace dusíkovým laserem (337.1 nm)

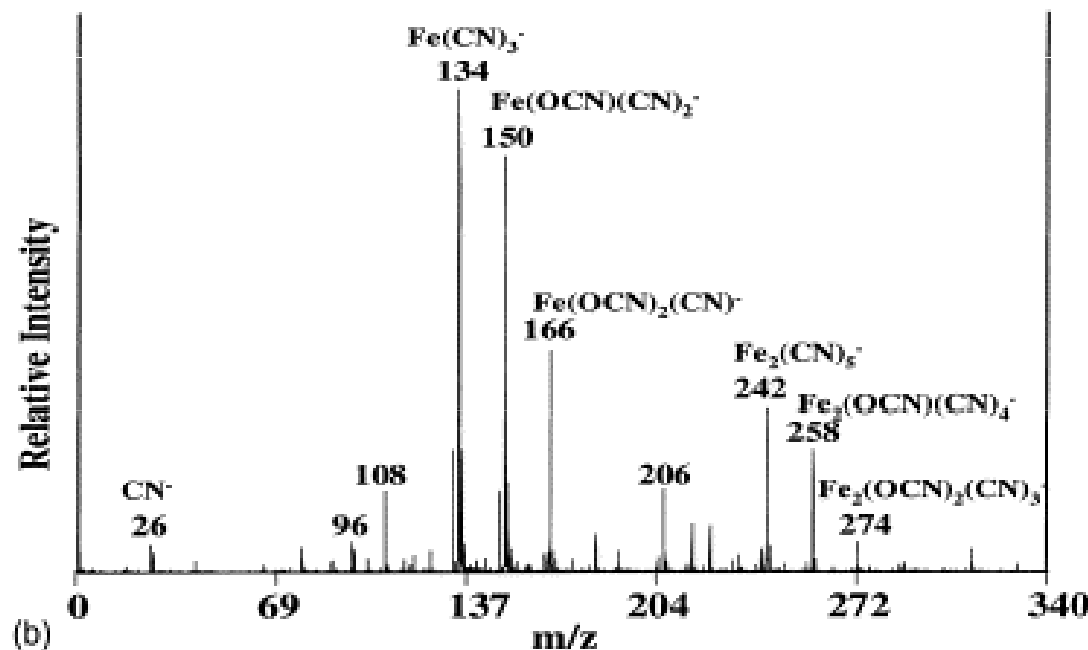
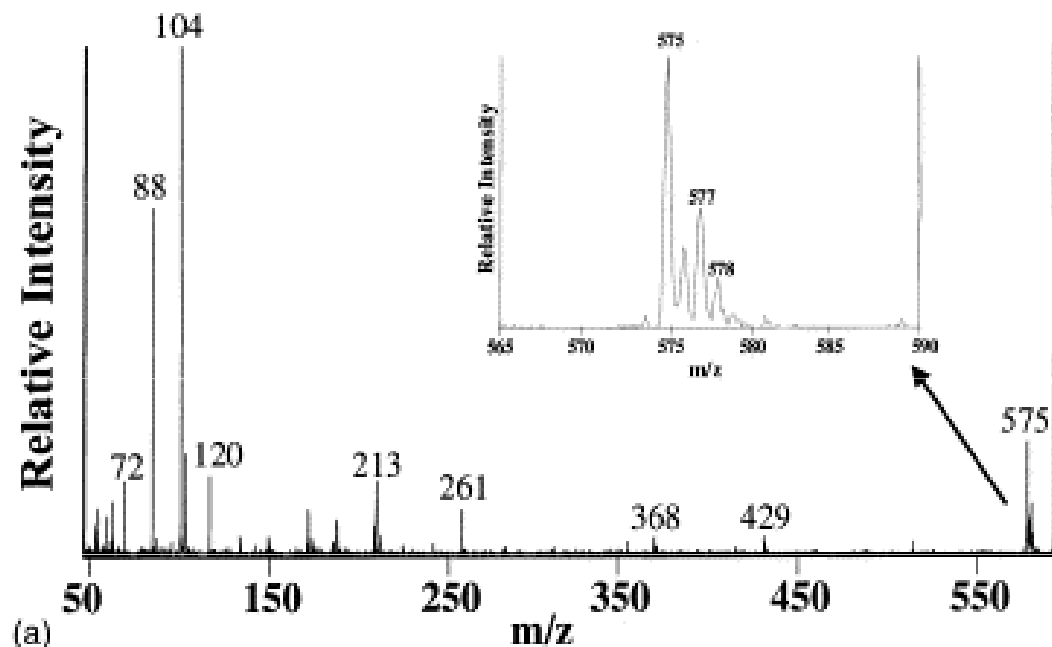


Analýza pigmentů



Pruská modř

m/z	Assignment	Fe oxidation states
108	$\text{Fe}(\text{CN})_2^-$	+1
124	$\text{Fe}(\text{OCN})(\text{CN})^-$	+1
134	$\text{Fe}(\text{CN})_3^-$	+2
150	$\text{Fe}(\text{OCN})(\text{CN})_2^-$	+2
166	$\text{Fe}(\text{OCN})_2(\text{CN})^-$	+3
182	$\text{Fe}(\text{OCN})_3^-$	+2
190	$\text{Fe}_2(\text{CN})_5^-$	(+1, +1) or (0, +2)
206	$\text{Fe}_2(\text{OCN})(\text{CN})_2^-$	(+1, +1) or (0, +2)
216	$\text{Fe}_2(\text{CN})_4^-$	(+1, +2) or (0, +3)
222	$\text{Fe}_2(\text{OCN})_2(\text{CN})^-$	(+1, +1) or (0, +2)
242	$\text{Fe}_2(\text{CN})_5^-$	(+2, +2) or (+1, +3)
258	$\text{Fe}_2(\text{OCN})(\text{CN})_4^-$	(+2, +2) or (+1, +3)
274	$\text{Fe}_2(\text{OCN})_2(\text{CN})_3^-$	(+2, +2) or (+1, +3)



Pigmenty v iluminovaných rukopisech

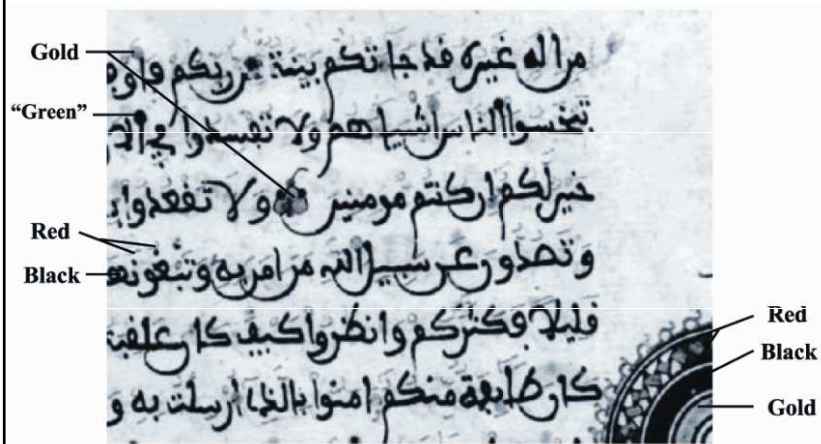


Figure 4 A portion of the page of the Qur'an used in this study.

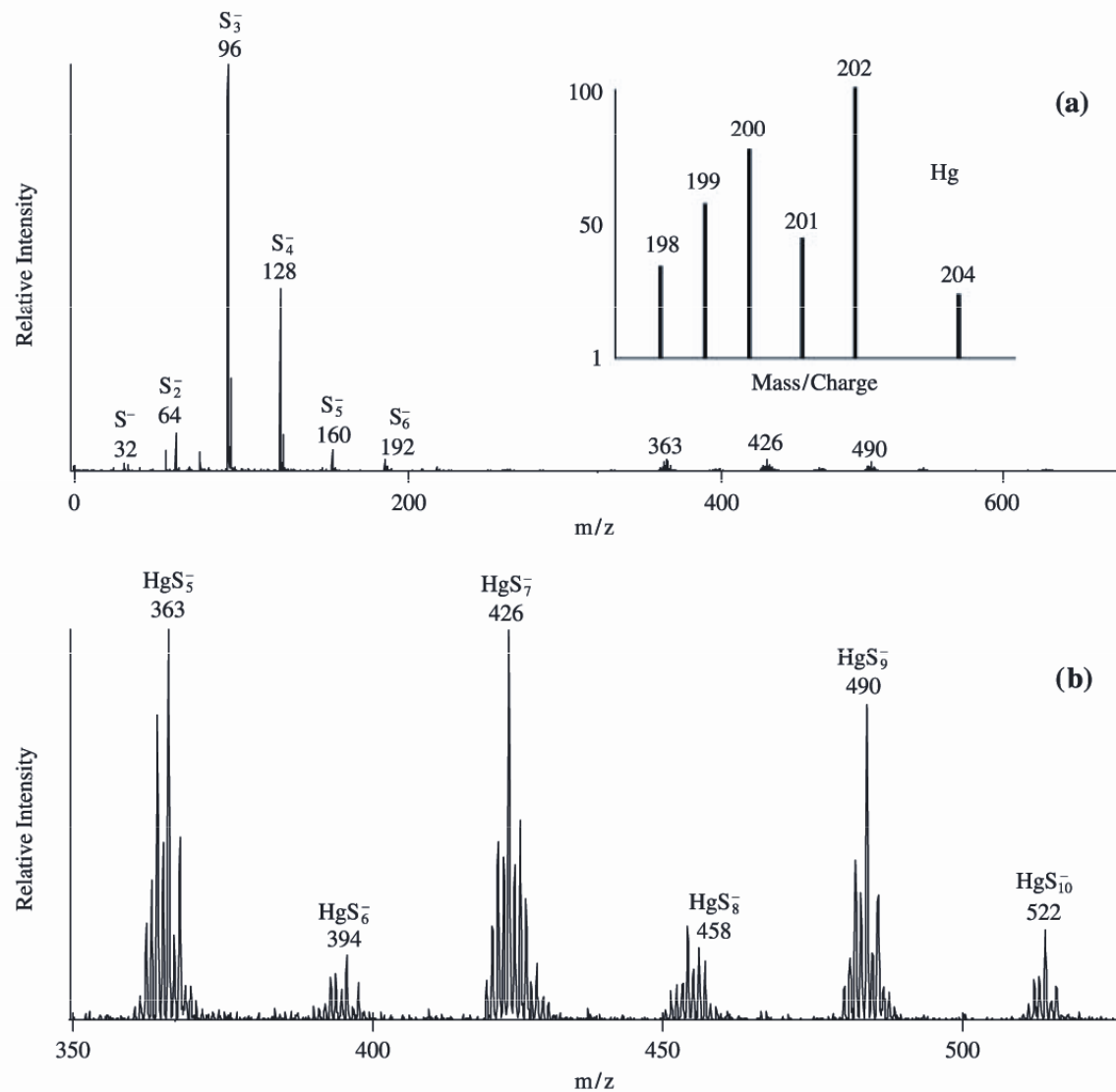


Figure 5 (a) A negative ion LDMS spectrum of the red ink/dye region of the Qur'an sample. (b) An expanded view of the higher m/z portion of the spectrum.

Akrylátové barvy

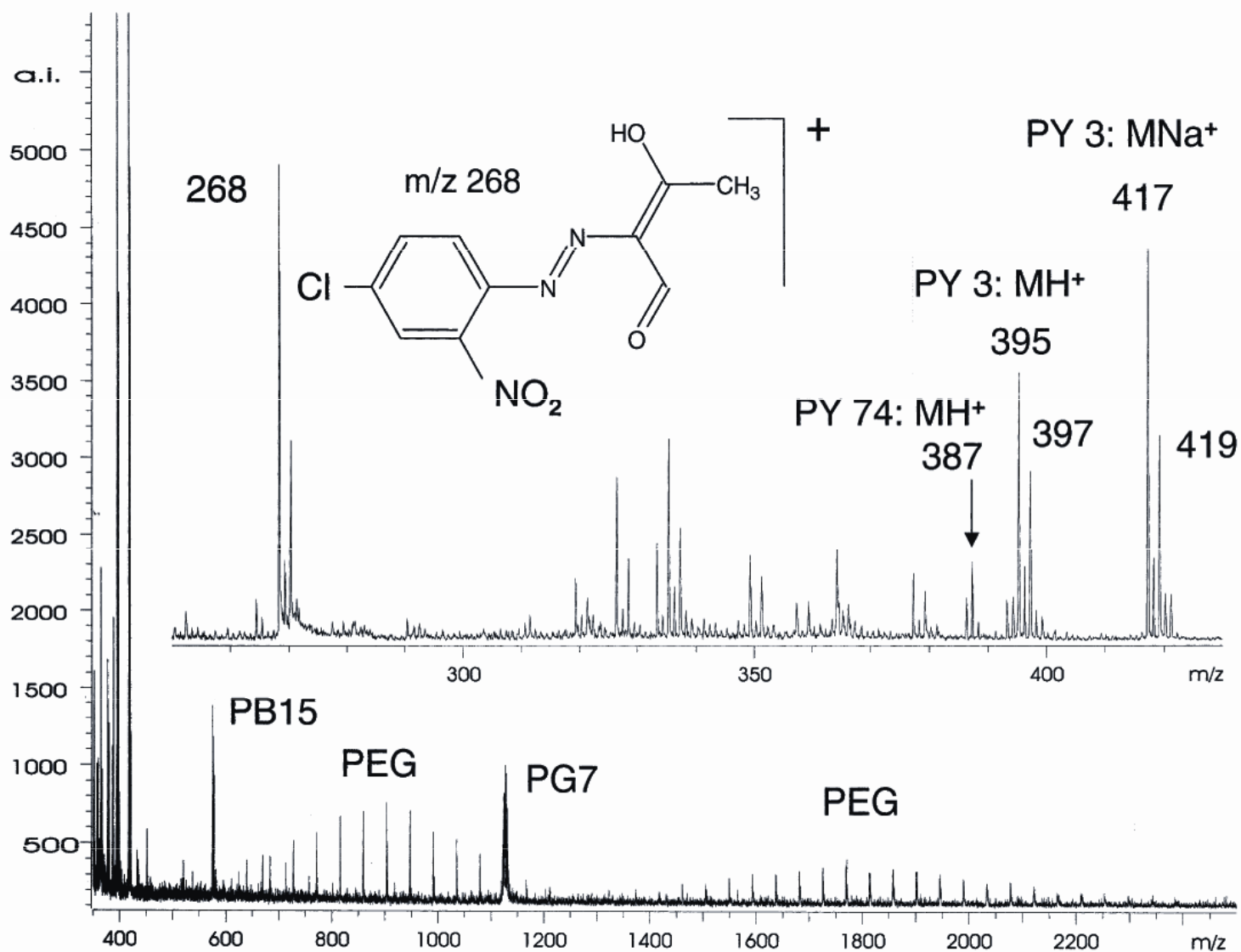
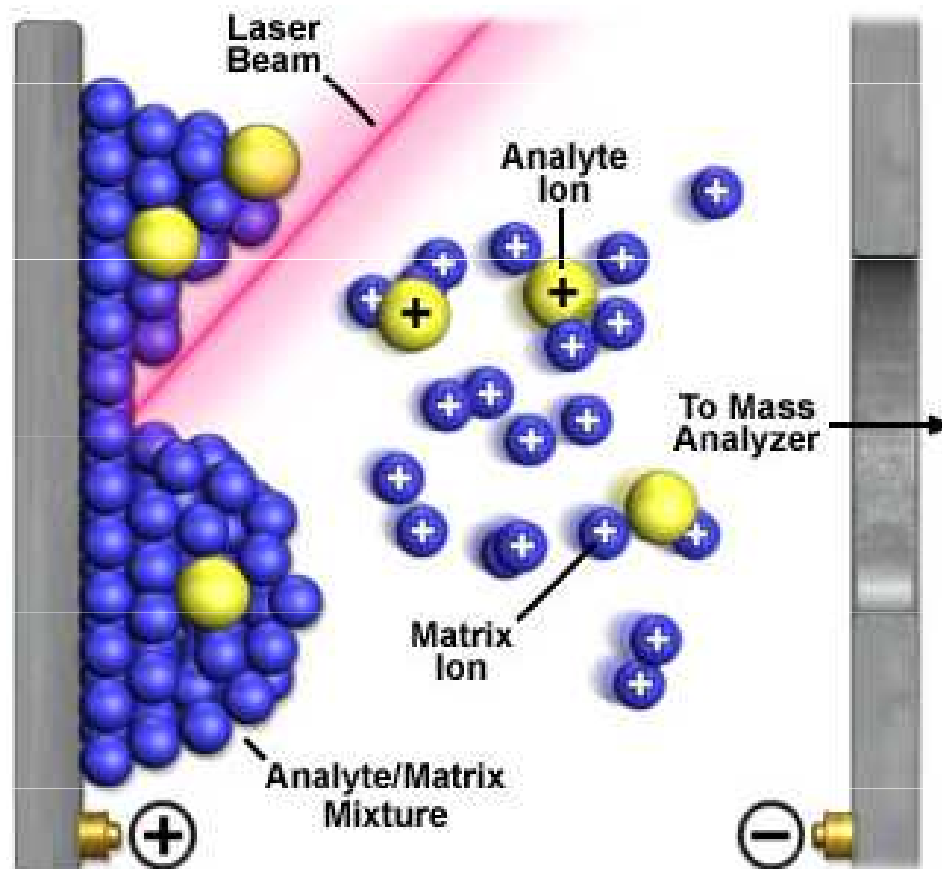


Fig. 11. Laser desorption ionisation mass spectrum of Winsor and Newton Finity 'Permanent Green Light' acrylic paint. The paint was painted on cellulose TLC plate surface and after drying analysed directly by LDI-TOFMS using a nitrogen laser at 337 nm.

MALDI-TOF

Desorpce a ionizace dusíkovým laserem (337.1 nm) za přítomnosti matrice

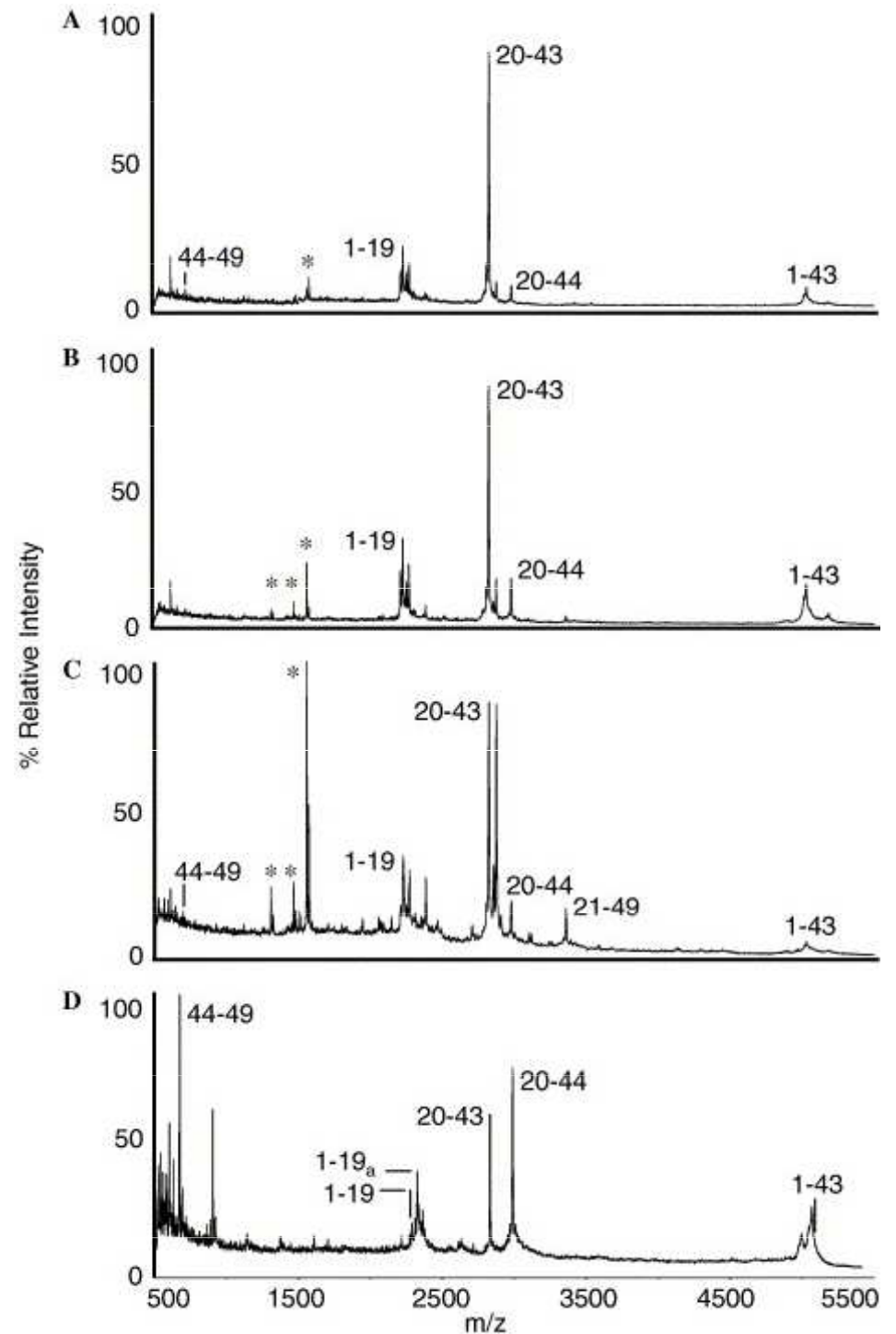


Analýza fosilních proteinů



„Peptide mass fingerprint“ osteokalcinu rozloženého trypsinem:

- (A) extant horse
- (B) zebra
- (C) osel
- (D) částečně čištěný osteokalcin z 42 000 let starých pozůstatků koně.

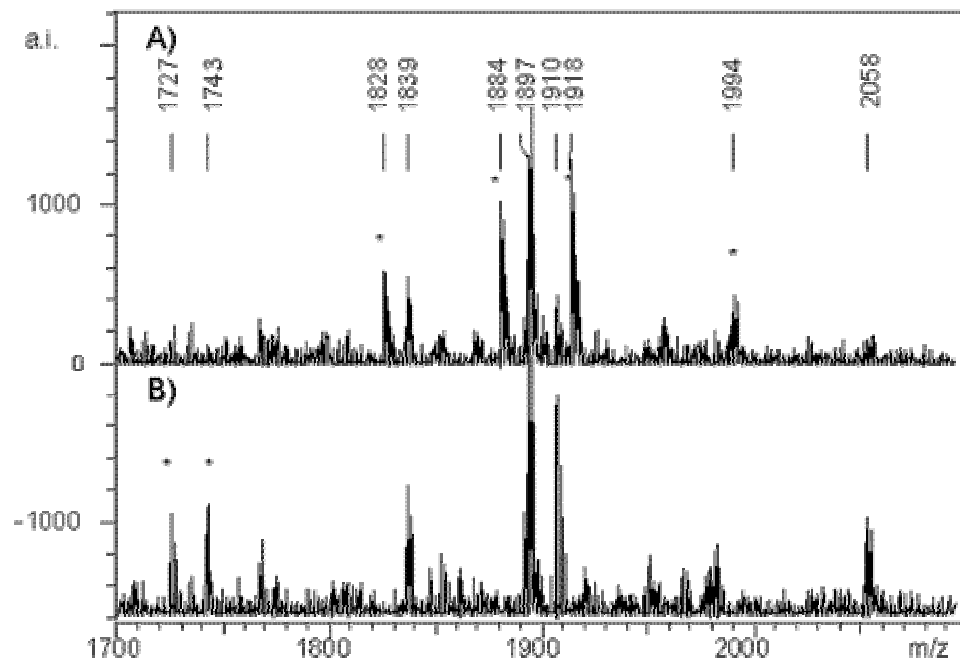
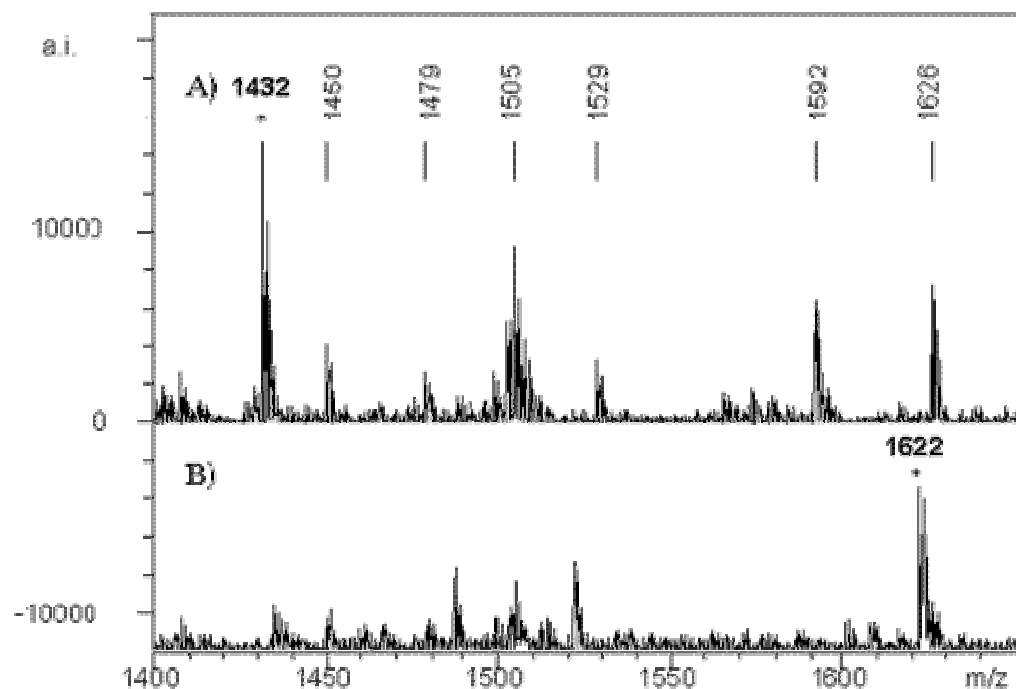


Identifikace keratinů

Hmotnostní spektra 1400 to 1700 Da vlny jaka (A) a kašmírské kozy (B) (rozklad trypsinem).



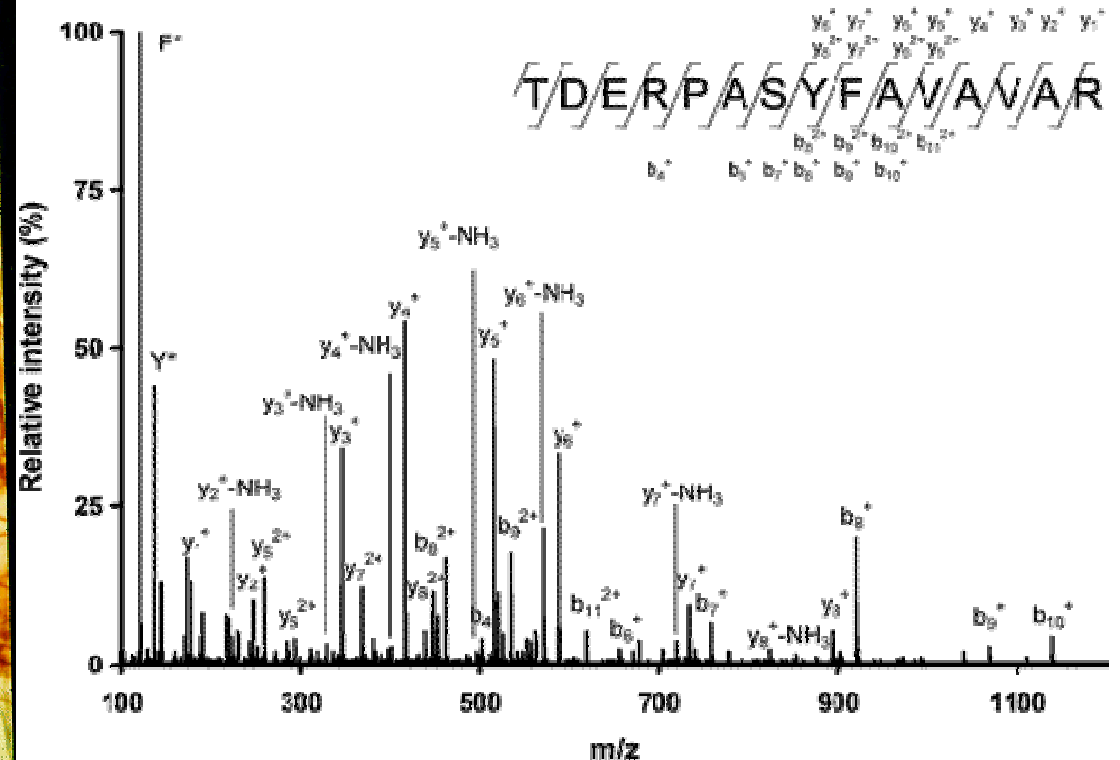
Hmotnostní spektra 1700 to 2100 Da peří husy (A) a kachny (B).



Identifikace organických pojiv v malbách

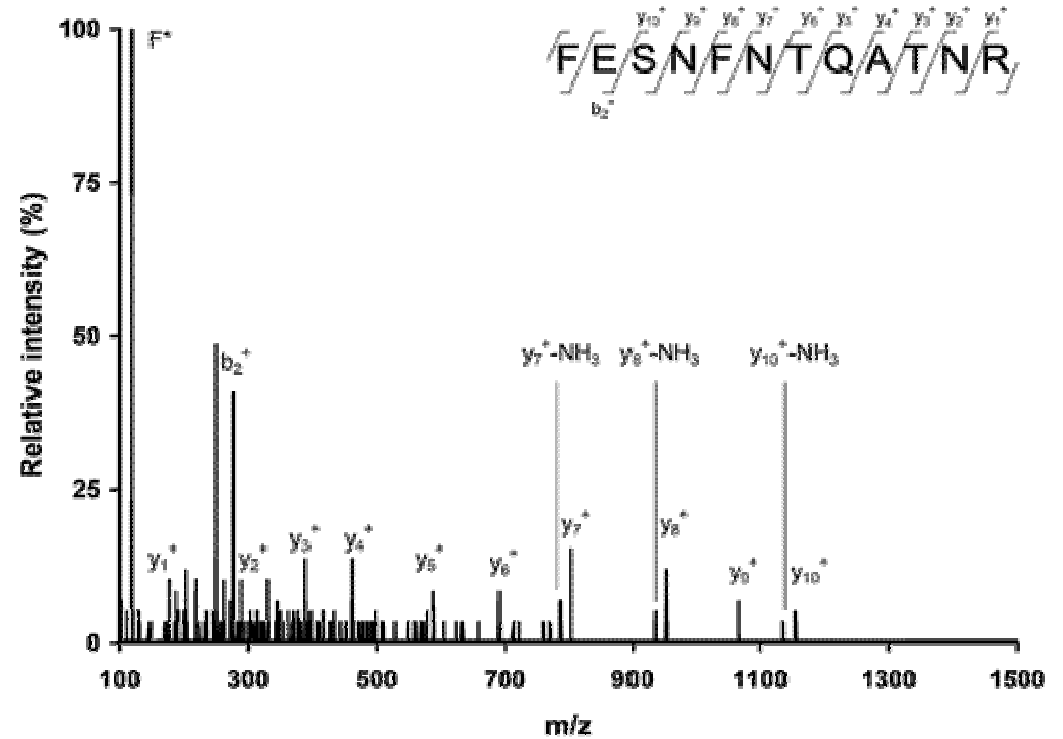


Triptych Benedetta Bonfigliho, Madona s dítětem, sv. Jan Křitel, sv. Šebestián (XV. století).



MS/MS spektrum trojnásobně nabitých iontů pro m/z 551.61, z hydrolyzovaného extraktu. Přítomny jsou **y** a **b** fragmenty peptidu ovotransferrinu 443-457 (TDERPASYFAVAVAR).

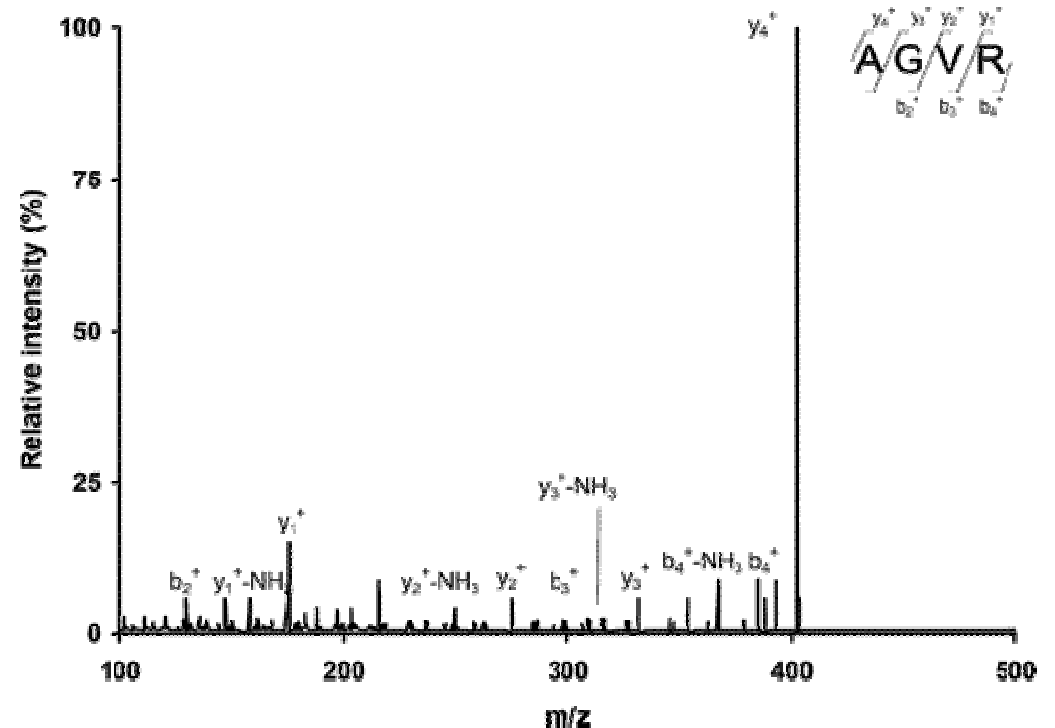
MS/MS spektrum dvojnásobně nabitých iontů m/z 714.82, z hydrolyzovaného extraktu z triptychu Benedetta Bonfigliho. Přítomny jsou fragmenty **y** and **b** fragmentu peptidu lysozymu 52-63 (FESNFNTQATNR).



Závěr:

jako pojivo byly v triptychu Benedetta Bonfigliho použity vaječný bílek a žloutek triptych.

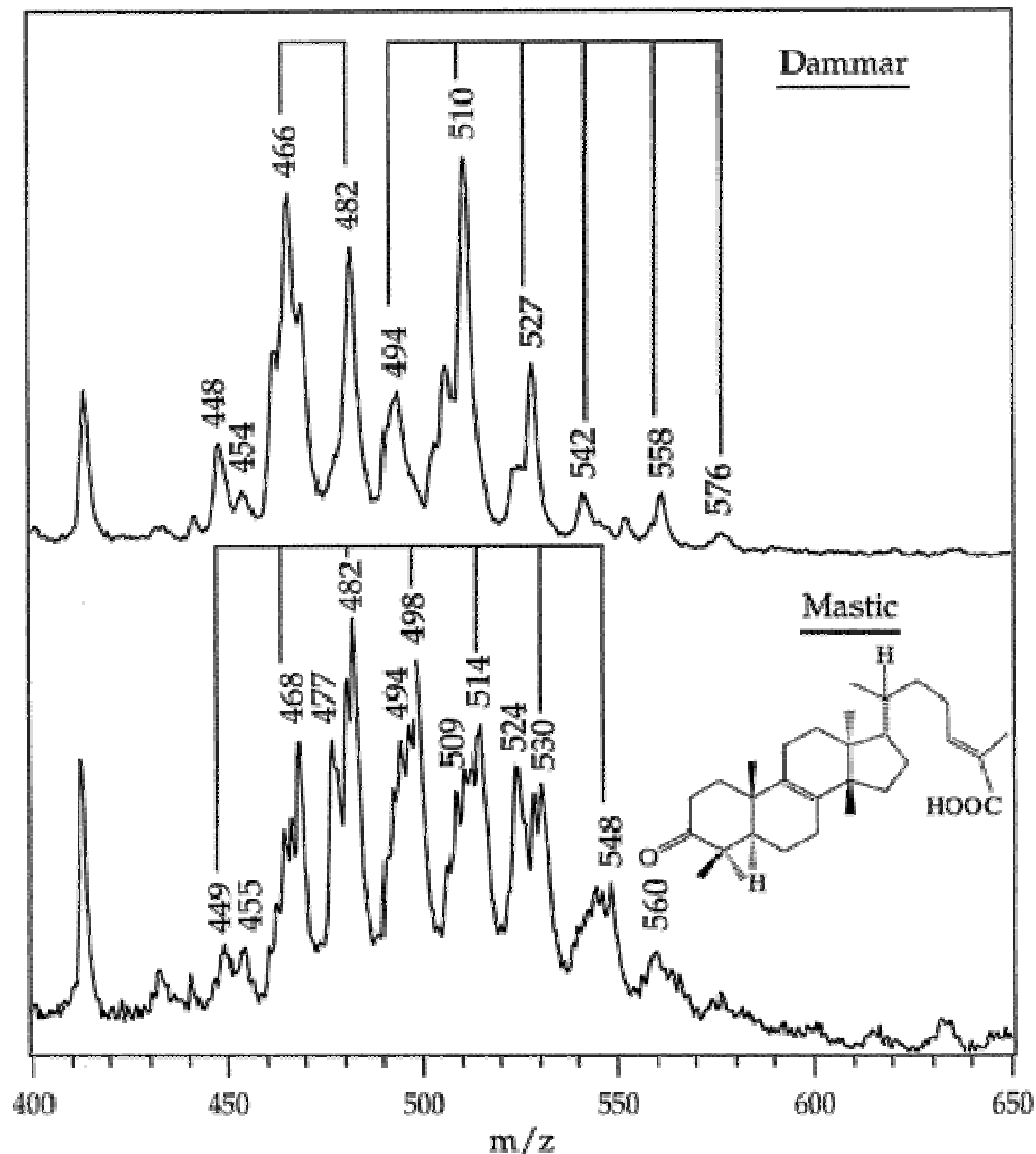
MS/MS spektrum m/z 402.28, z hydrolyzovaného extraktu z triptychu Benedetta Bonfigliho. Přítomny **y** a **b** fragmenty peptidu vitellogeninu II 50-53 (AGVR).



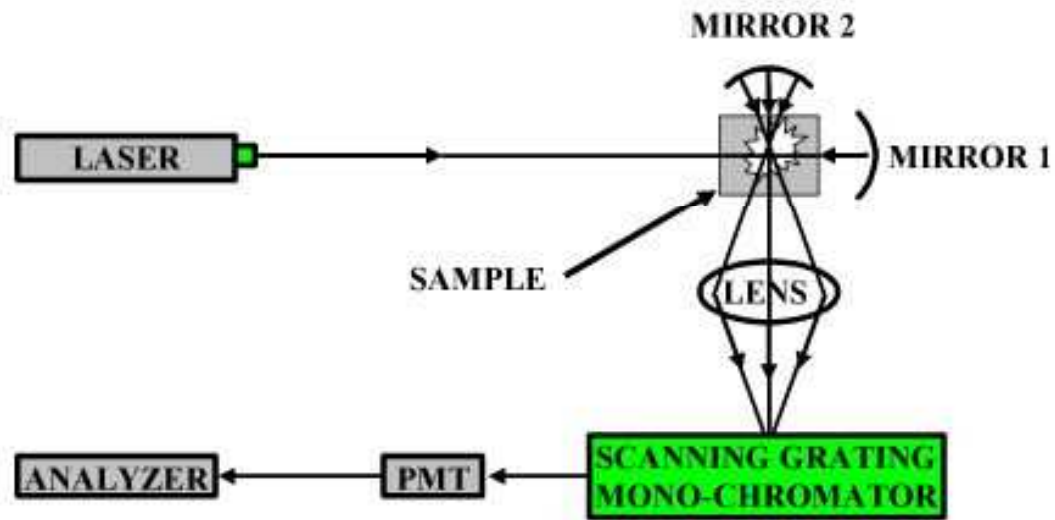
Degradace historických laků

Fotochemická degradace přírodních triterpenoidů použitých jako laky

Hmotnostní spektra laserové desorpce/ionizace dammaru (nahore) a mastixu (dole) na grafitu.

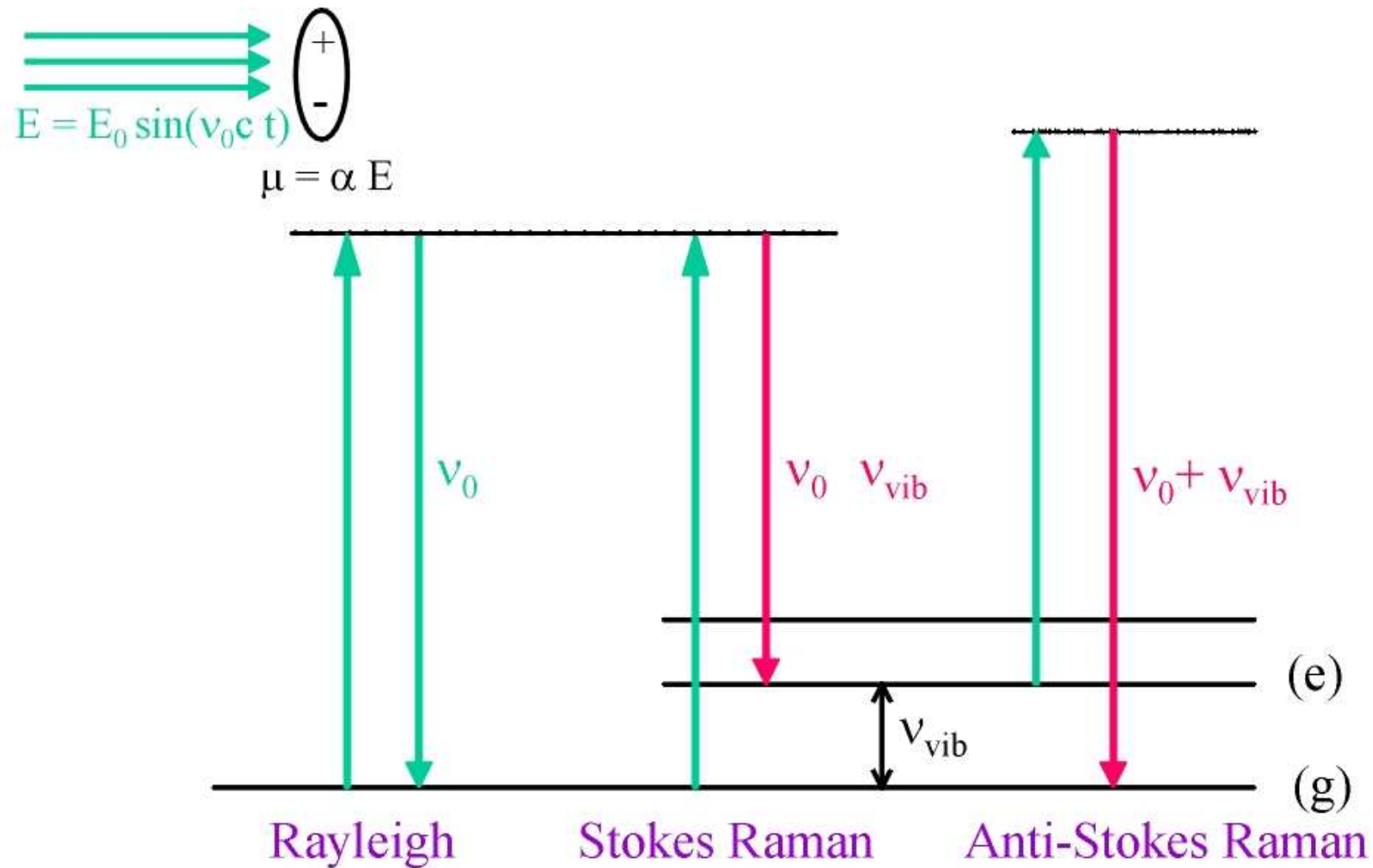


Ramanova spektrometrie



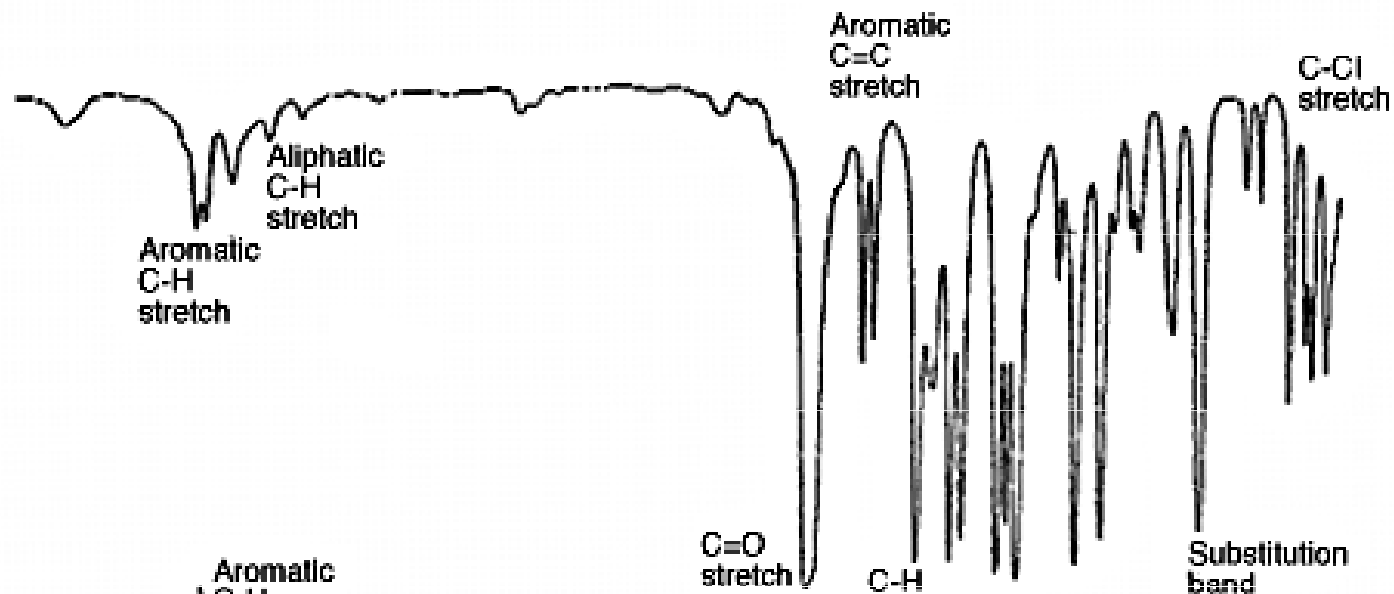
Nd:YAG 1064 nm
He-Ne 632.8 nm

Princip Ramanovy spektrometrie

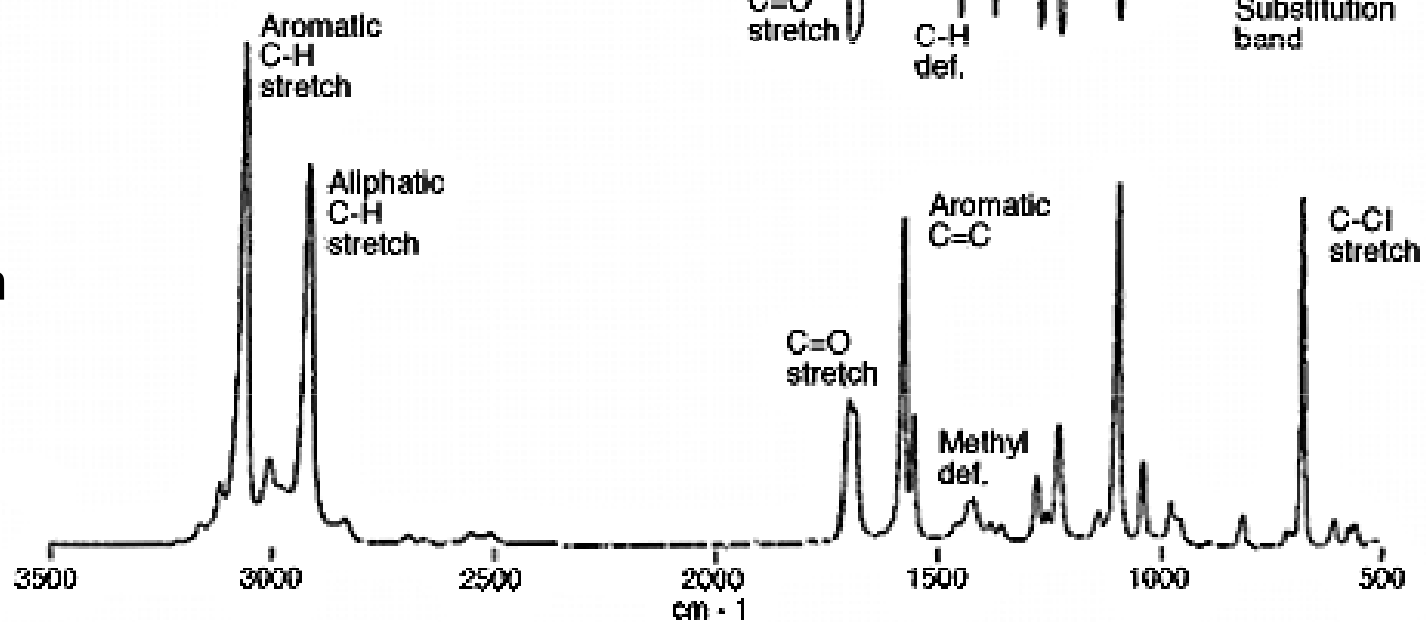


Raman vs. FTIR

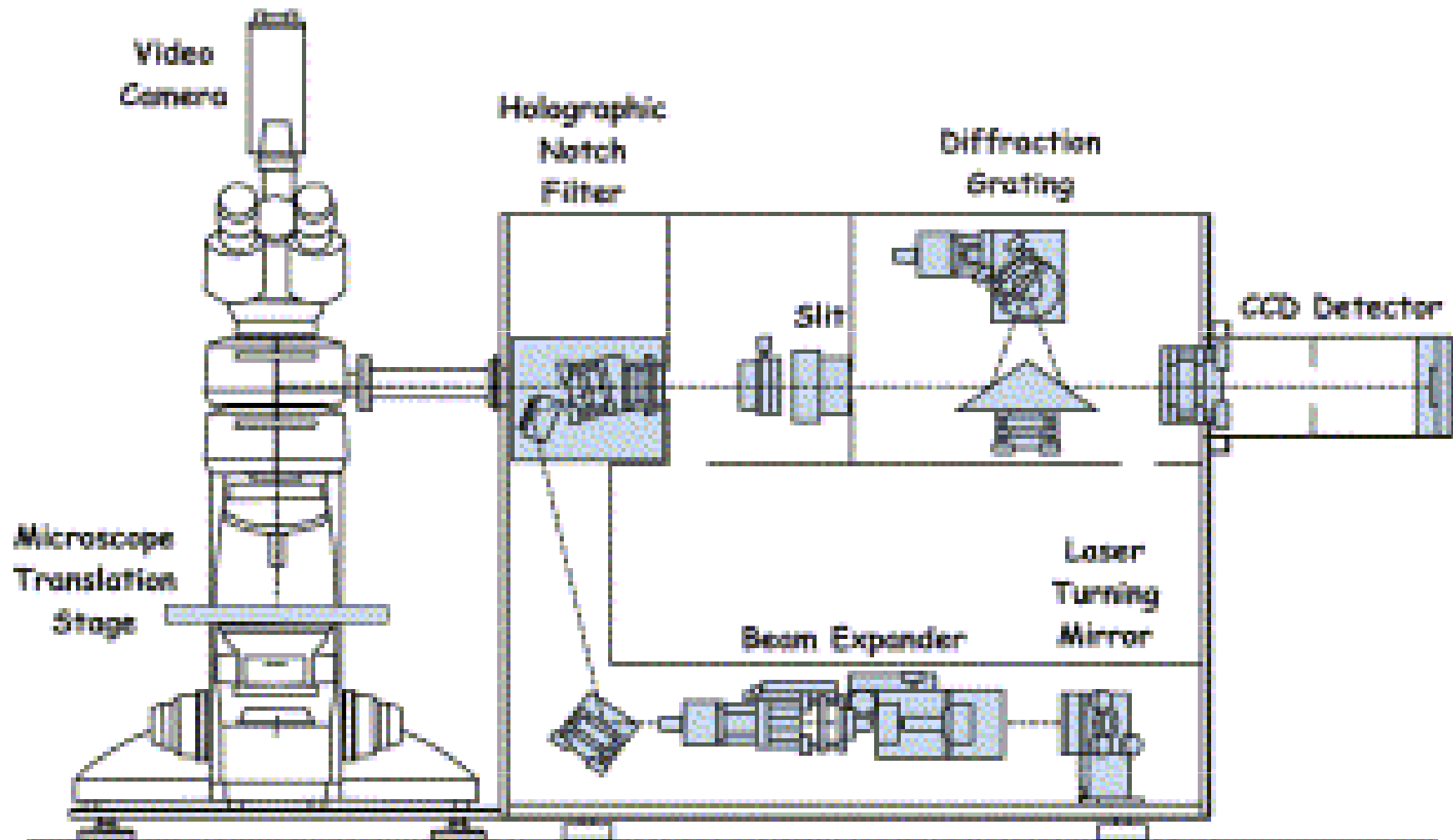
FT IR



(FT) Raman

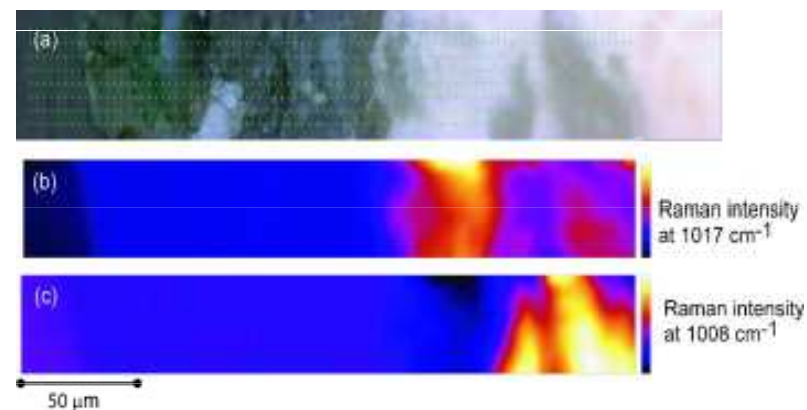
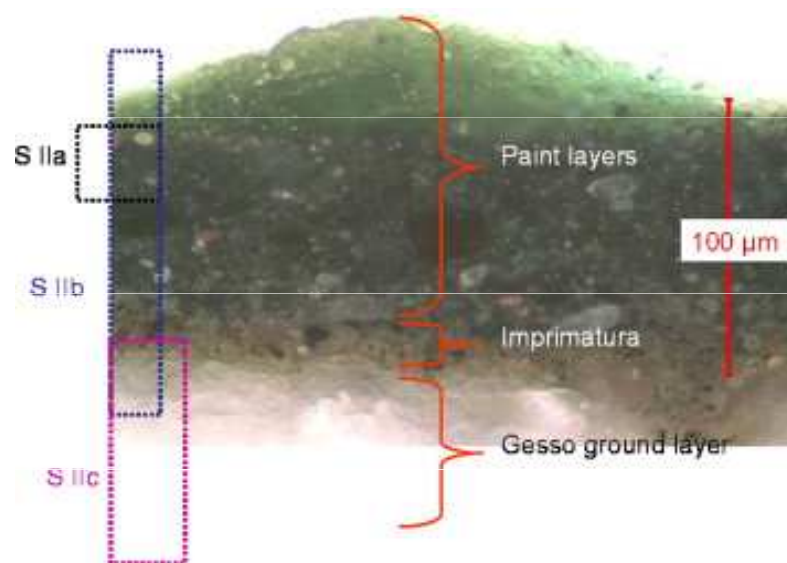


Ramanova mikroskopie



Ramanova mikroskopie maleb

Portrét mladíka (neznámý severoitalský malíř, cca 1515)



Ramanovské mapy vzorku S IIb.
(a) optický obraz, (b) anhydrit, (c) sádrovec (gypsum).

Ramanova mikroskopie

mikrofosilie
v jurských
rohovcích

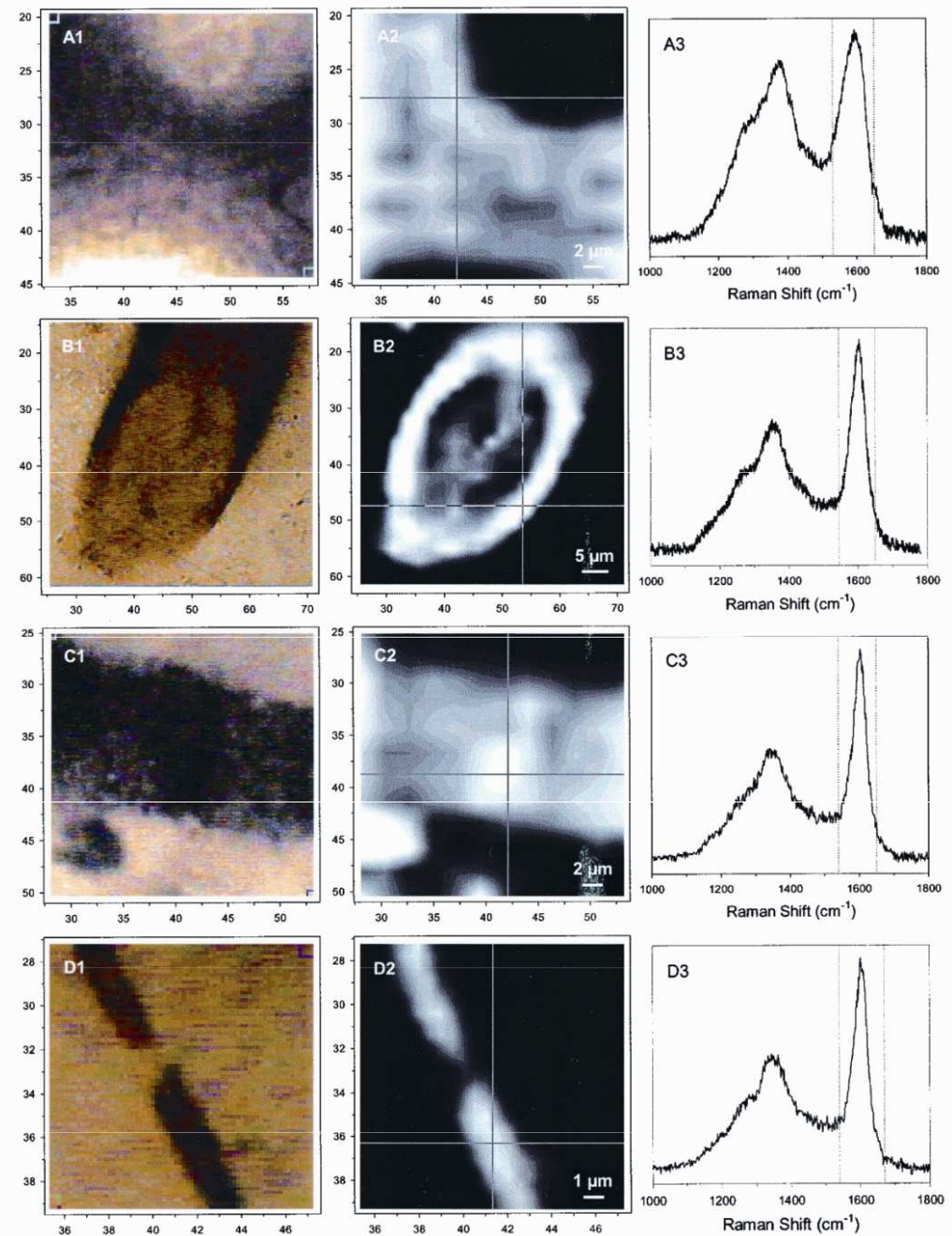
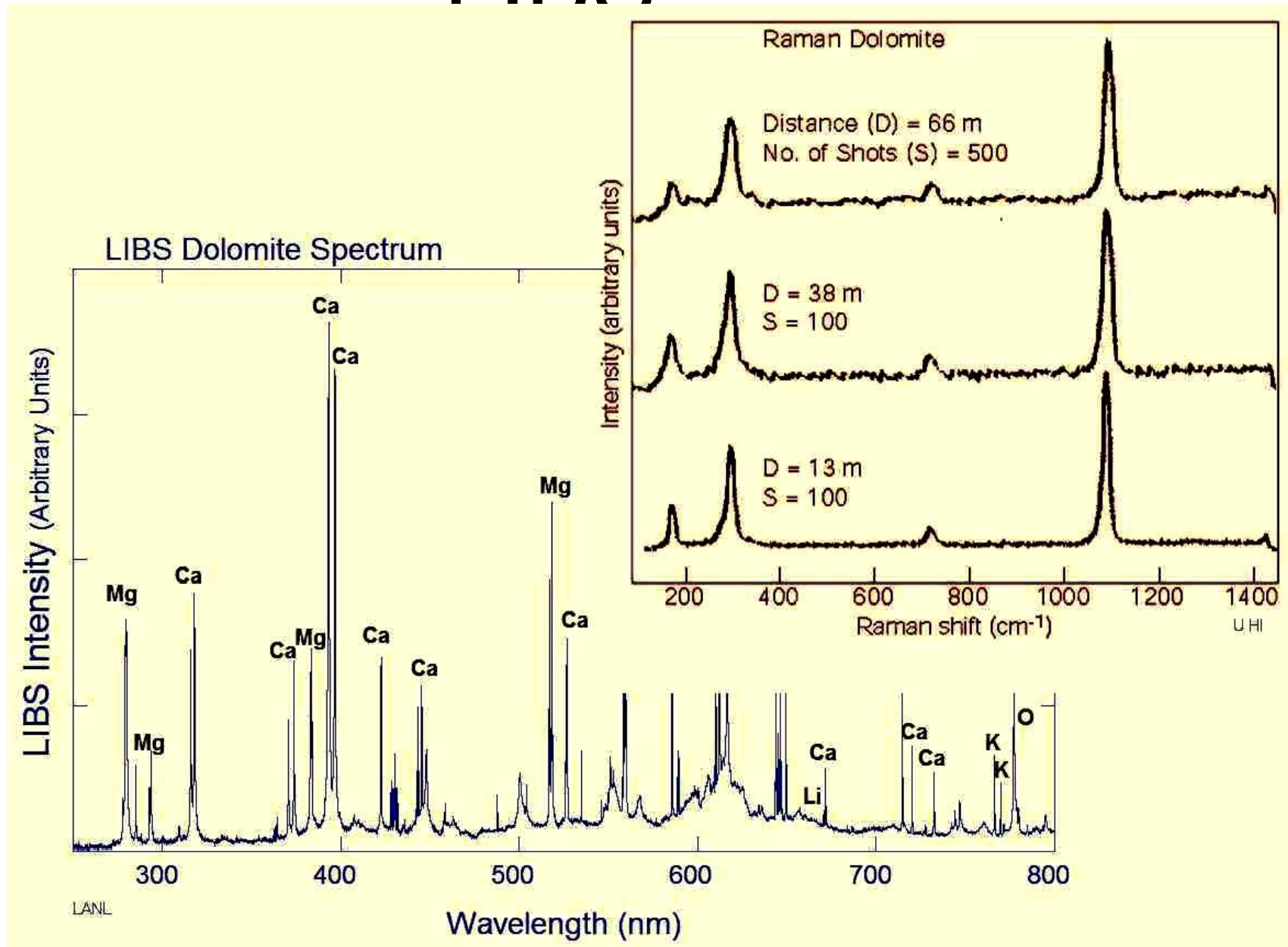


Fig. 1. Optical images (column 1), Raman images (column 2), and spectral bands used for Raman imaging (column 3) of permineralized carbonaceous fossils at or near the upper surfaces of polished chert thin sections: (A) Cell wall in the conductive tissue (lignified xylem) of an aquatic fern cf. *Dennstaedtia* from the essentially unmetamorphosed ≈ 45 -Ma-old Clarno Formation of Oregon. (B) Tangential section of the tubular sheath of a *Lyngbya*-like oscillatoriacean cyanobacterium in a conical stromatolite (*Conophyton gaubitza*) from the subgreenschist facies ≈ 650 -Ma-old Chichkan Formation of Kazakhstan. (C) Transverse cell wall of a broad cellular trichome (*Gunflintia grandis*), and (D) a narrow prokaryotic filament (*G. minuta*), in domical stromatolites of the greenschist facies $\approx 2,100$ -Ma-old Gunflint Formation of Ontario, Canada. Each Raman image was produced by combining several hundred pixel-assigned point spectra ("spexels"), like those shown for each specimen in column 3, acquired over a small square part of the total area analyzed. The resolution of the Raman images is defined by the pixel dimensions of their component spexels; for A–C, $2 \mu\text{m}$ per pixel, and for D, $0.5 \mu\text{m}$ per pixel.

Raman + FTIR mikroskopie

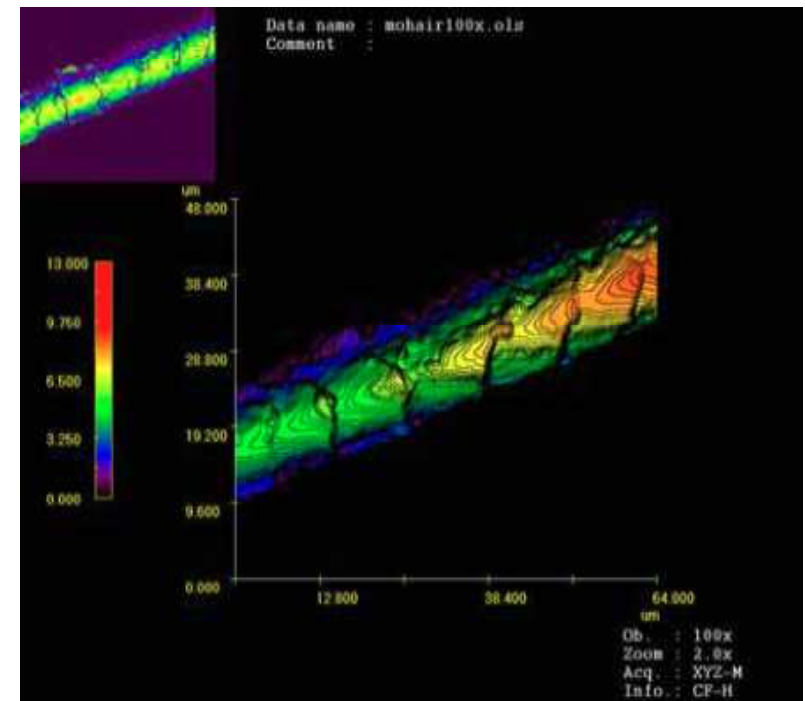
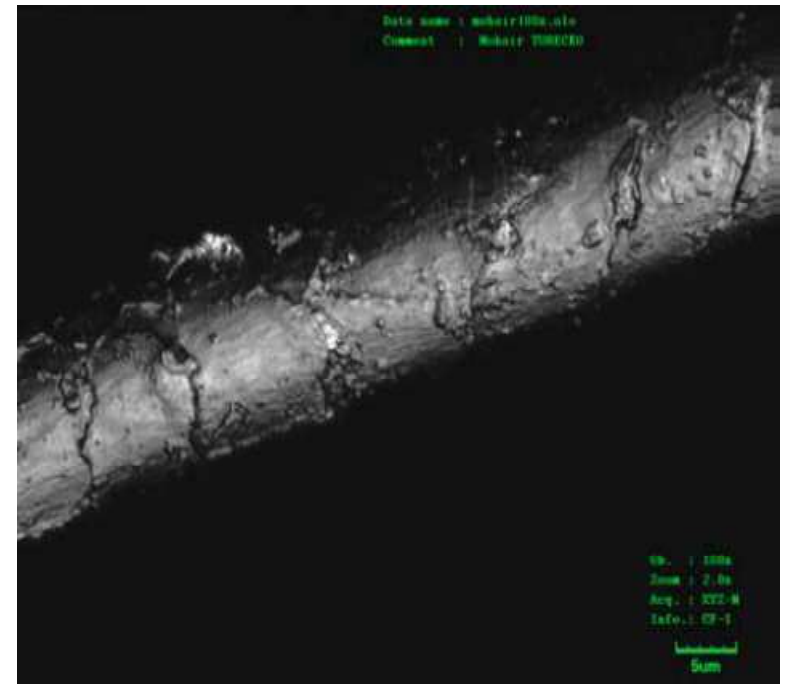
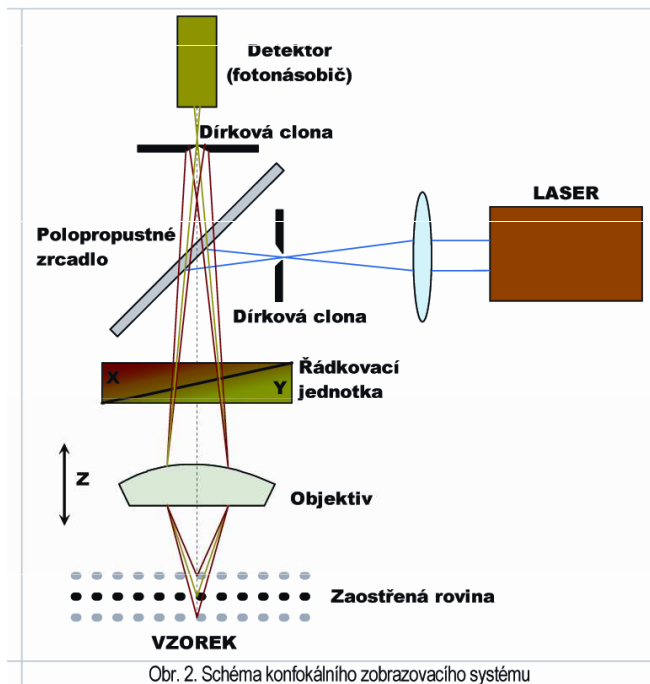


Kombinace Raman + LIBS



Konfokální mikroskopie

Světelným zdrojem je laserové záření. Konfokální mikroskop poskytuje mimořádně ostrý, kontrastní, vysoce informativní obraz s vysokým rozlišením. Struktury nacházející se nad a pod rovinou fokusace nemají téměř žádný vliv na kvalitu obrazu. Hloubka ostrosti je vždy minimální.



CM 3D Mikroskopický snímek vlákna mohérové vlny (Turecko) – objektiv 100x a 2násobný zoom

Konfokální Ramanova mikroskopie

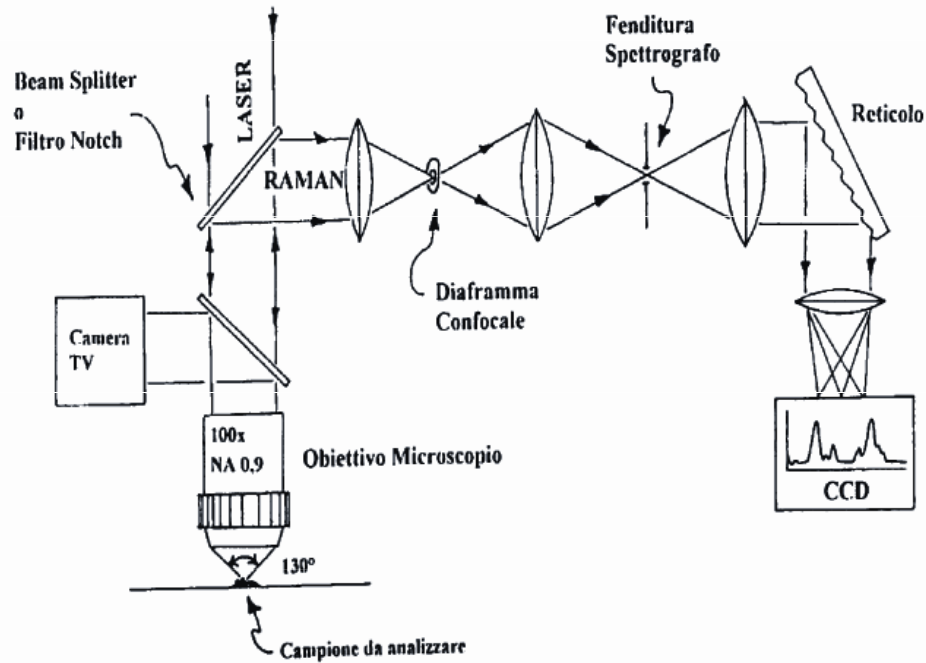
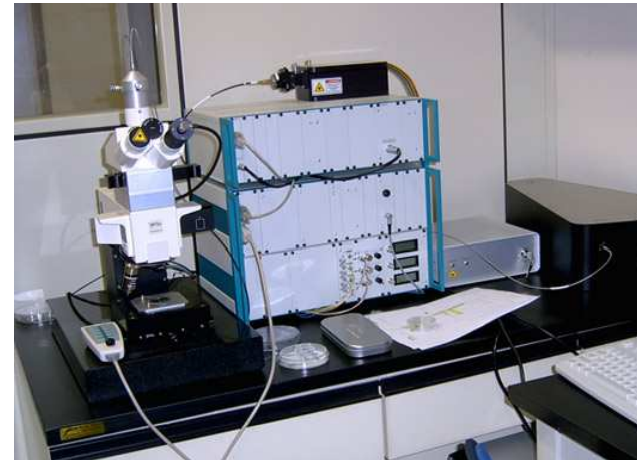


Figure 3. Scheme of confocal Raman apparatus.

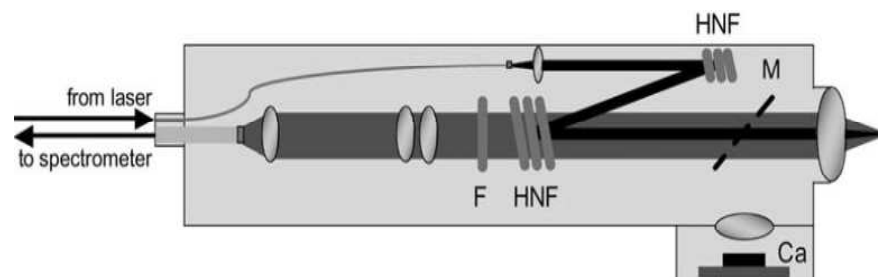
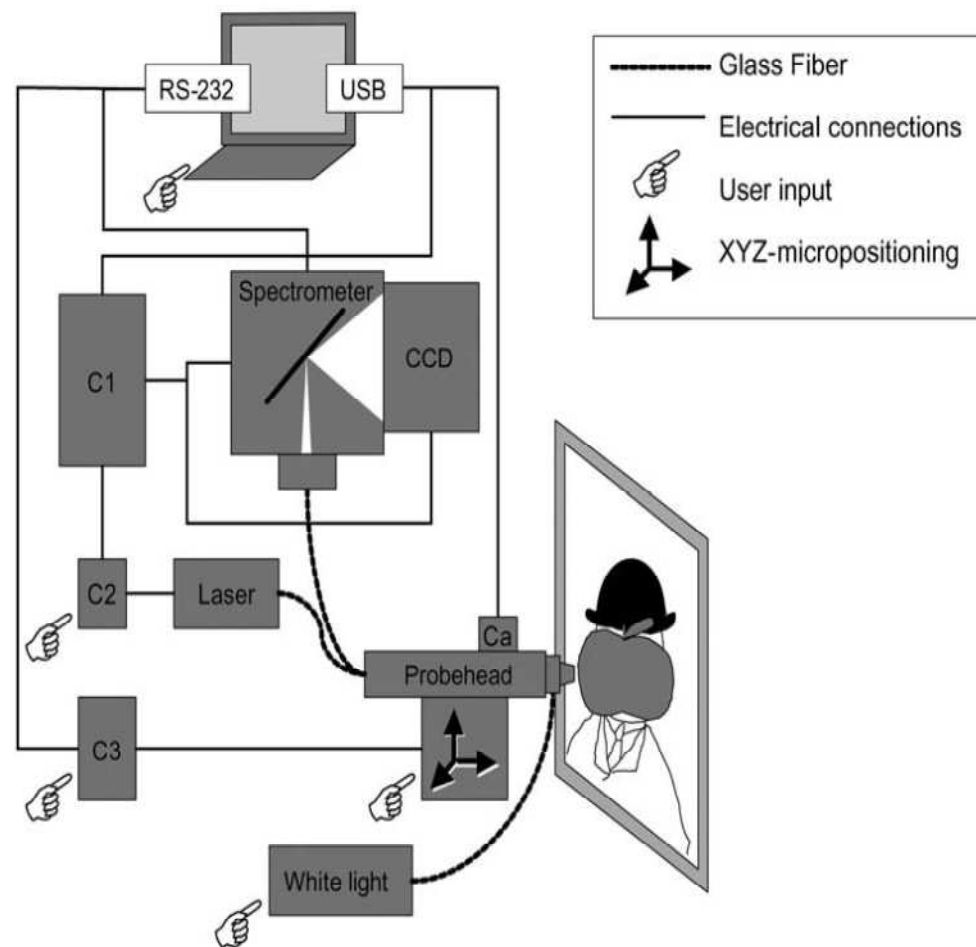


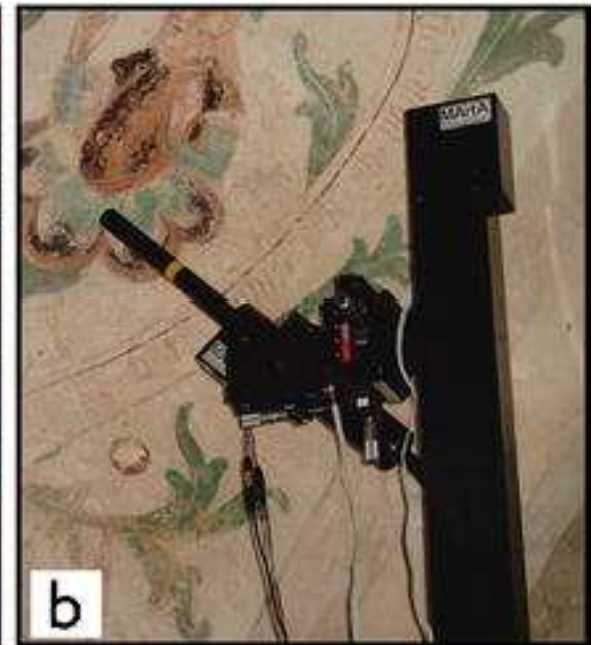
Mobilní zařízení pro Ramanovu spektrometrii

M : 95% propustné zrcadlo pro vizualizaci plochy kamerou (*Ca*).

HNF : holografické filtry odrážející laserový paprsek a propouští ramanovsky posunuté záření (Stokes)

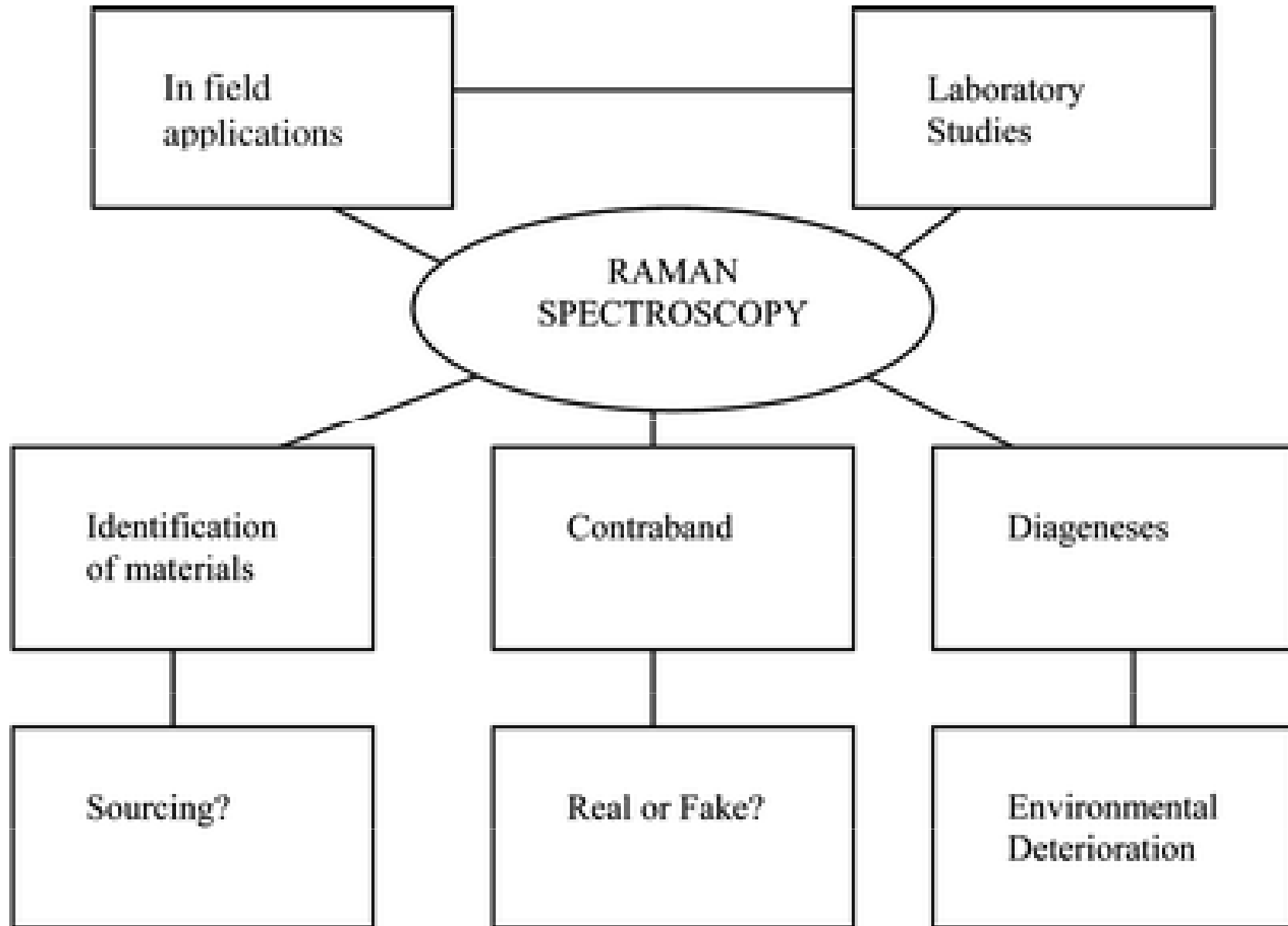
F filtry pro anti-Stokesovskou část spektra





Analýza nástěnných maleb (kaple Ponthoz.)

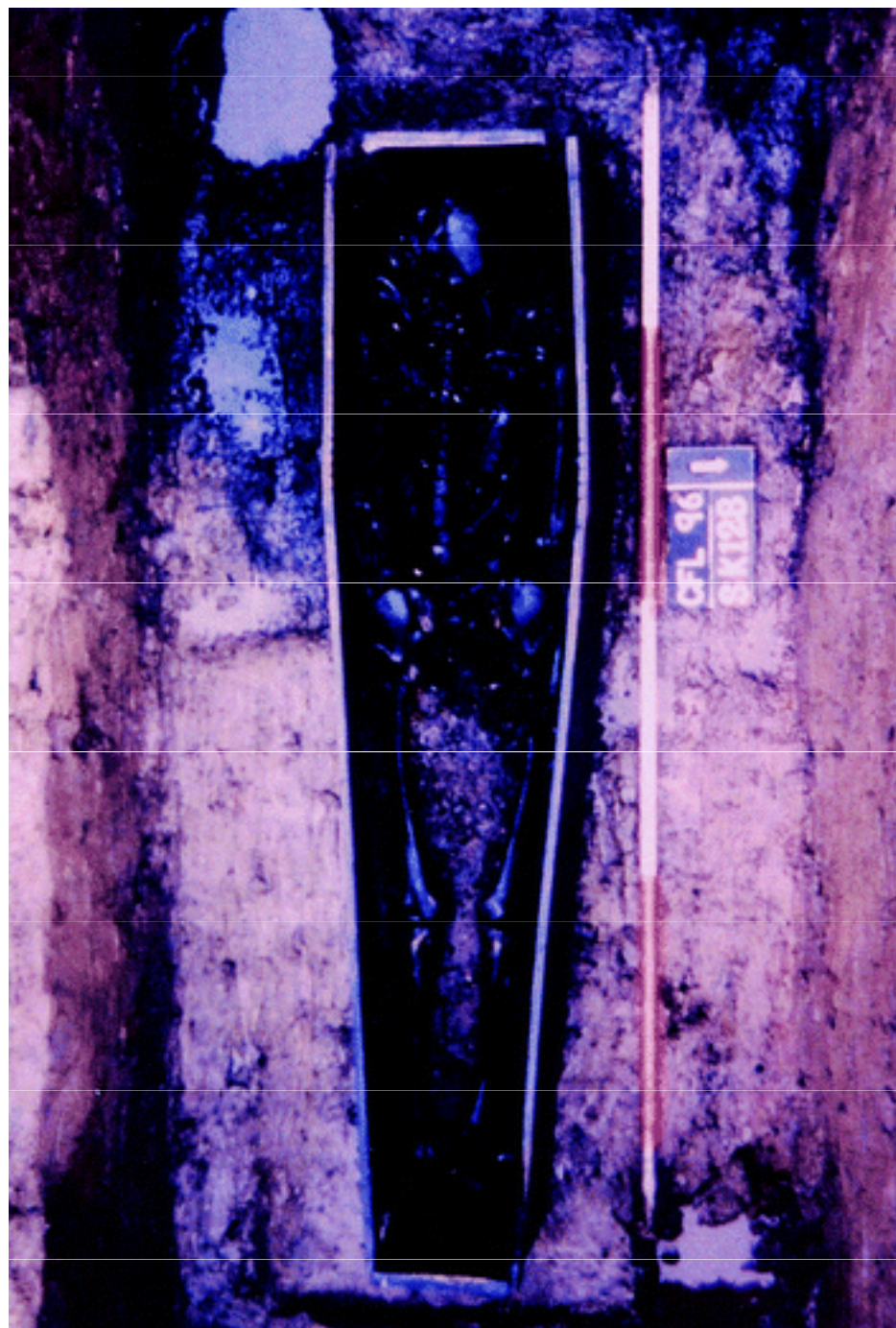
Aplikace Ramanovy spektrometrie

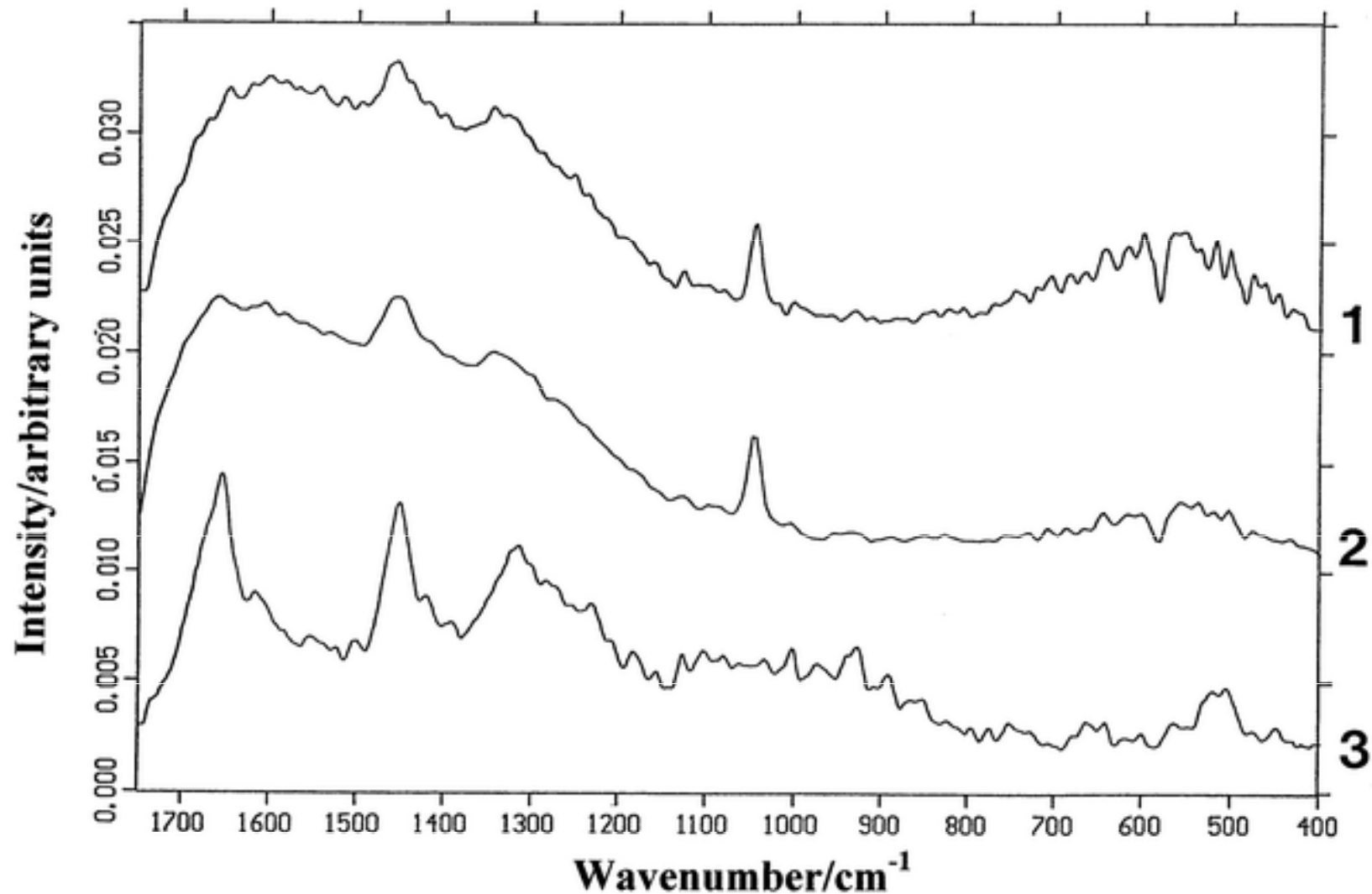


Analýza lidských pozůstatků

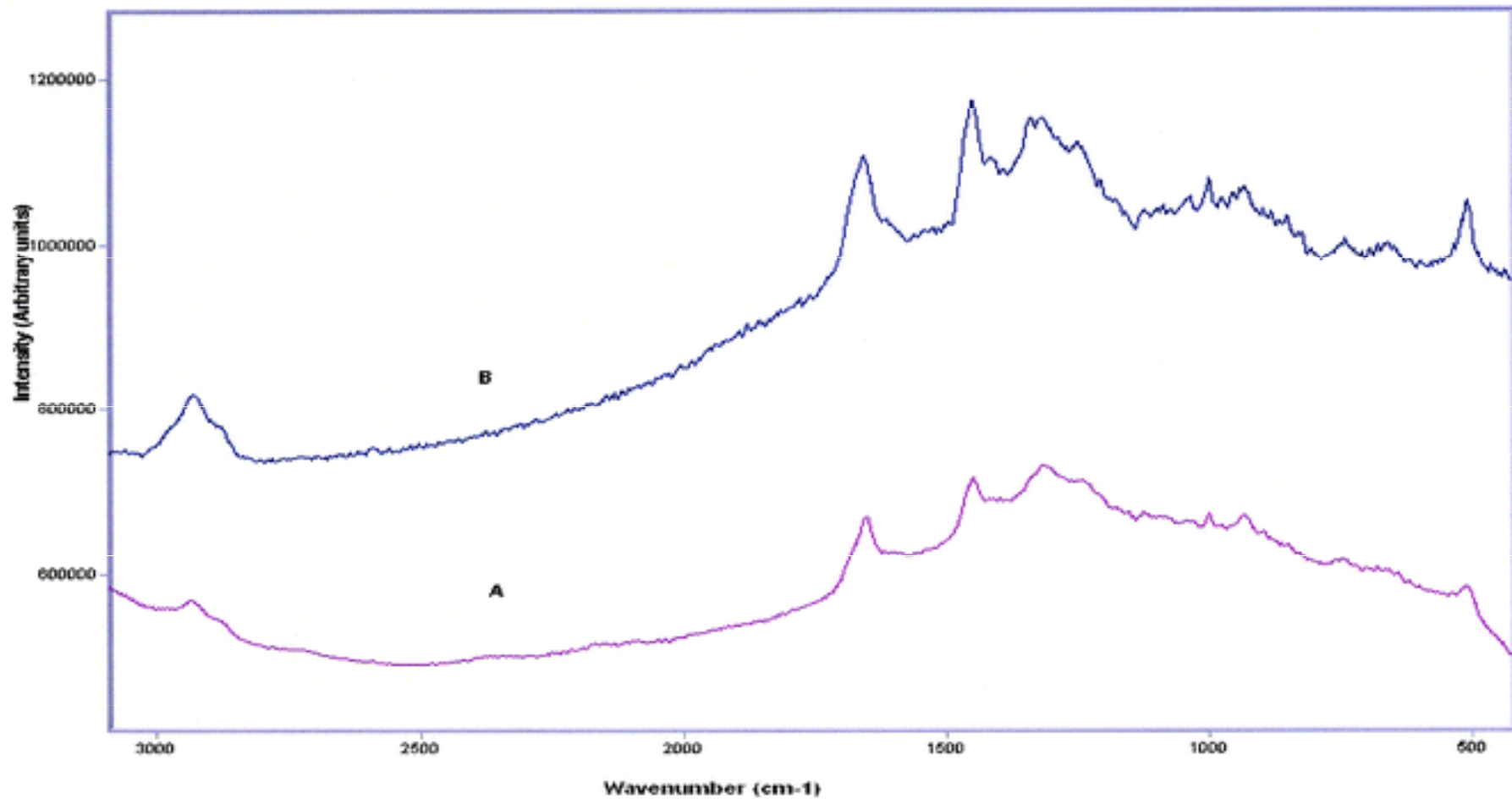
Analýza vlasů

Kosterní pozůstatky z
výzkumu z Newcastle (silně
podmáčená lokalita): měkké
tkáně rozloženy, zachovaly se
vlasy.





Ramanova spektra vlasů z lidského skeletu (pozorována degradace keratinové tkáně), přítomnost pásu 1050 cm⁻¹ ve spektrech 1 a 2 (archeologické vzorky) je charakteristický pro PbCO₃, pravděpodobně z olověné rakve. Vzorek 3 moderní, tmavé vlasy.



Ramanova spektra historických vzorků vlasů ve vynikajícím stavu zachování: Robert Stephenson (1859). A spektrum Stephensonových blond vlasů, B moderní blond vlasy.

Analýza zubů

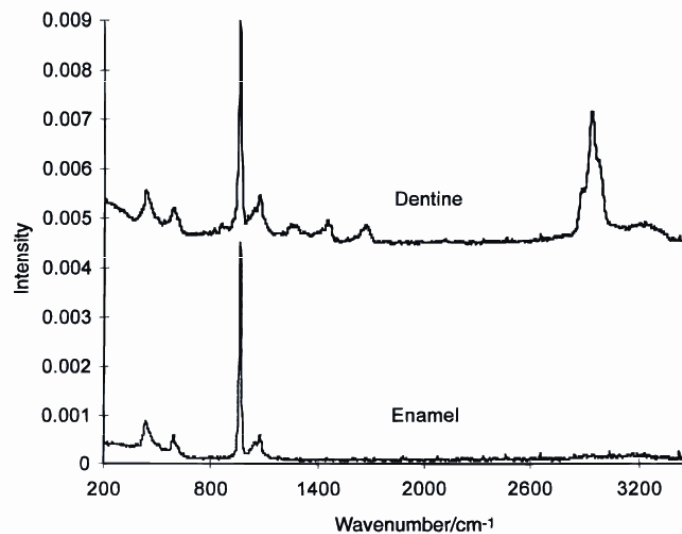


Figure 1. Typical FT-Raman spectra of human tooth enamel & dentine of a transverse section of a human tooth. 1064 nm excitation; 4 cm⁻¹; 120 mW power; 4000 scans.

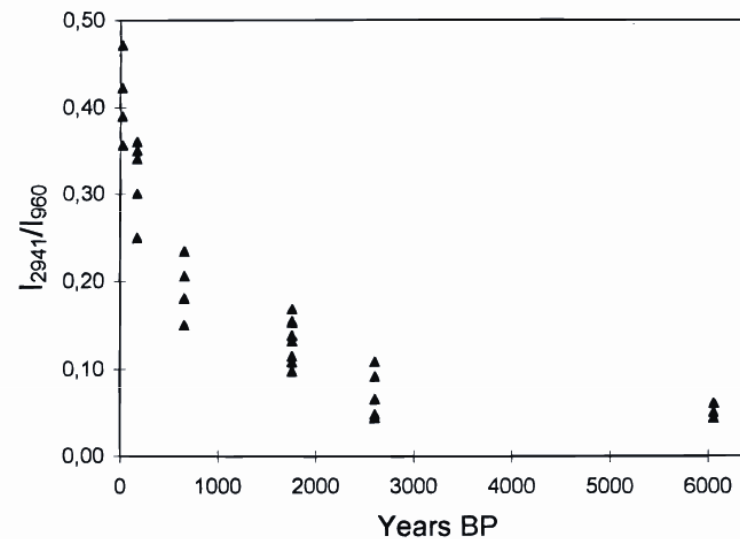


Figure 4. I_{2941}/I_{960} relative intensities as a function of the tooth burial period.

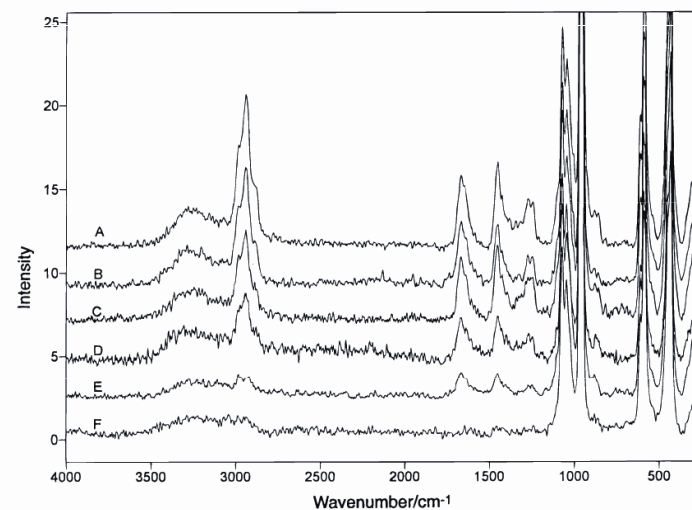


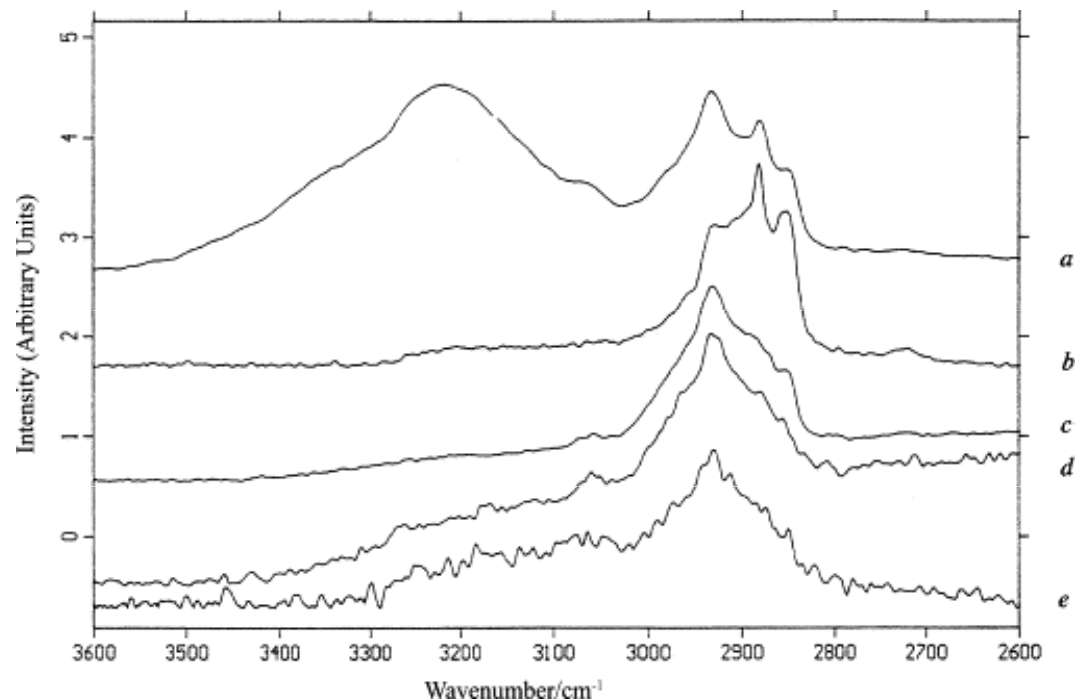
Figure 3. FT-Raman external enamel normalized spectra of the teeth examined: (A) Bologna, Italy, 0 BP; (B) Sassari, Italy, 150 BP; (C) S. Agata, Ravenna, Italy, 650 BP; (D) Bagnacavallo, Italy, 1700 BP; (E) Monte Casasia, Italy, 2700 BP; (F) Passo di Corvo, Foggia, Italy, 5800–6300 BP.

Analýza mumifikovaných tkání



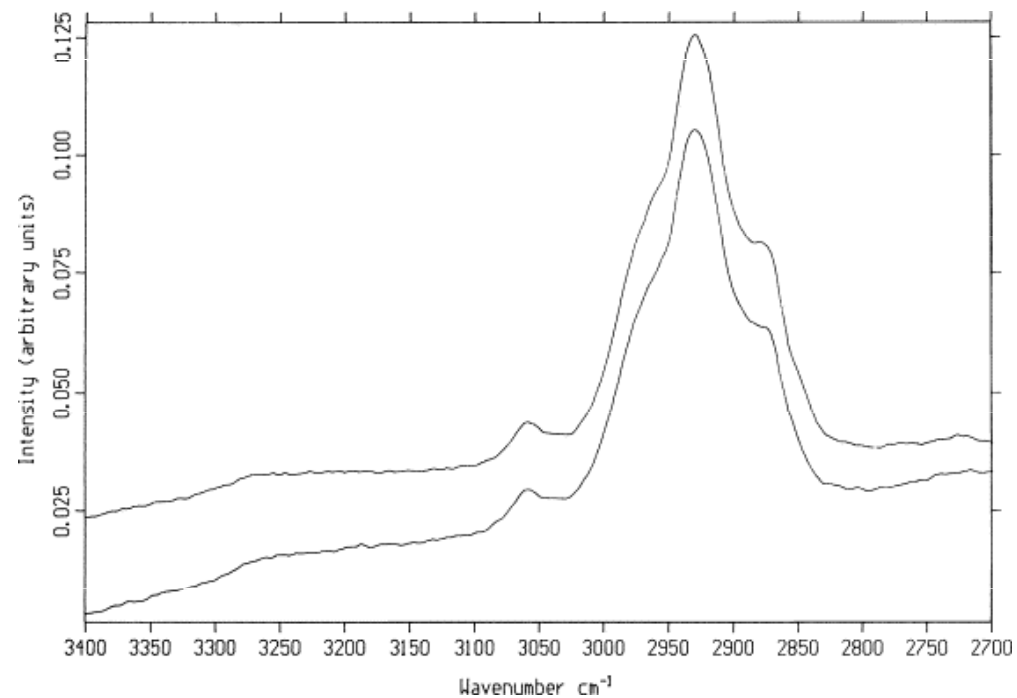
FT-Raman spektra

- (a) současná lidská kůže (stratum corneum),
- (b) stratum corneum ledovcového muže Ötziho,
- (c) peruánská světle-pigmentovaná mumie,
- (d) grónská mumie (30-letá žena)
- (e) peruánská tmavě-pigmentovaná mumie.

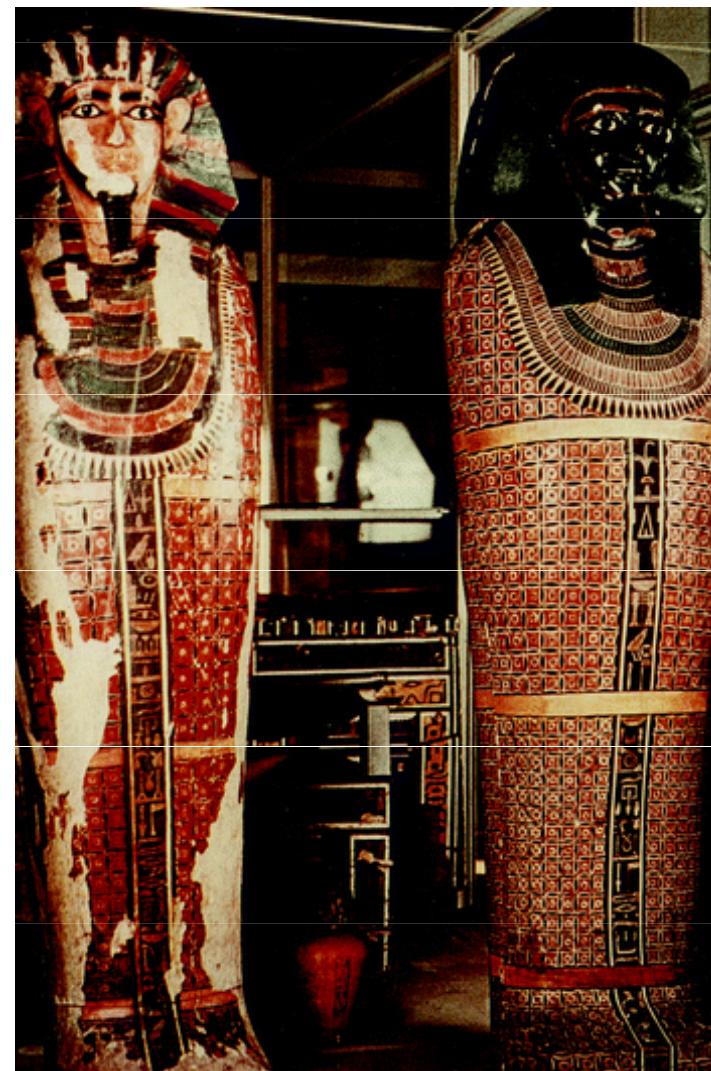


FT-Raman spektra

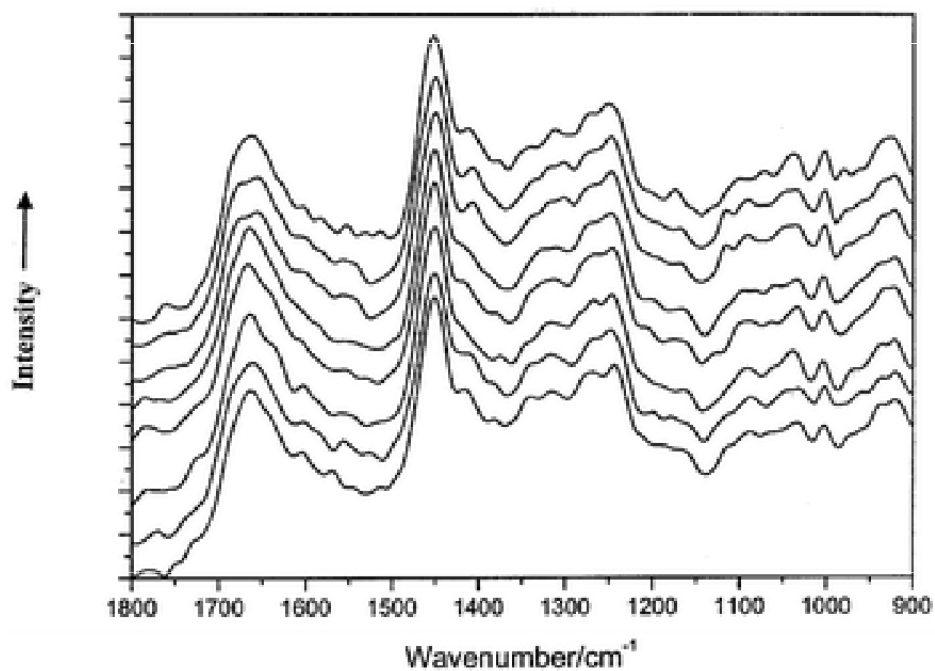
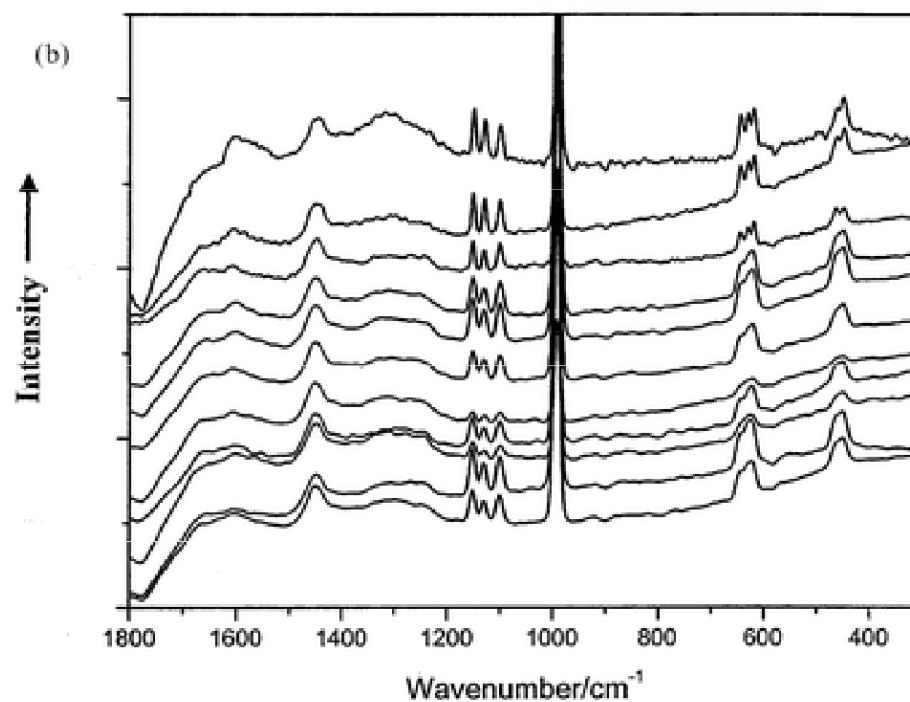
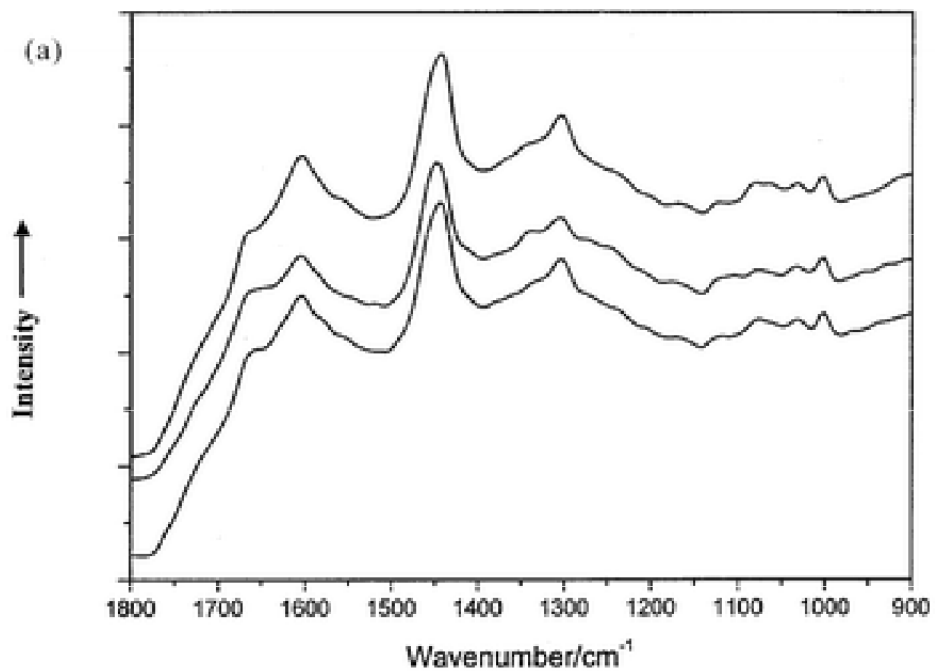
- moderní dětský nehet (nahore)
- nehet mumifikovaného dítěte (Grónsko)
- (dole)



Balzamování nebožtíků



Sarkofágy mumií Khnum-Nakhta a Nekht-Ankha (12. dynastie, cca. 2000 BC).

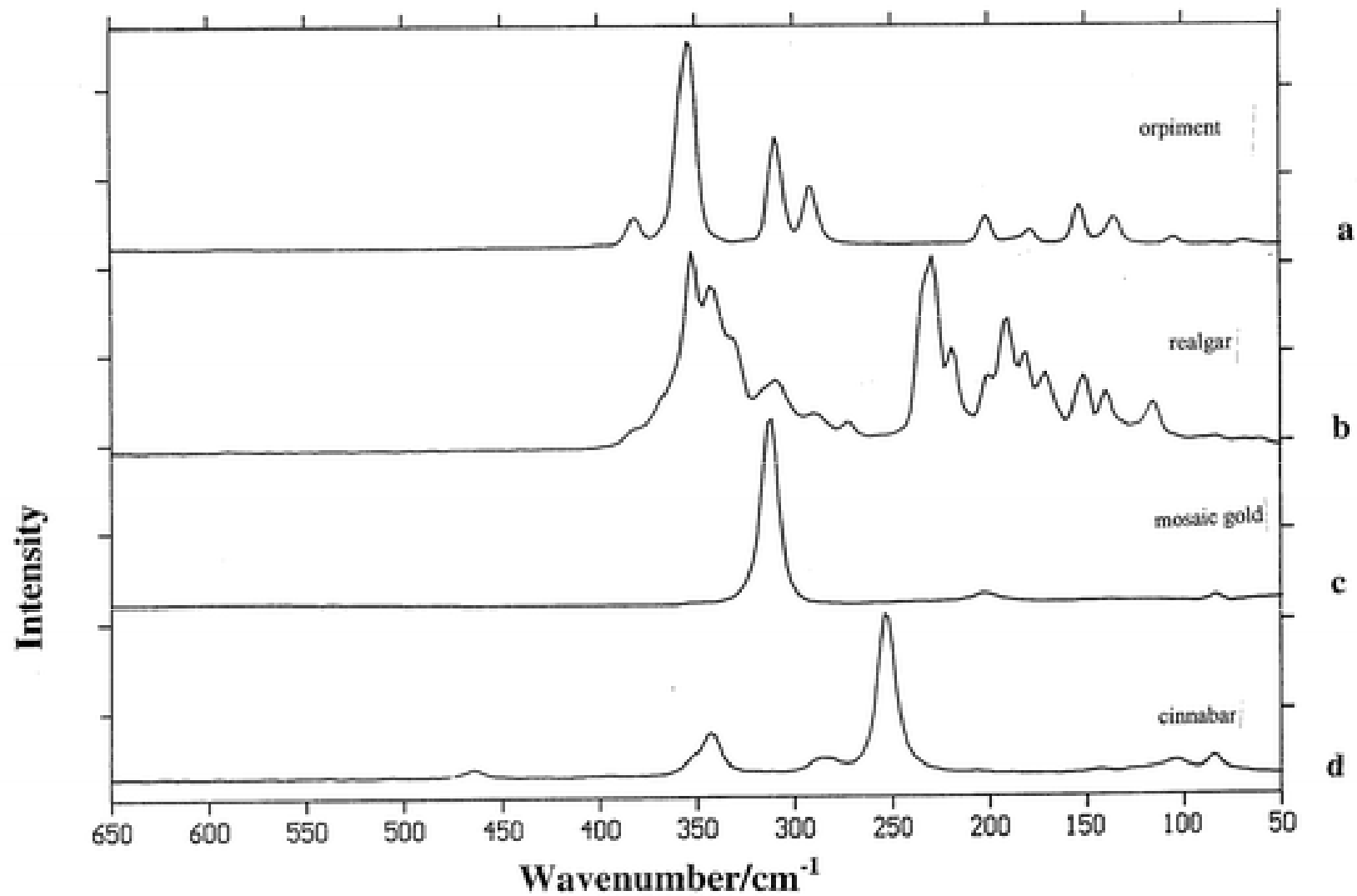


Ramanova spektra mumifikované kůže Nekht-Ankha v různém stavu zachování (a) *nahoře*, špatně dochovaná, (a) *dole*, dobře zachovaná a (b) vzorek obsahující mumifikační substanci – síran sodný (*natron*). Zajímavé je špatné zachování kůže v místech přítomnosti mumifikační chemikálie.

Ramanova spektrometrie pigmentů

Polychromovaná socha sv. Anny v
Santa Maria la Real, Sasamon,
Španělsko (13. stol.).





Ramanova spektra auripigmentu (As_2S_3), realgaru (As_4S_4), mozaikového zlata (SnS_2) a rumělký (Hg S).

Oltář ze “San Antolín y San Bernabé”

<i>Pigment</i>	<i>Chemical formula</i>	<i>Raman bands cm^{-1}</i>
Vermilion	HgS	255, 309, 347, 376
Azurite	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	251, 404, 623, 770, 838, 1098
Malachite	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	153, 168, 179, 223, 272, 352, 435, 516, 538, 722, 755, 1062, 1100, 1372, 1496
Lead White	$PbCO_3$	409, 1054
Lapislazuli	$Na_8[Al_6Si_6O_{24}]S_n$	258, 286, 545, 581, 802, 1097, 1358, 1642
Massicot	PbO	286, 384, 419
Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	182, 216, 416, 495, 623, 673, 1009, 1140

Table 1. Chemical formula and Raman band observed (in cm^{-1} , wavenumber) of the identified pigments.

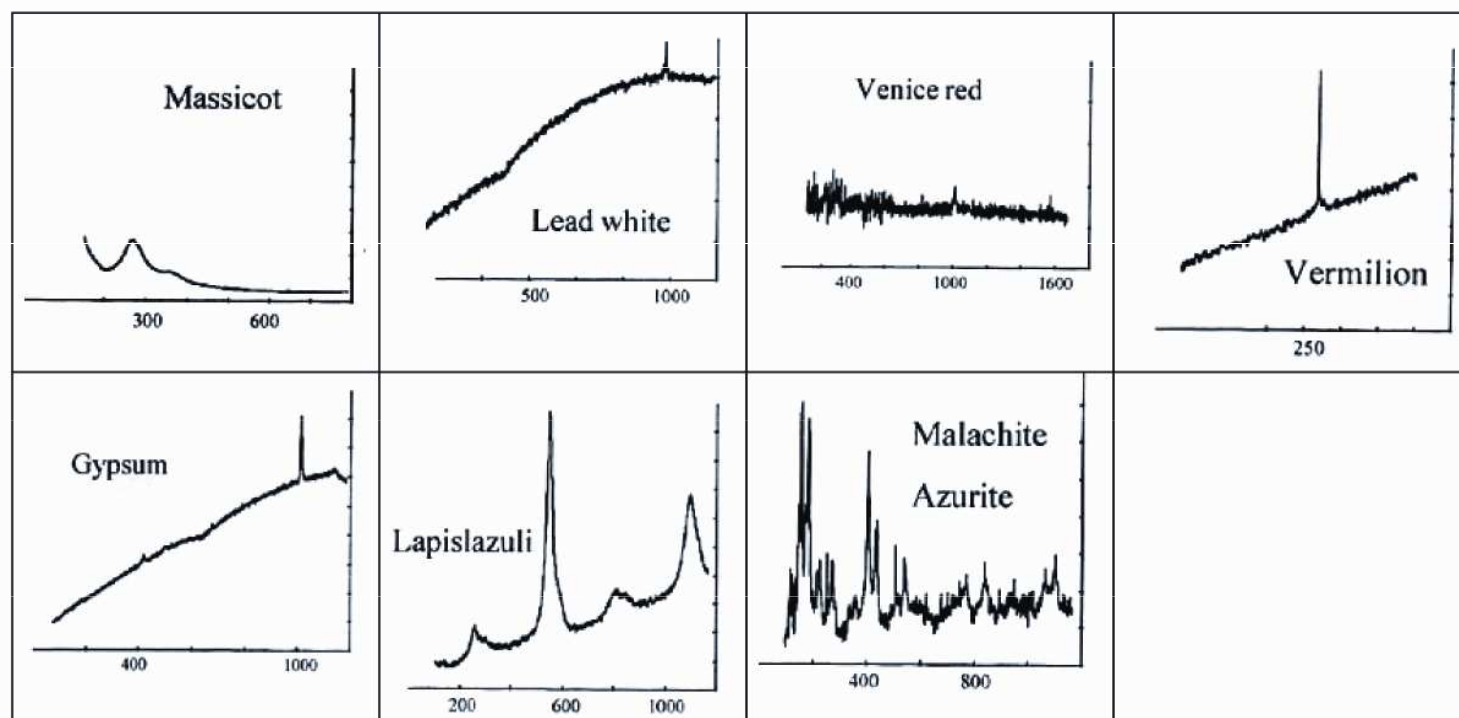
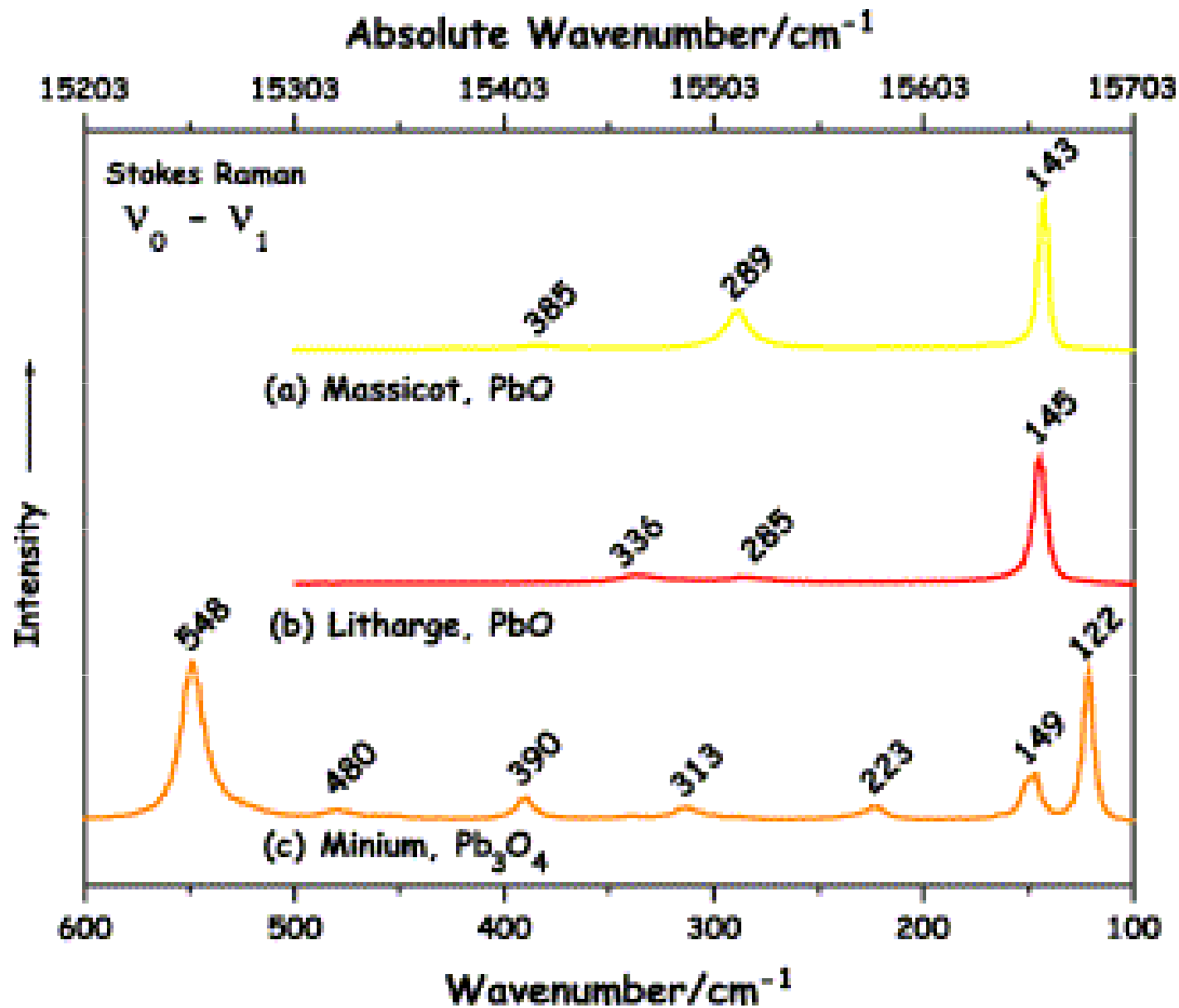


Fig. 5. The Raman spectra of the pictorial materials obtained from the “San Antolín y San Bernabé” altarpiece. The axis are Raman intensity and wavenumber (cm^{-1}).



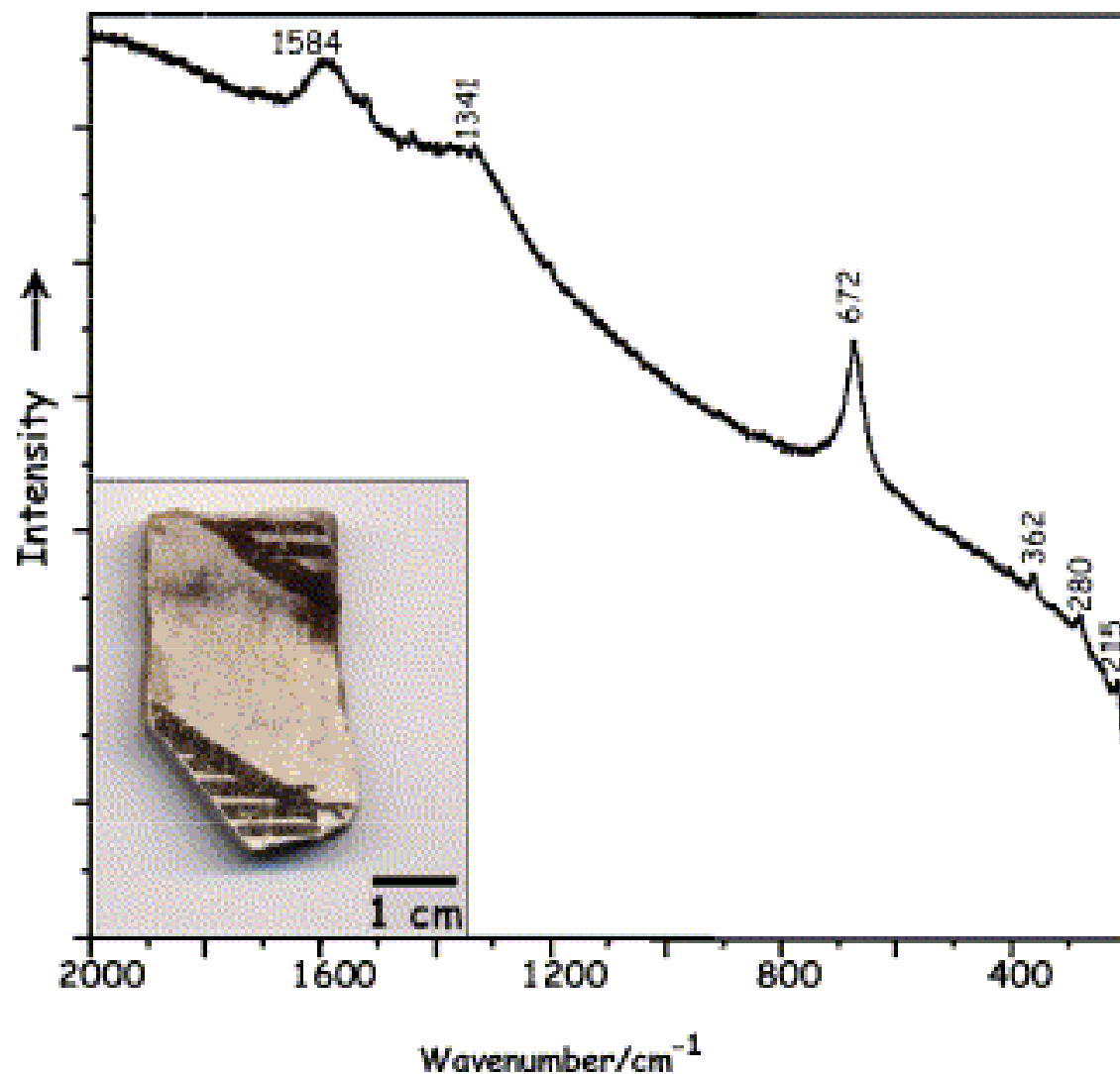
Ramanova spektra (a) orthorhombický masicot, (b) tetragonal klejt (both PbO), (c) suřík (Pb₃O₄).

Identifikace pigmentů na keramice

Ramanovo spektrum černé malby na černobílého střepu (Ancestral Puebloan) z Wallace Ruin, Colorado.

saze, „carbon black“ (1584 a 1341 cm^{-1})

magnetit (hlavní pás při 672 cm^{-1})



Rozpoznání imitací

Přírodní barevné korály
(karoten)

Barvené korály

Imitace korálů

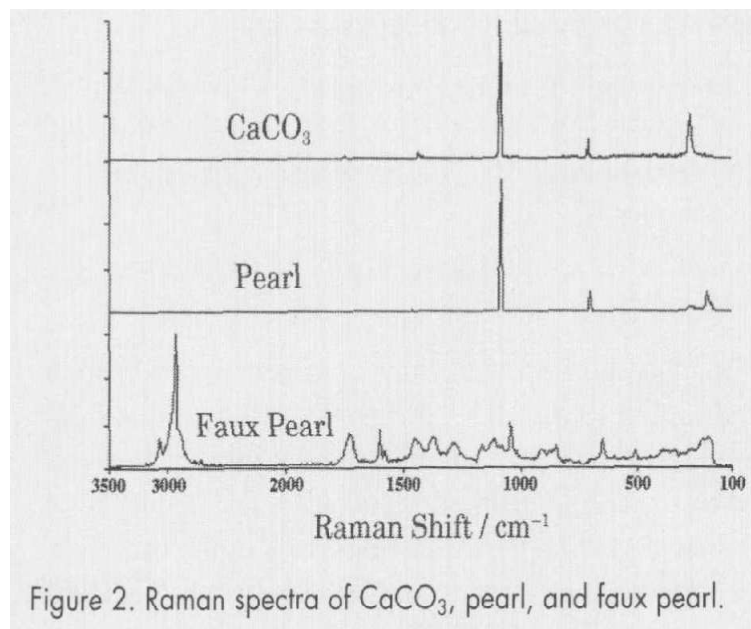
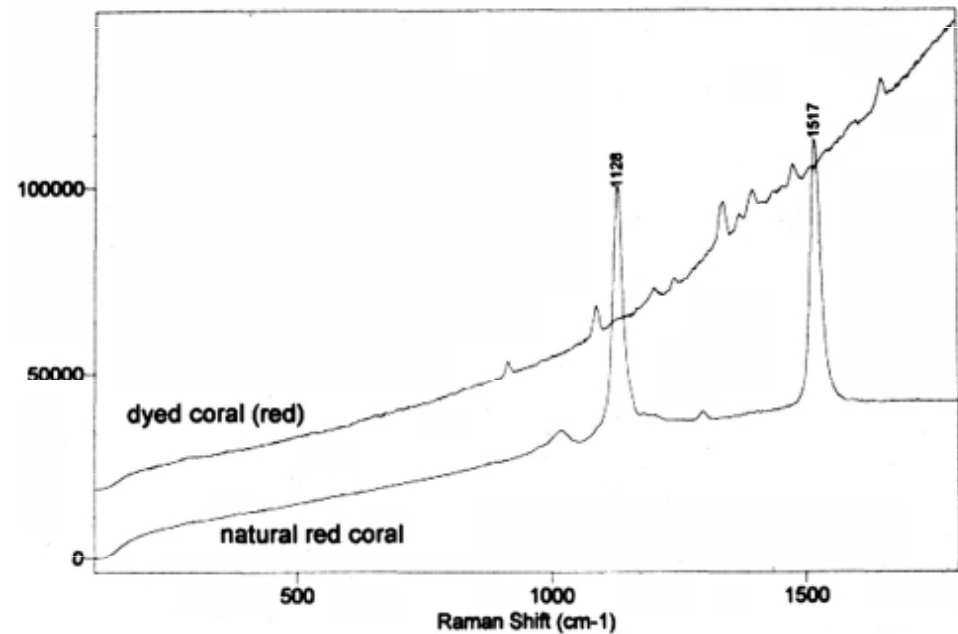
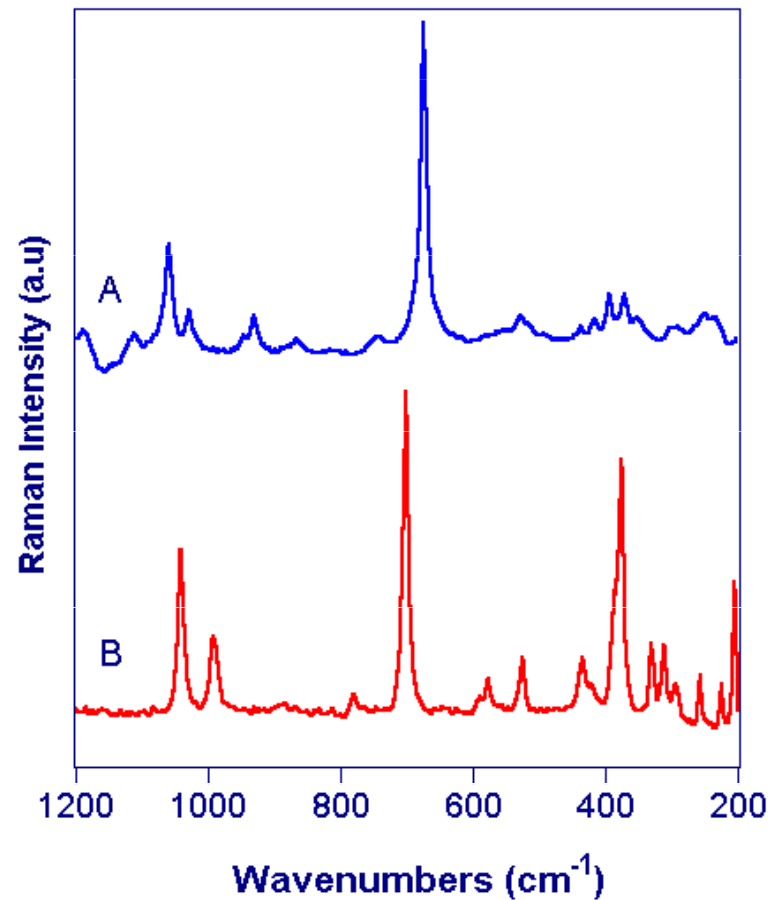


Figure 2. Raman spectra of CaCO₃, pearl, and faux pearl.



Identifikace drahých kamenů



Nefrit - $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

Jadeit - $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$



Identifikace slonoviny



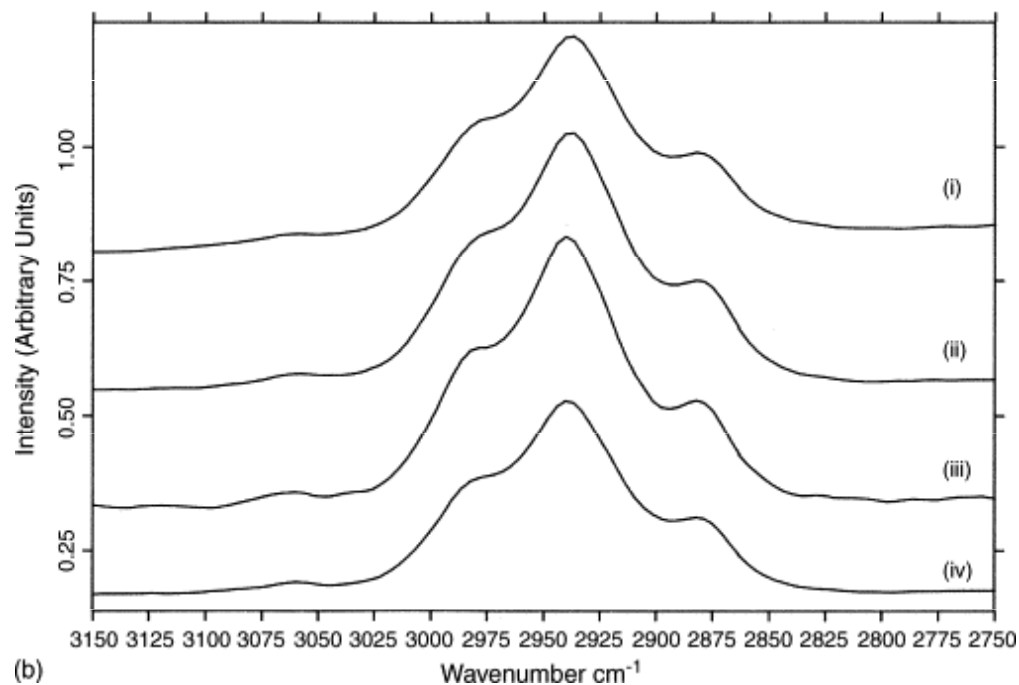
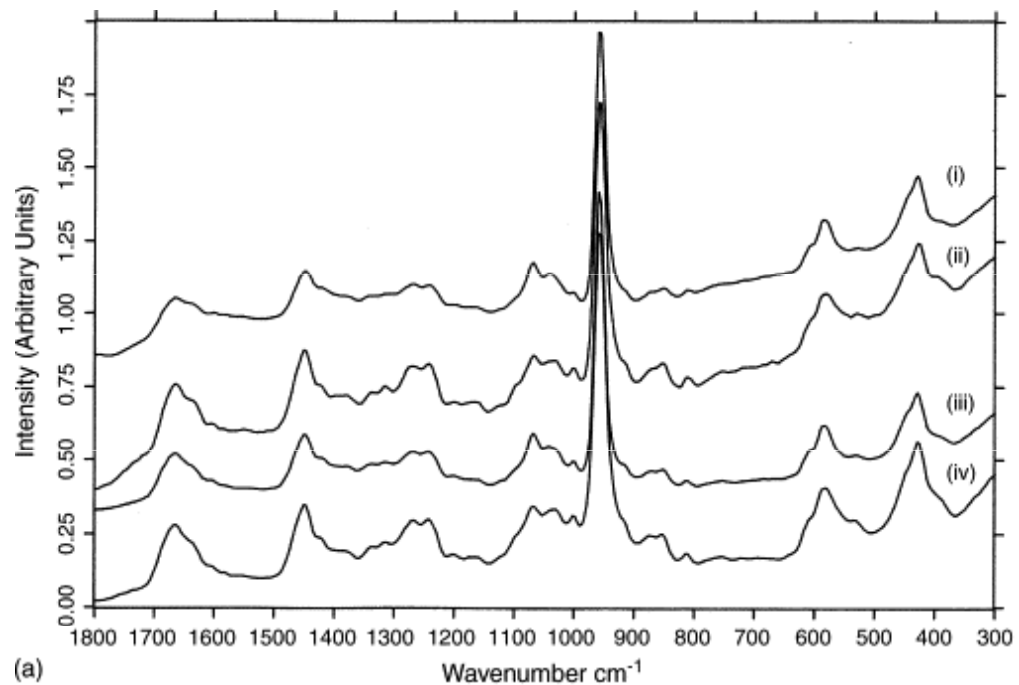
FT-Ramanova spektra:

Římské pečtidlo (i)

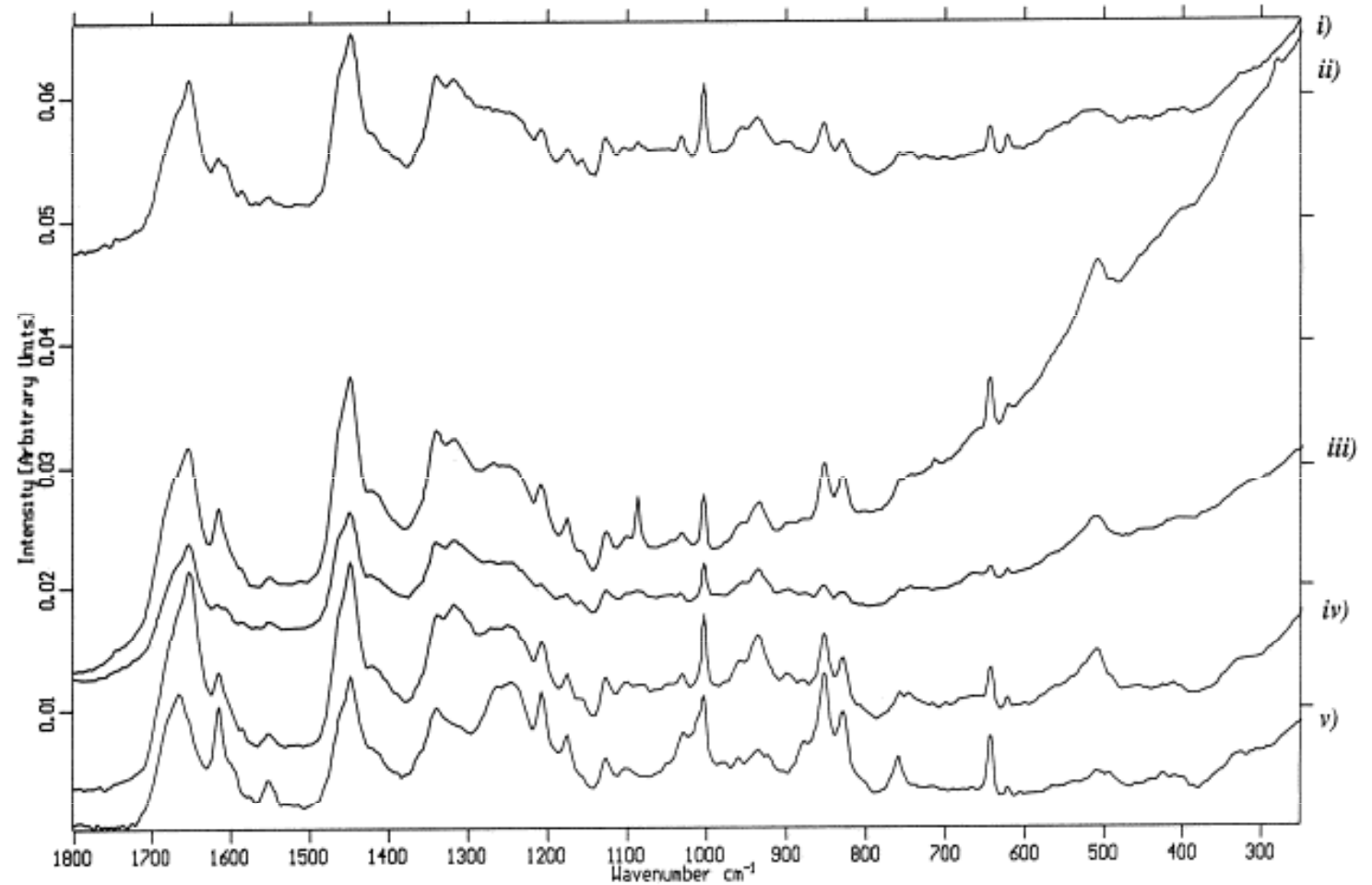
africký slon (ii),

vorvaň (iii)

hroch (iv)



Identifikace rohoviny (keratinů)



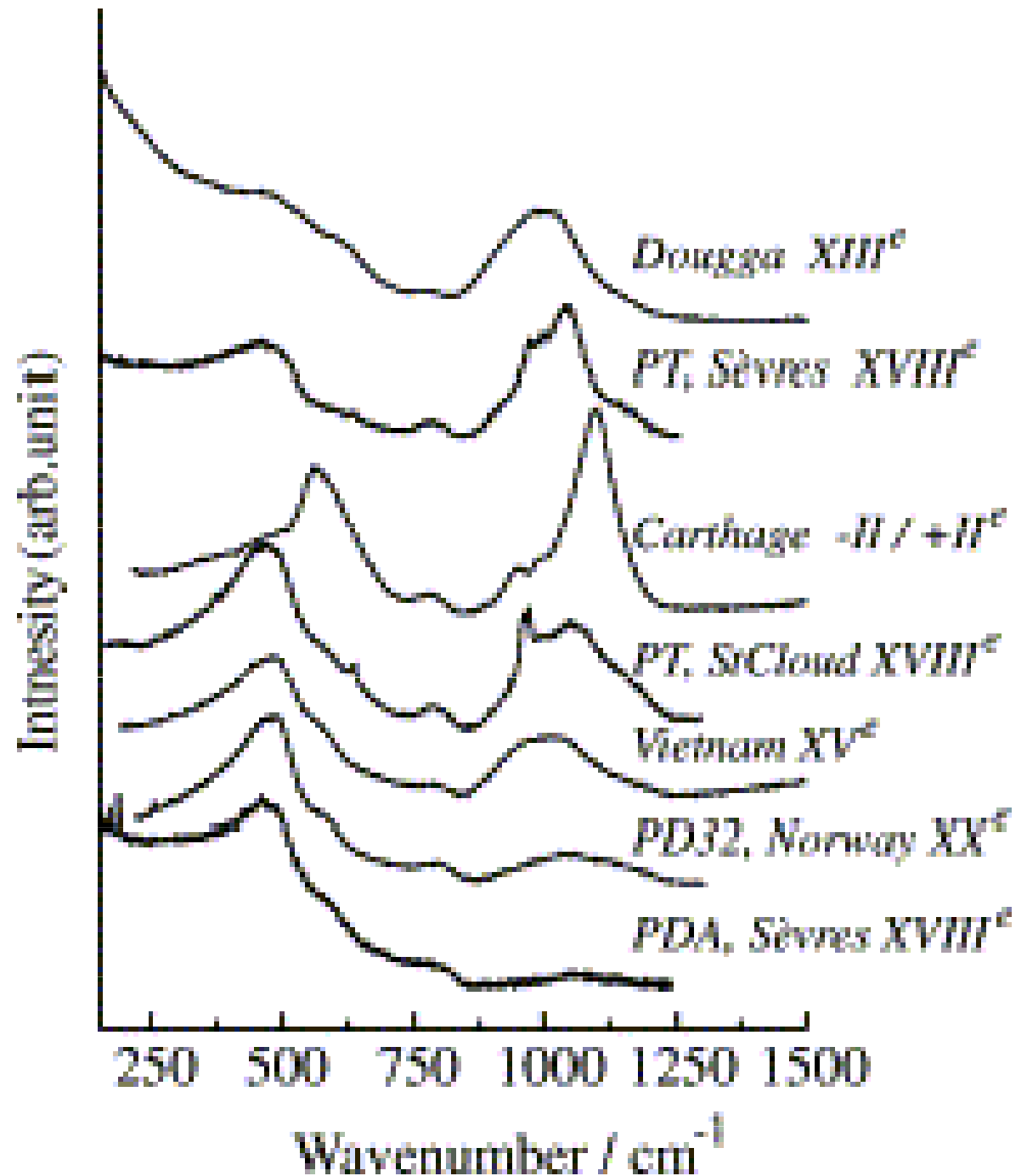
FT-Ramanova spektra: (i) kopyto, (ii) roh kudu, (iii) nehet, (iv) kravský roh, (v) želví krunýř

Glazury a porcelán



Ramanova spektra glazur/skel:

Dougga (Ifriqiya), měkký porcelán
Sèvres, kartaginské korálky, měkký
porcelán St-Cloud, vietnamský
porcelán Chu Dâu, moderní
Norwichský tvrdý porcelán, tvrdý
porcelán Sèvres.

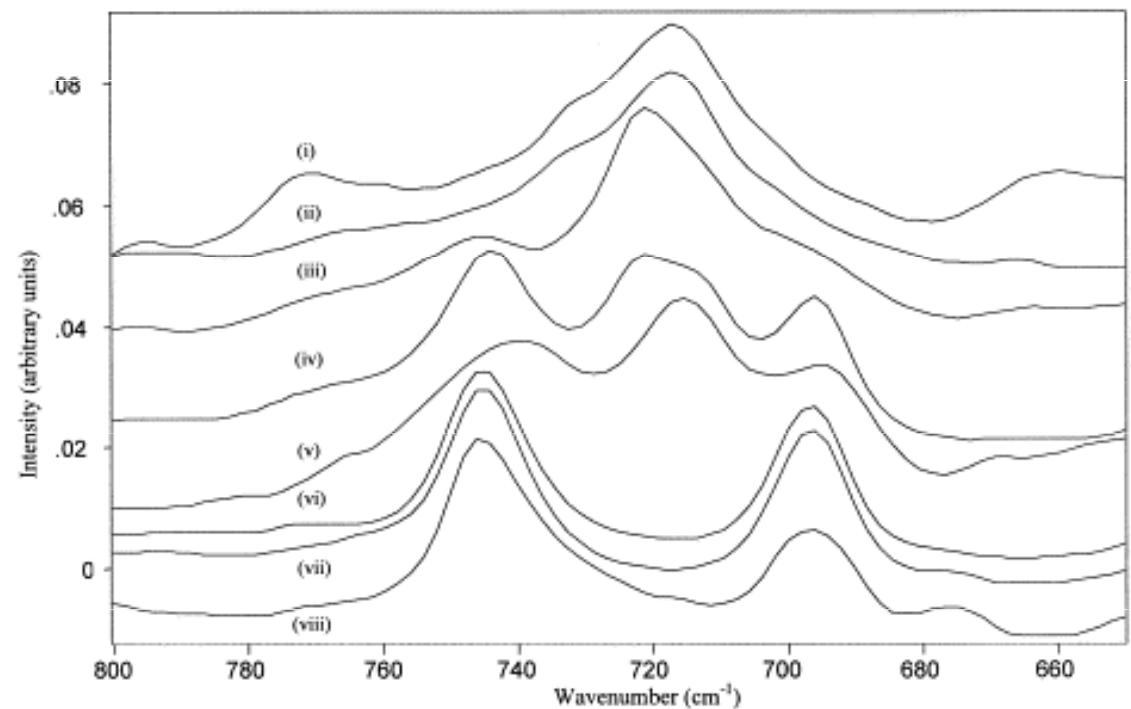
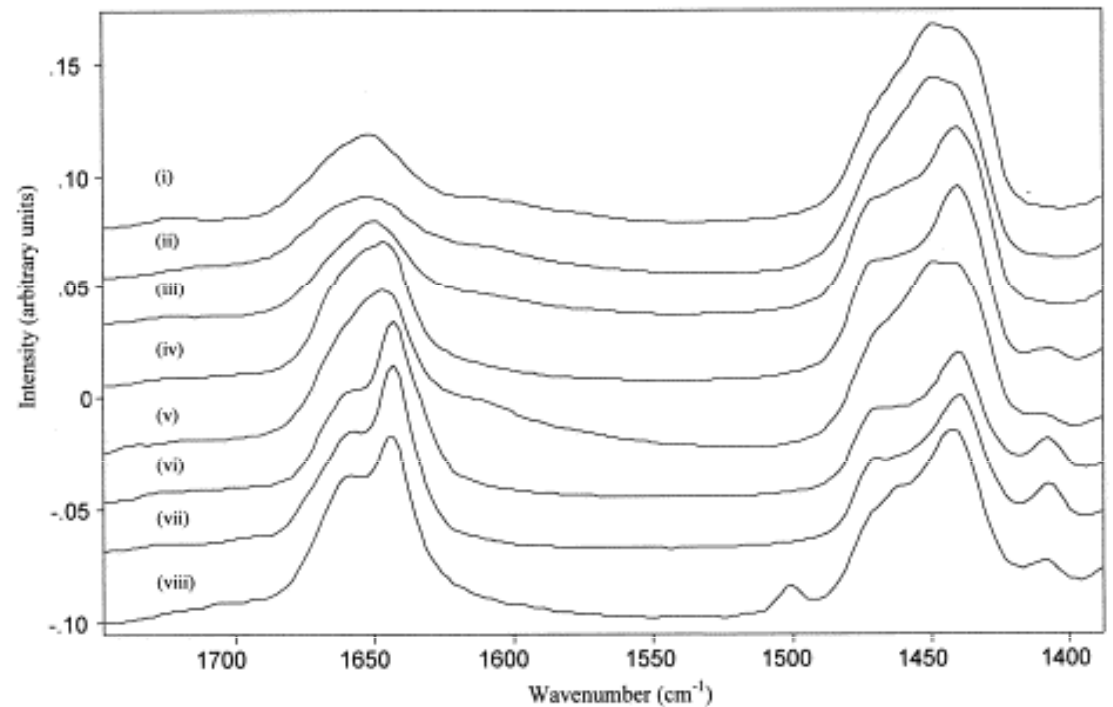


Identifikace fossilních pryskyřic



Fossilní pryskyřice:

(i) Barma, (ii) Libanon, (iii) Mexiko,
(iv) Dominikánská republika, (v) V
pobřeží Anglie, (vi) V Afrika, (vii)
Kolumbie, (viii) S Německo.





dammara



sandarac

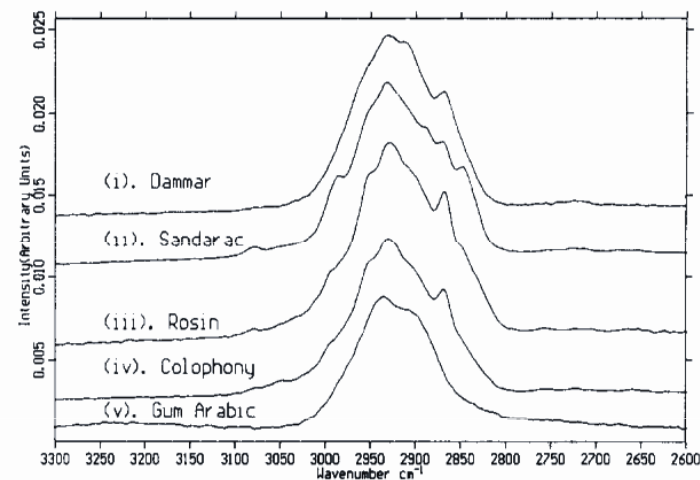


Fig. 2. FT-Raman spectra of the $\nu(\text{CH})$ stretching region, $2600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ ($\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$ laser excitation at 1064 nm ; nominal laser power, 50 mW ; spectral resolution, 4 cm^{-1} ; 2000 scans accumulated).

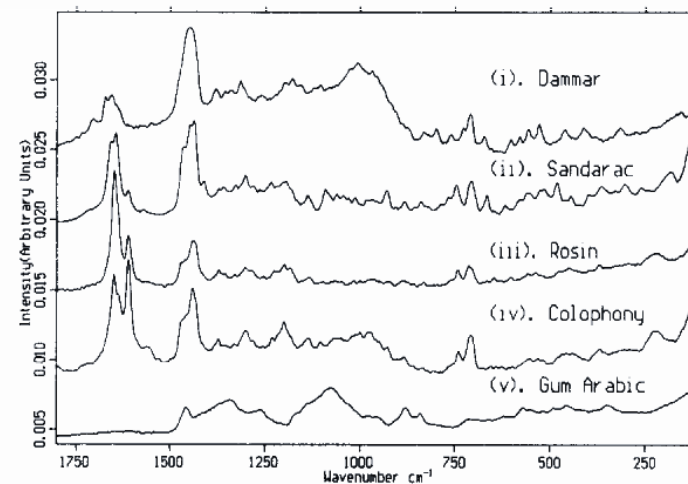
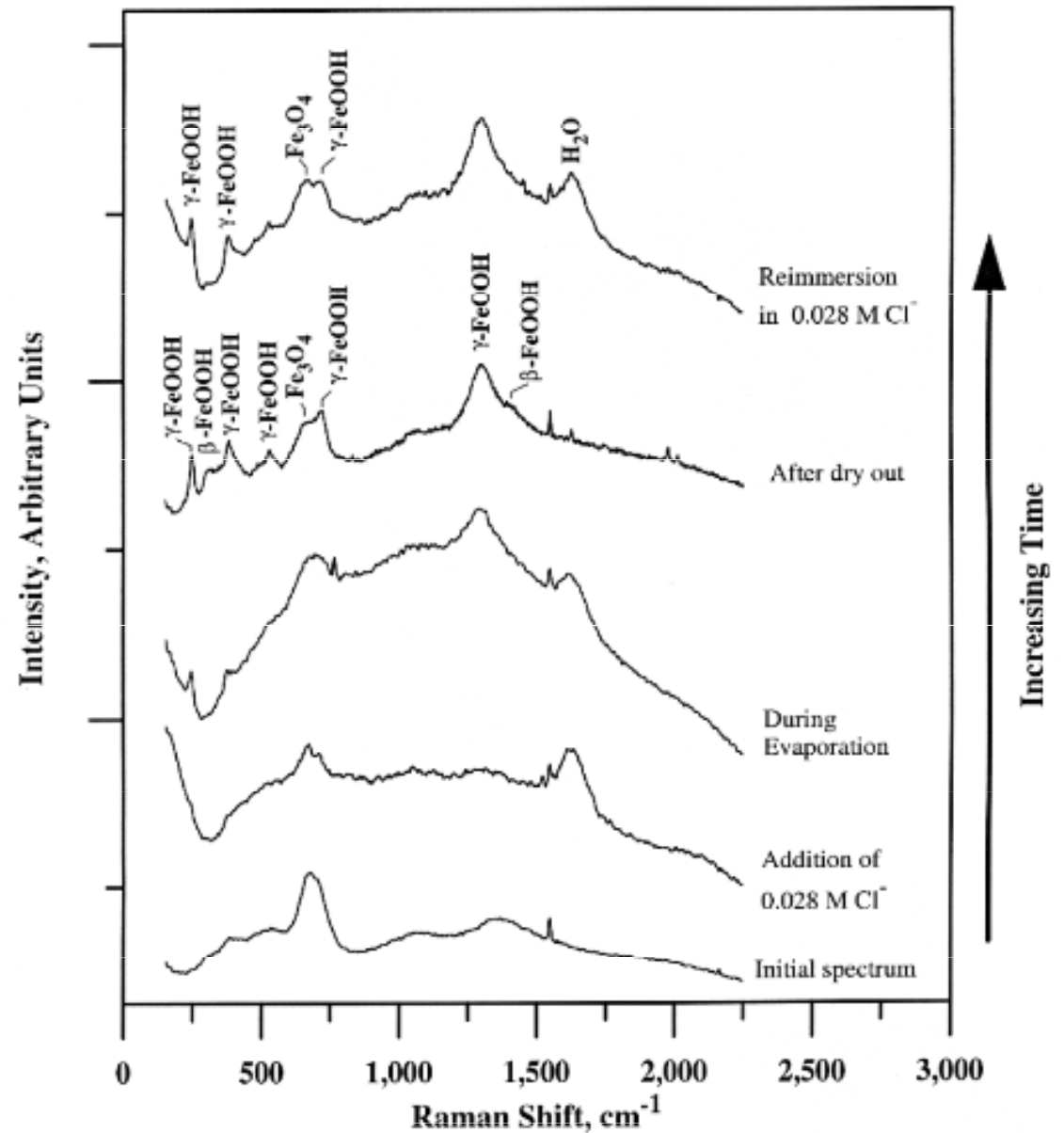


Fig. 3. FT-Raman spectra of the wavenumber region $100\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$; conditions and sample identification as for Fig. 2.

Korozní produkty



Identifikace textilních vláken

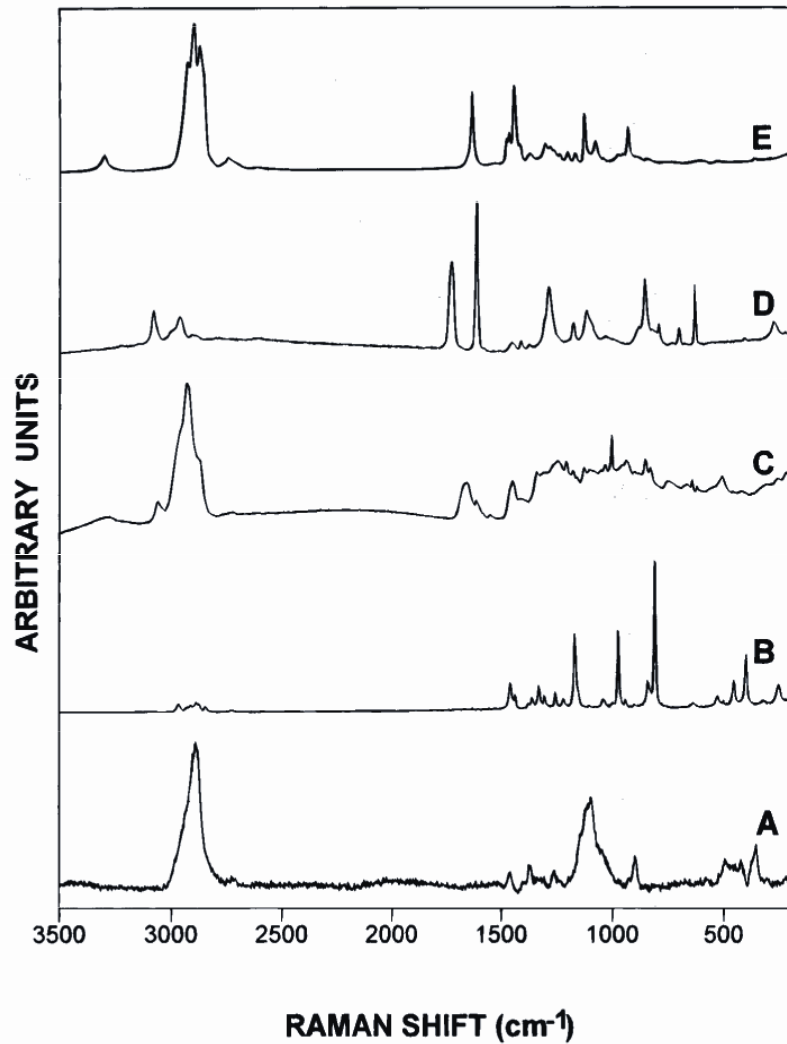


FIG. 1—Raman microprobe spectra of a range of fiber types using excitation at 632.8 nm. (A) rayon; (B) polypropylene; (C) wool; (D) polyester; (E) nylon.

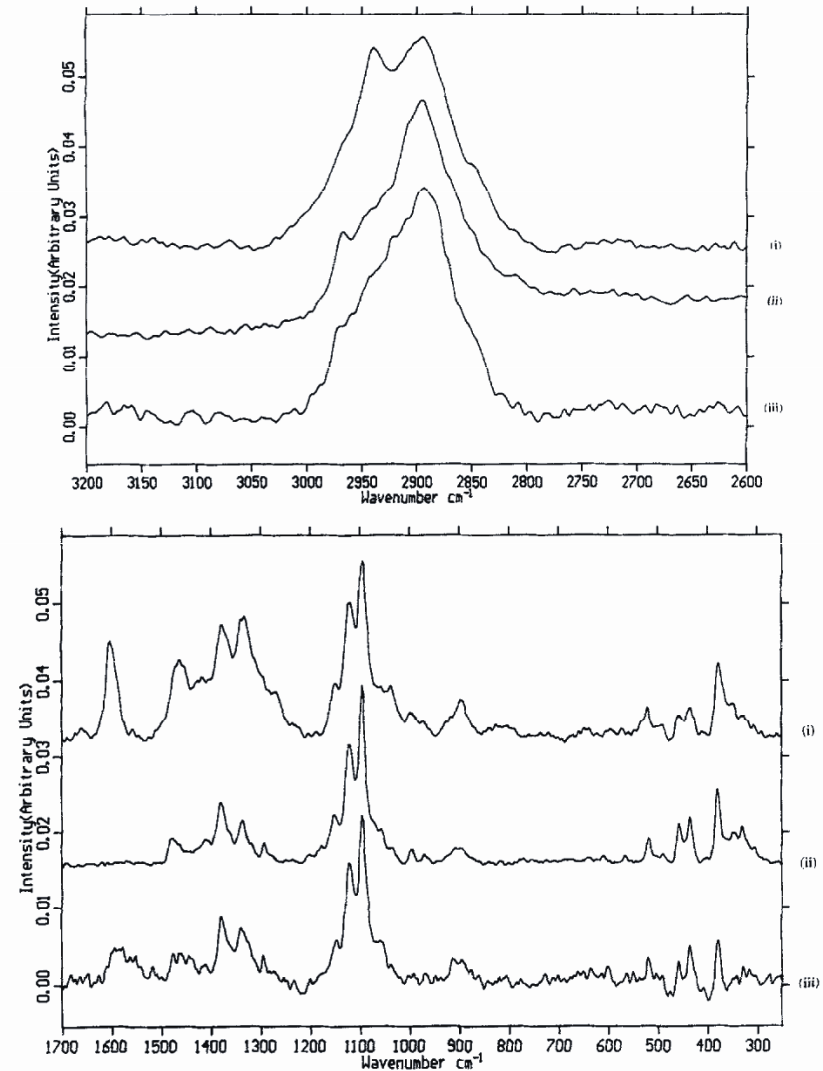


Fig. 2. FT-Raman spectra of soft bast fibres, (i) jute; (ii) ramie; and (iii) flax: (a) 2600–3200 cm^{-1} region; (b) 200–1700 cm^{-1} region: 1064 nm excitation, spectral resolution 4 cm^{-1} , 2000 scans accumulated, laser power 40 mW.

Degradace Iněných textilií

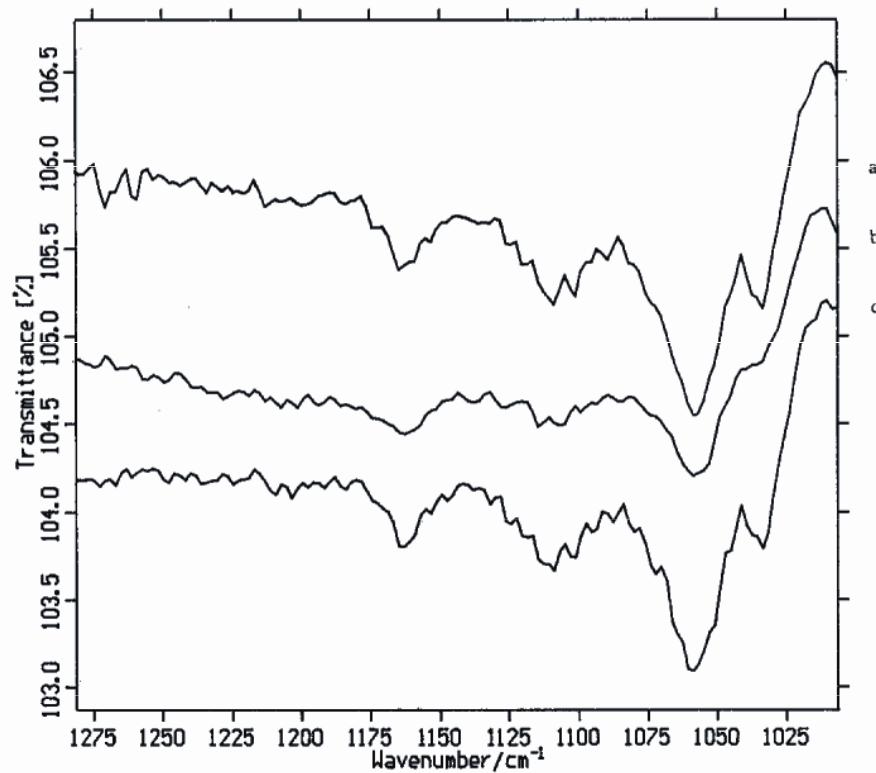


FIG. 6. Stack-plot of the infrared spectra for crystalline material (as KBr disks) from (*a* and *b*) Egyptian mummy linen samples, and (*c*) Kasr-el-Yahud linen sample; wavenumber region 1000–1280 cm⁻¹.

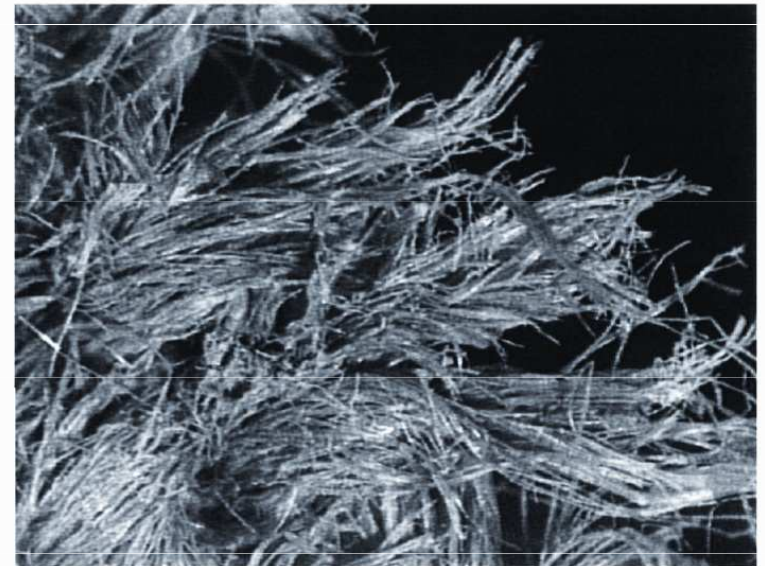


FIG. 2. Fiber damage to linen fabrics in highly colored area (enlargement 6×).

Přítomnost mikroorganismů (lišejníky)

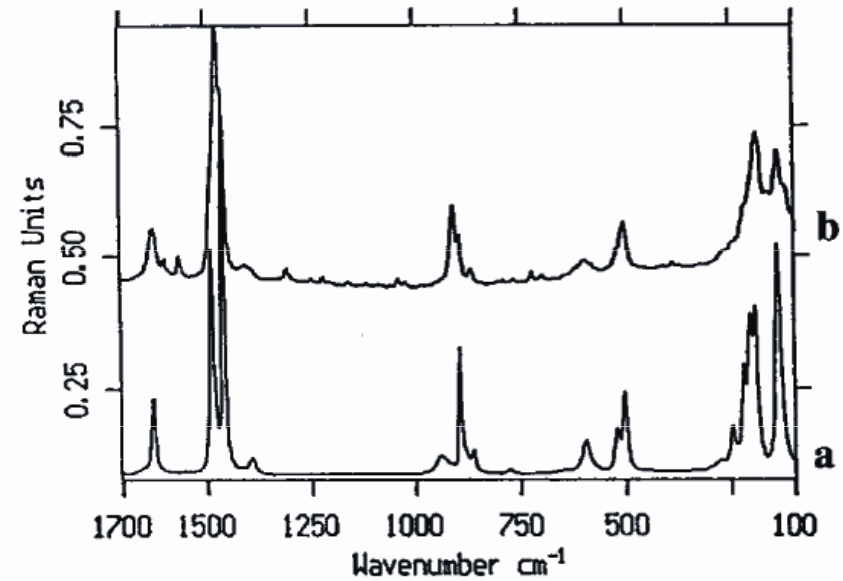


Fig. 3. FT-Raman spectra of calcium oxalate *a* monohydrate and *b* dihydrate; $\Delta\nu = 100$ to 1700 cm^{-1} ; 4 cm^{-1} resolution; 1064 nm excitation.

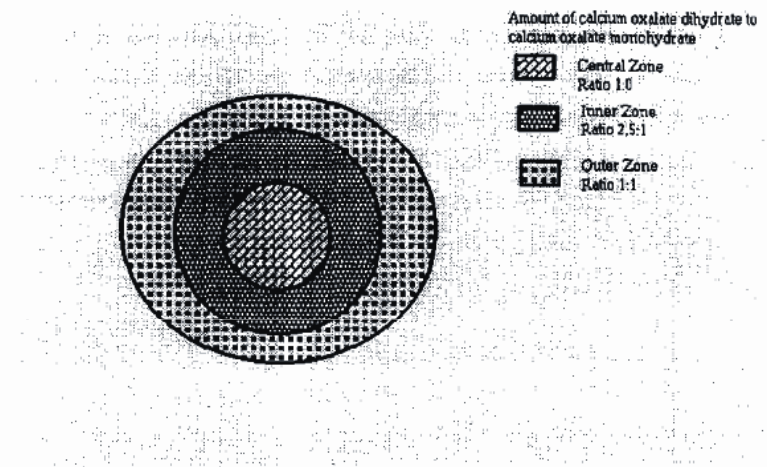


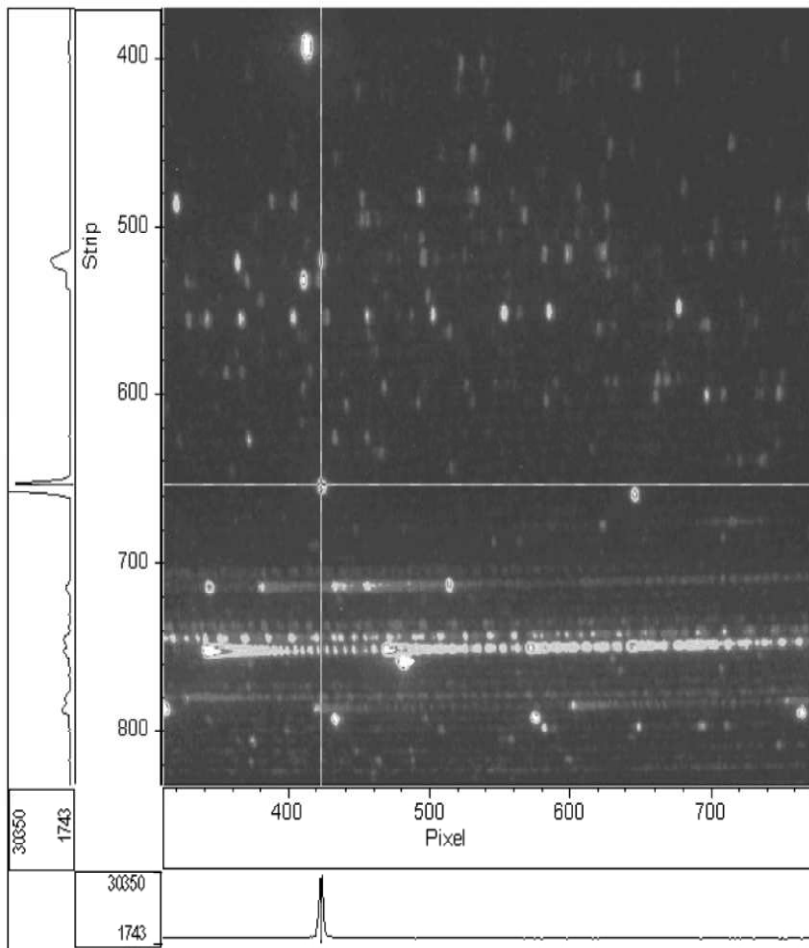
Fig. 4. Distribution of calcium oxalate monohydrate and dihydrate in encrustation of *A. oxytoma* thallus.

LIBS

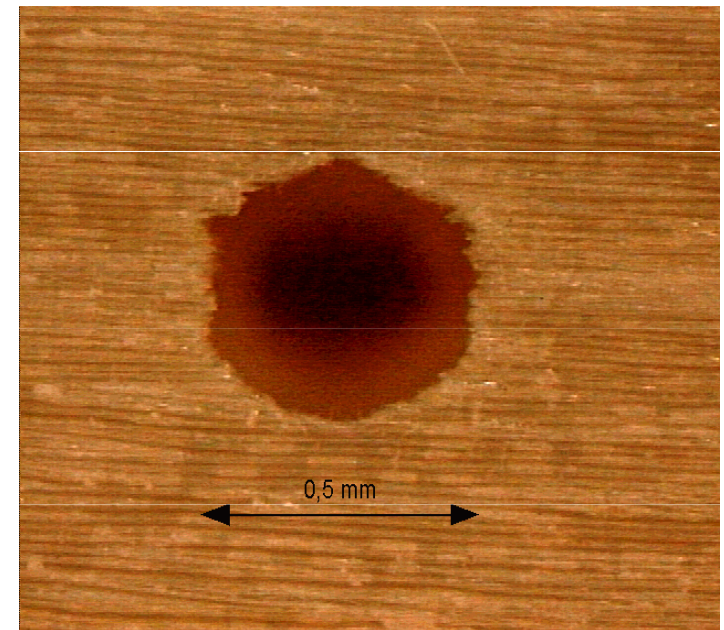
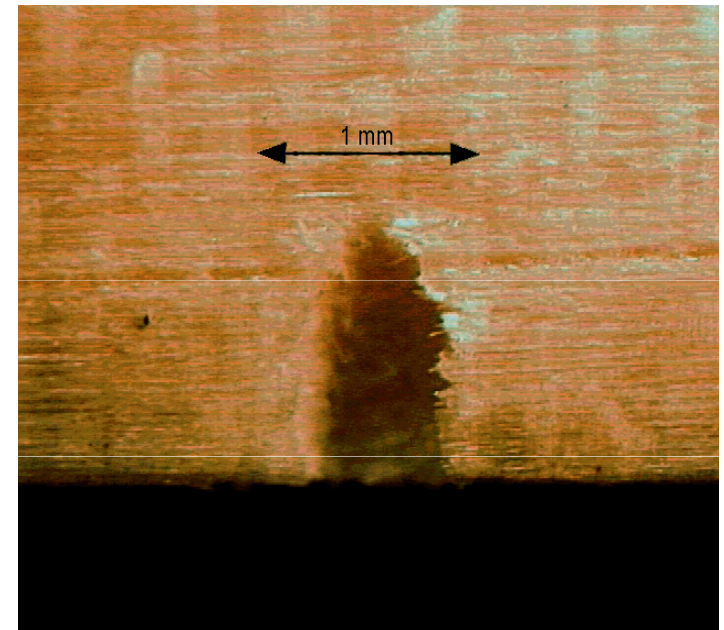
Analýza složení artefaktů

Monitorování laserového čištění

Konzervace dřeva



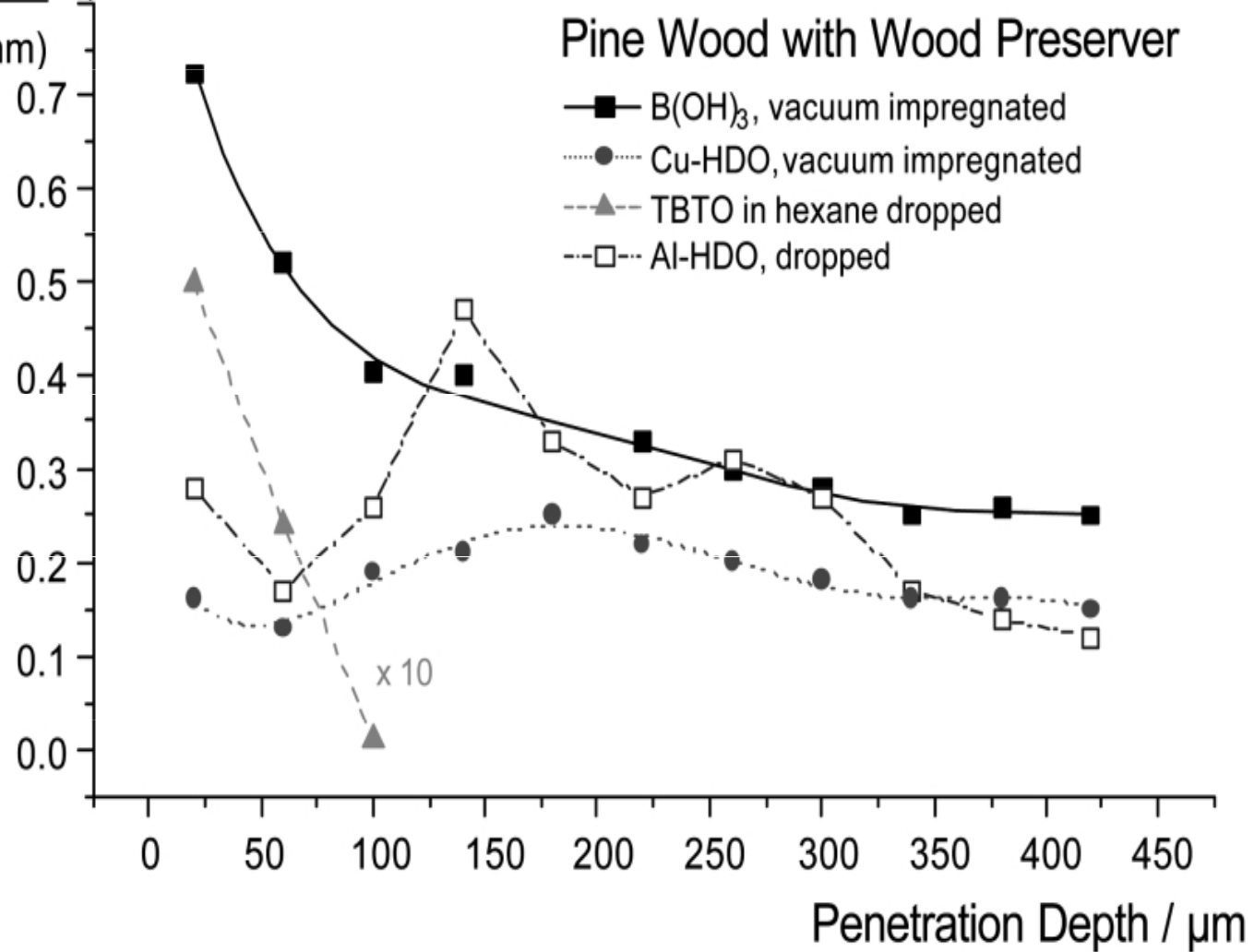
Echelle spektrum dřeva obsahujícího chrom-měď-bor (spektrální rozsah 245-700 nm).



Mikroskopický obraz kráteru po 450, pulsech, energie 55 mJ.

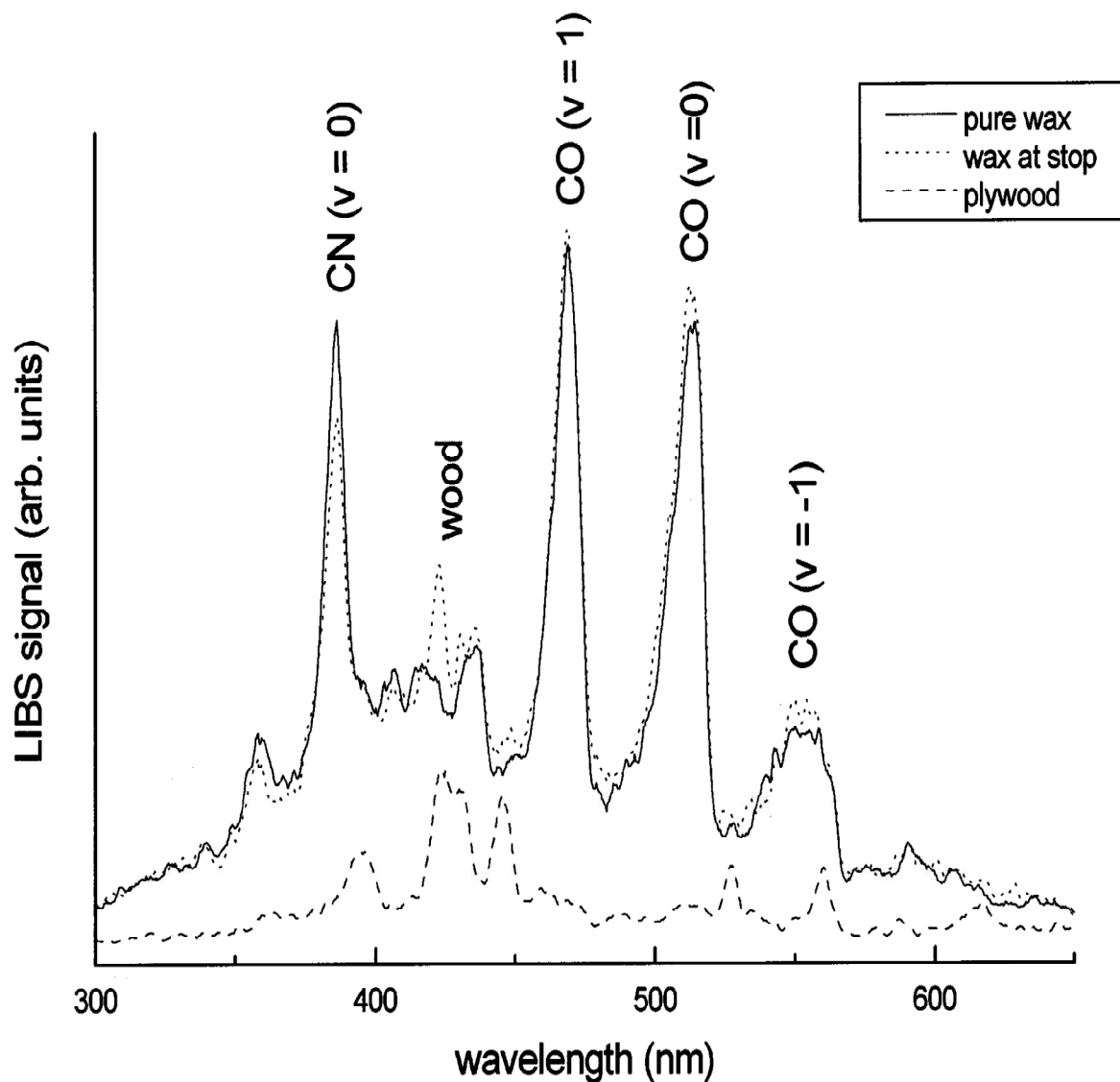
Ratio of Intensities

$$\frac{I(\text{analysis element})}{I(\text{C-247.857nm})}$$



Distribuce ochranného prostředku ve dřevě (penetrační hloubka), energie pulsu 50 mJ.

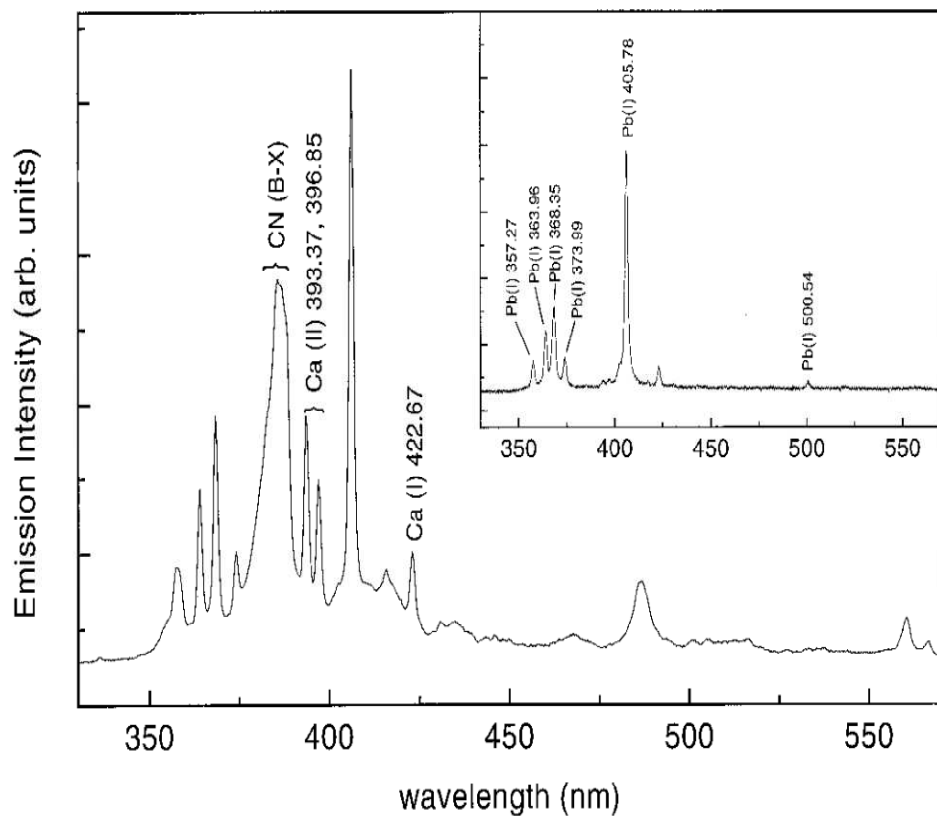
Monitoring odstraňování starých nátěrů



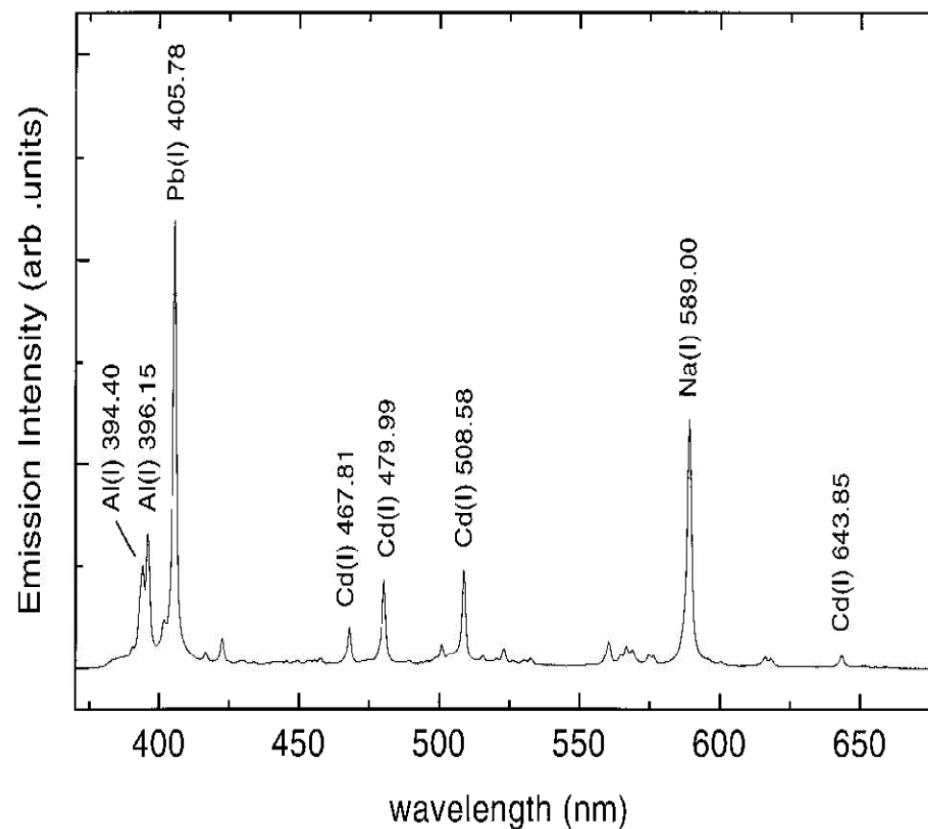
Odstraňování vosku z pláten nebo dřeva (překližka) je časově náročné. Proces lze snadno automatizovat použitím laseru a detekce LIBS.

LIBS spektra vosku vykazují zřetelné pásy CO a CN. Po dosažení spodní vrstvy se objevuje pík 423 nm a čištění je ukončeno.

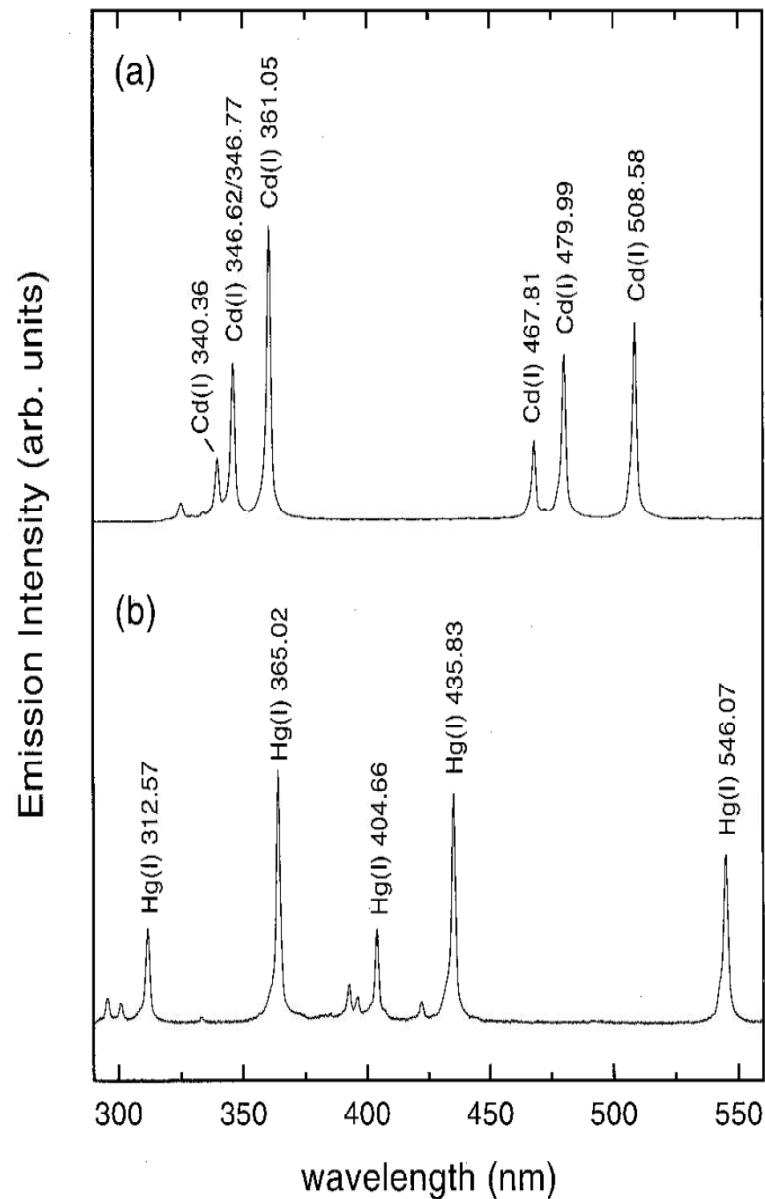
Pigmenty



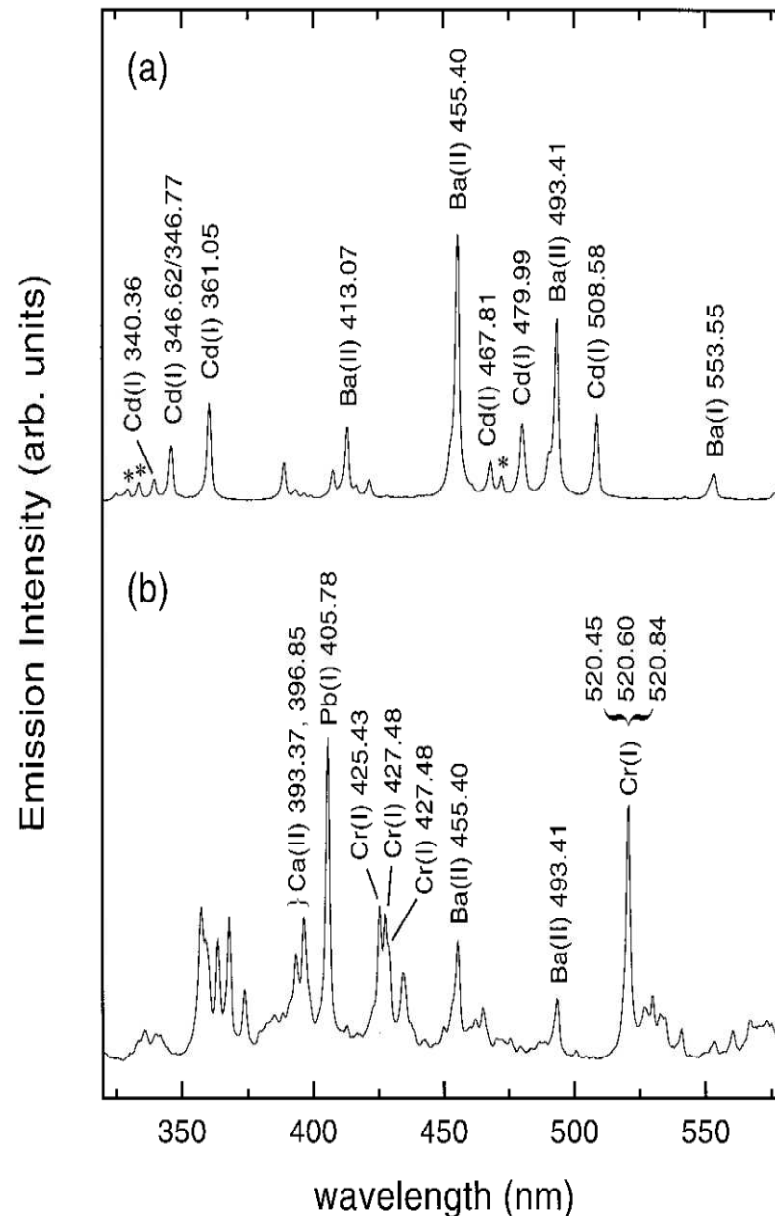
LIBS spektrum olovnaté olejové barvy (lolovnatá běloba / Iněný olej). Na vnitřním obrázku spektrum olovnaté běloby. Vlnová délka laseru 1064 nm.



LIBS spektrum směsi pigmentů: olovnatá běloba, kadmiová červeň a ultramarínová modř. Vlnová délka laseru 266 nm.

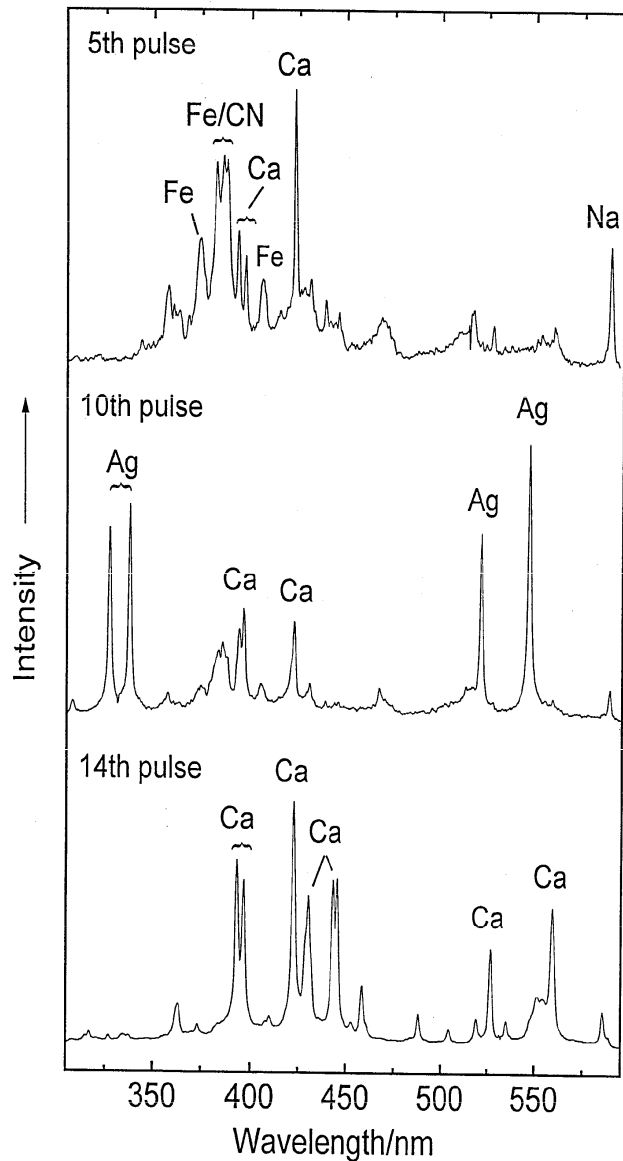


LIBS spektra **(a)** kadmiové červeně (CdSe_{0.3}S_{0.7}) a **(b)** rumělka (HgS). Vlnová délka laseru 1064 nm.



LIBS spektra: **(a)** kadmiová citronová žlut' (Cd_{0.9}Zn_{0.1}S·BaSO₄) a **(b)** chromová žlut' (PbCrO₄). Vlnová délka laseru 1064 nm.

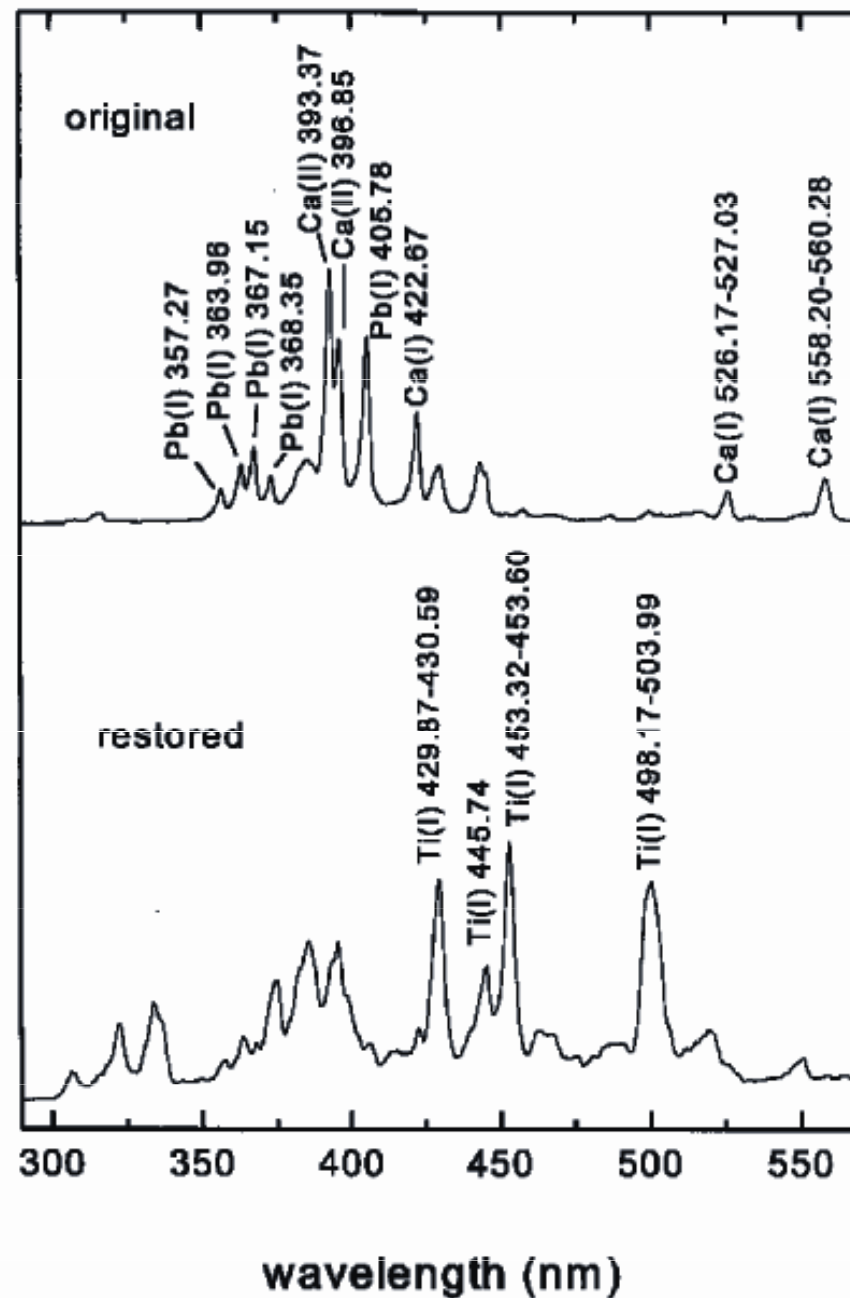
19th c. Russian icon of St. Nicholas.



LIBS spektra malby (horní spektrum), stříbrné folie (střední spektrum) a podkladové vrstvy (dolní spektrum). Malba obsahuje pigment obsahující Fe (hnědý, pravděpodobně FeO), podklad je síran vápenatý.

Sledování restaurátorských zásahů

LIBS spektra originální malby a
restaurovaných částí olejomalby.



Daguerrotypie

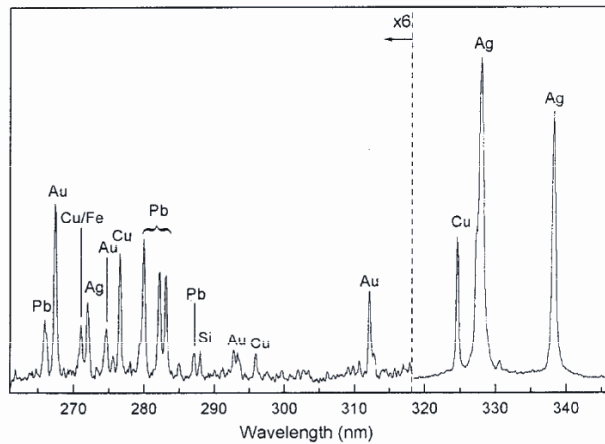


FIG. 3. LIBS spectrum obtained from the daguerrotype shown in Fig. 1b indicating the presence of lead within the silver plate.

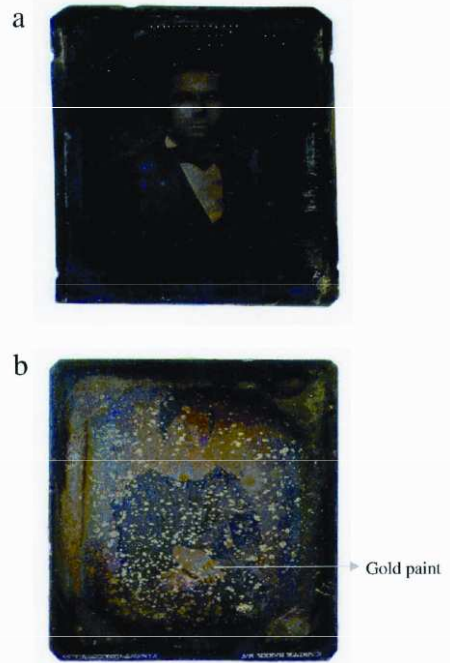


FIG. 1. Mid-19th century daguerrotypes portraying (a) a man and (b) a woman wearing gold rings on her right hand.

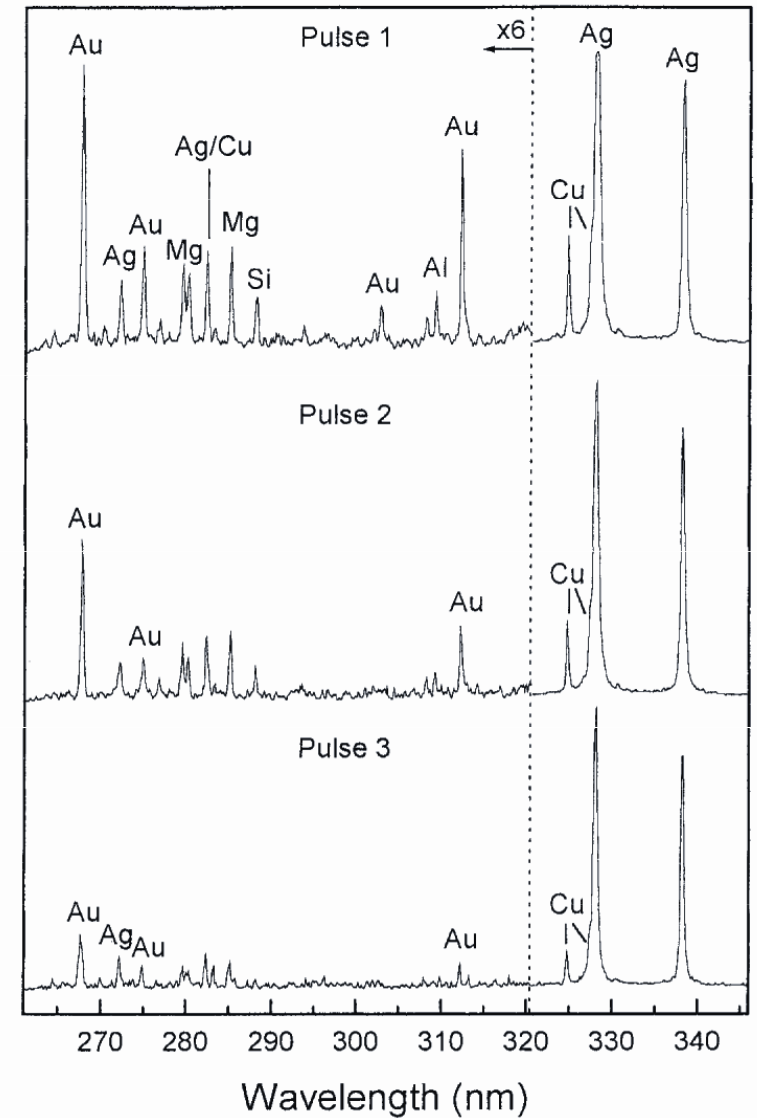


FIG. 2. LIBS spectra obtained from the daguerrotype of Fig. 1a following irradiation of the same point on the surface of the plate with three consecutive pulses. Each spectrum corresponds to a single laser pulse indicating the variation in species concentrations through the very top layers of material.

Malované omítky



Fragmenty nástěnné malby, Palaikastro
(Kréta.)

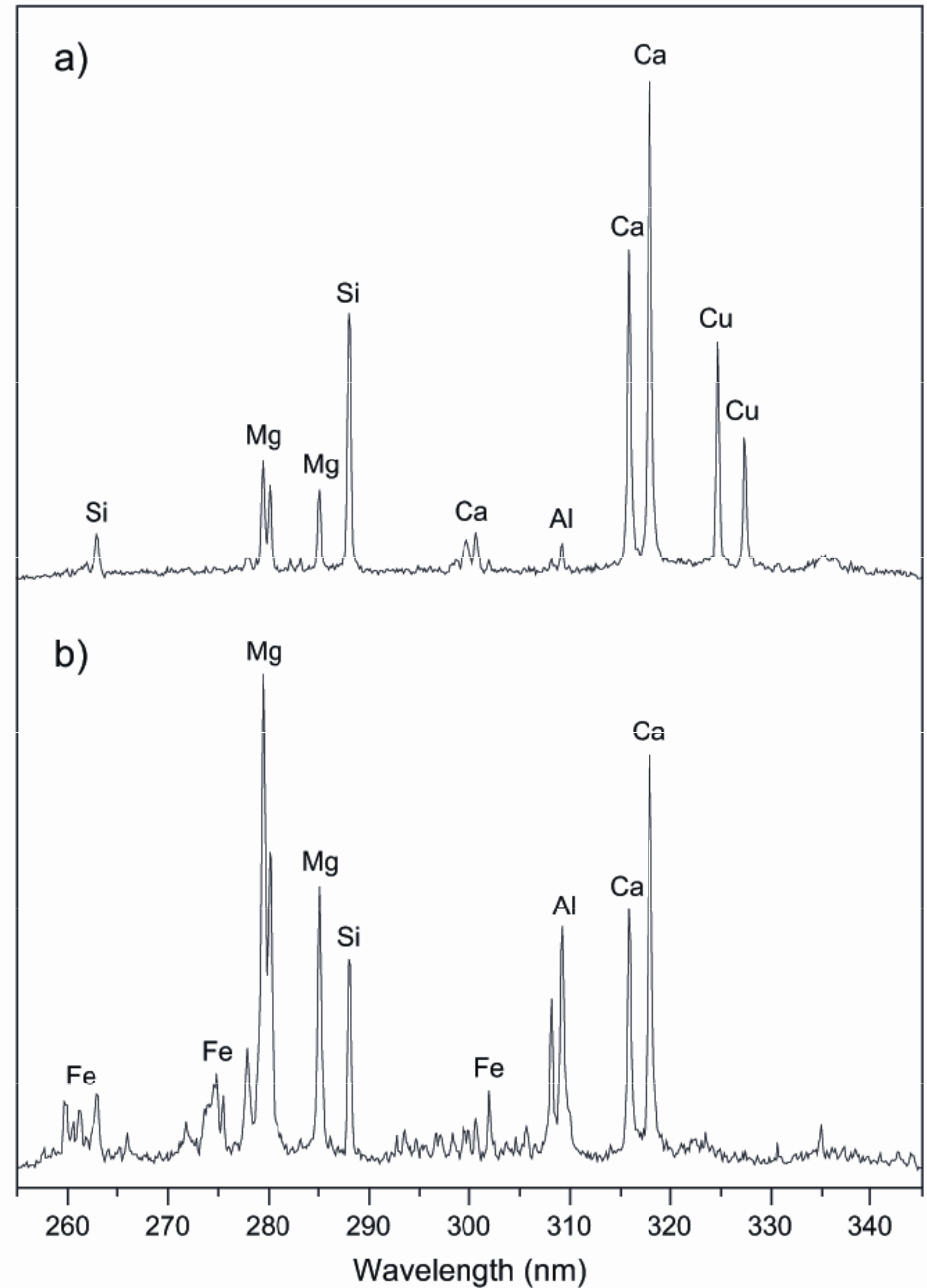


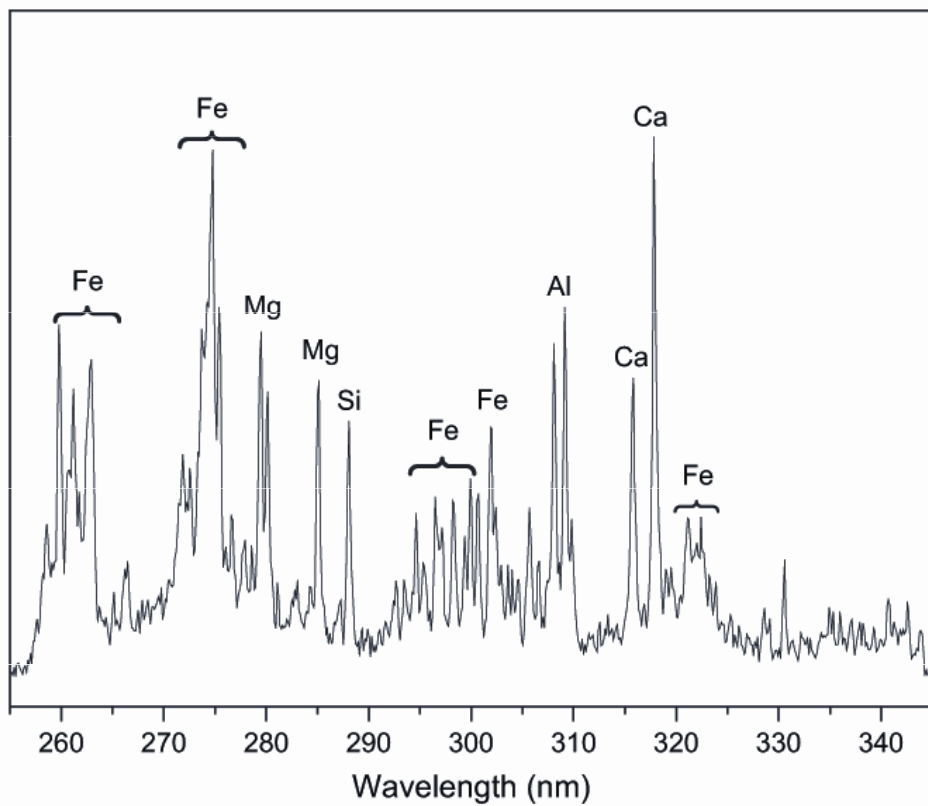
Malovaná omítka, Théby (Řecko).

LIBS spektra malovaných omítek

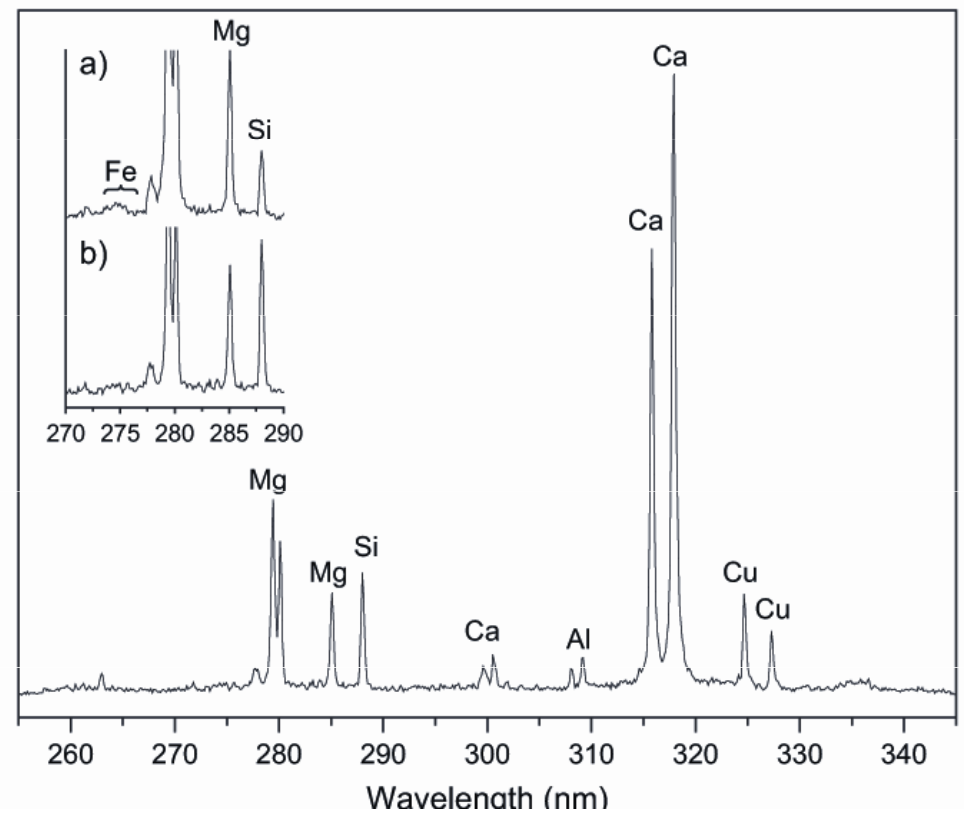
(a) Théby (vzorek THC 2)

(b) Palaikastro (vzorek PK 62)





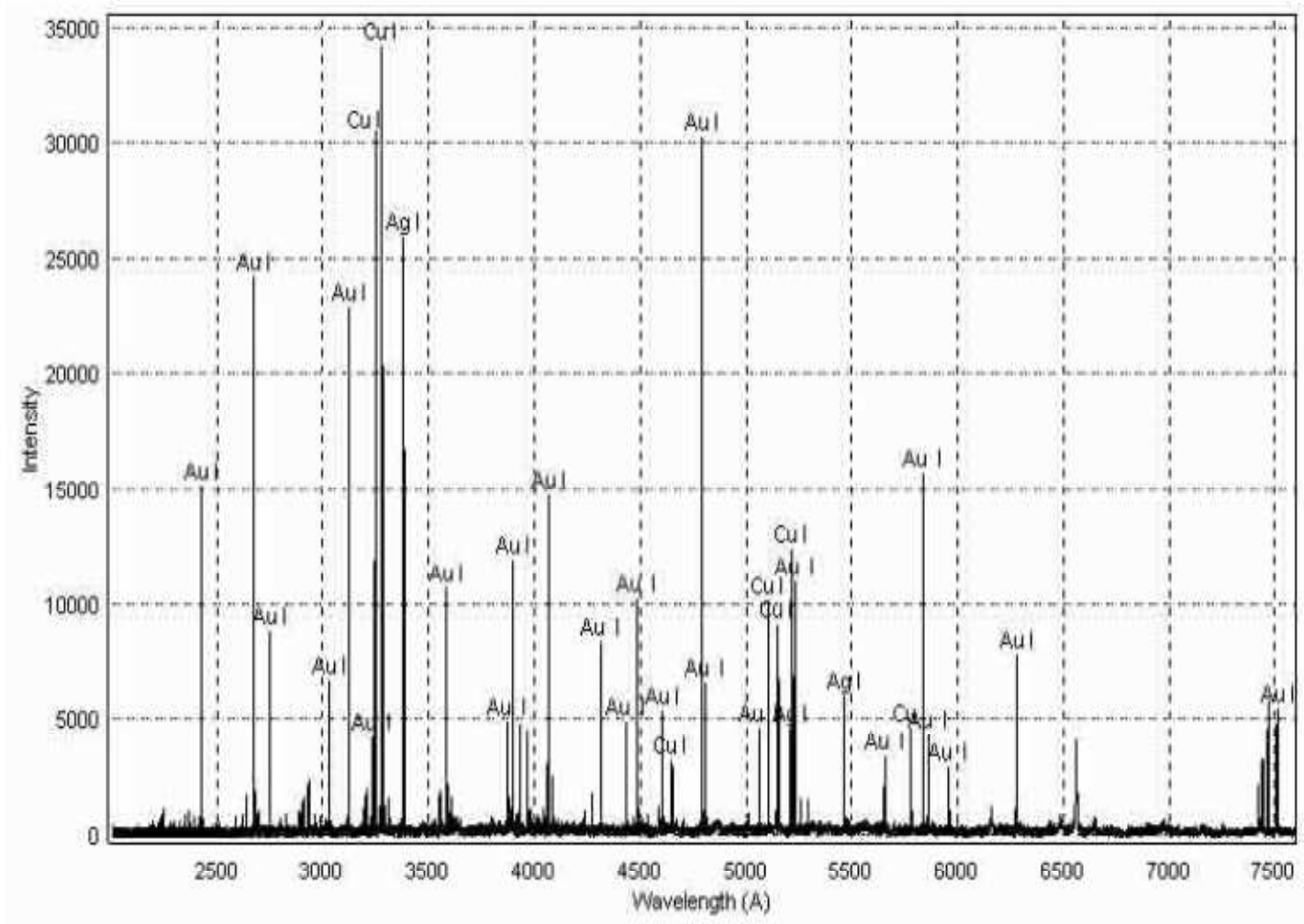
LIBS spektrum tmavě červeného vzorku z Palaikastro(PK 64)



LIBS spektrum zeleného vzorku z Théb (THA 2b).

- (a) první puls (slabá čára Fe)
- (b) druhý puls (nárůst emise Si)

Kovy a slitiny



LIBS analýza slitiny Au.

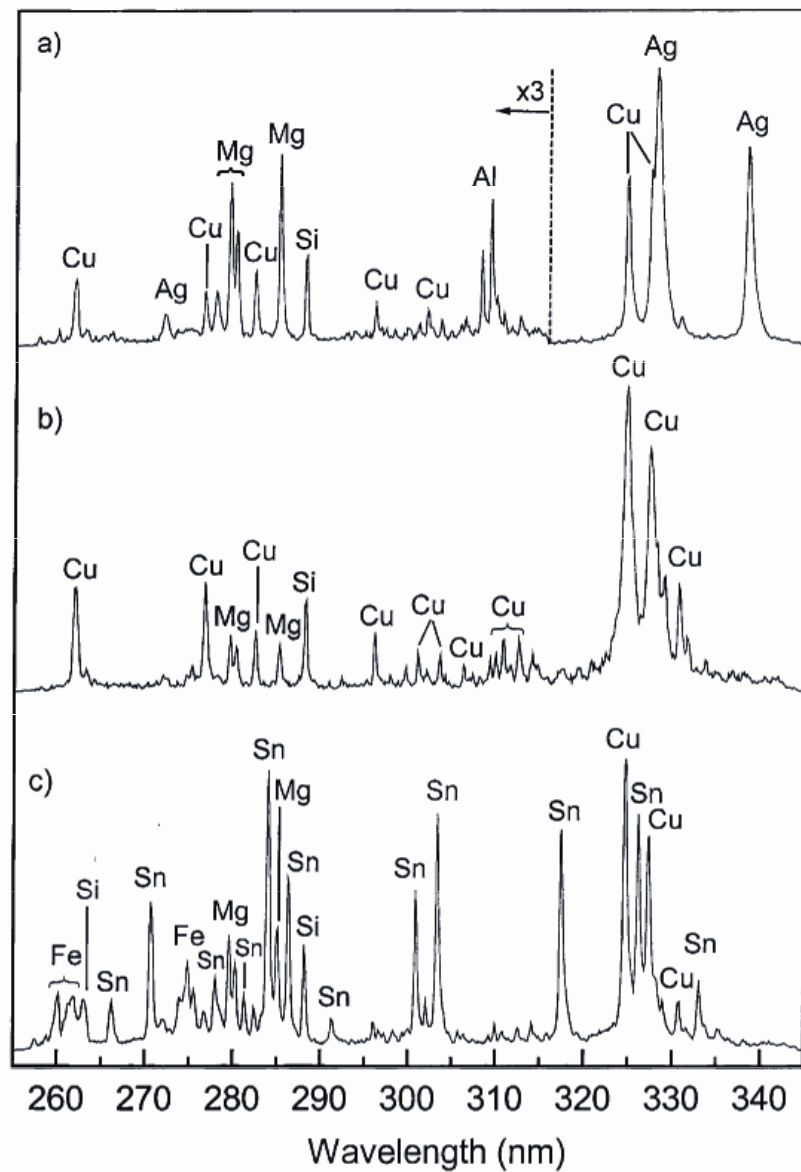


Fig. 4. LIBS spectra of Minoan metal samples obtained: (a) on the flat face of copper rivet; (b) on the outside of metal pin; (c) in the core of the same metal pin.

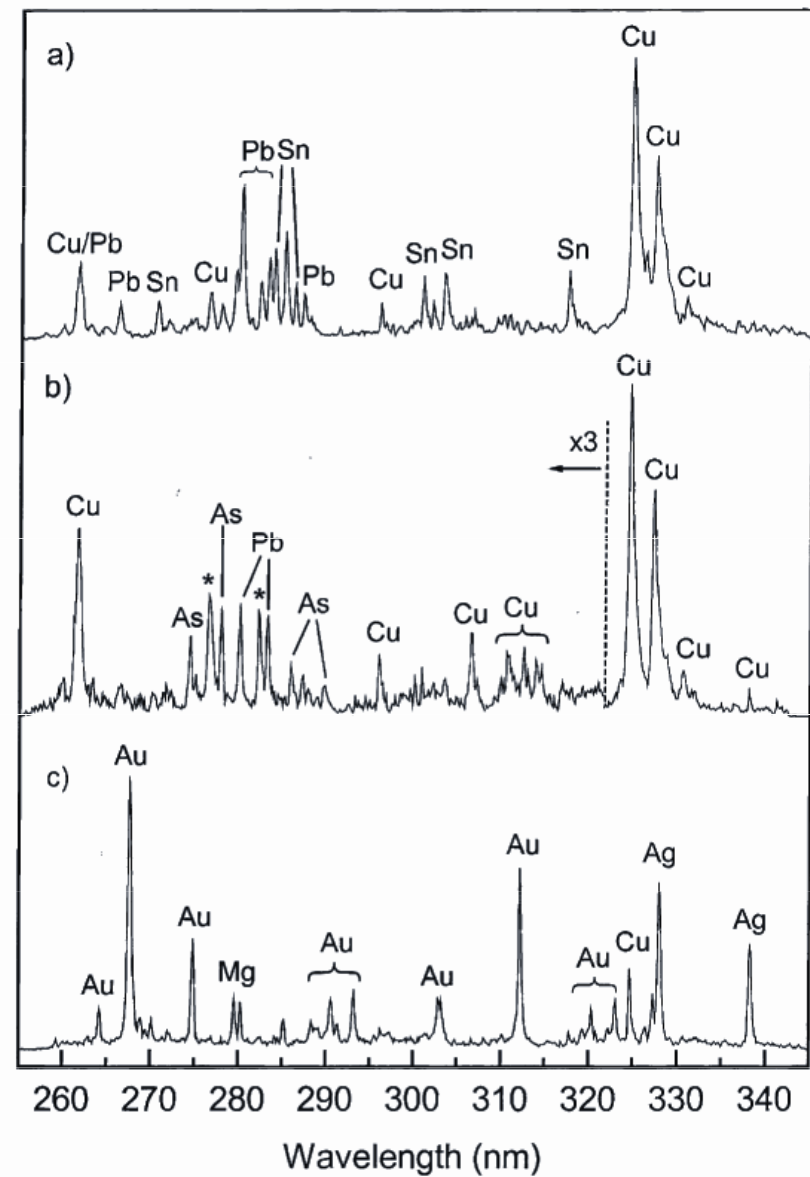
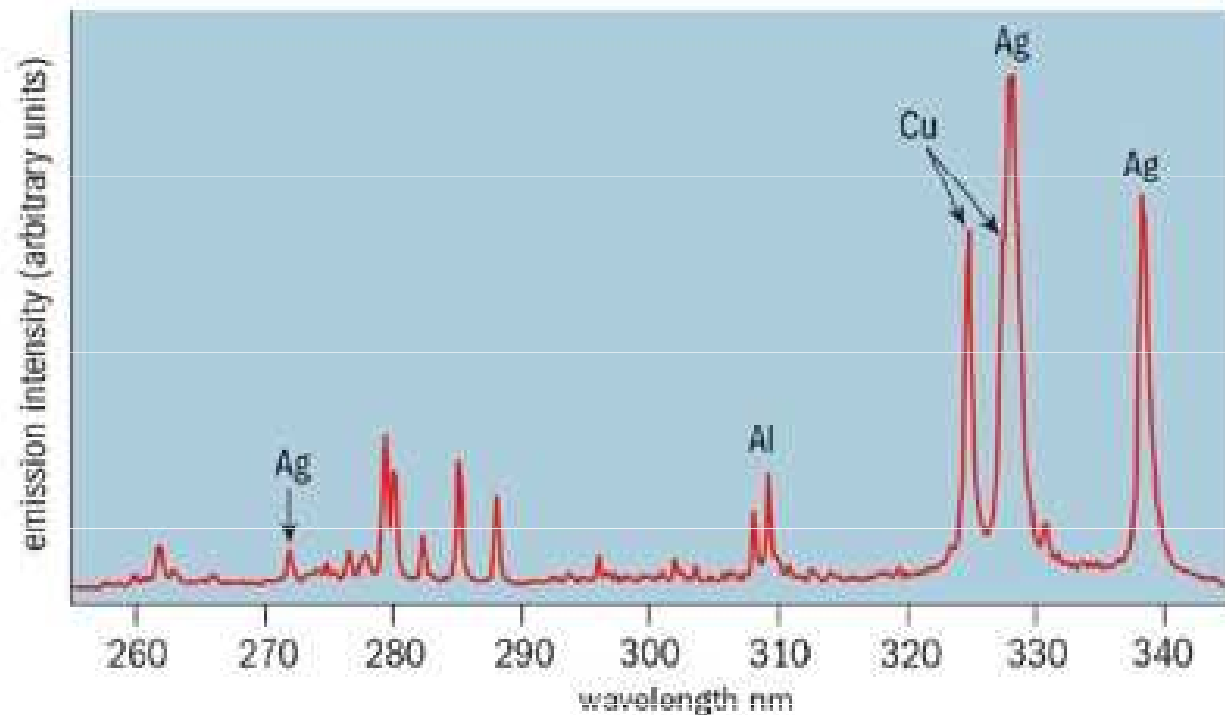


Fig. 5. LIBS spectra from: (a) Byzantine metal ring; (b) Minoan metal chisel; (c) Minoan golden bead.



LIBS rukojeti dýky z ostrova Pseira (late-Minoan period, cca 1600 BC).

LIBS prokázal stopy stříbra na dřevěné rukojeti bronzové dýky (Nd:YAG laser, 1064 nm, 15 ns puls, 3-5 mJ per pulse).

Výrobní technologie bronzu

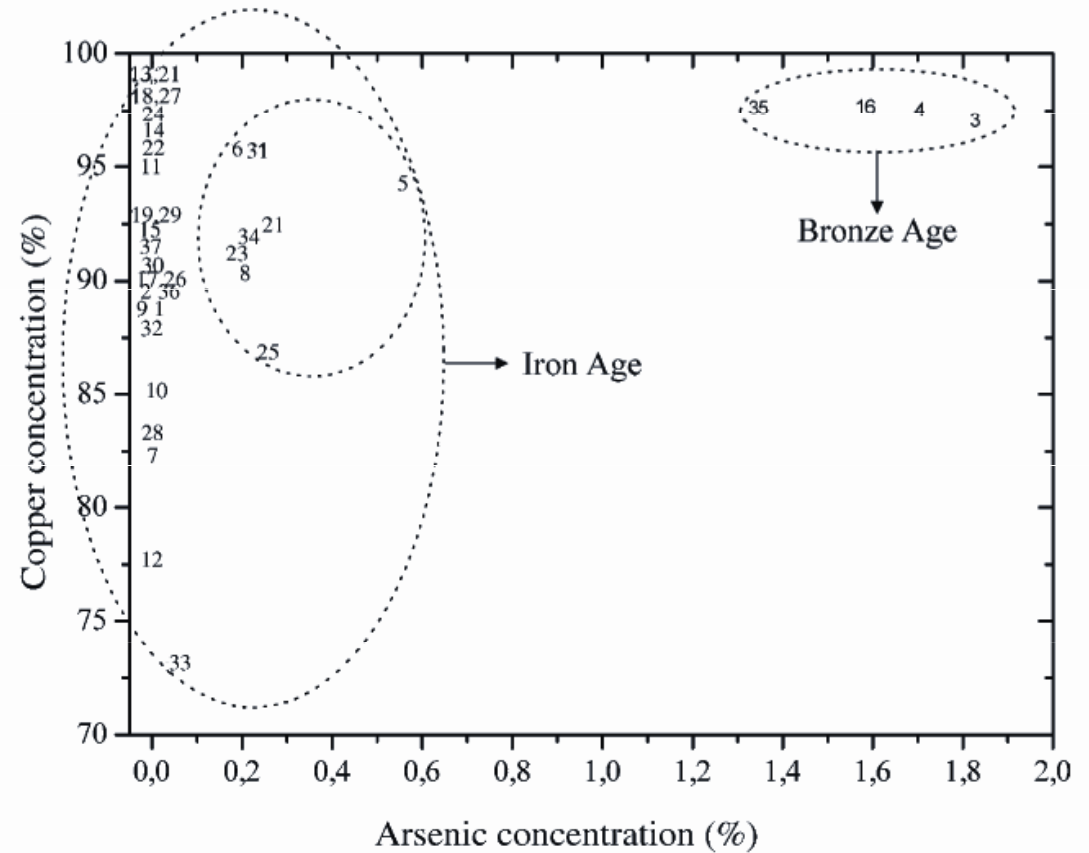
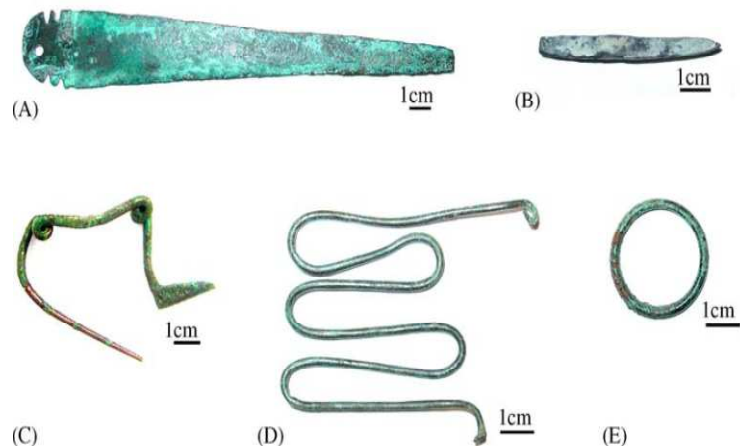
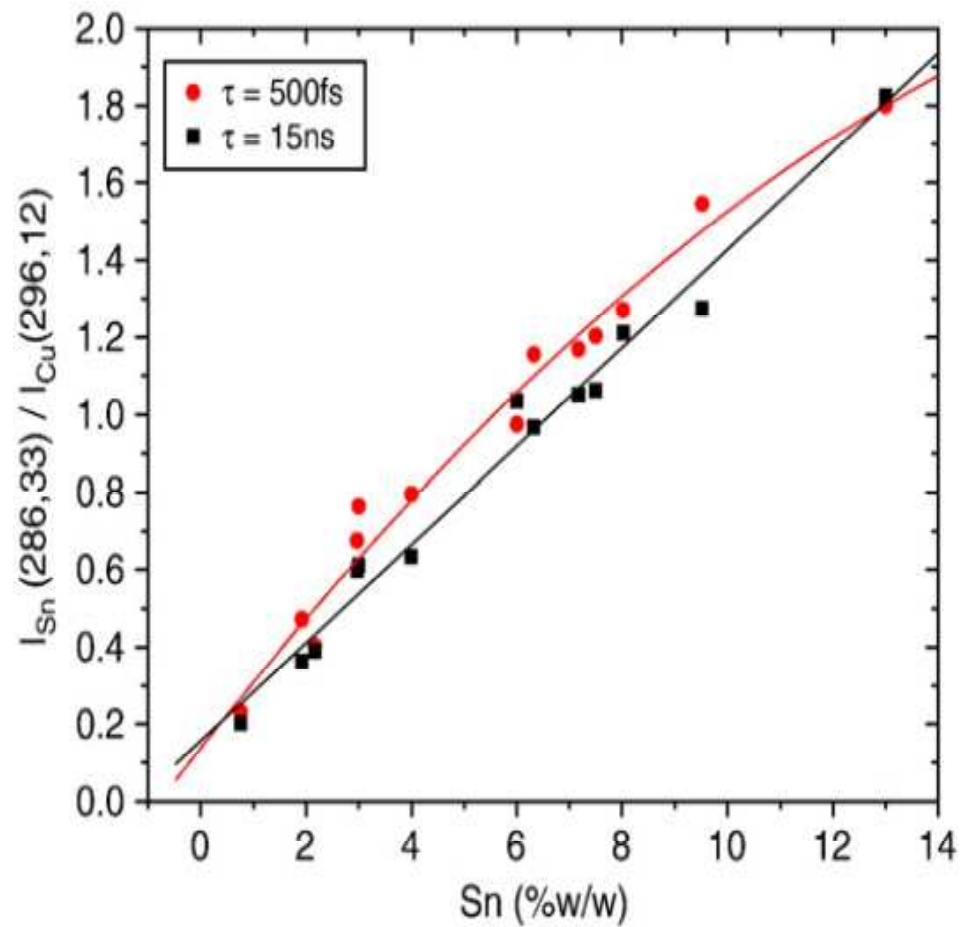
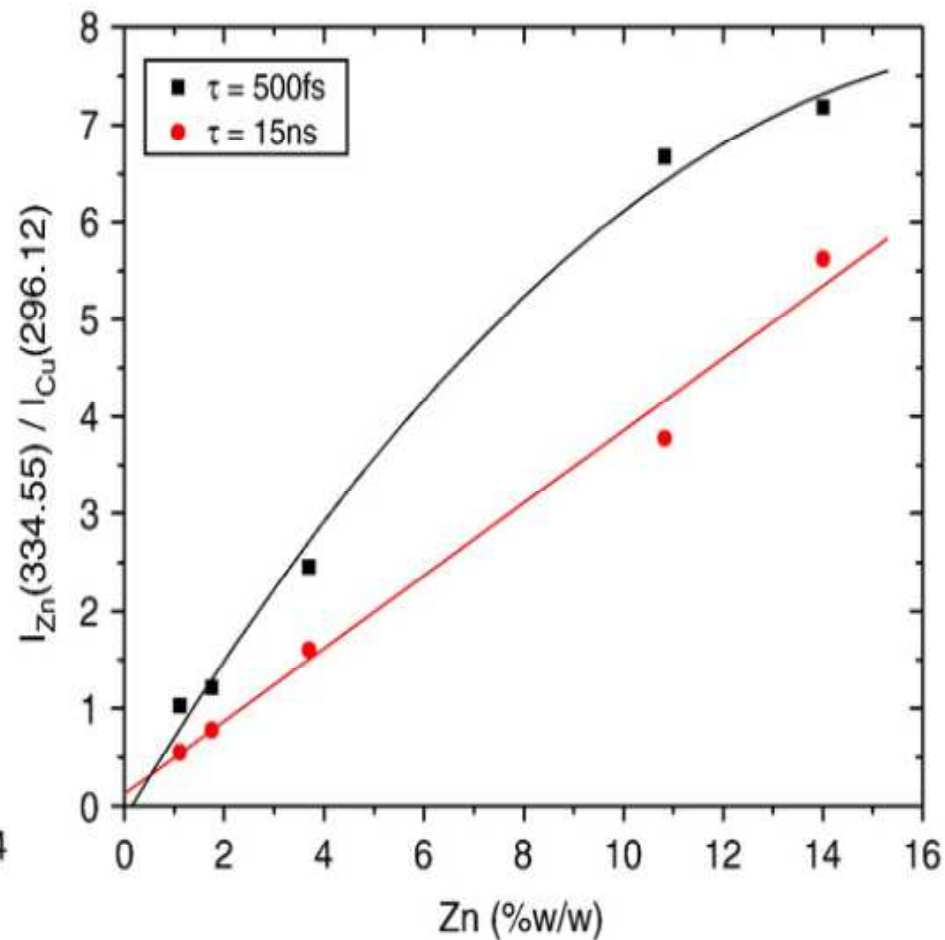


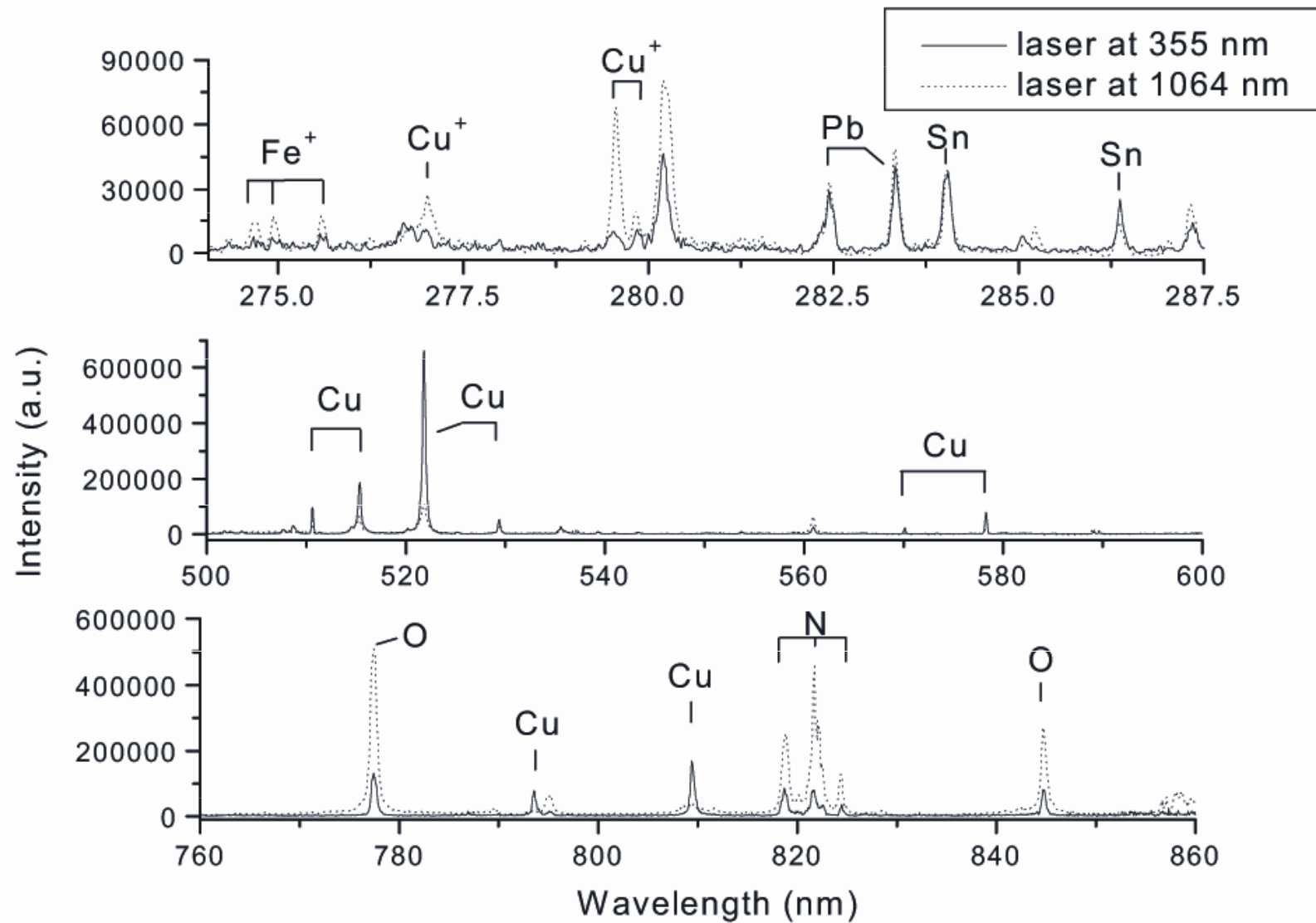
Fig. 7. Comparison of copper and arsenic concentration obtained by LIBS for the set of 37 archaeological samples.



Kalibrační křivky Sn v bronzu pro nanosekundovou a femtosekundovou excitaci.

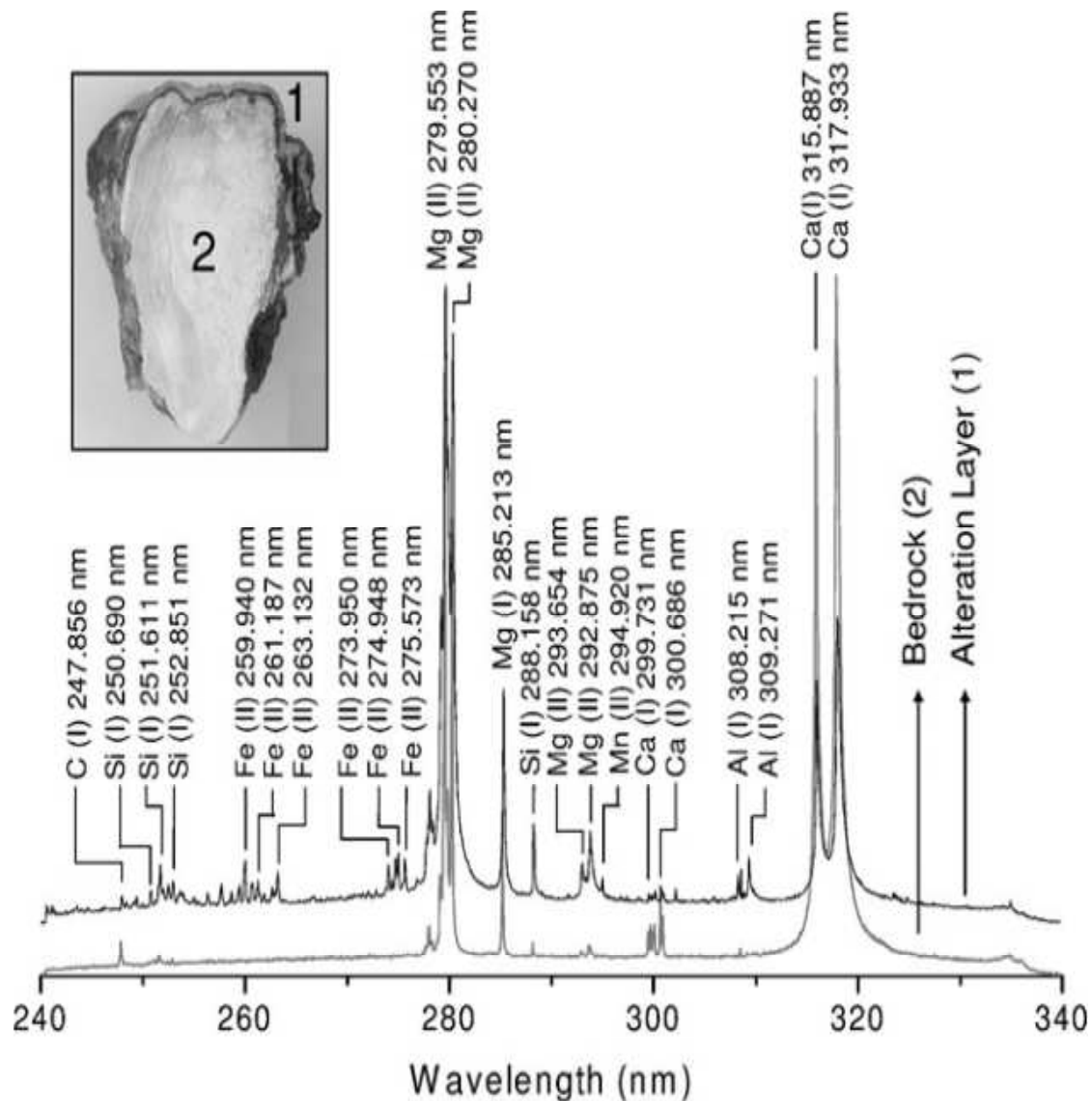


Kalibrační křivky Zn v ternárních a kvarternárních slitinách mědi pro nanosekundovou a femtosekundovou excitaci.

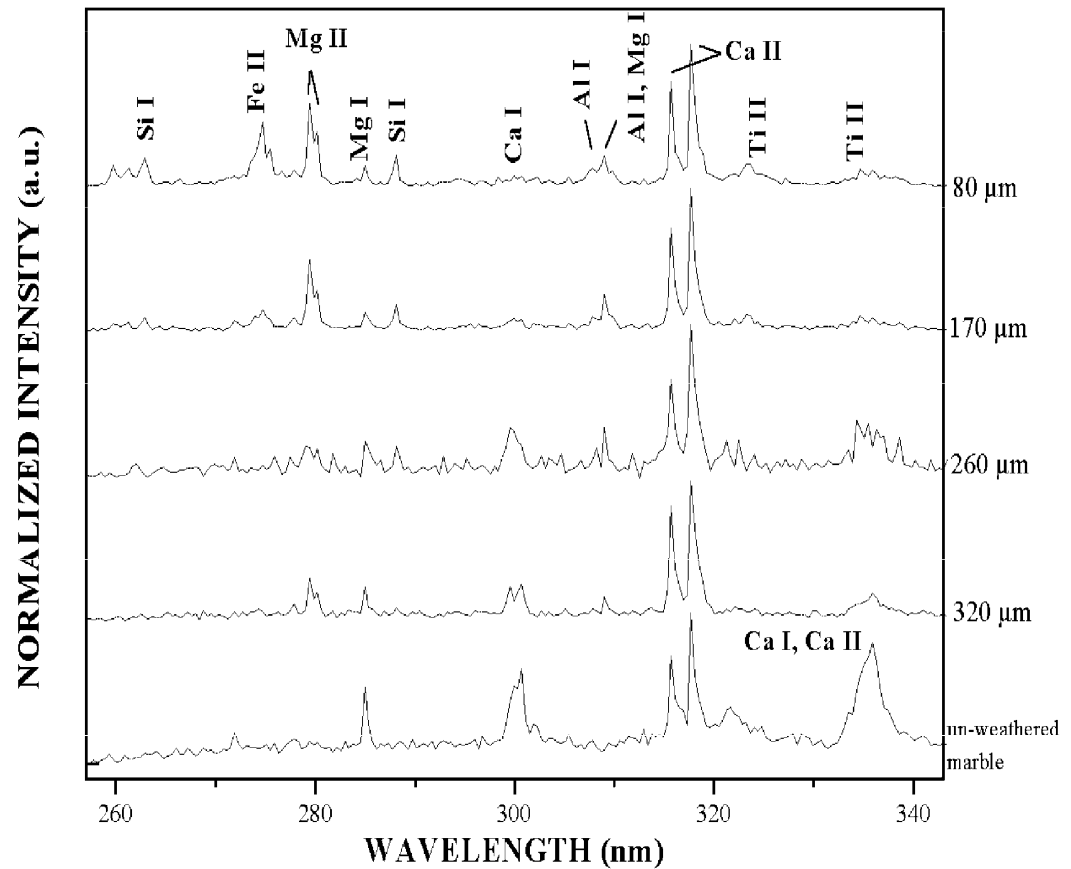
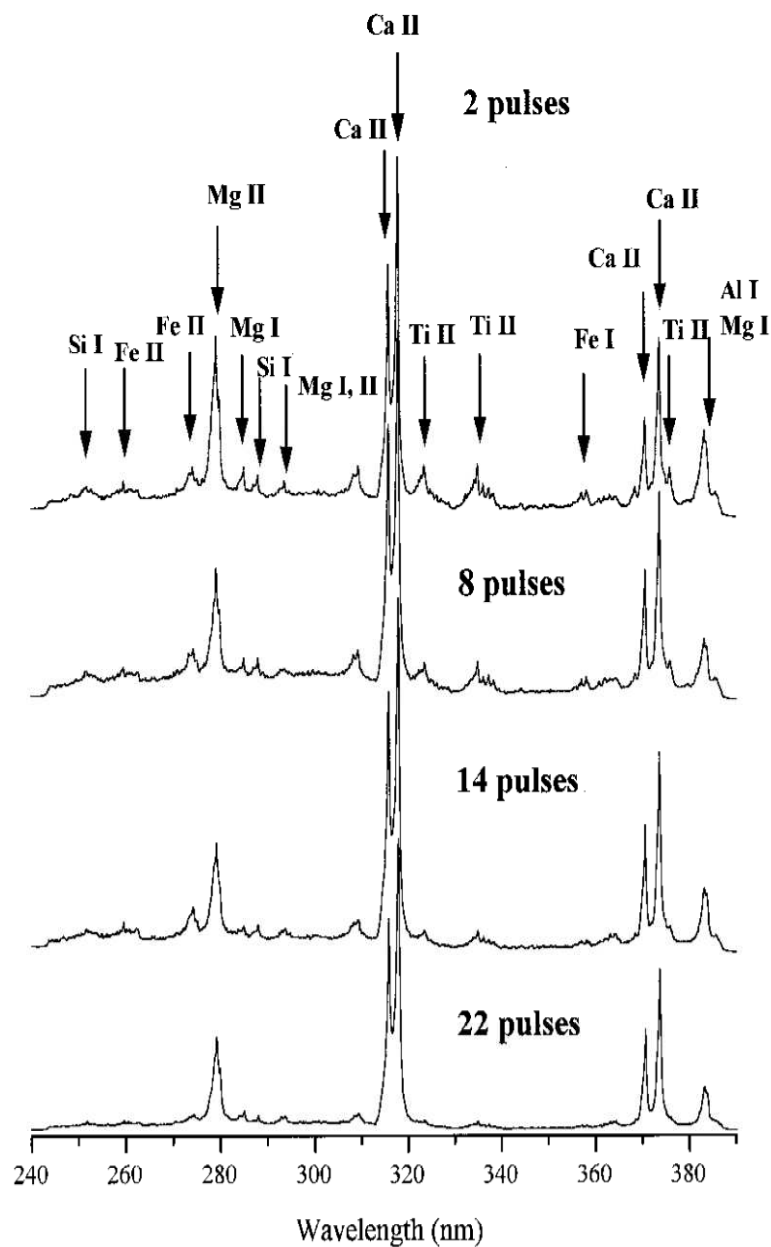


Srovnání spekter pro laser 355 nm a pro laser at 1064 nm.

Čištění kamene



LIBS řezu krápníkem
(znečištěný povrch)



LIBS ablatovaného materiálu z různé hloubky dendritické krusty (Pentelický mramor, normalizováno na Ca II 317.93 nm).

LIBS spektra 2., 8., 14. a 22. pulsu, ablace tmavé krusty.

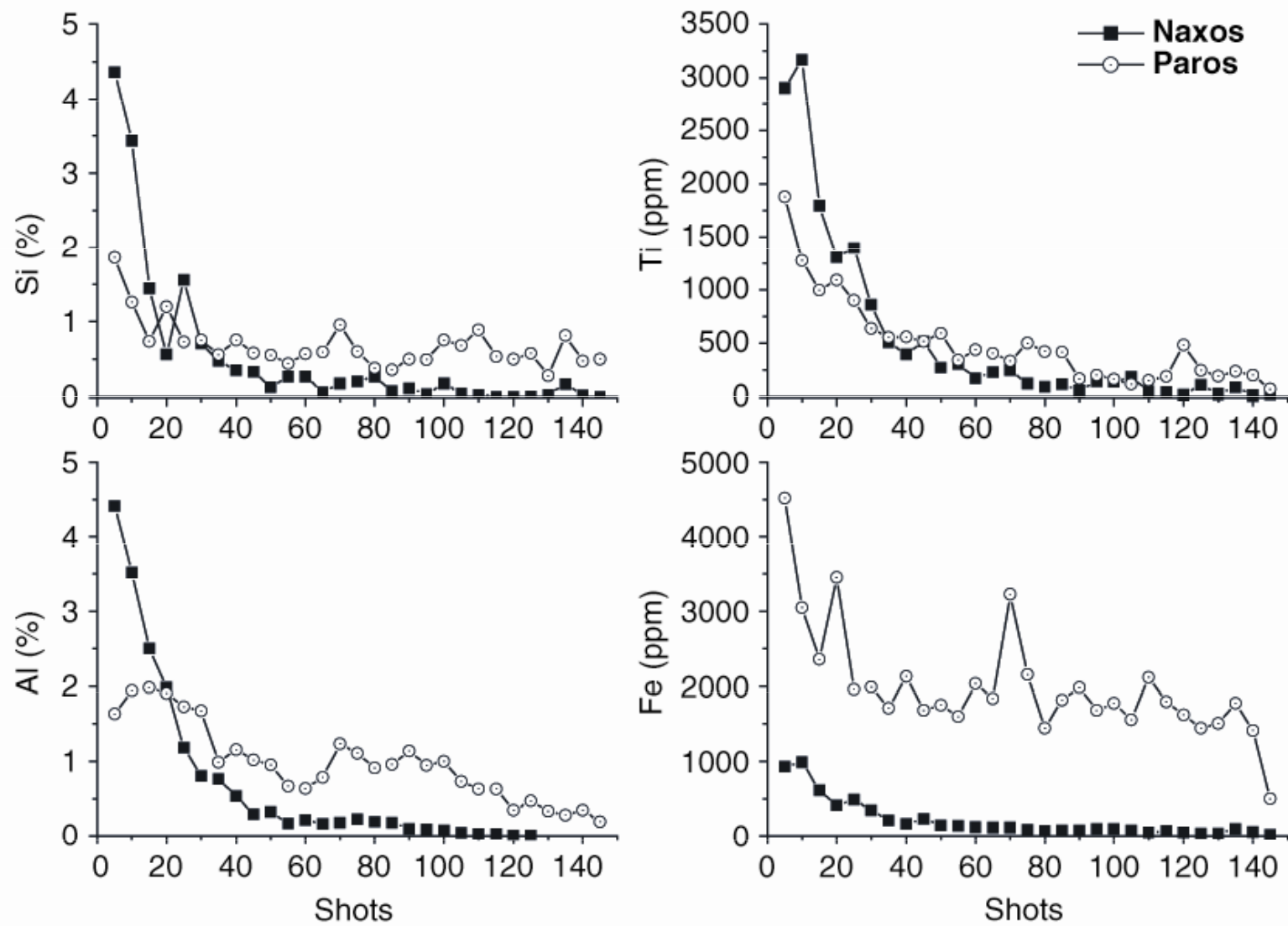
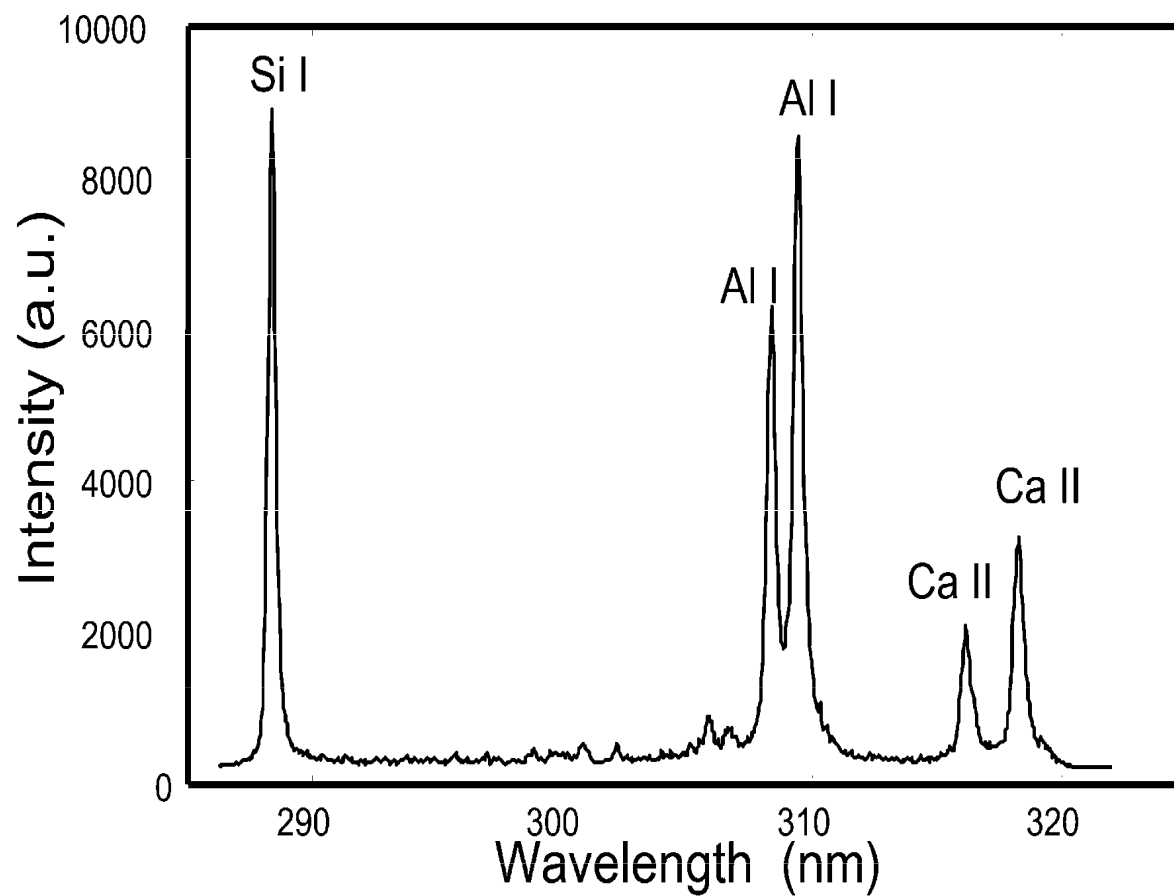


Fig. 1. Concentration change of Si, Al, Ti and Mn during the encrustation removal

Papír



Single shot spektrum kaolínem pokrytého papíru.

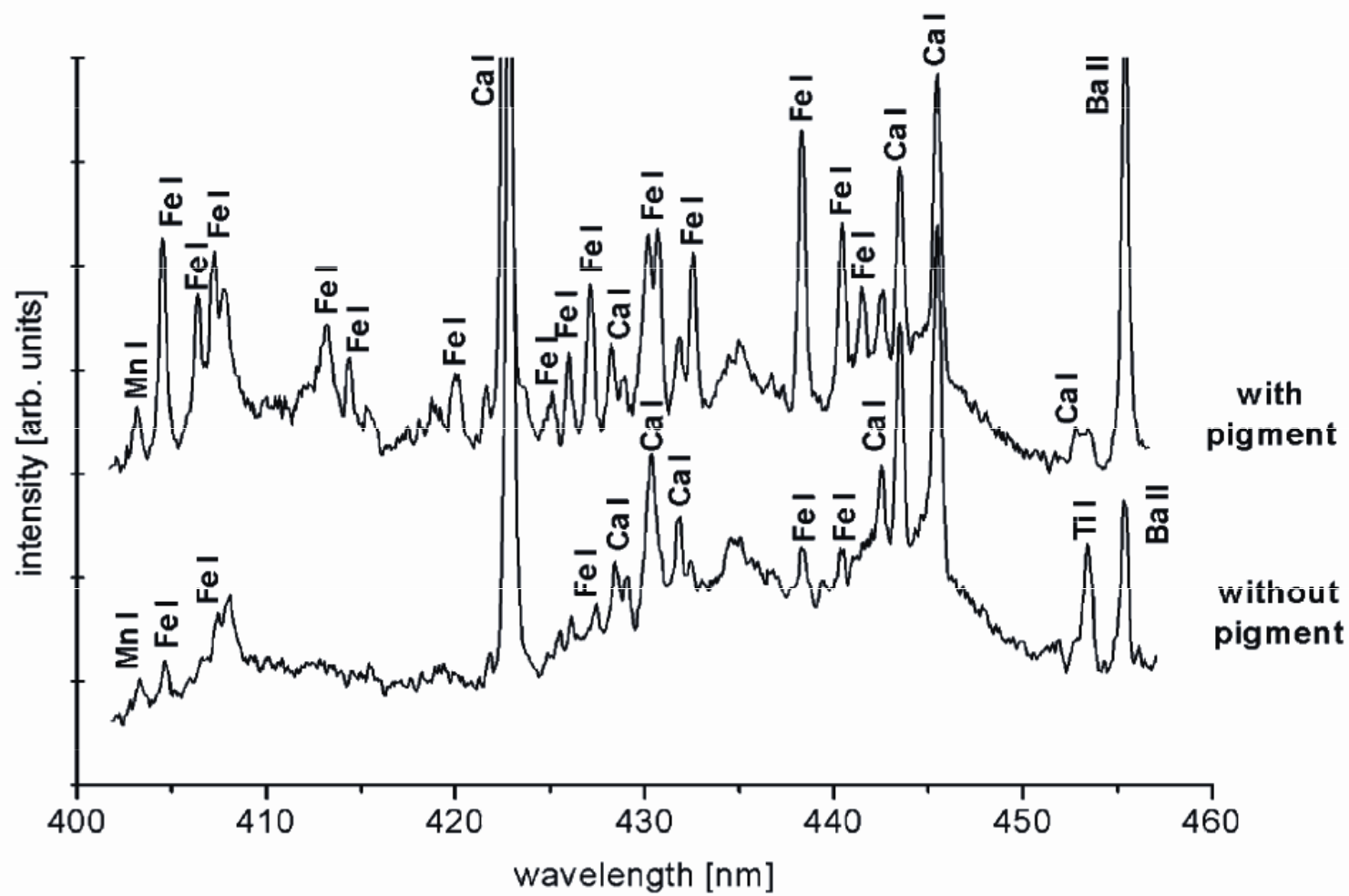


Fig. 6. LIPS spectrum of pigments originating from blue pencil mark on the back cover of Leopolda's Bible, and a spectrum of a non-coloured paper region; plasma induced by a 355 nm laser.

Keramika



Neolitická malovaná keramika (Itálie)

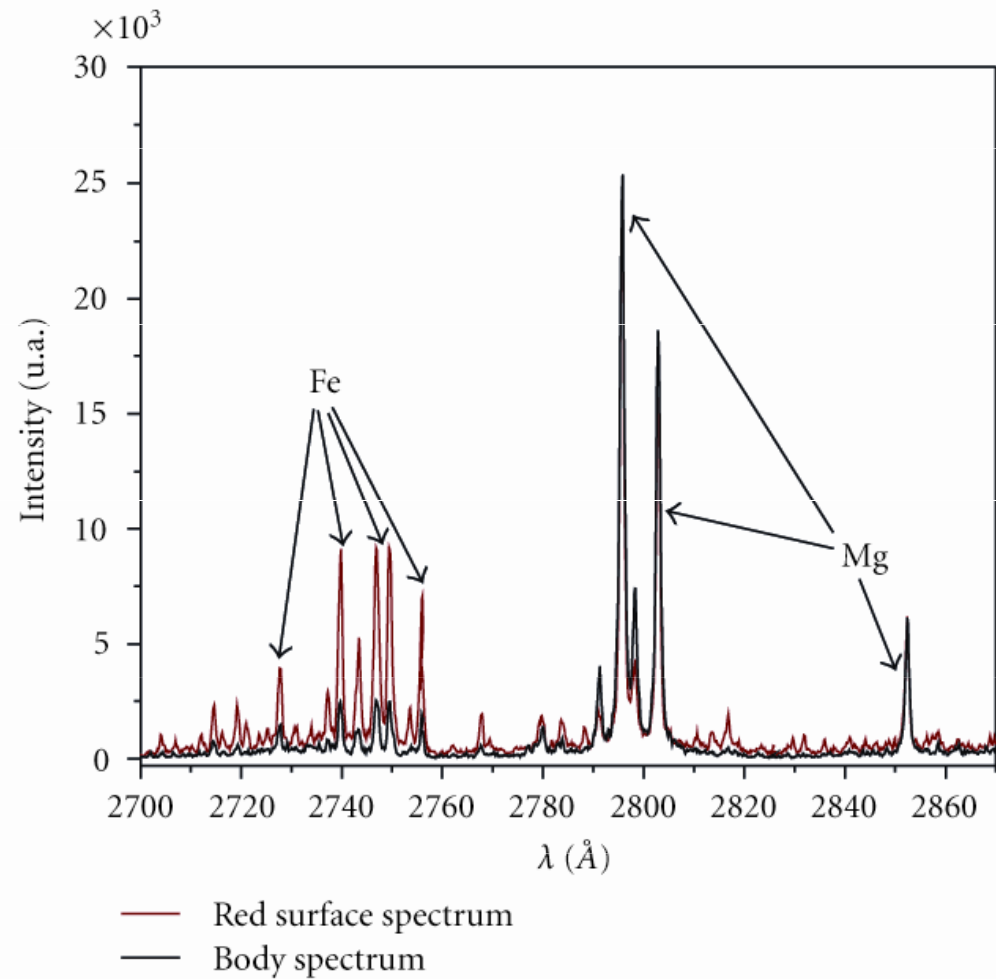


FIGURE 15: LIBS spectrum of the red region (TR13 sample).

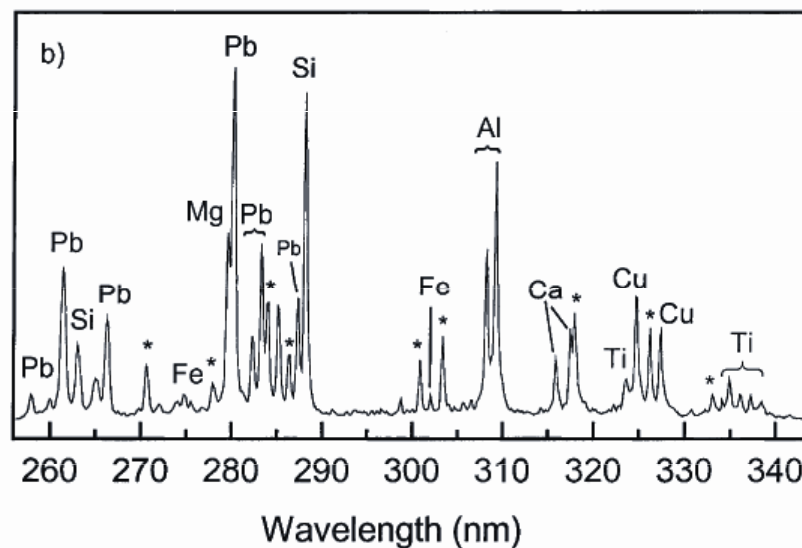
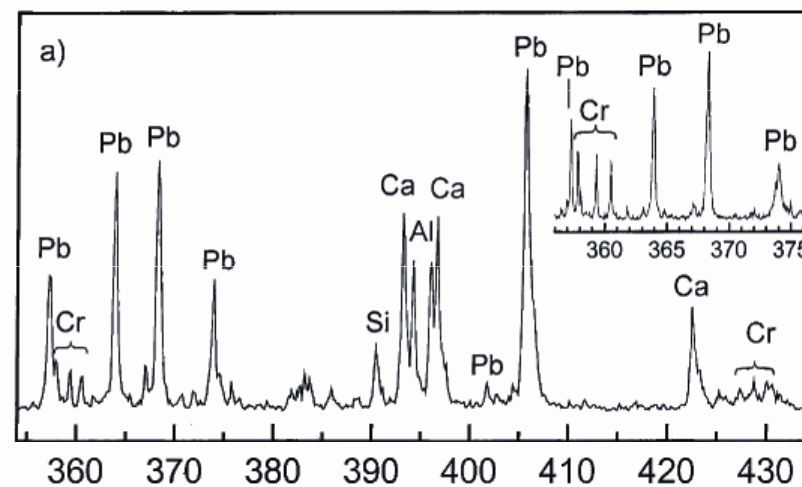
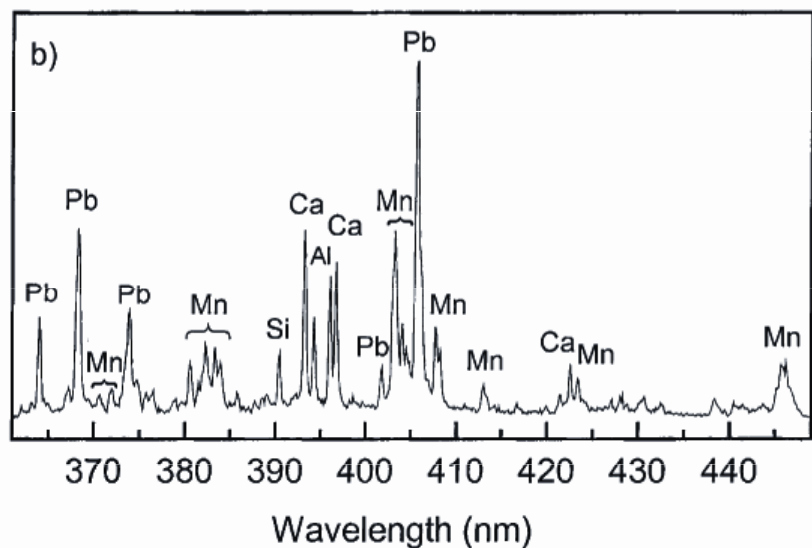
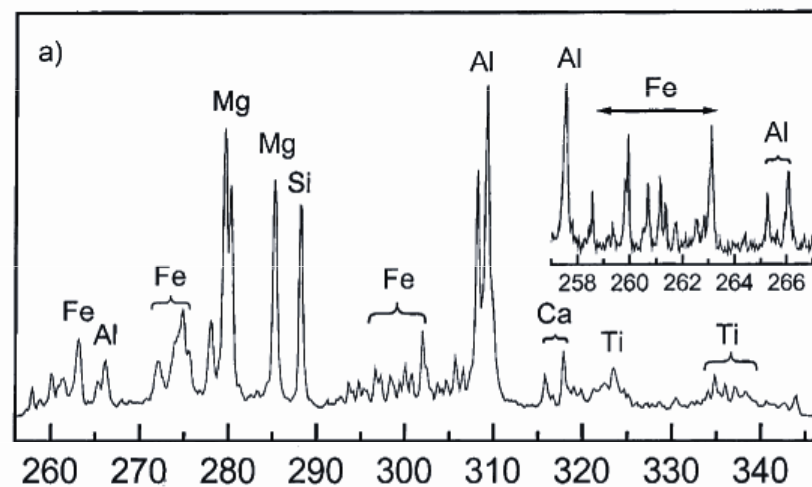
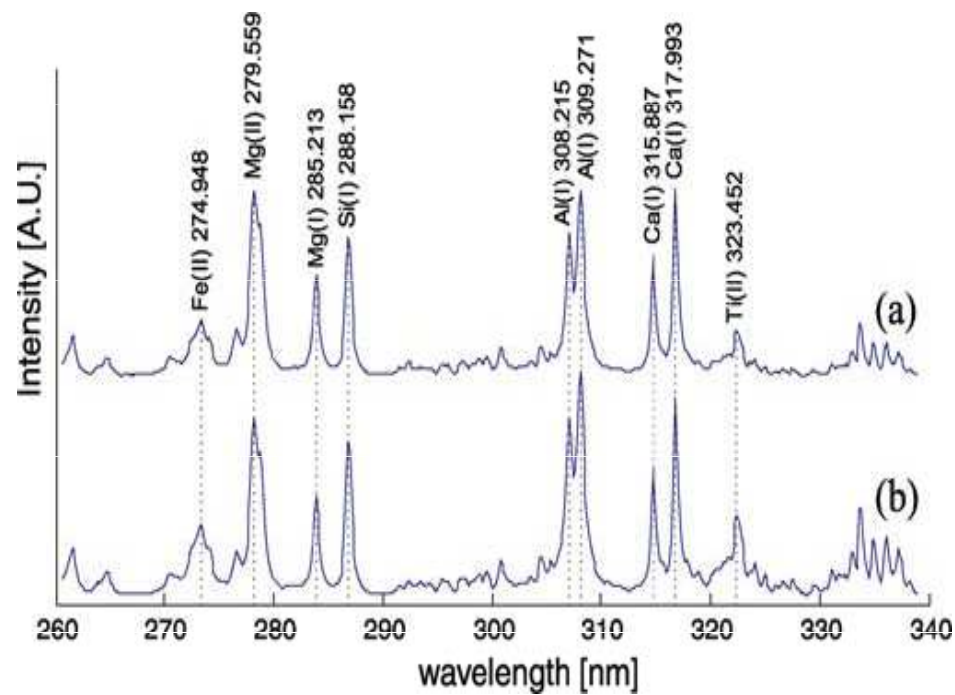


Fig. 2. LIBS spectra of black pigments on: (a) Minoan polychromed sherd (inset: high-resolution spectrum); (b) Byzantine glazed ceramic sherd.

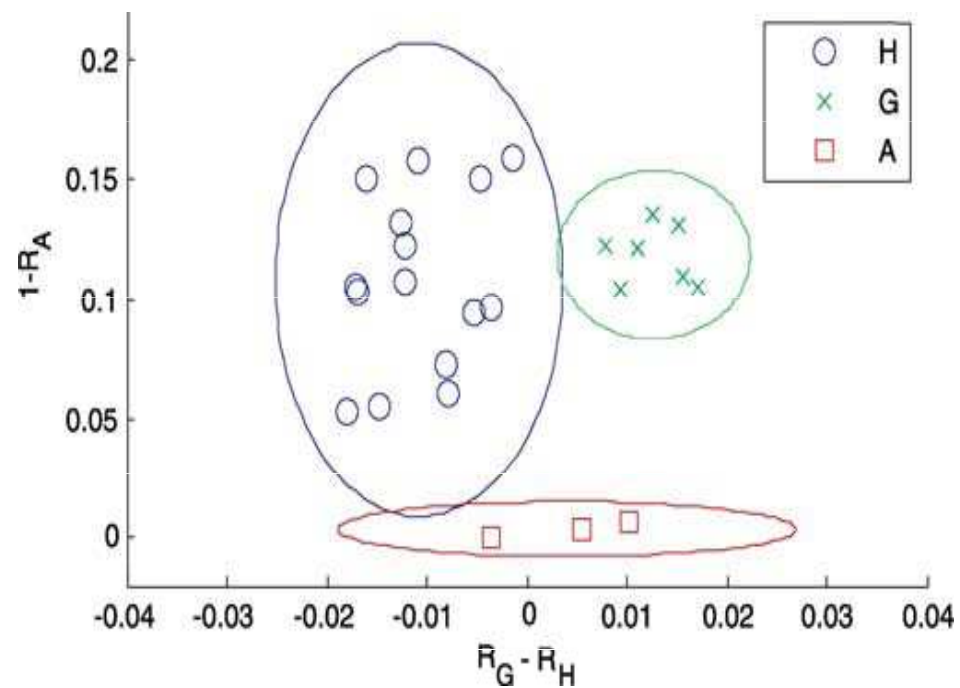
Fig. 3. LIBS spectra from glazed ceramic sherds. (a) Yellow glaze (inset: high-resolution spectrum); (b) green glaze (* mark Sn emission lines).

Terra sigillata



LIBS spektra

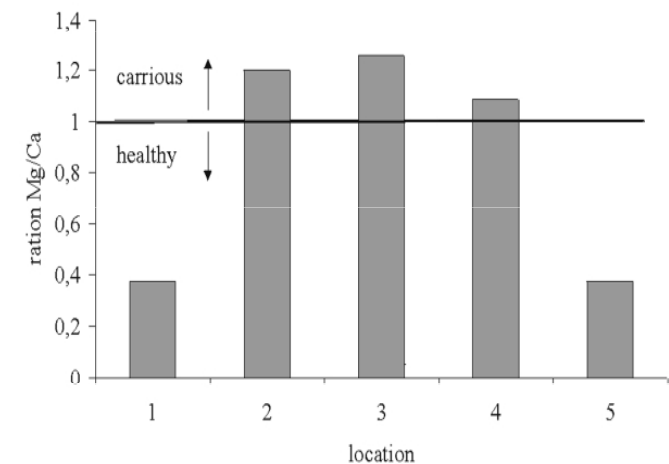
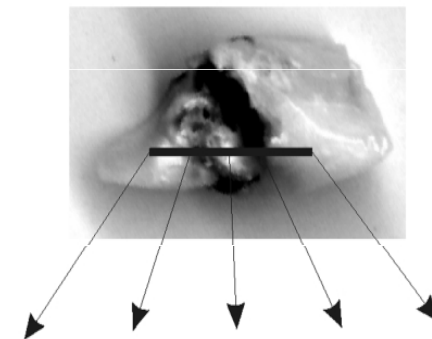
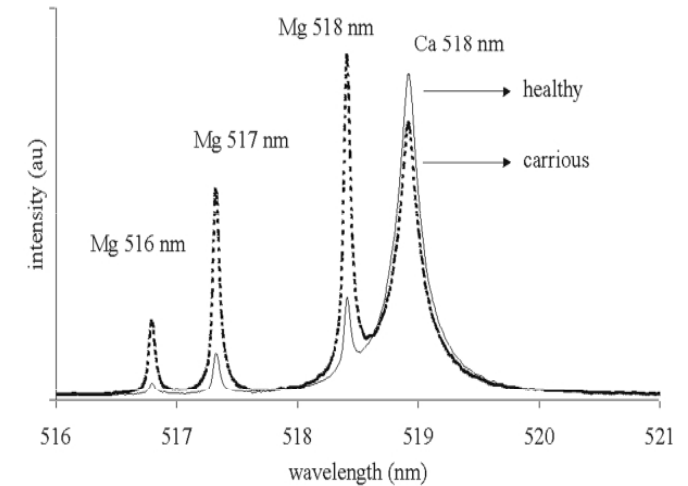
- (a) Hispánský vzorek, H5
 (b) Galský vzorek G3



Discriminační analýza výsledků (elipsy odpovídají 90% hladiny významnosti)

Kosti a zuby

Obsah Mg a Ca v zubní tkáni poškozené kazem.
Zvýšená koncentrace Mg zřetelně indikuje
postižené partie.



Autenticita výrobků z korálu



korál vs. vápenec

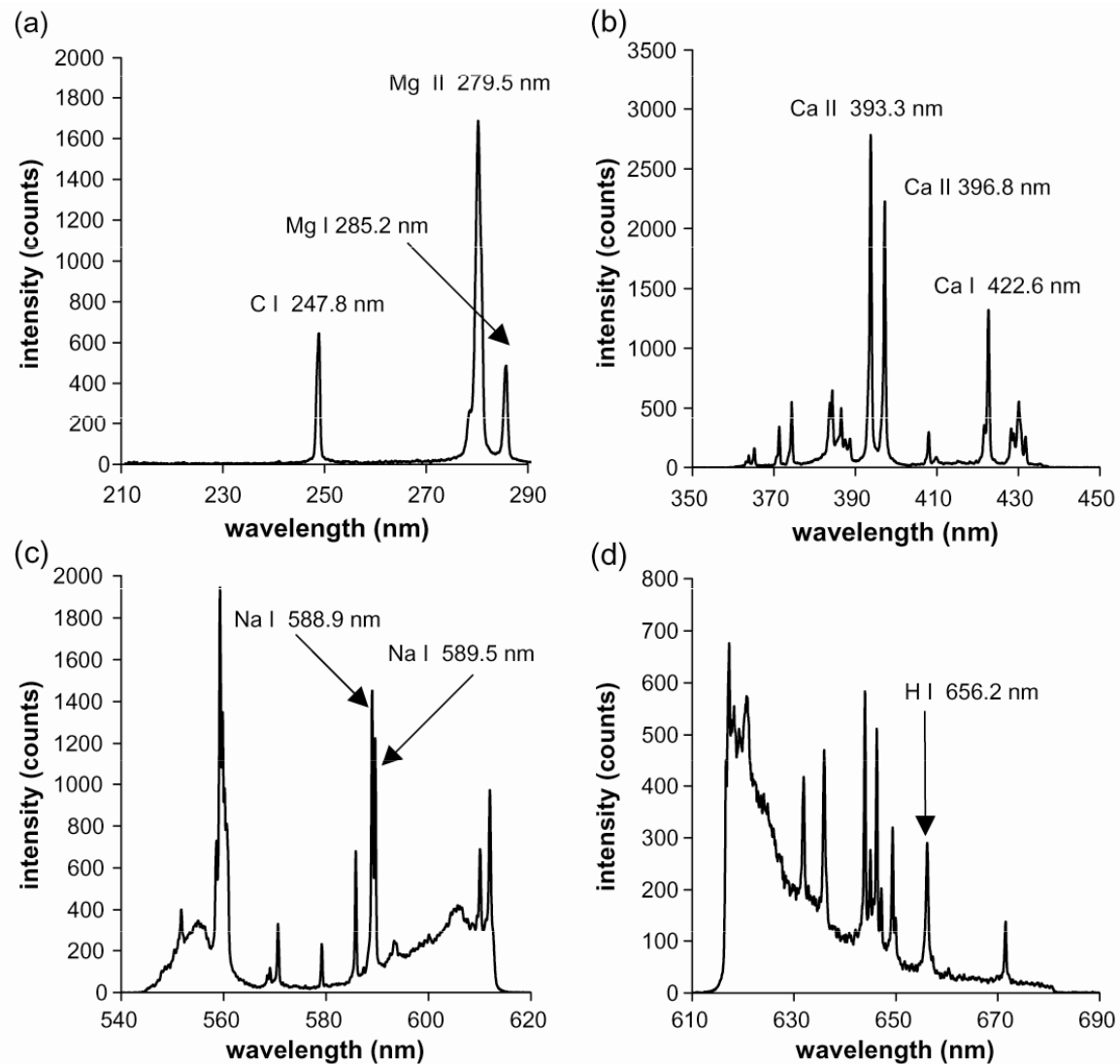
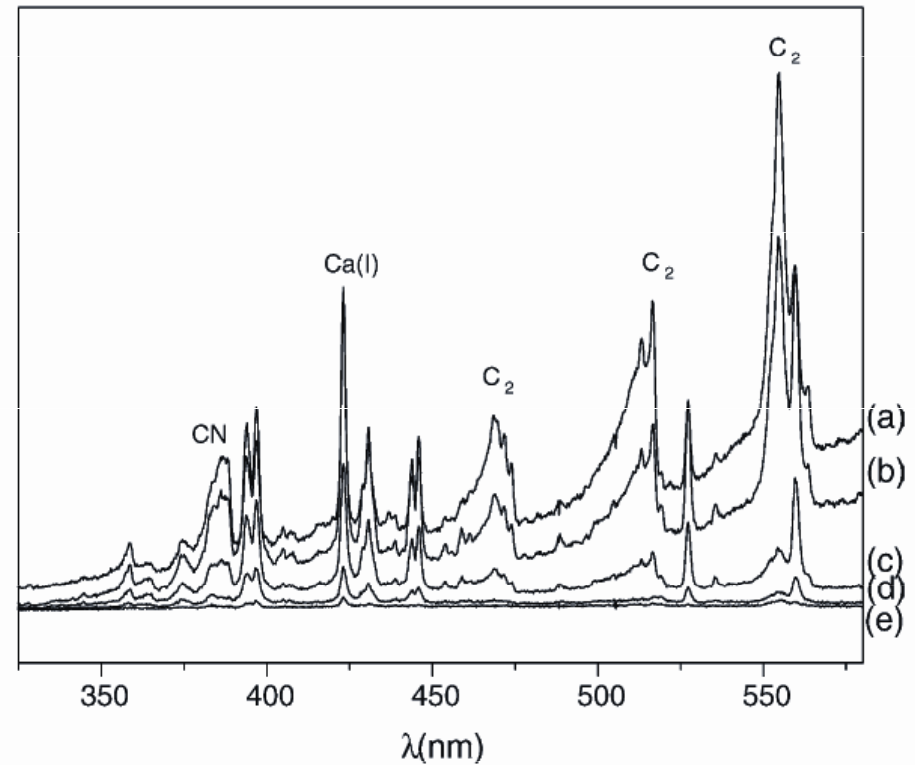
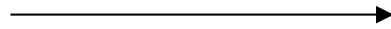


Fig. 5. Emission spectra of a fresh white coral sample in a low pressure plasma of 1.3 kPa in the wavelength region between (a) 220 and 290 nm, (b) 370 and 440 nm, (c) 550 and 620 nm and (d) 620 and 680 nm.

LIBS

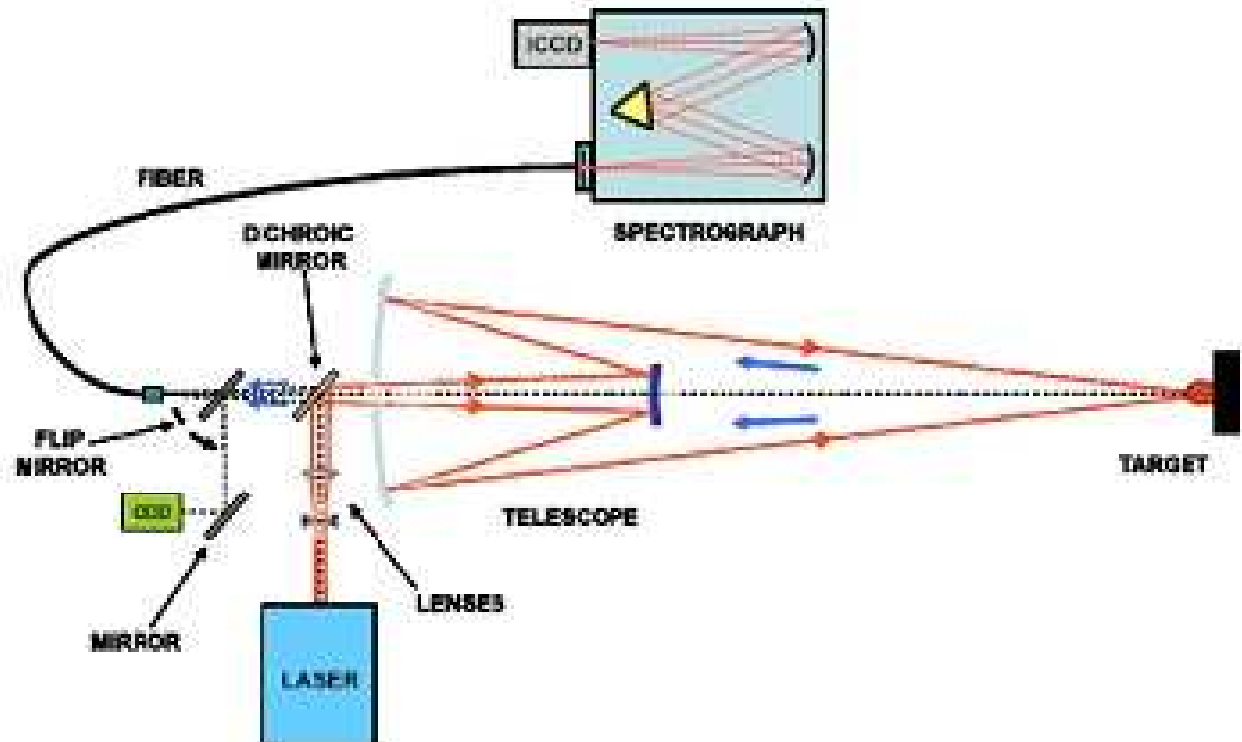
Molekulové pásy



Spojení s Ramanovou spektrometrií

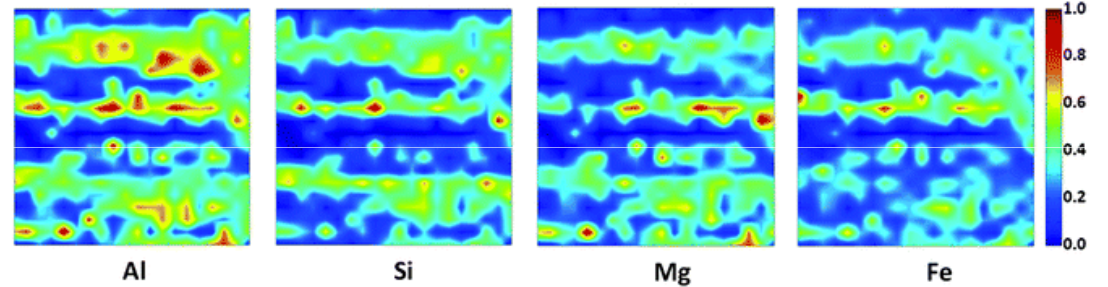
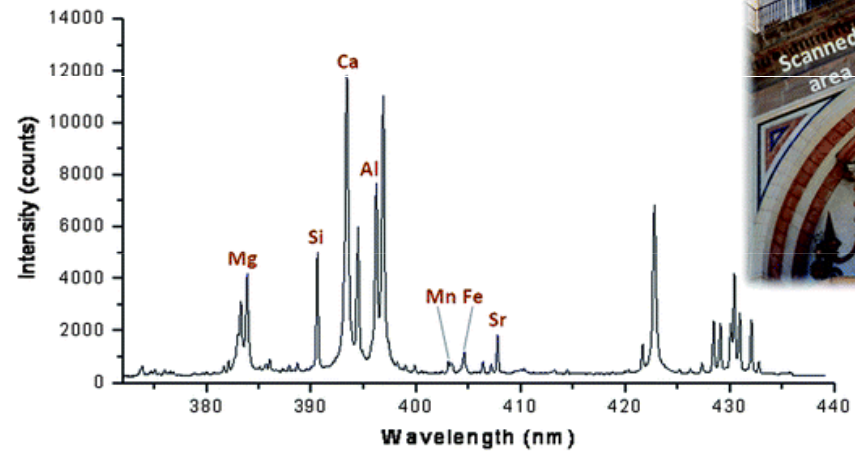
Fig. 6. Evolution of LIBS spectrum with the number of pulses during the removal of black paint on wood: (a) pulse 1, (b) pulse 2, (c) pulse 4, (d) pulse 7 and (e) pulse 9. Irradiation wavelength: 308 nm.

Stand-off LIBS



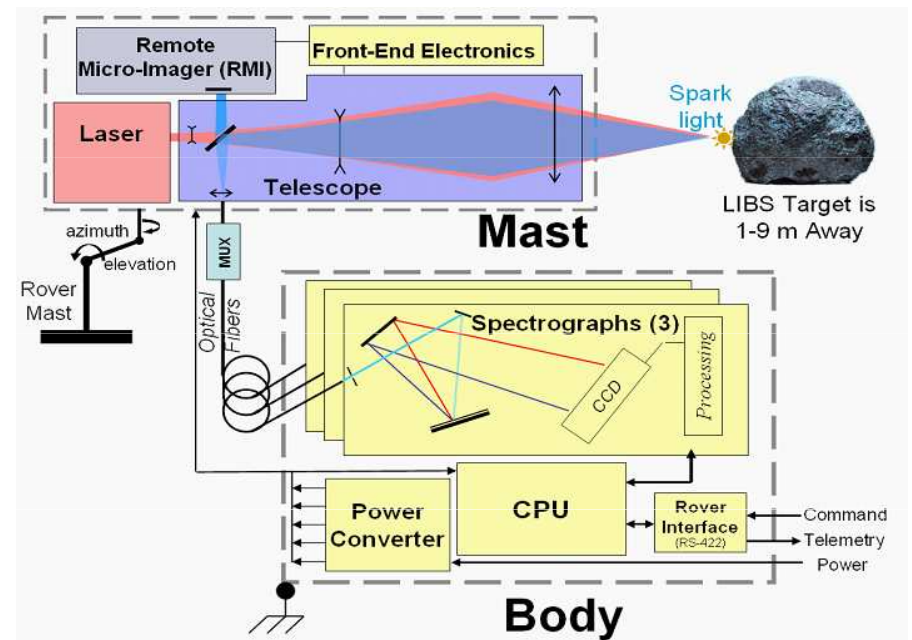
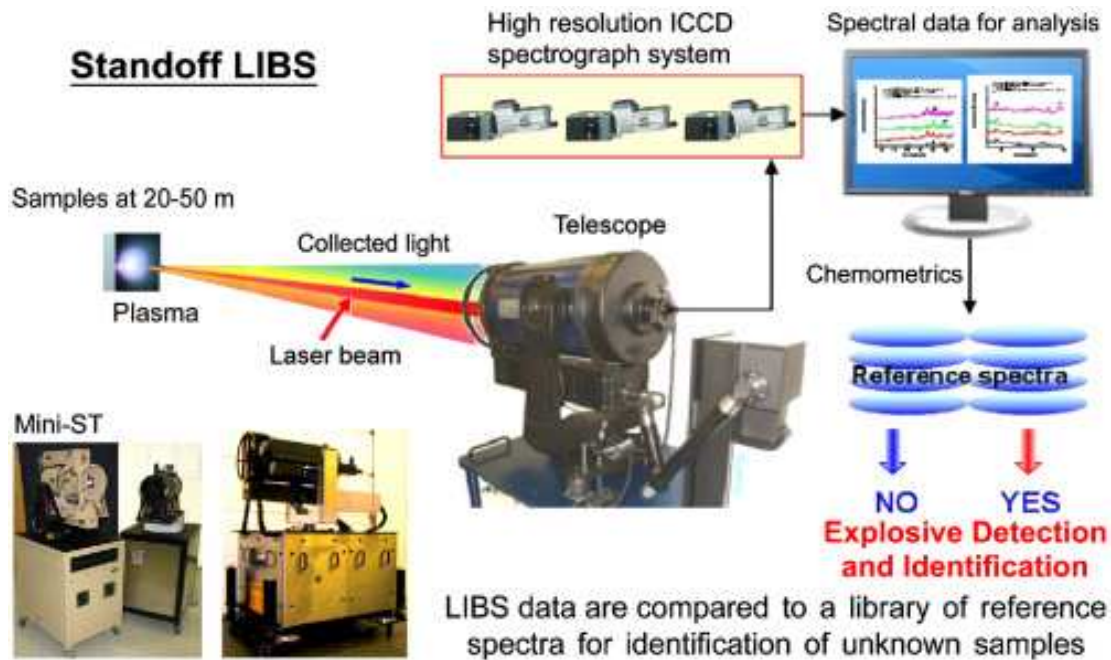
Malaga

Analýza portálu katedrály.



Stand-off LIBS

ChemCam



remote LIBS

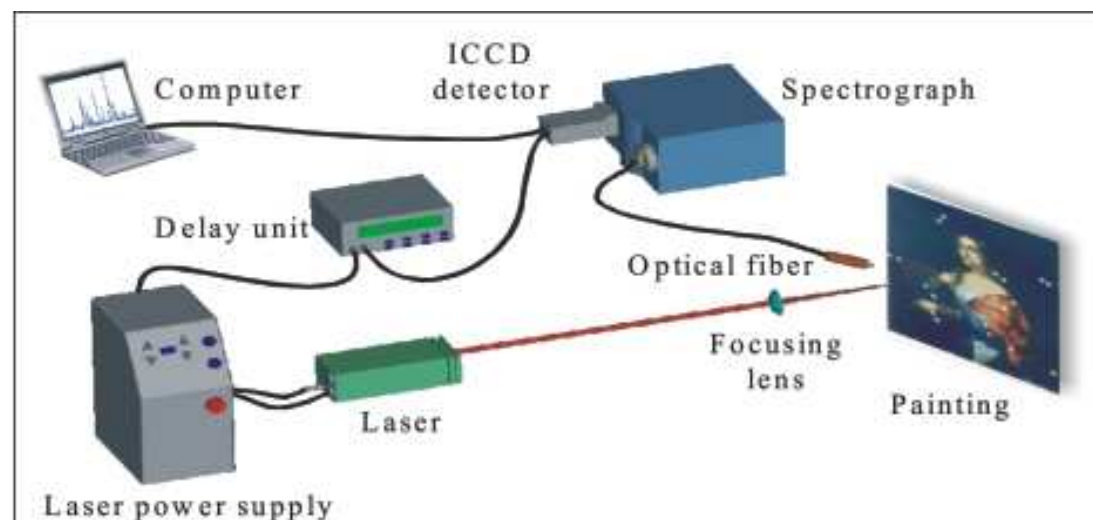
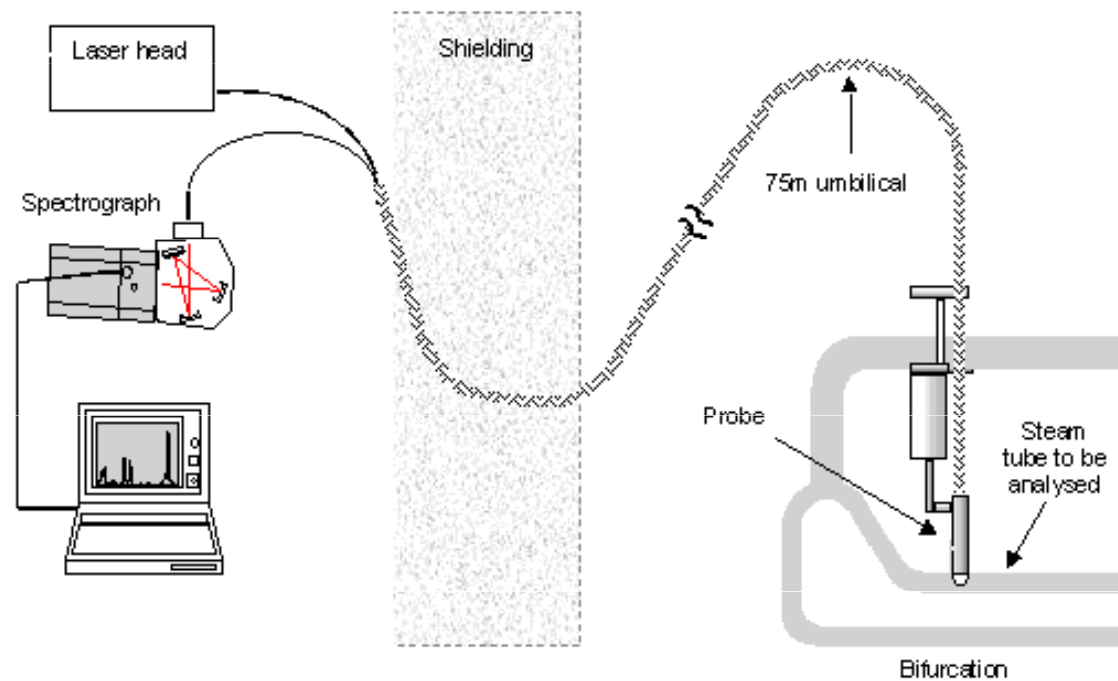


Fig.4.2.2: Typical experimental set-up for LIBS analysis.

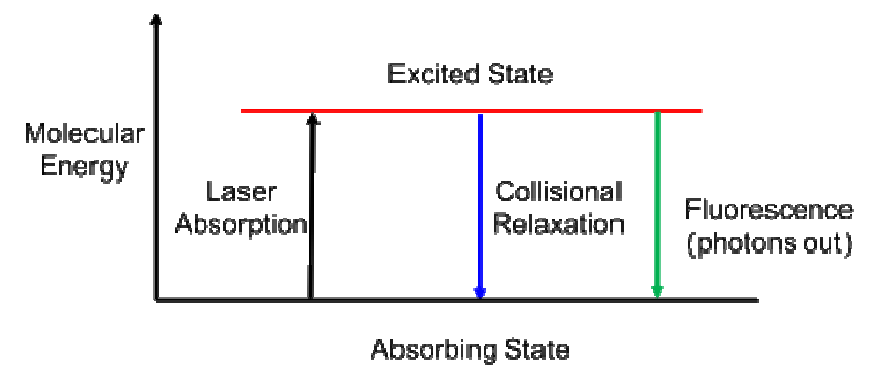
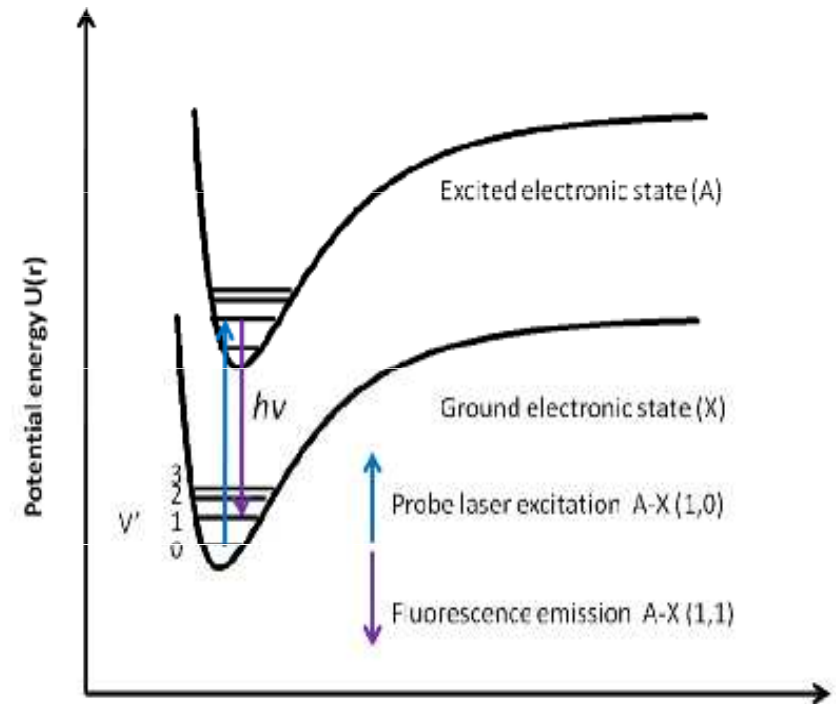
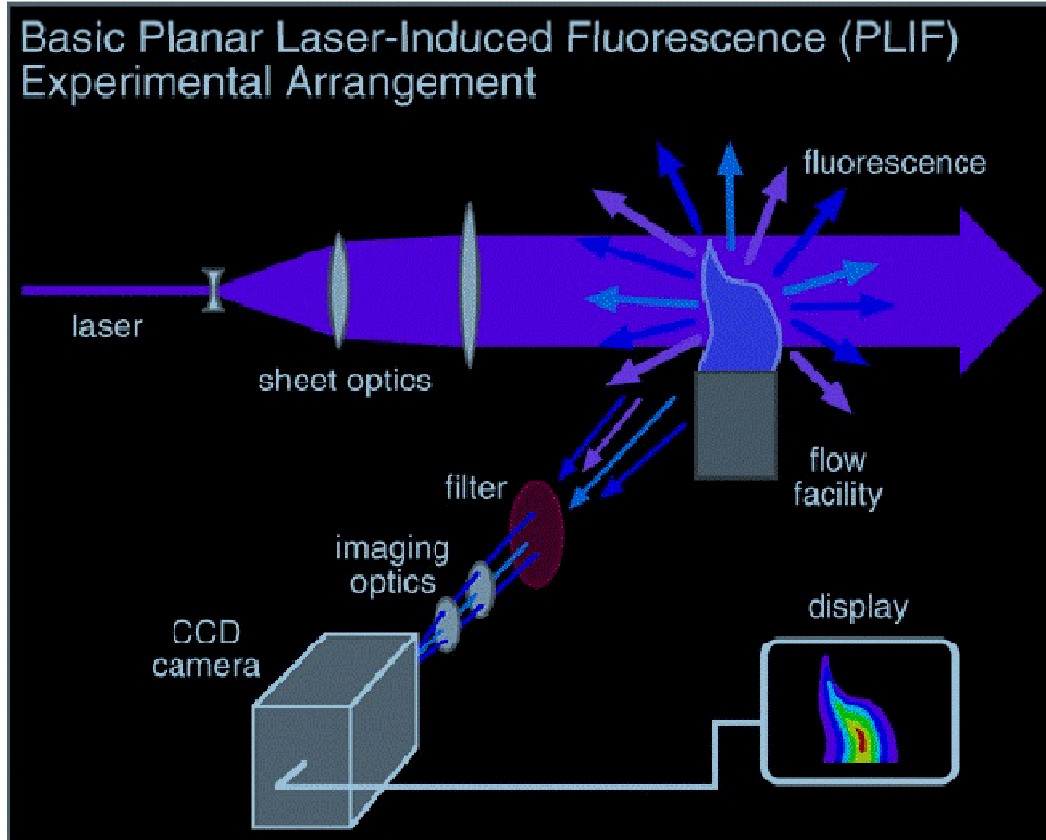
© Giakoumaki et al., in: "Handbook on the Use of Lasers in Conservation and Conservation Science", 2008.

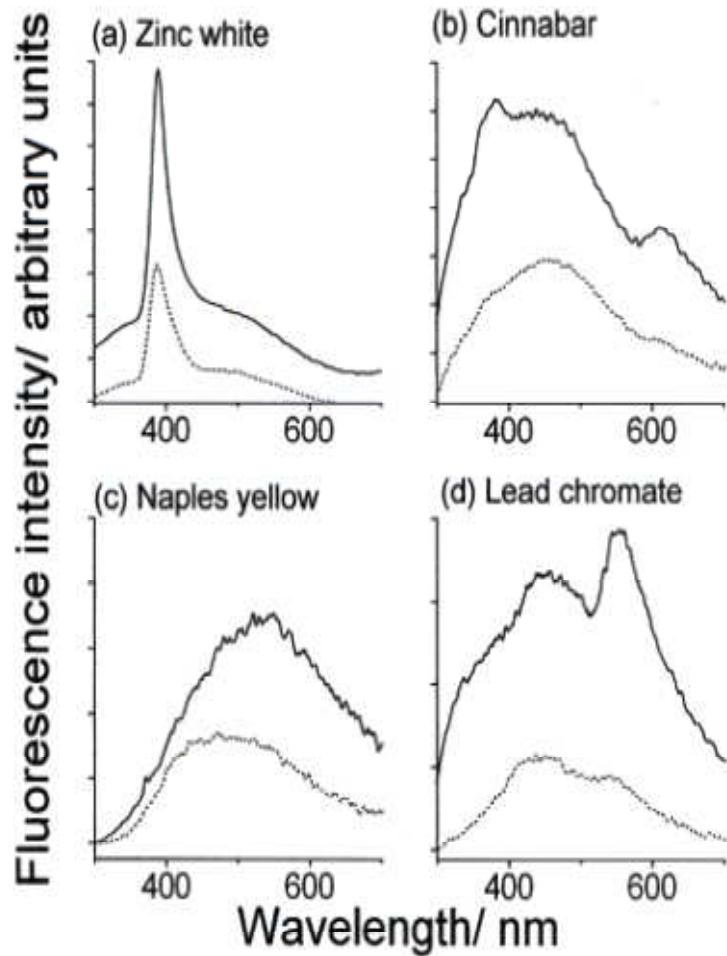
Ostatní aplikace

- Pergamen
- Papír a inkoust
- Organická barviva (textilie)
- Obsidián (provenience)
- Keramika (řezy)
- Znečištění a degradace povrchu kamene

Laserem indukovaná fluorescence (LIF)

Laser induced fluorescence



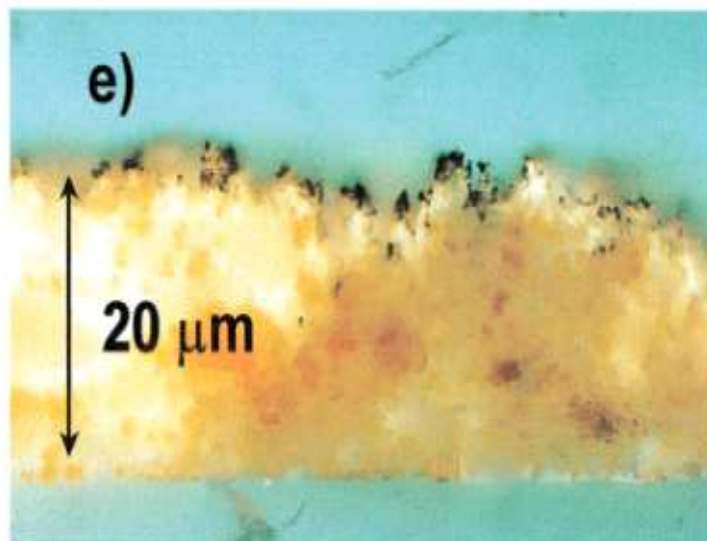


LIF spectra of unvarnished tempera systems taken at a resolution of 1 nm with a laser fluence of 1.2 mJ cm^{-2} :

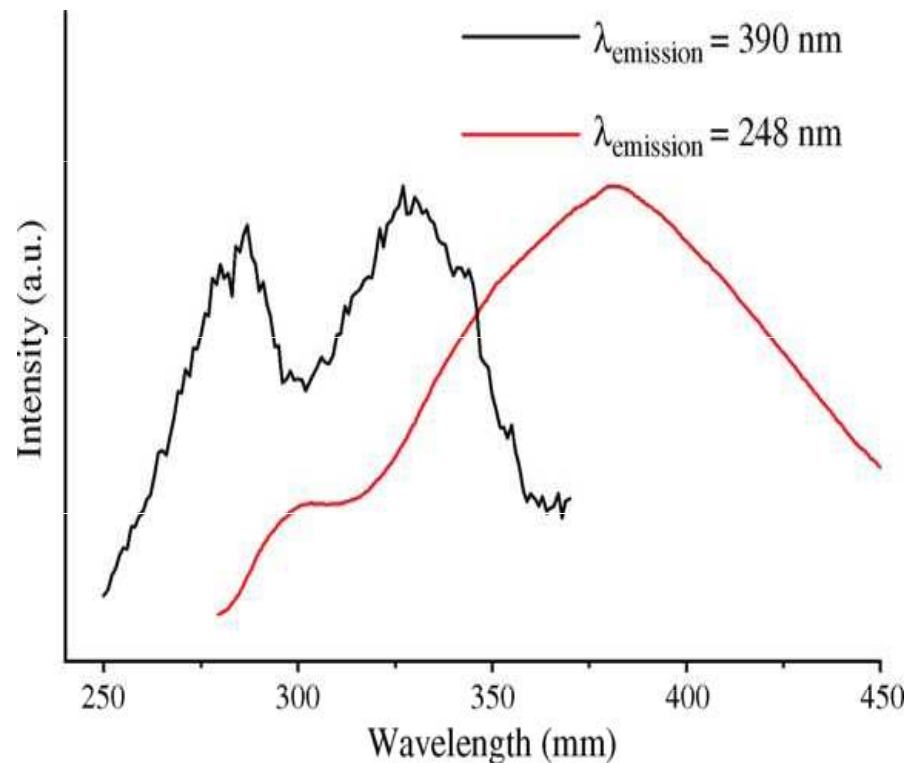
(a) zinc white,
 (b) cinnabar,
 (c) Naples yellow, and
 (d) lead chromate.

The exciting laser wavelength is 248 nm.

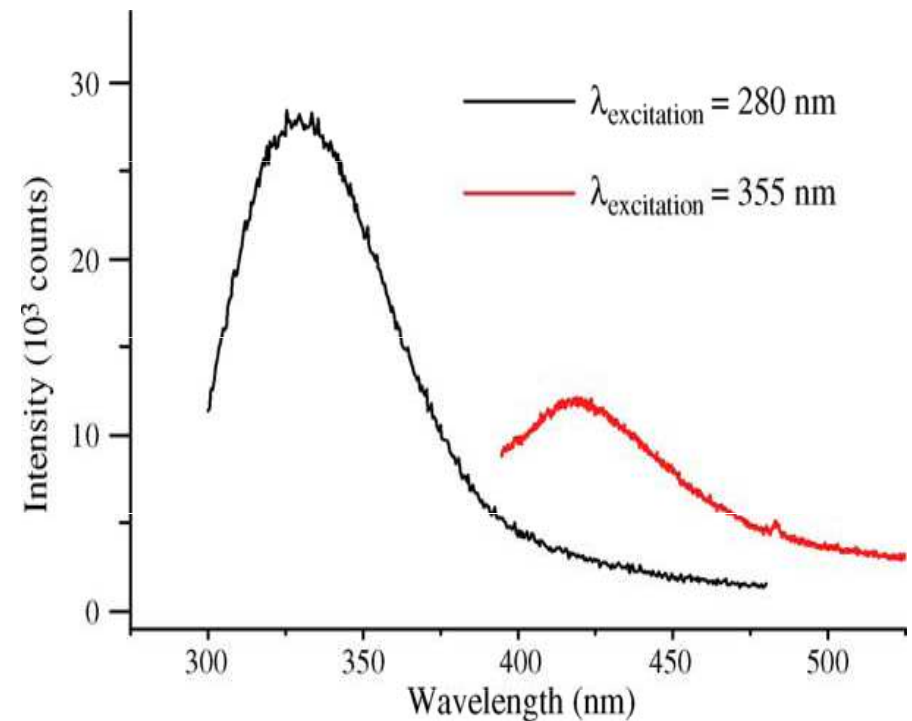
(e) UV fluorescence image of a cross section of an unvarnished laser-ablated region of a Naples yellow tempera sample. (Magnification is 500).



Pojiva v malbách

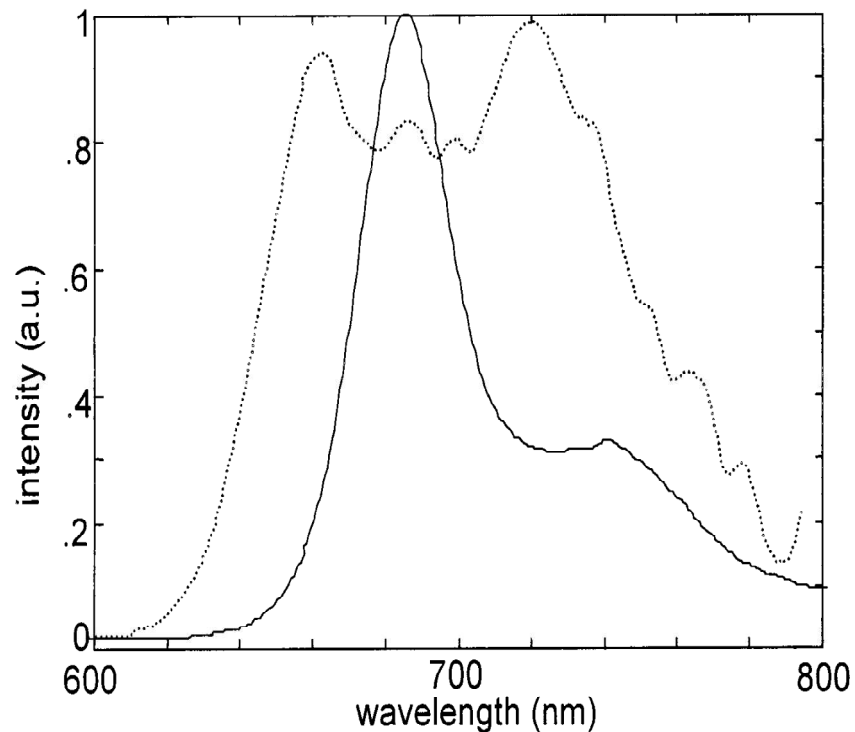


Fluorescence excitation spectrum (390 nm) (emission maxima at 290 nm and 330 nm), and excitation spectrum (emission maximum 385 nm) from 0.1% (w/w) aqueous solution of rabbit skin glue.

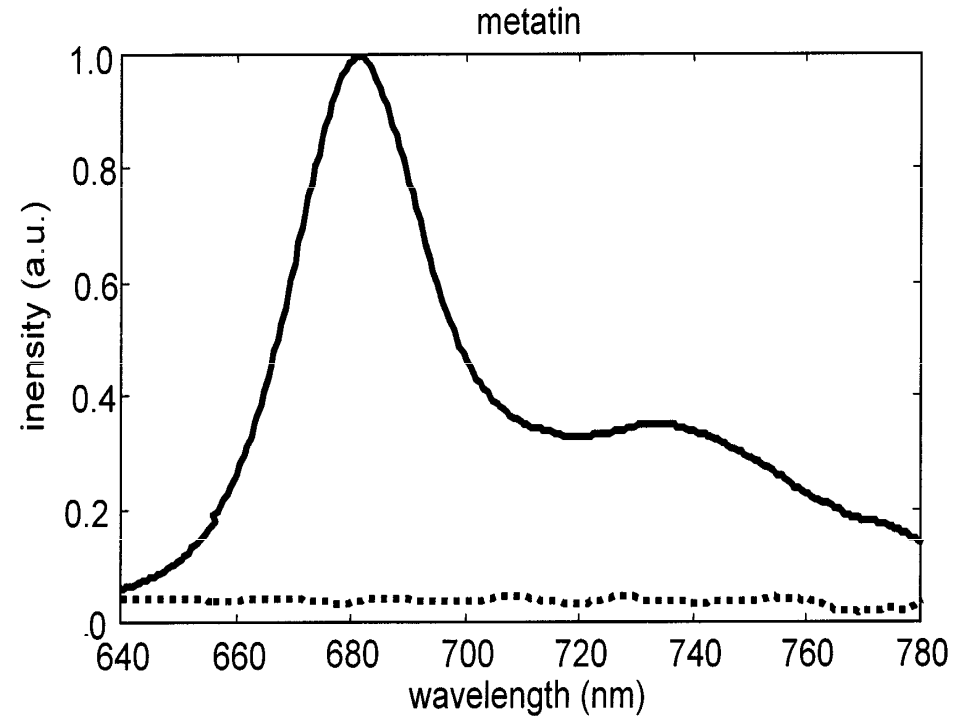


Wavelength dependence of fluorescence emission from films of egg white (excitation at 248 nm, emission maximum 340 nm; excitation at 355 nm, emission maximum 420 nm).

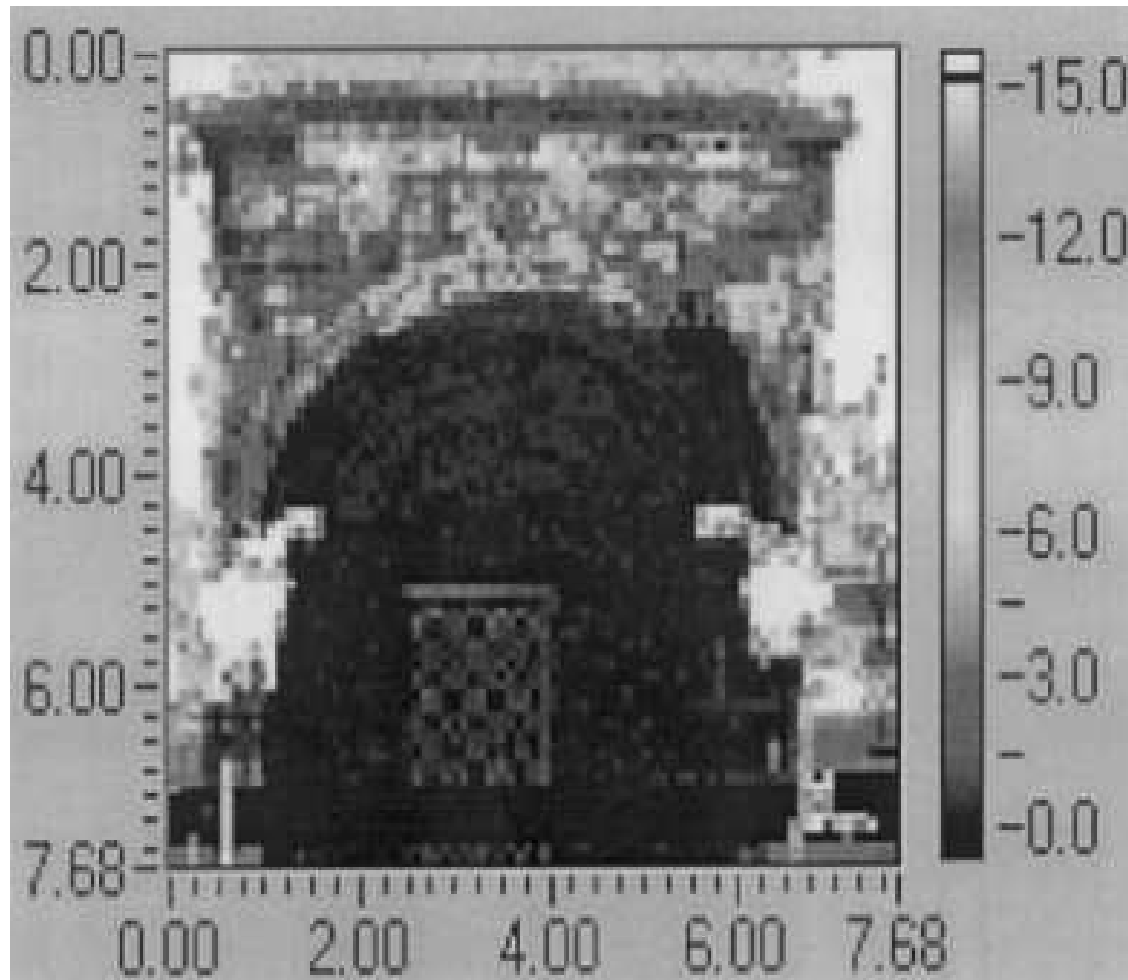
Detekce mikroorganismů



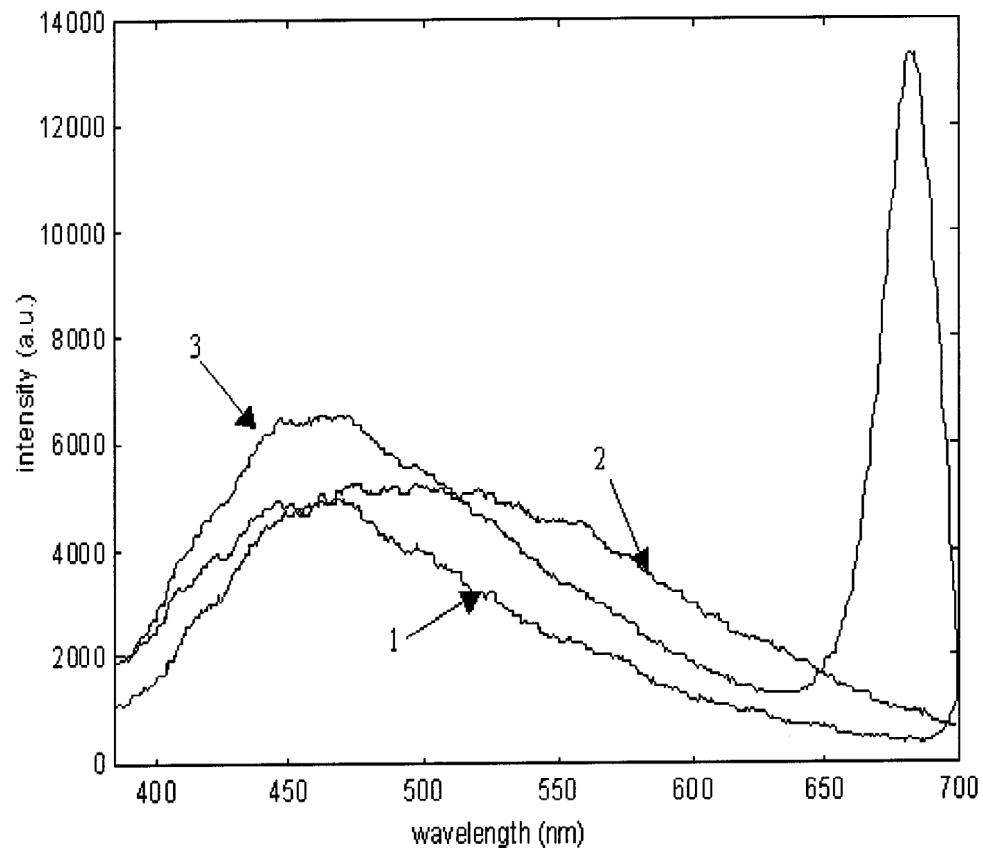
Normalised LIF spectra of green algae (continuous line) and cyanobacteria (dotted line). Excitation 355 nm.



Fluorescence spectra of green algae on a marble substrate. Before a biocidal treatment (continuous line) and after (dotted line). Excitation wavelength 355 nm.



Fluorescence image related to the alga colonisation on the northern portal of **Lund Cathedral**. The intensity of the chlorophyll fluorescence in the band around 685 nm is indicated in grey levels and makes evident the important biodeteriogen colonisation on the stone surface.

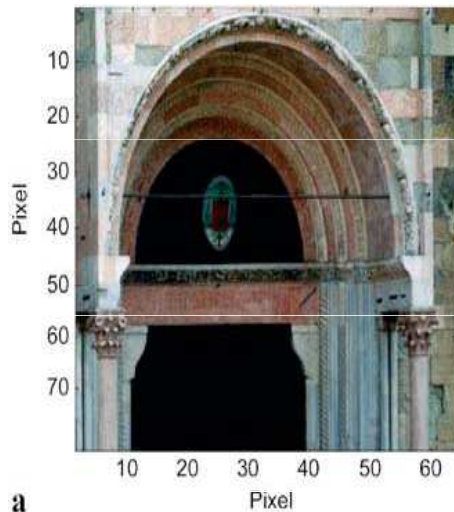


Fluorescence spectra of Ho" o" r sandstone from the external walls of Lund Cathedral:

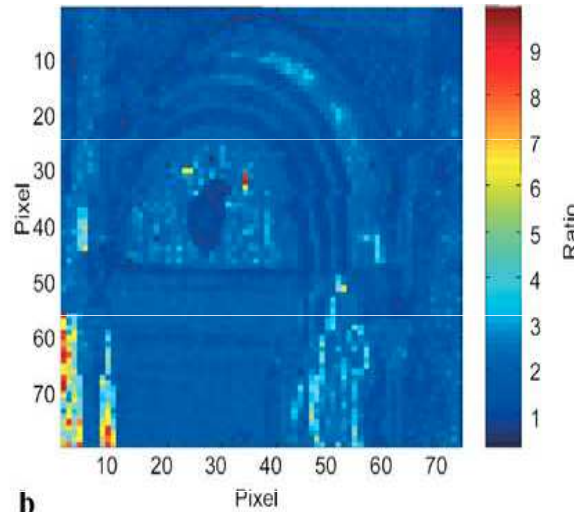
- 1) 12th century stone;
- 2) 19th century stone;
- 3) 12th century stone with algae.

Excitation 337.1 nm. The same behaviour was observed in the remote measurements with the excitation at 355 nm.

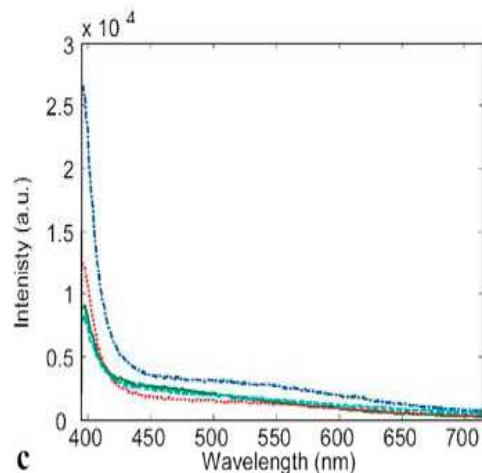
Katedrála v Parmě



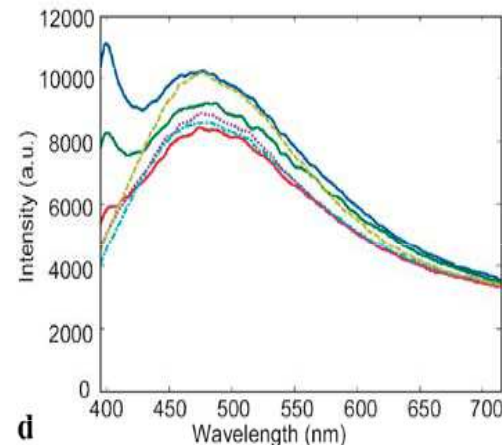
a



b



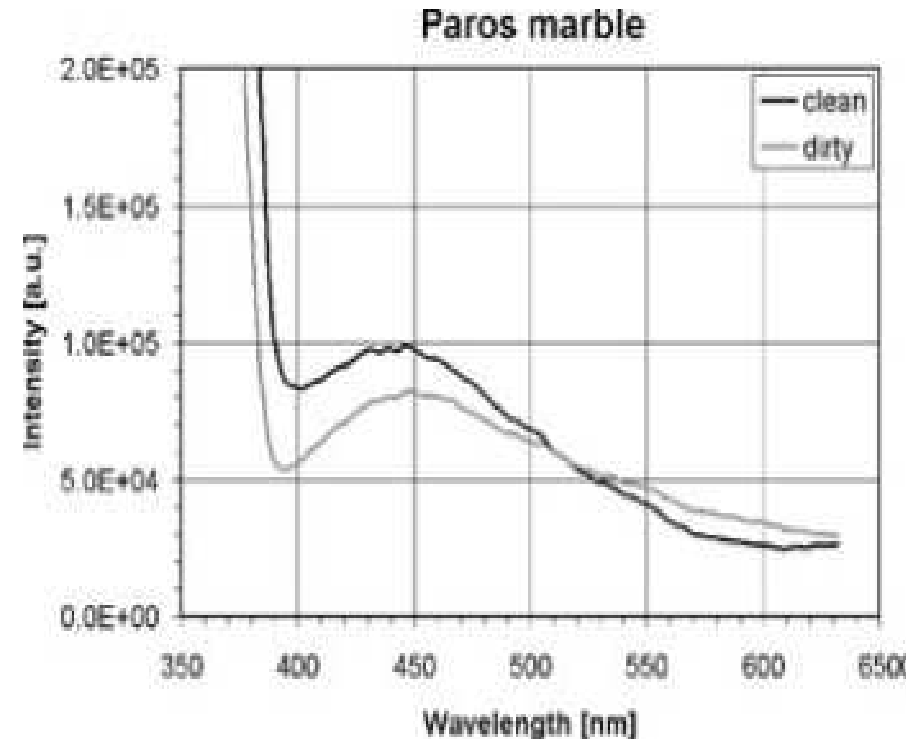
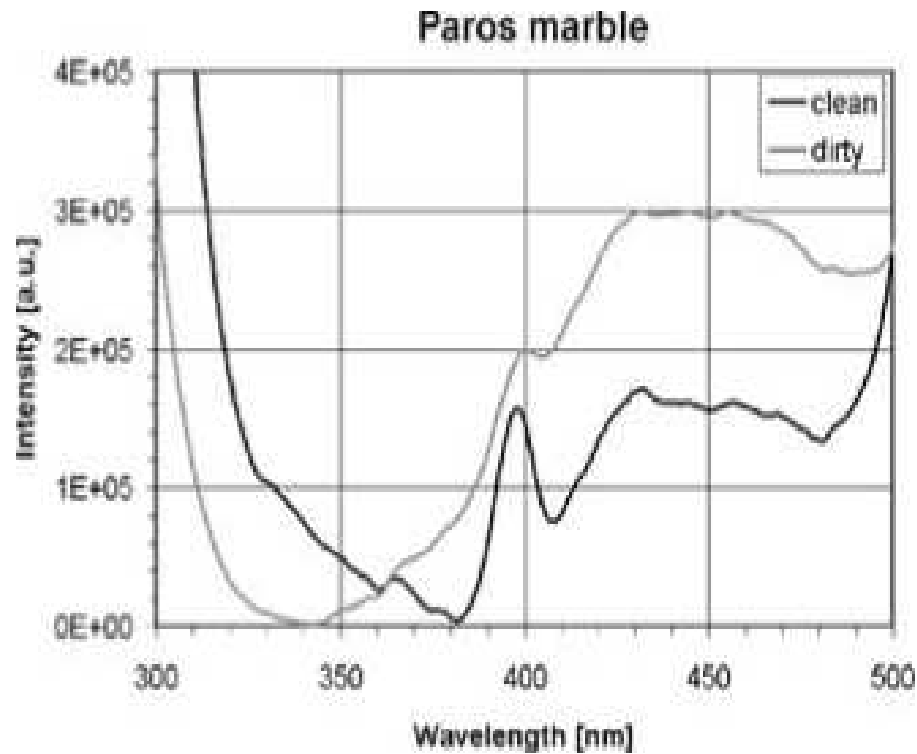
c



d

a a picture of the area investigated; **b** the thematic map obtained from the ratio between the integrated area in the range 396 to 408 nm and the integrated area in the range 409 to 450 nm (the *yellow-red areas* in the image indicate areas subject to protective treatment); **c** fluorescence spectra taken from the bottom left area of the protiro and referring to those pixels of the thematic map in **b** where the protective treatment was strongly present (*yellow-red pixels*); and **d** fluorescence spectra taken in the bottom right area of the protiro where the protective treatment is present in a lower degree

Znečištění kamene



LIF spektra of Parského mramoru: čistý a incrustovaný povrch (266nm (vlevo) a 355nm (vpravo))

Další metody

- LIBS
- LIF
- LIDAR
- AAS s laserovými diodami