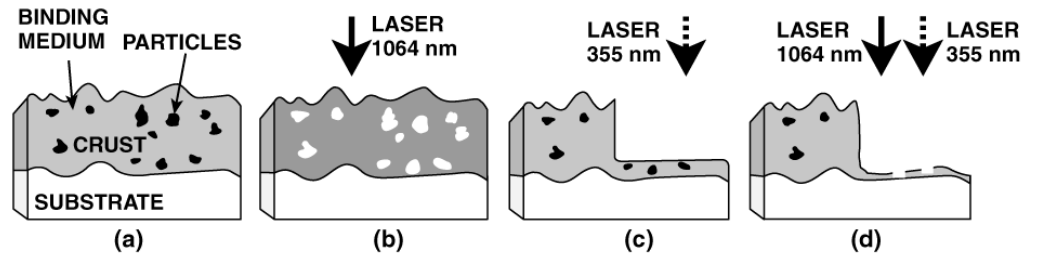
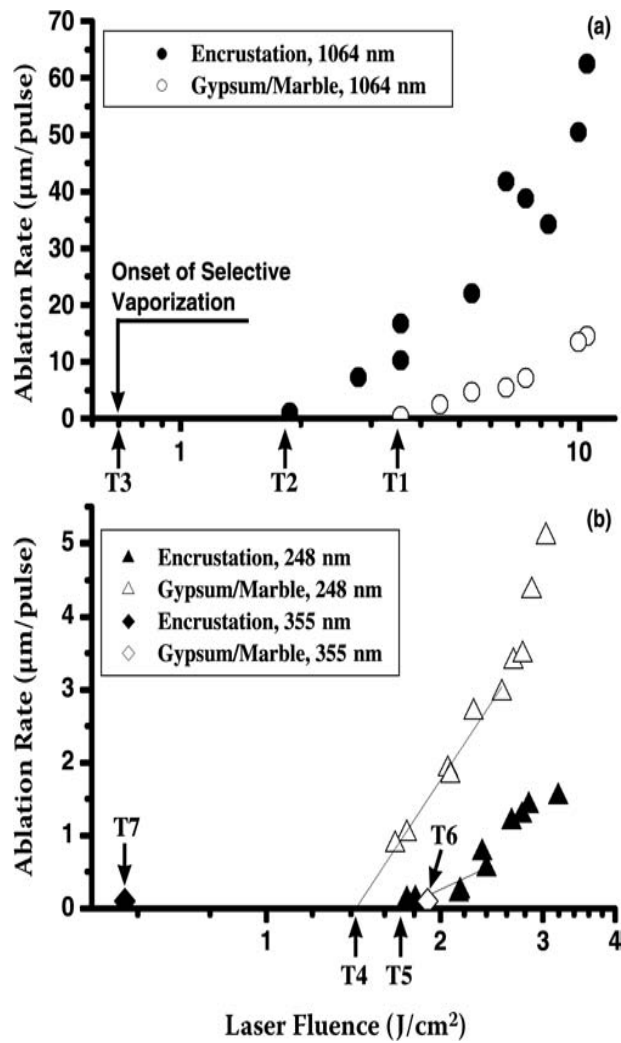
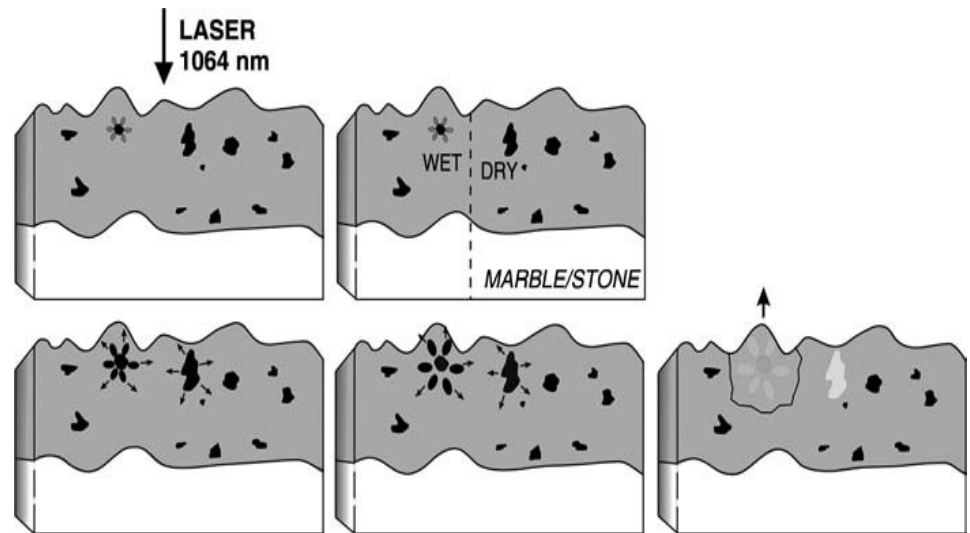


# Interakce laseru s materiálem a laserové čištění

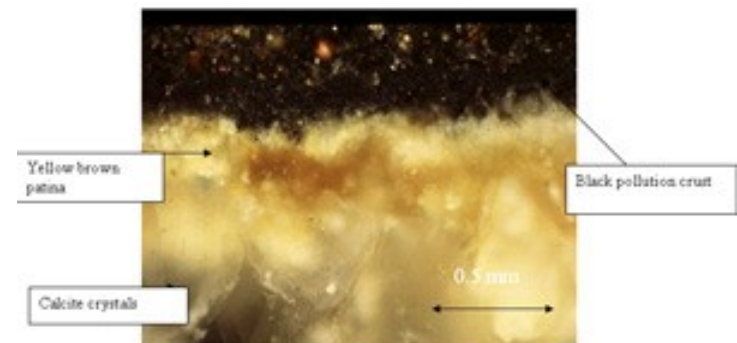
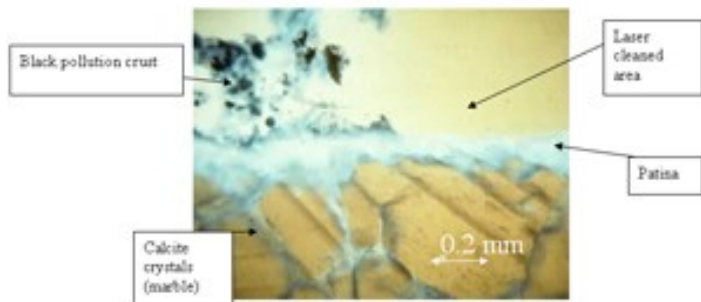
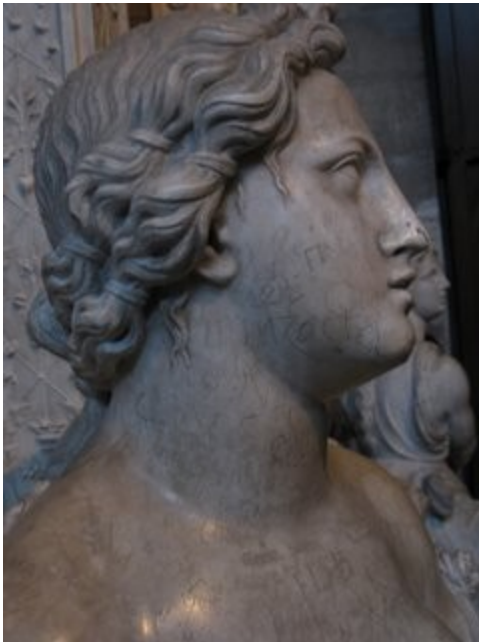


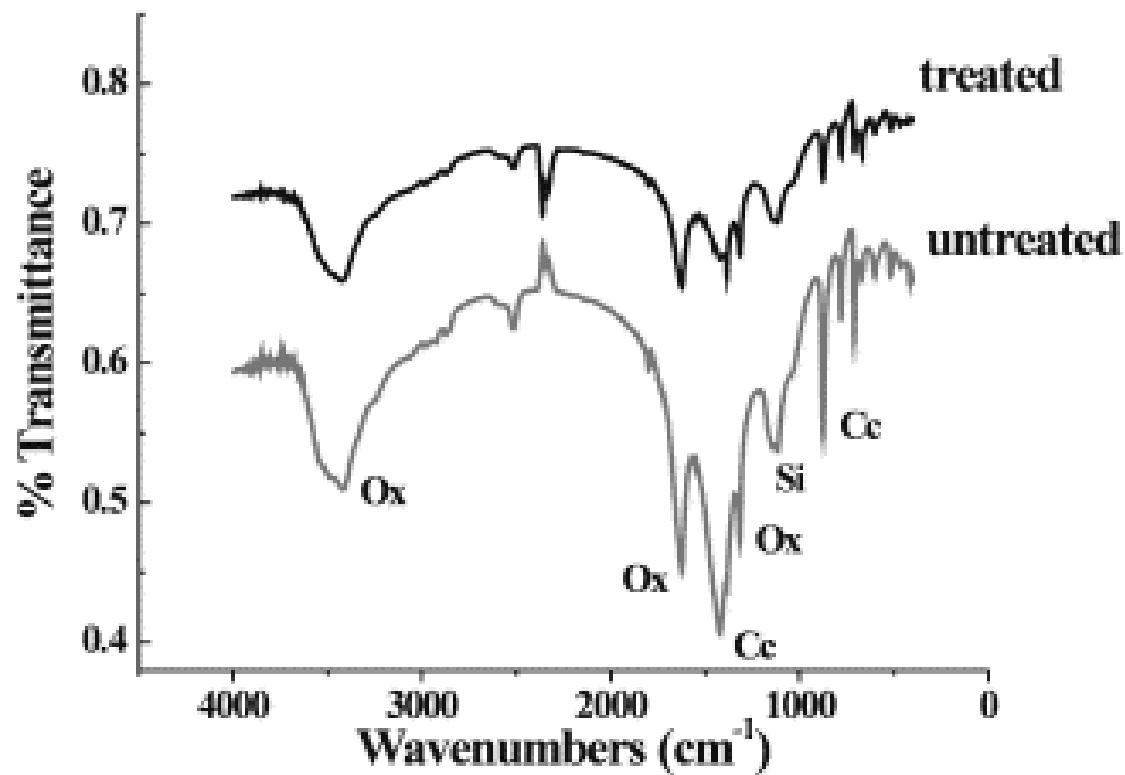


**FIGURE 8.6** Schematic representation of encrustation cross section (a) and the two different ablative mechanisms: the selective vaporization using low fluence ( $0.7\text{--}1.0 \text{ J}/\text{cm}^2$ ) at  $\lambda_L = 1064 \text{ nm}$  (b), and the spallation at higher fluence ( $\sim 2 \text{ J}/\text{cm}^2$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

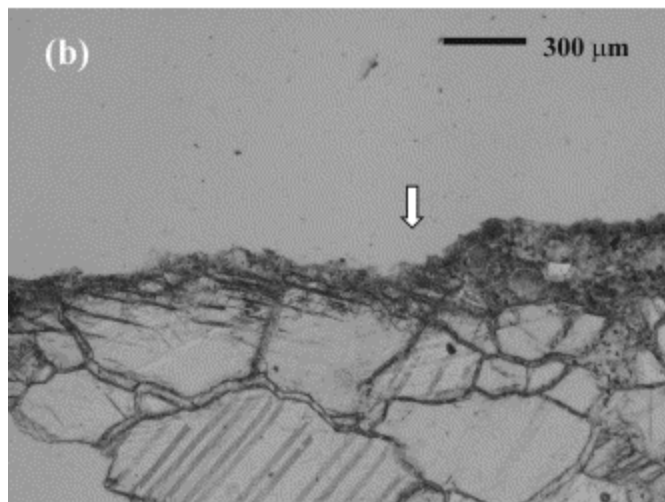
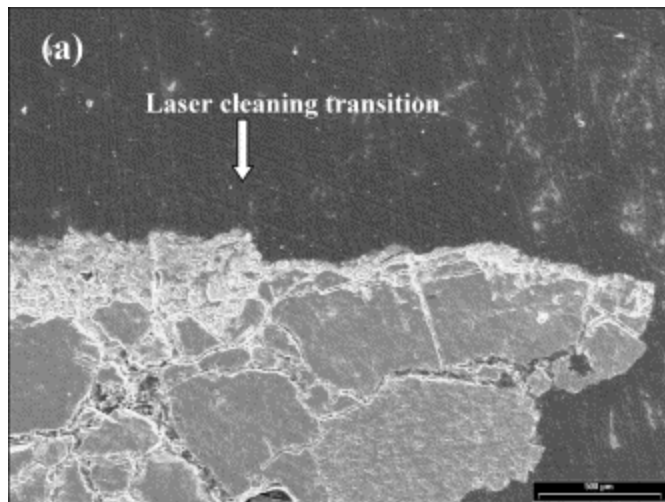


# Kámen

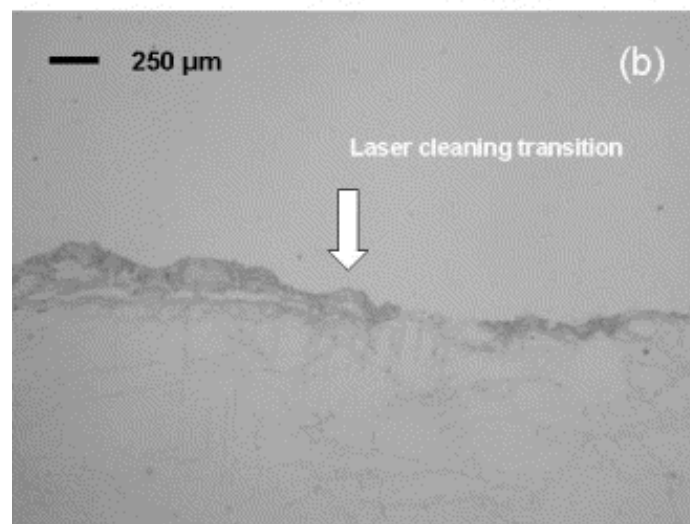
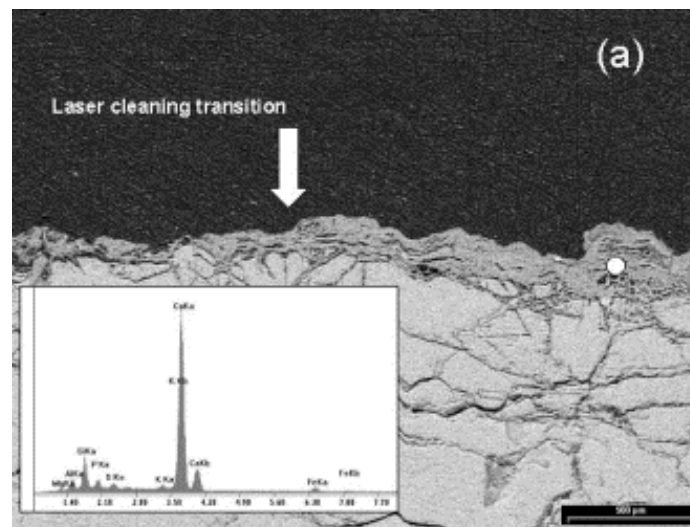




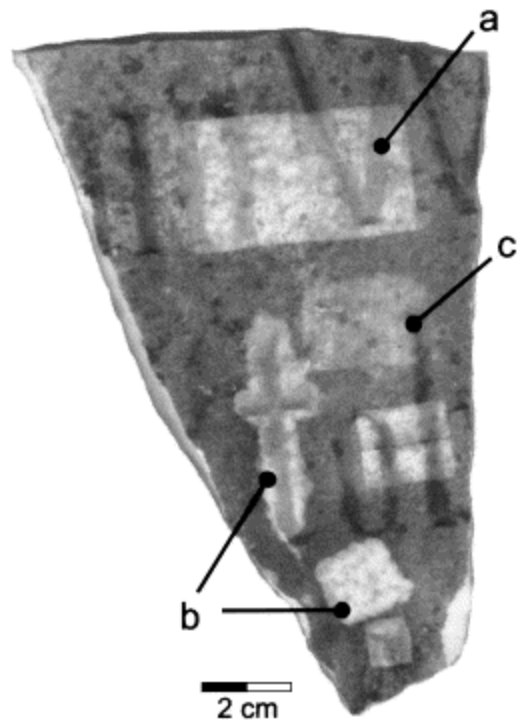
FTIR spektra patiny na mramoru před a po působení Nd:YAG laseru at  $2.5 \text{ J/cm}^2$ ; Ox: oxalates; Cc: calcite; Si: silicates.



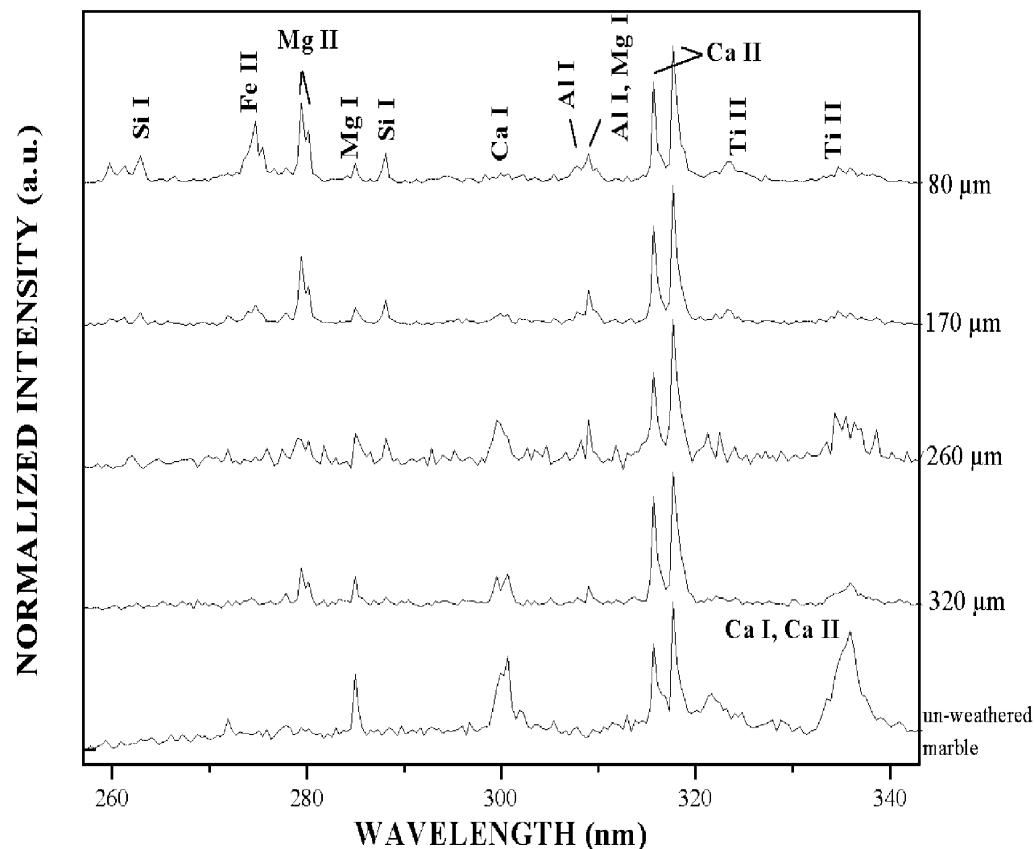
Tenký řez dendritické krusty na Pentelickém mramoru ozářeném Nd:YAG laser at  $2.5 \text{ J/cm}^2$ .  
 Obraz v SEM (53X BS) (a) a polarizačním mikroskopu (b). Šipka indikuje rozhraní mezi ozářenou a neozářenou oblastí vzorku.



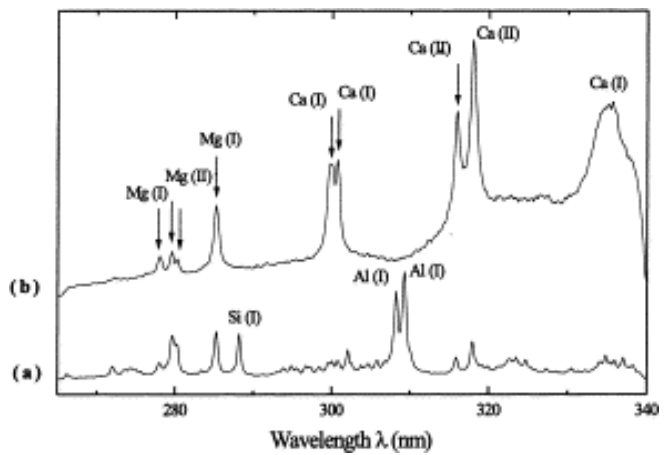
Tenký řez patiny na Pentelickém mramoru ozářeném Nd:YAG laser at  $2.5 \text{ J/cm}^2$ . Obraz v SEM (53X BS) (a) a polarizačním mikroskopu (b). Šipka indikuje rozhraní mezi ozářenou a neozářenou oblastí vzorku. Analýza plochy metodou SEM–EDX je v rámečku.



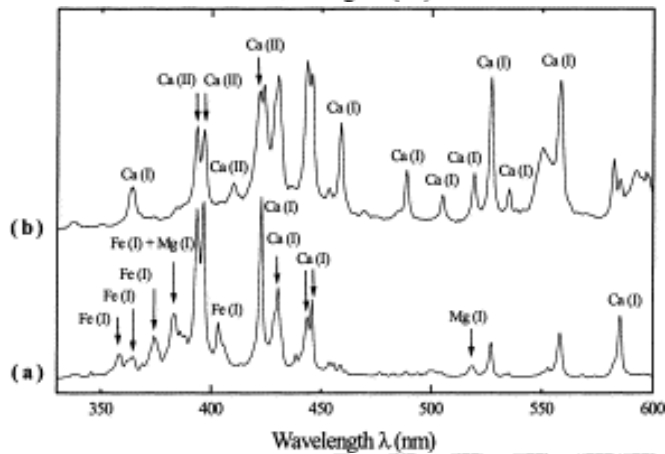
Výsledky čištění biogenně inkrustovaného mramoru. (a)  $\lambda=355$  nm,  $H=0.48$  J/cm<sup>2</sup>,  $n=10$  and a spot overlap of  $\delta\approx 50\%$ ; (b)  $\lambda=5324$  nm,  $H=1.07$  J/cm<sup>2</sup>,  $n=10$  and  $\delta\approx 50\%$  and (c)  $\lambda=1064$  nm,  $H=1.45$  J/cm<sup>2</sup>,  $n=10$  and  $\delta\approx 50\%$ .



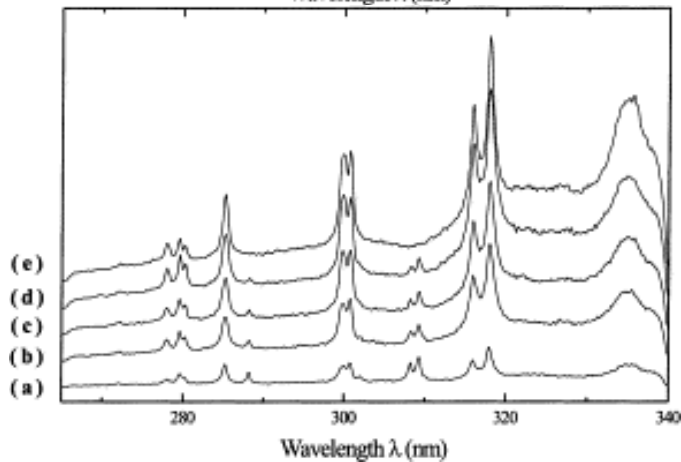
LIBS spektra ablatovaného materiálu z dendritické krusty v různé hloubce na Pentelickém mramoru, normalizovaná na intenzitu čáry Ca II 317.93 nm.



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.



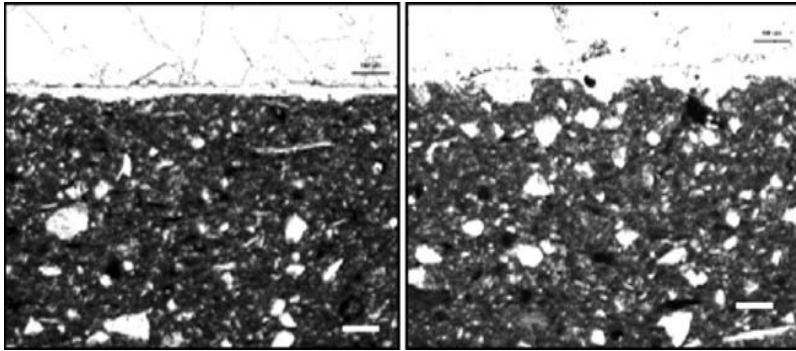
LIBS spectra of the biogenické inkrustace mramoru ve spektrální oblasti 325–600 nm. (a) Puls 2 biogenní krusty; (b) puls 2 povrchu mramoru bez povrchové vrstvy.



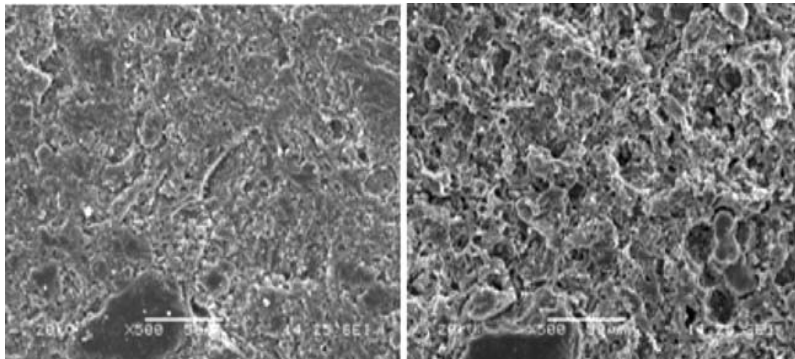
Kumulativní LIBS spektra během odstraňování biogenní inkrustace na mramoru: (a) 3. puls; (b) 5. puls; (c) 7. puls; (d) 9. puls (e) čistý povrch.

# Keramika a terrakota





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

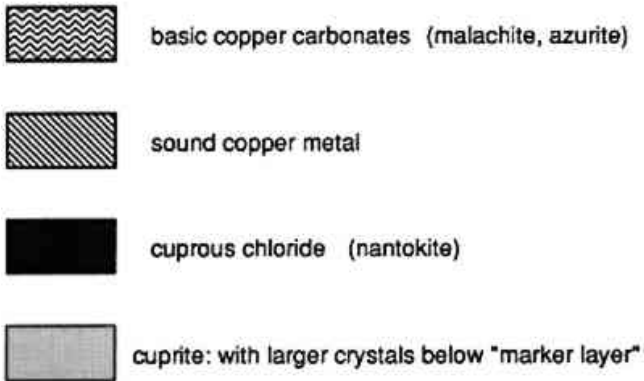
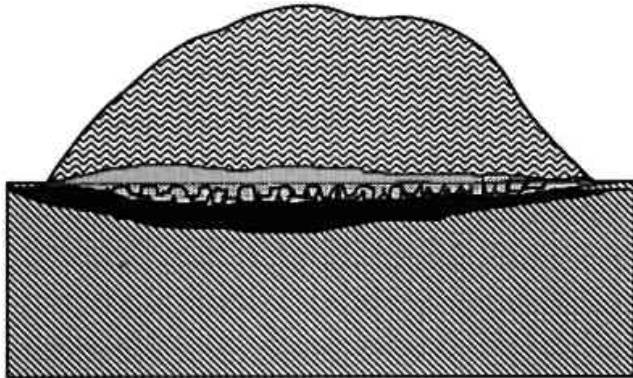


Terracotta surface before (*left*) and after (*right*) SYL 201 at  $3 \text{ J cm}^{-2}$ . Vitrifying phenomena are evident

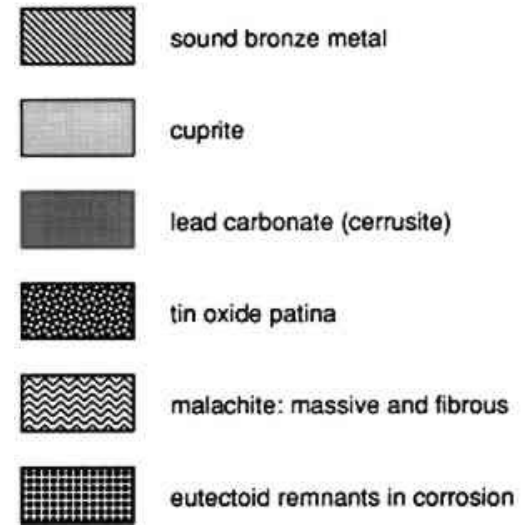
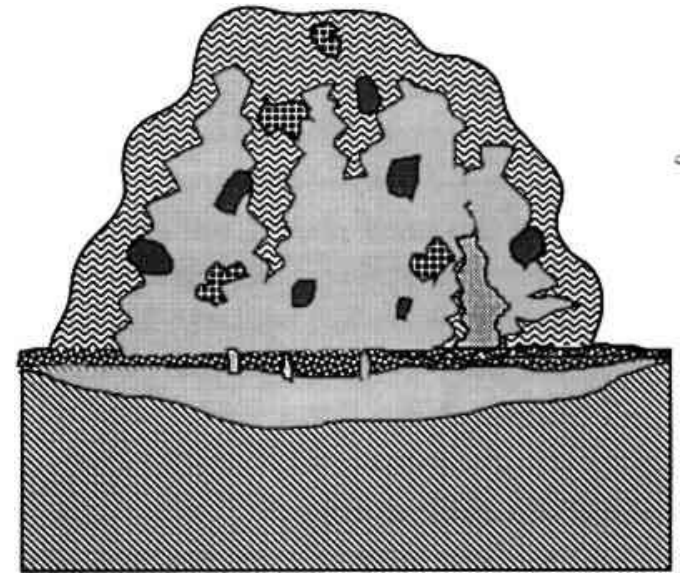
# Kovy



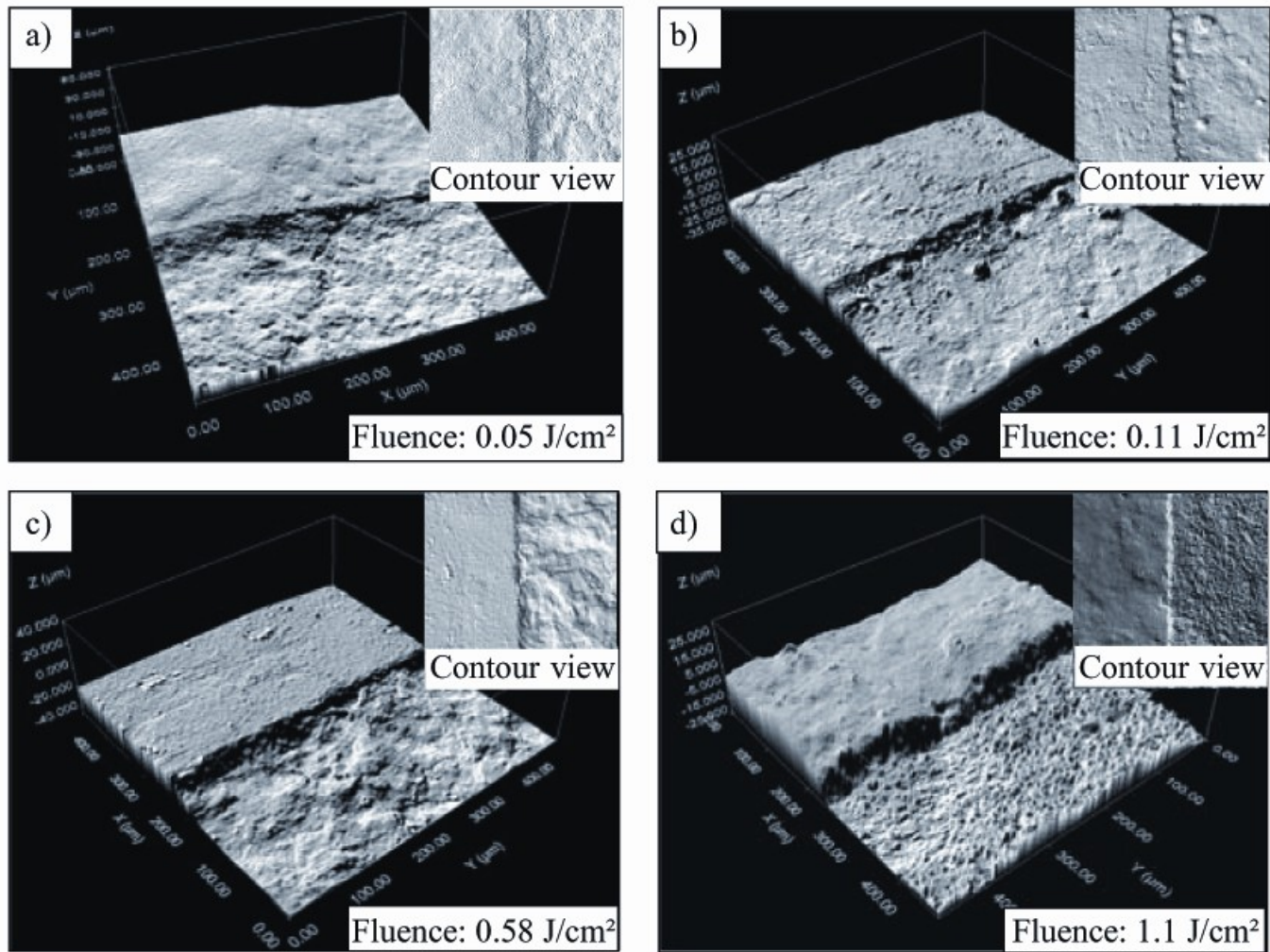
# Měď a bronz



Koroze mědi



Koroze bronzu



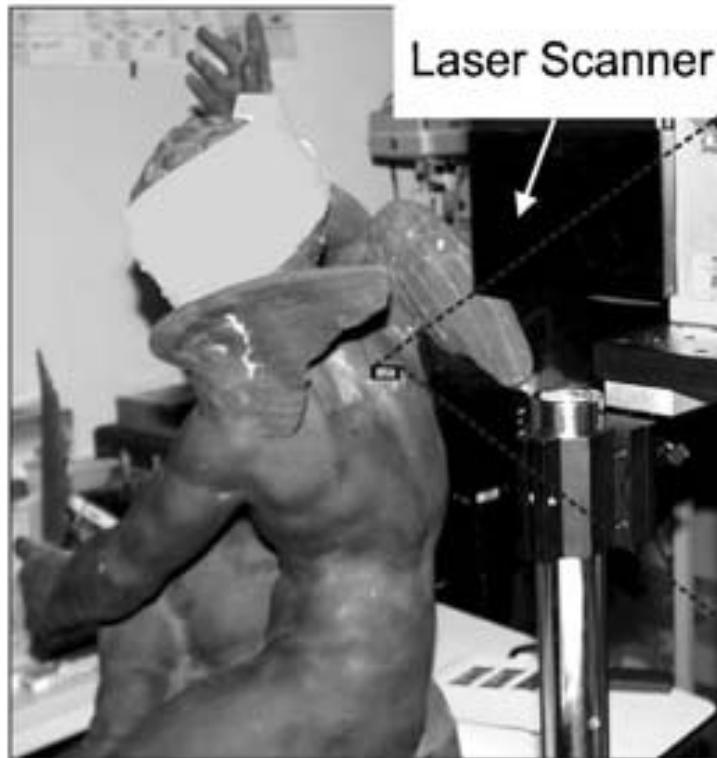
**Fig. 5.** Confocal microscopy pictures of a fs-laser treated outdoor bronze object (“Friedrich III statue”) showing the surface topography at different laser fluences (pulse duration: 150 fs, focus diameter: 50 μm, pulse-to-pulse distance: 15 μm, pulse repetition rate: 100 kHz).



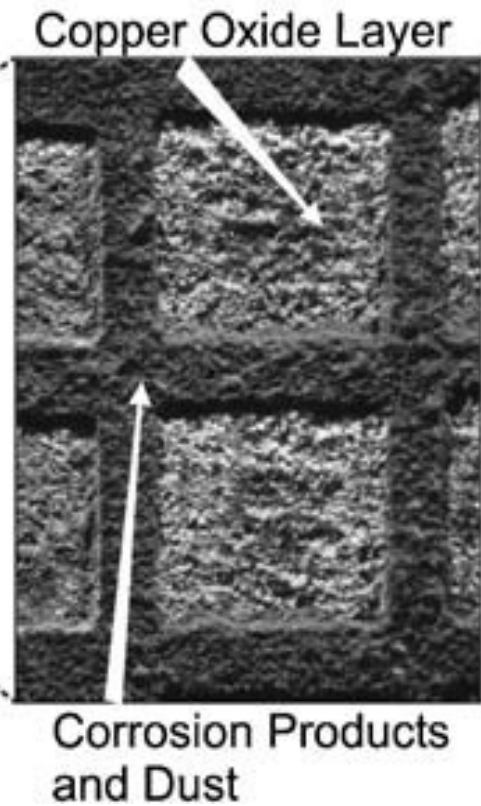
**Bronze Sculpture  
(Adrian de Vries)**



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



**First Cleaning Results**



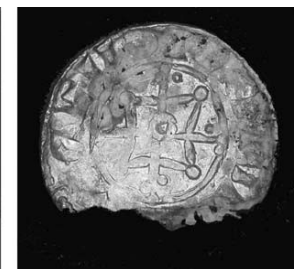
Fotografie bronzové sochy (Arian de Vries, 1648)

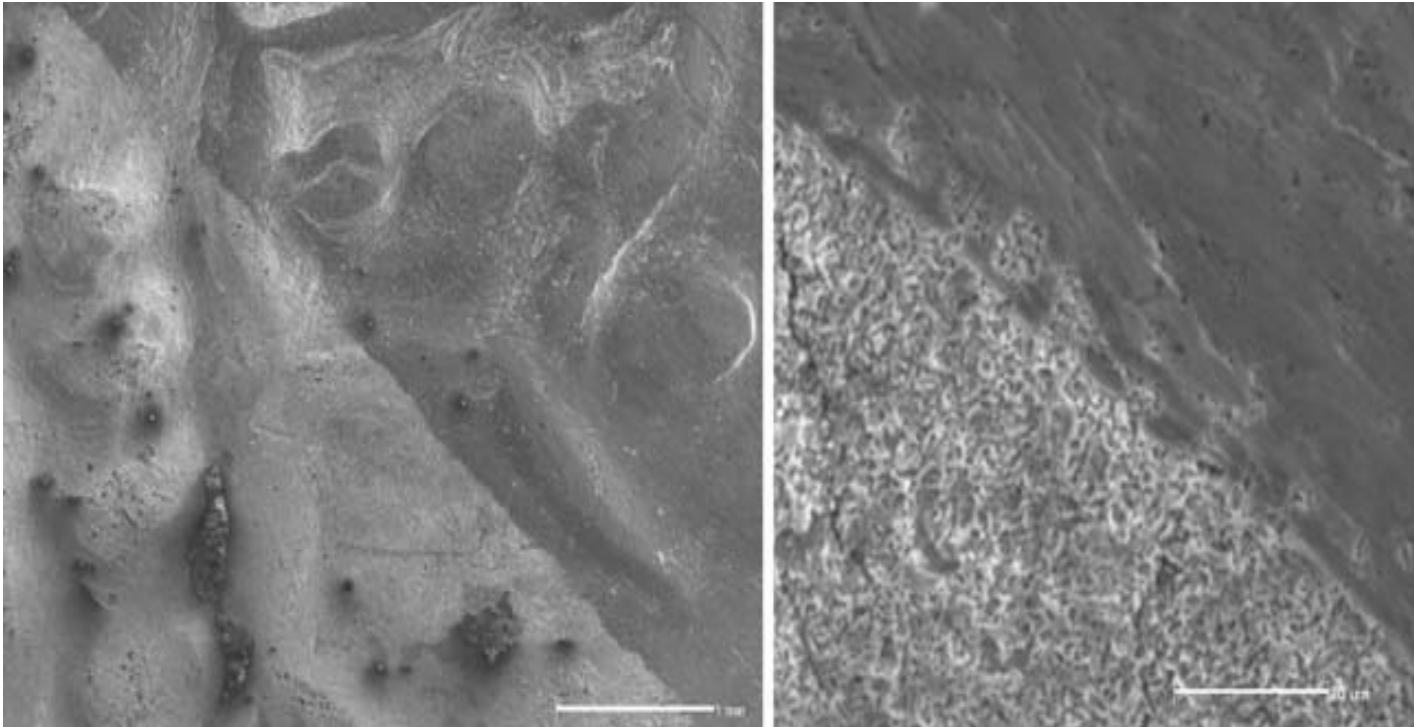
# Stříbro

Depot mincí Viléma Dobyvatele (Abergavenny)



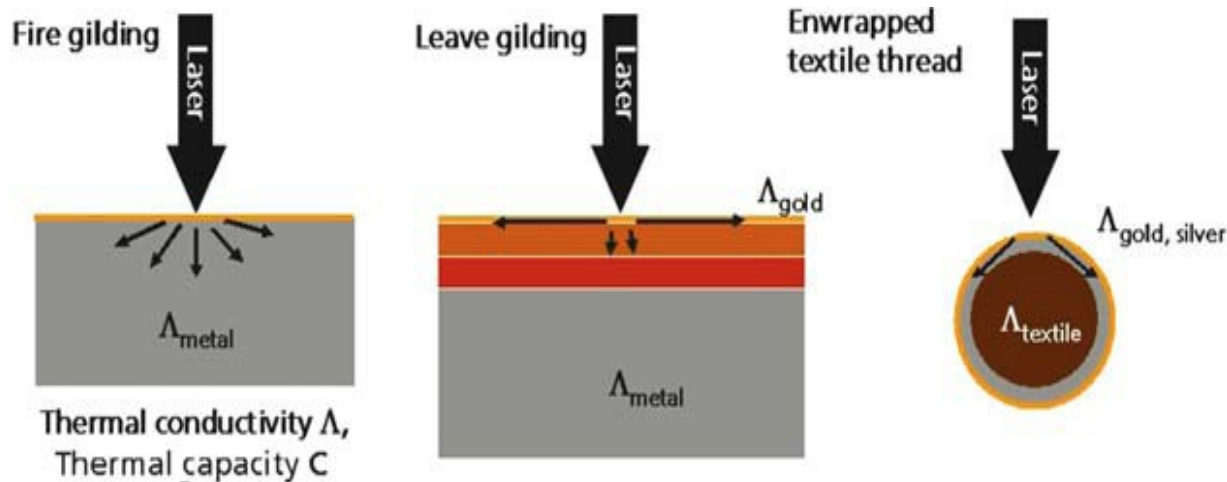
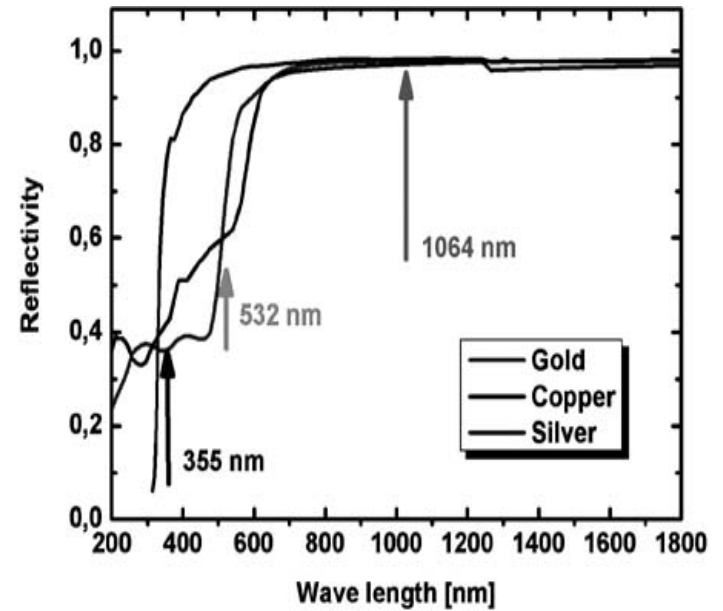
(left) Microphotograph ( $\times 13$ ) of the woven fabric preserved within the iron incrustations, possibly the remains of a bag or purse and (right) SEM micrograph of the constituent bast fibres (scale bar = 100  $\mu\text{m}$ )





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 = 20 $\mu$ m)

# Pokovené předměty

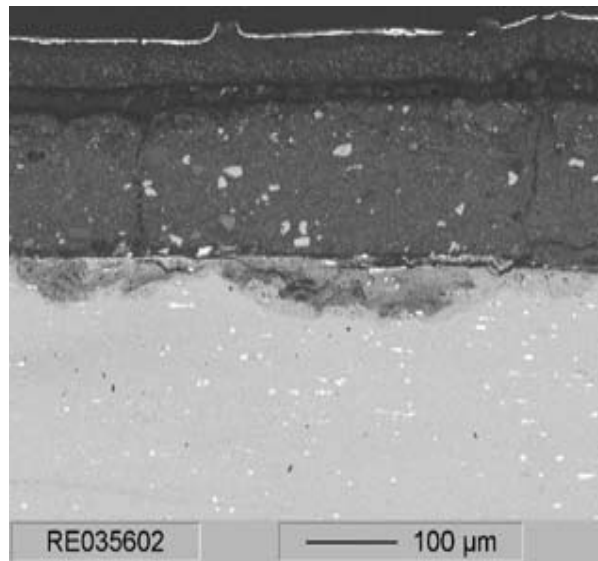
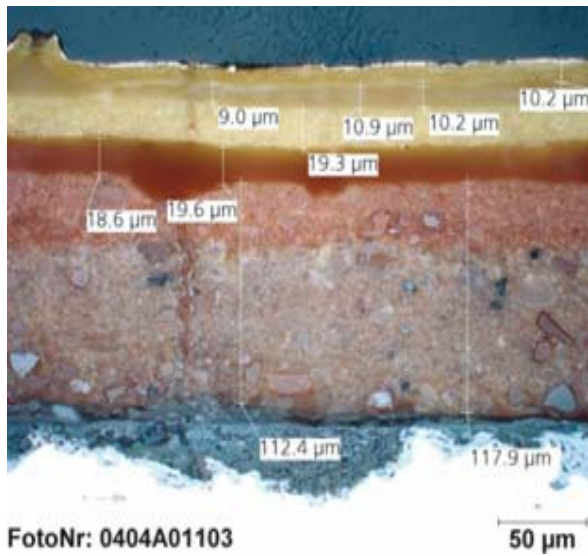


Thermal conductivity  $\Lambda$ ,  
Thermal capacity  $C$

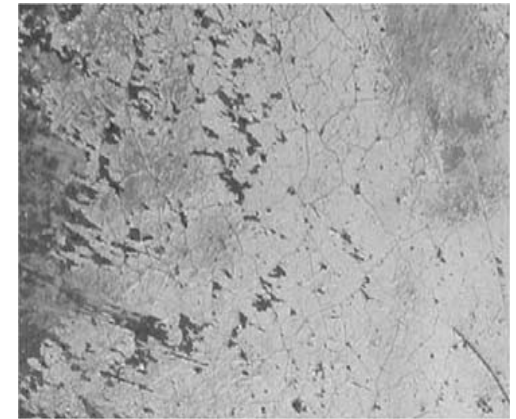
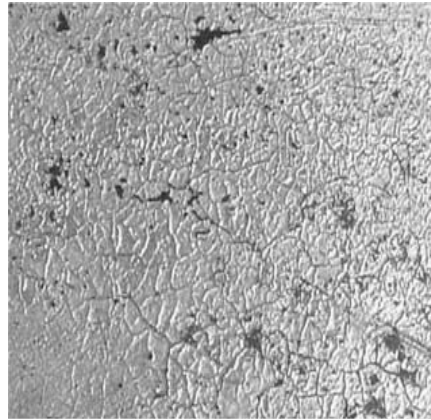
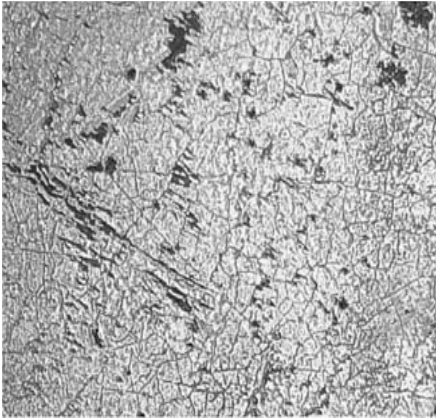
$$\left. \begin{matrix} C, \Lambda_{\text{Metal}} \\ C, \Lambda_{\text{gold, silver}} \end{matrix} \right\} \gg \left\{ \begin{matrix} C, \Lambda_{\text{textile}} \\ C, \Lambda^*_{\text{coating}} \end{matrix} \right.$$

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





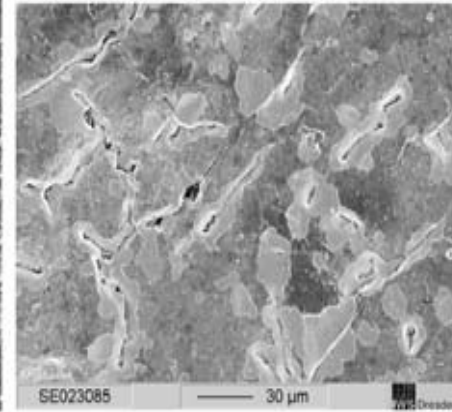
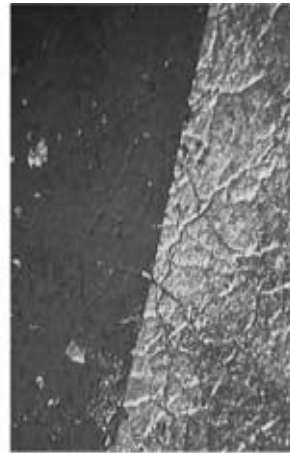
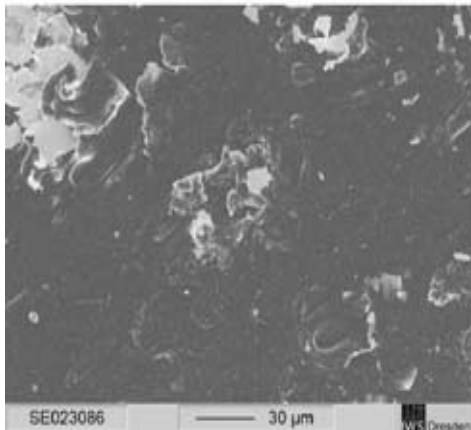
Cross section of surface layer structure of leaf gilded spire from Bronnbach



Hustota energie : 0,1 Jcm-2

Hustota energie: 0,2 Jcm-2

Mechanické čištění

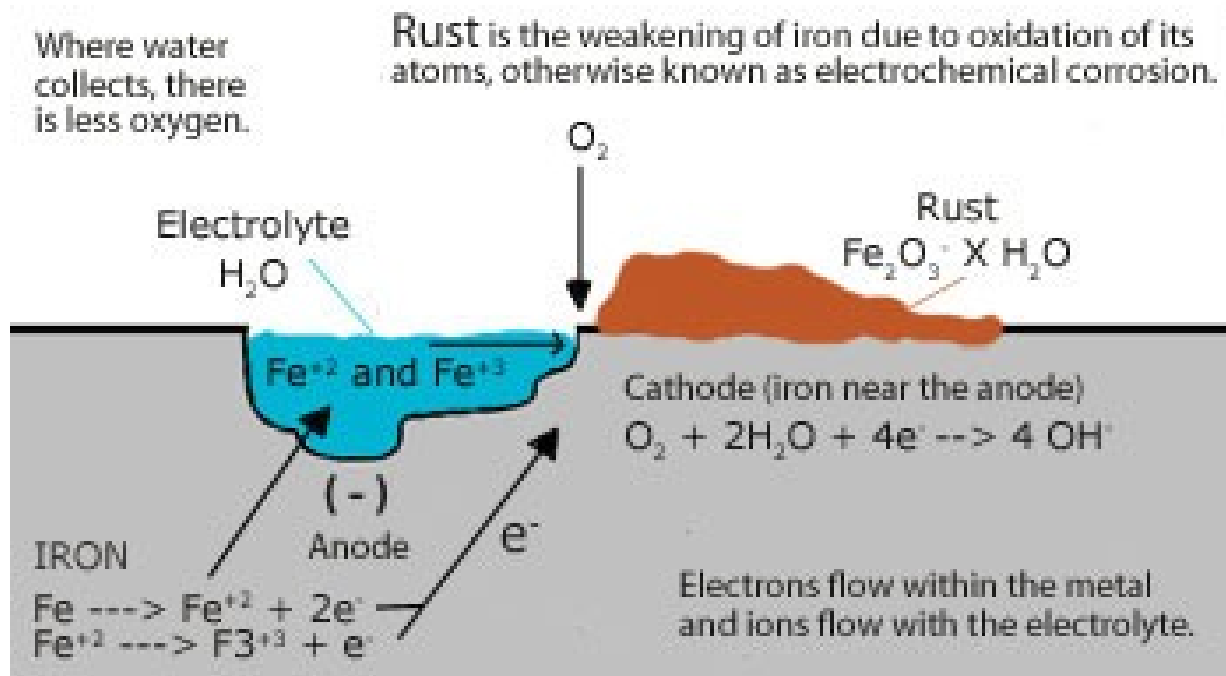


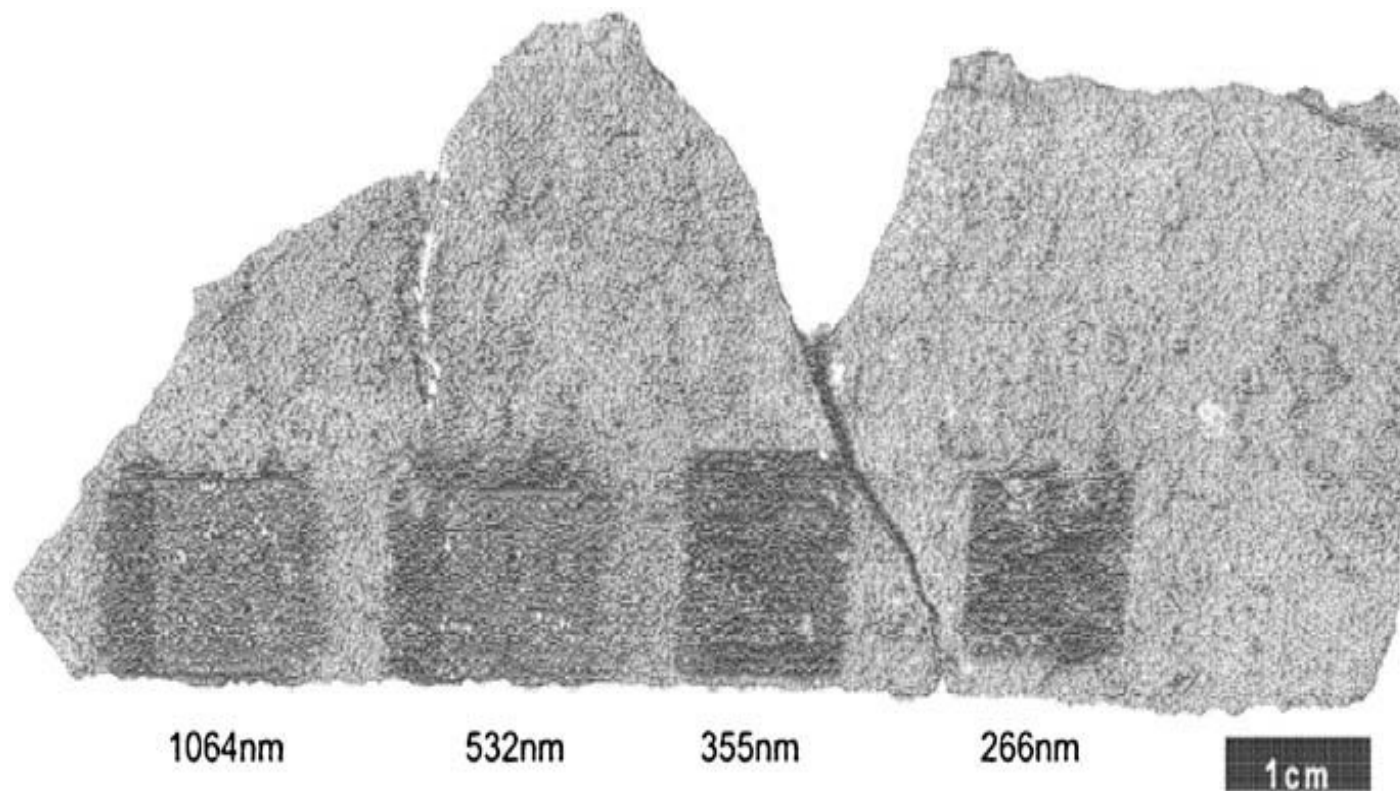
(left) Microscopy, SEM. (centre) Comparison of contaminated and laser cleaned zones.  
(right) Beginning of thermal influence at the cracks on leaf gold

# 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.



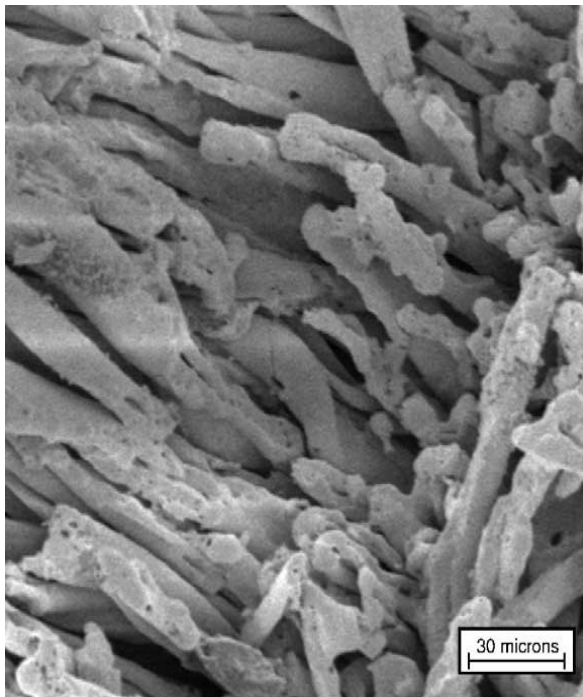
# Působení laseru na textilie na bázi celulózy



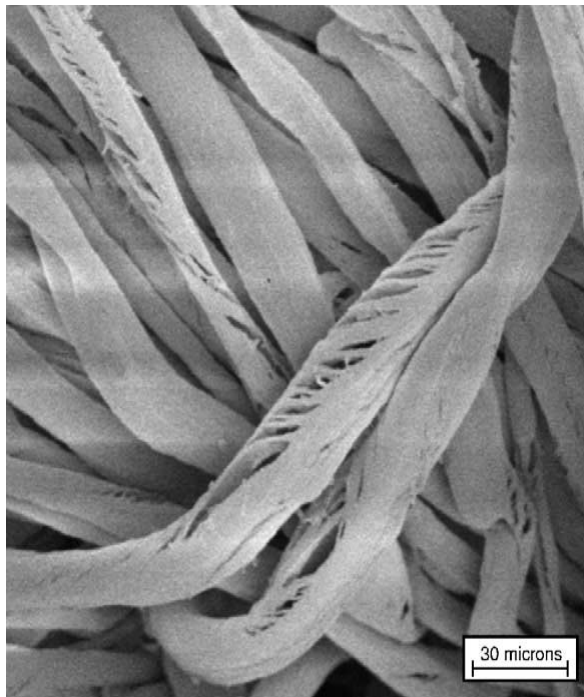
Horní řada (zleva doprava): 10 pulsů o 1400 mJ/cm<sup>2</sup>, 50 pulsů o 1400 mJ/cm<sup>2</sup>, 200 pulsů o 1400 mJ/cm<sup>2</sup>, 500 pulsů o 1400 mJ/cm<sup>2</sup>.

Střední řada (zleva doprava): 10 pulsů o 1000 mJ/cm<sup>2</sup>, 50 pulsů o 1000 mJ/cm<sup>2</sup>, 200 pulsů o 1000 mJ/cm<sup>2</sup>, 500 pulsů o 1000 mJ/cm<sup>2</sup>.

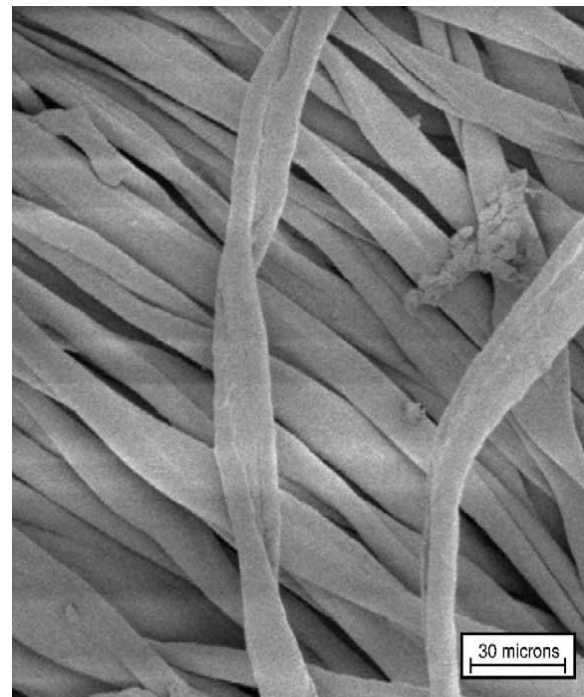
Dolní řádek (zleva doprava): 2000 pulsů o 80 mJ/cm<sup>2</sup>; 3000 pulsů o 80 mJ/cm<sup>2</sup>, 4000 pulsů o 80 mJ/cm<sup>2</sup>, 5000 pulsů o 80 mJ/cm<sup>2</sup>.



Bavlněná vlákna po 200 pulsech o 320 mJ/cm<sup>2</sup>.



Bavlněná vlákna po 3 pulsech o 1400 mJ/cm<sup>2</sup>.

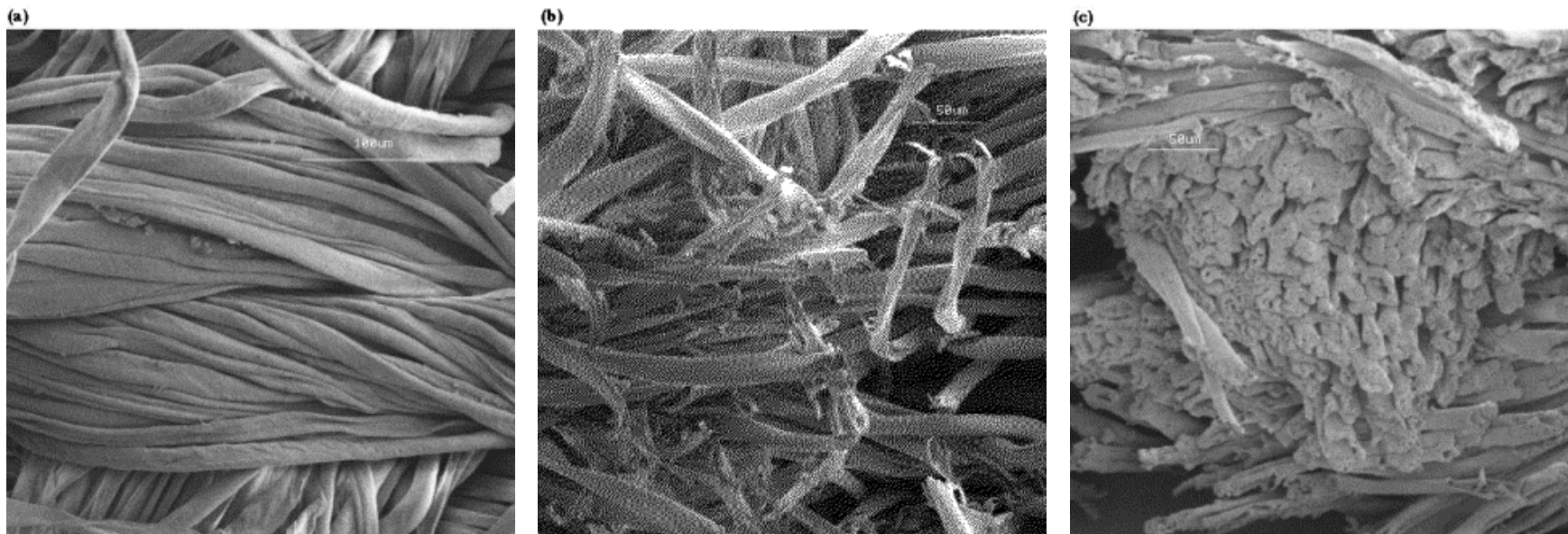


Bavlněná vlákna po 500 pulsech o 40 mJ/cm<sup>2</sup>.

**Excimer KrF 248 nm**



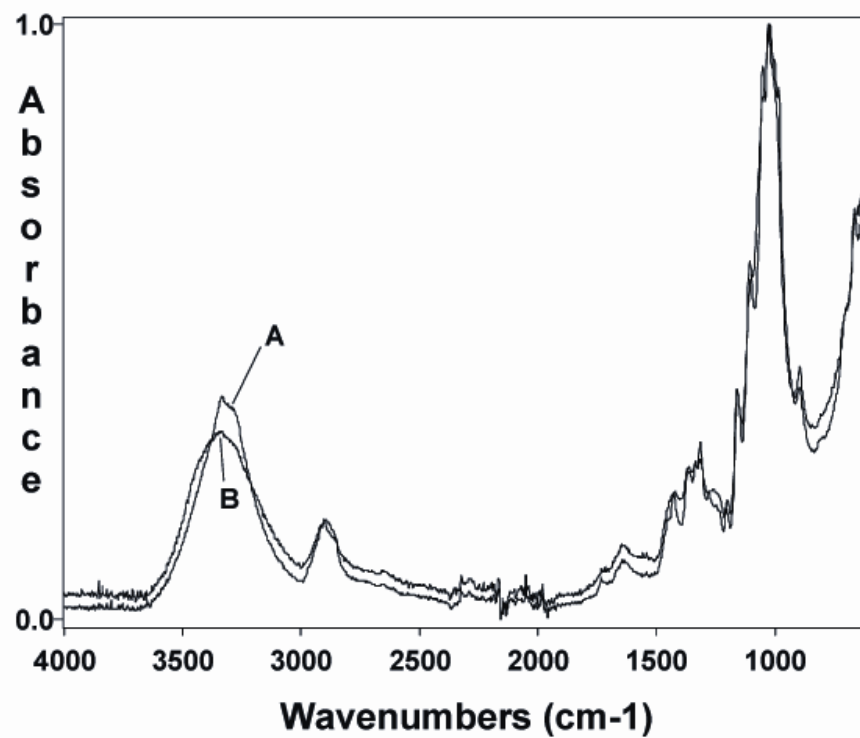
# Celulózová vlákna



Mikrosnímek (elektronový mikroskop) povrchu bílé bavlny: a) před ozáření; b) po 100 pulsech, 1064 nm, 3.7 J/cm<sup>2</sup>; c) po 100 pulsech, 266 nm, 0.5 J/cm<sup>2</sup>.

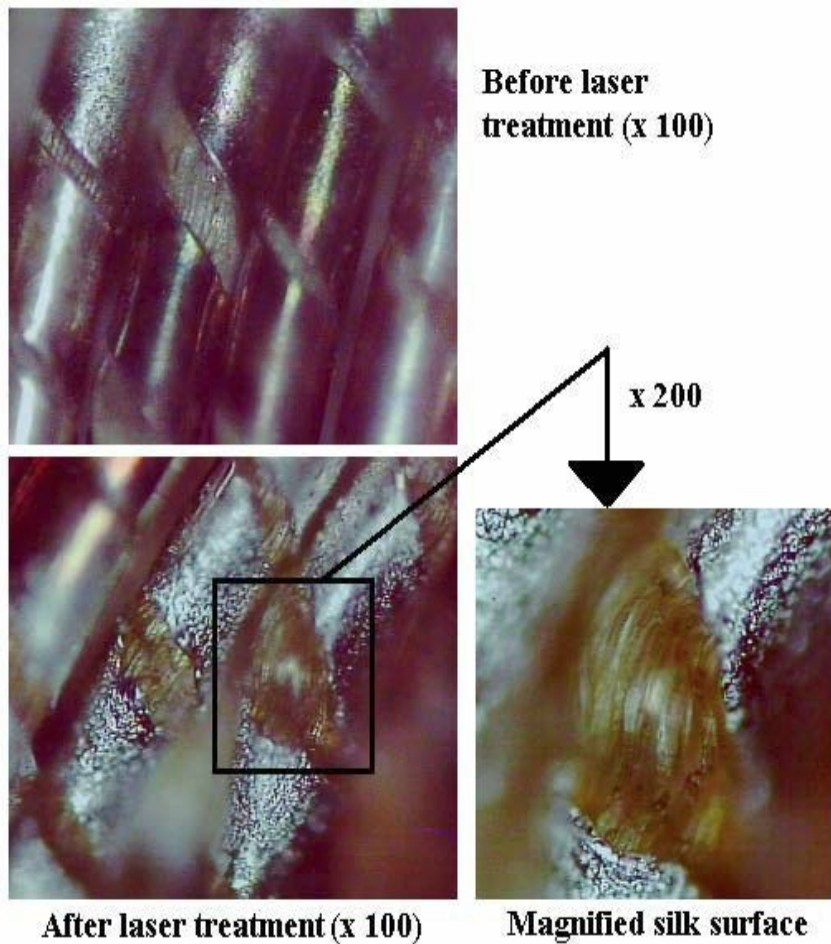


SEM laserem (CO<sub>2</sub>) ozářeného Inu

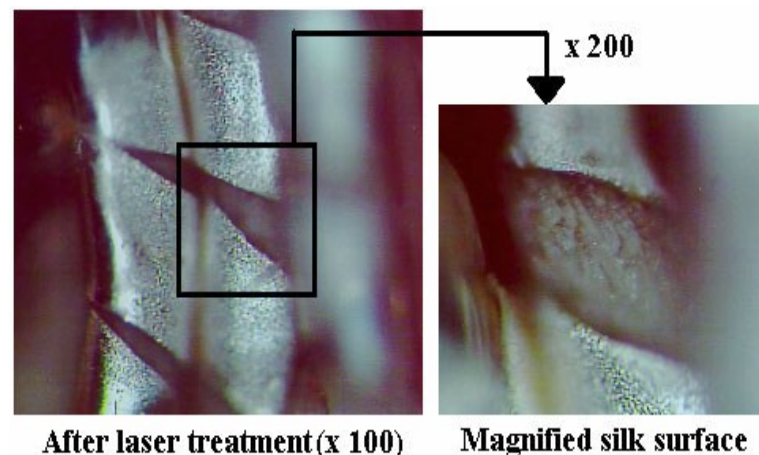


FTIR-ATR spectra Inu:  
A) původní, B) po ozáření CO<sub>2</sub> laserem

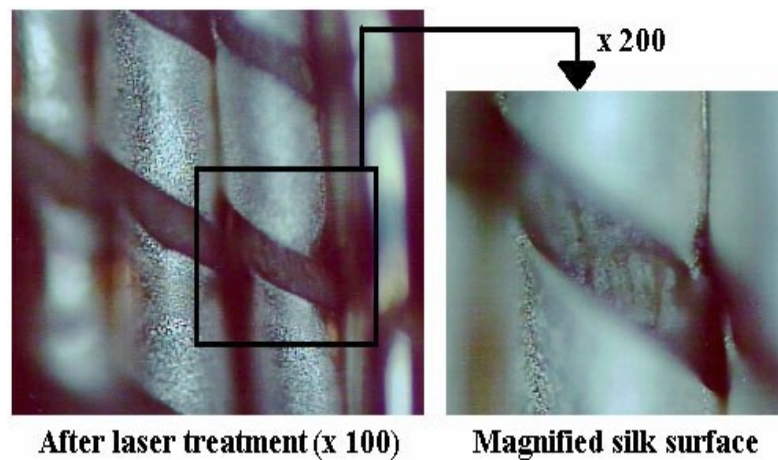
# Kombinované textilie



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.

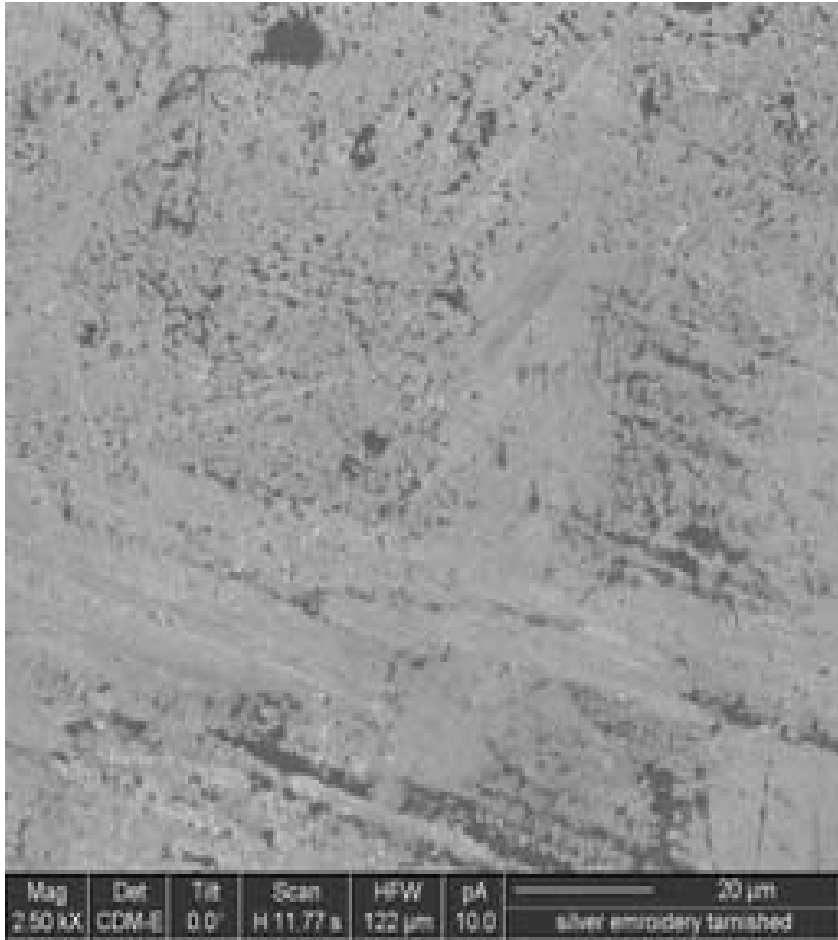
# Brokát



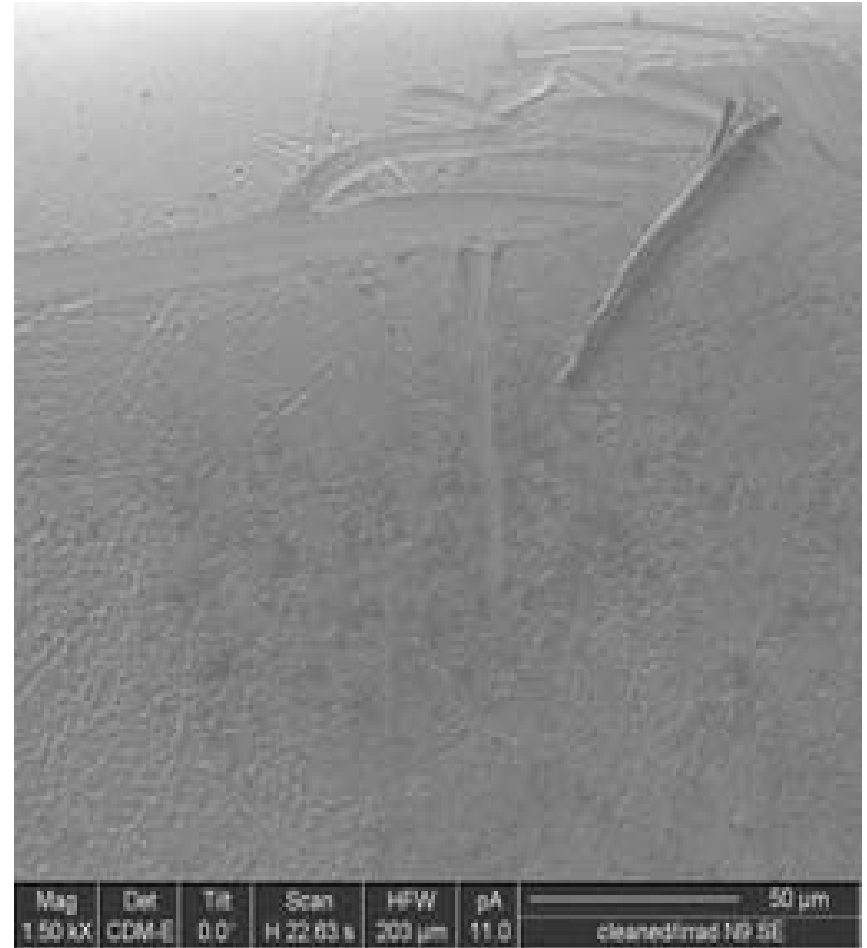
Jezdecký oblek (18. stol.)



Čištěná plocha

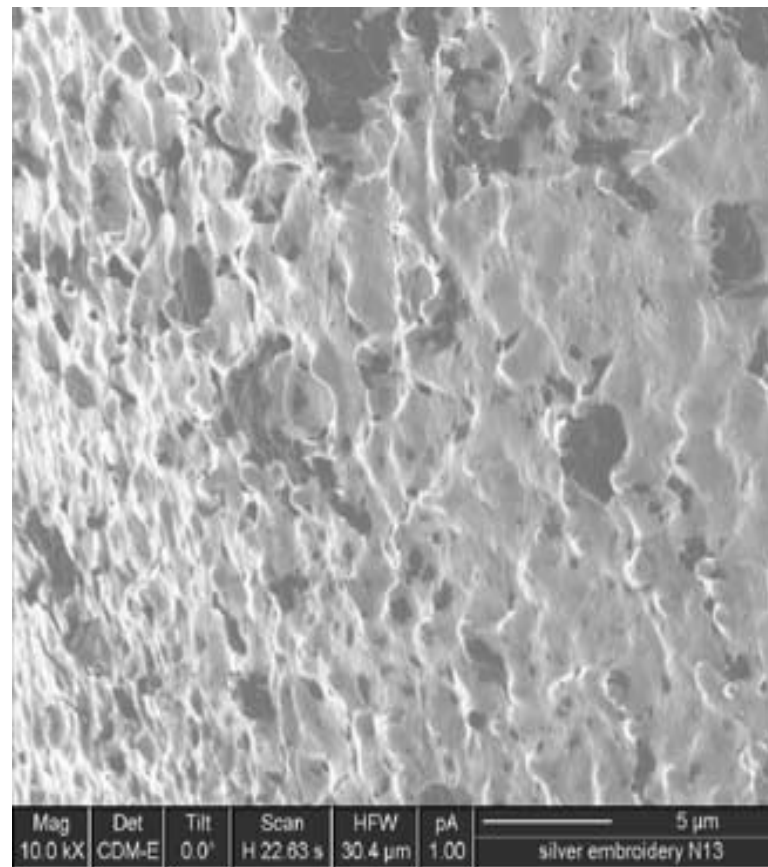
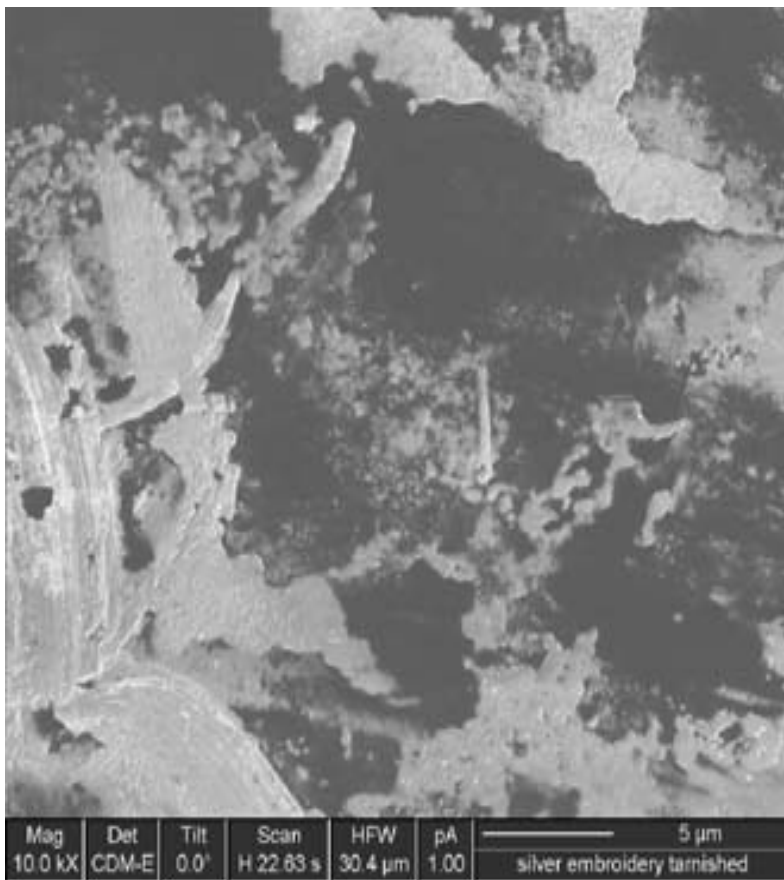


Povrch zmatnělé stříbrné nitě před ozářením laserem

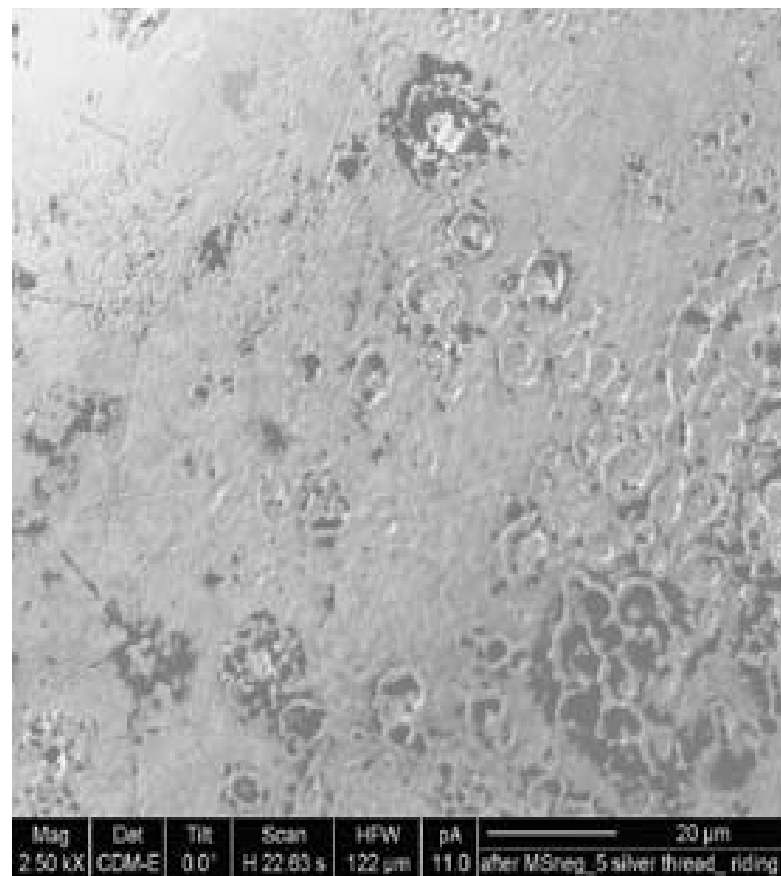
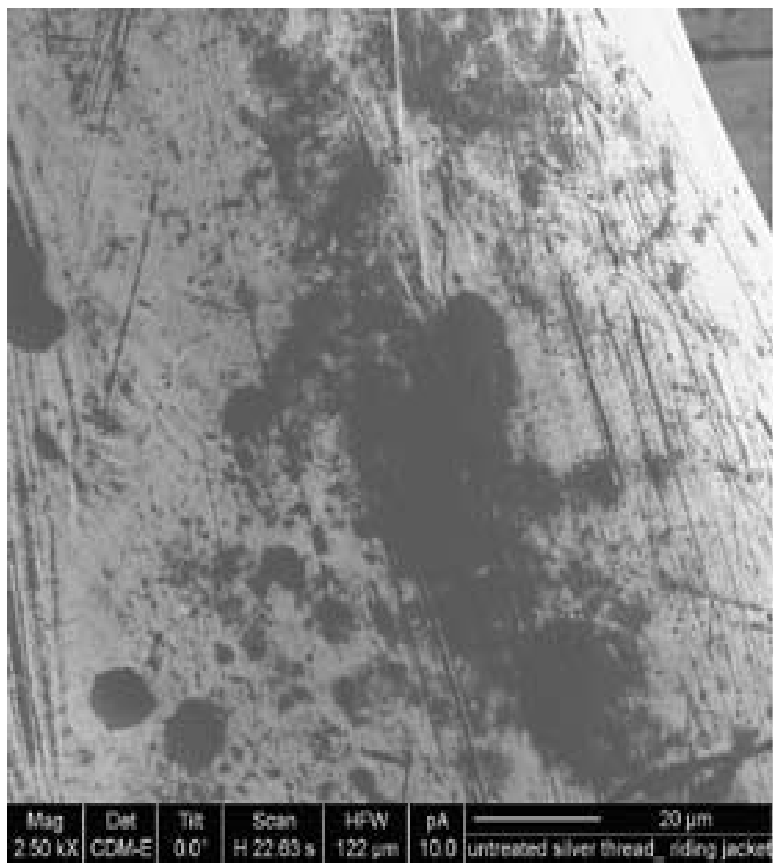


Stříbrná nit po ozáření laserem



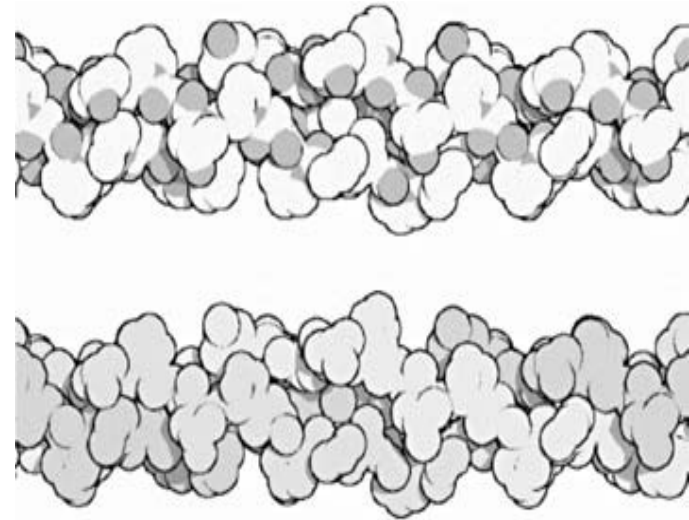
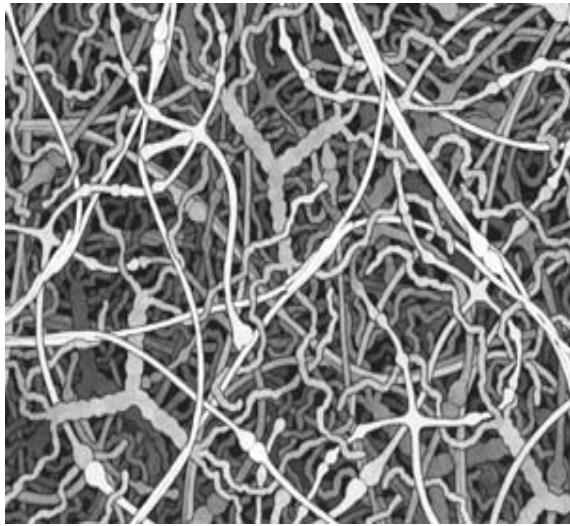


Povrch stříbrné nitě před a po ozáření laserem 532 nm s fluencí  $0.6 \text{ J/cm}^{-2}$



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

# Pergamen



Kollagen – hlavní složka pergamenu (simulace).



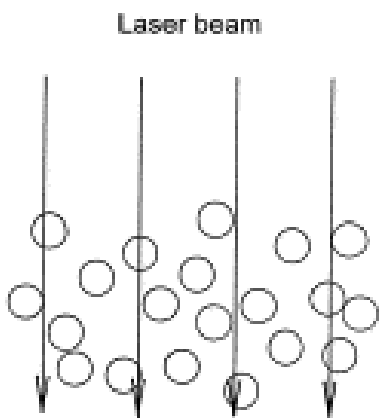
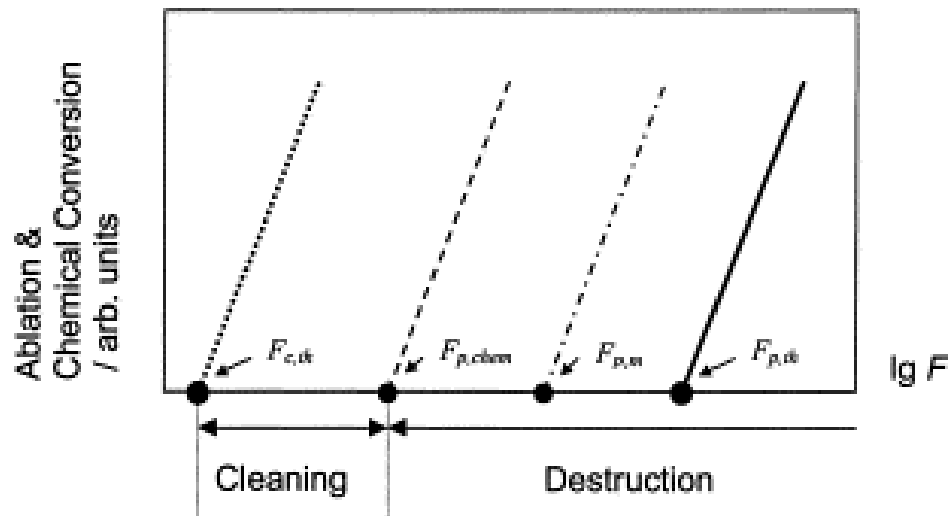
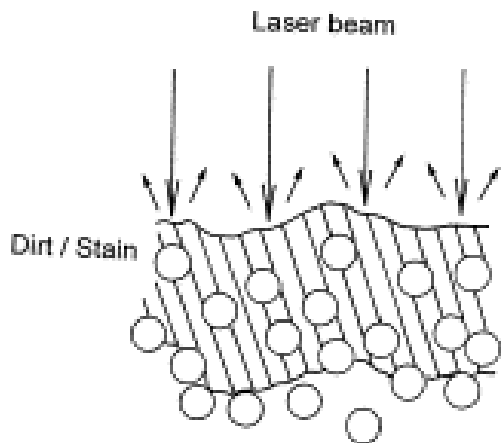


Schéma parametrů laserového čištění pro pergamen (a také papír). Chemická konverze / ablace vs.  $\lg$  (fluence):

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  $F_{p,th}$ .

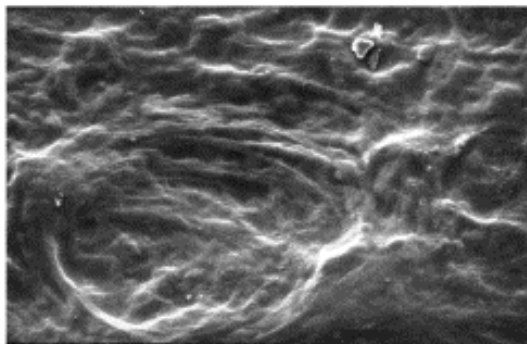
Modelové schéma UV čištění pergamenu a papíru:

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

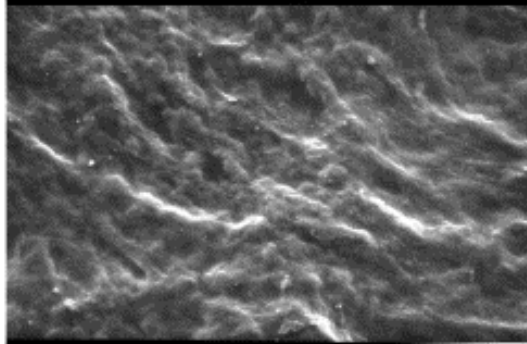
Použití fluence pod ablační substrátu dovoluje „etch-stop“ a zachování materiálu.

$F$  [J cm<sup>-2</sup>]  
0

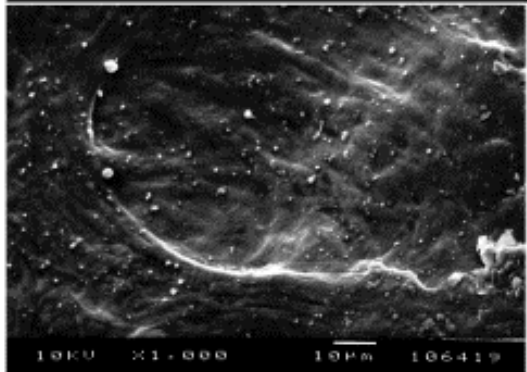
$\lambda = 308$  nm



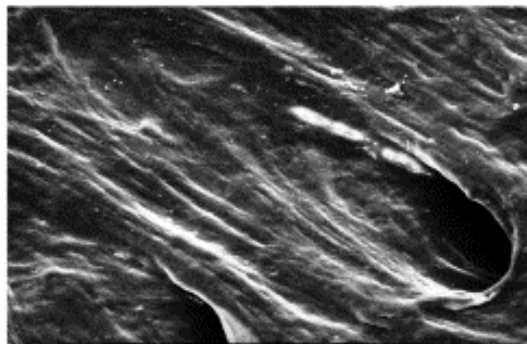
0.38



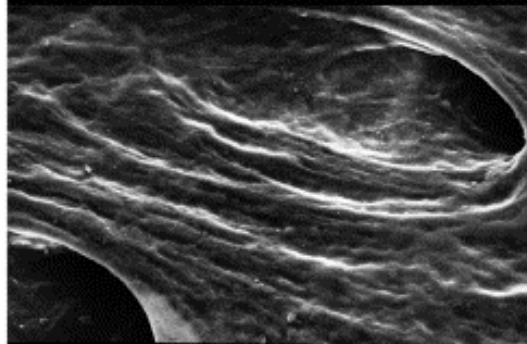
0.55



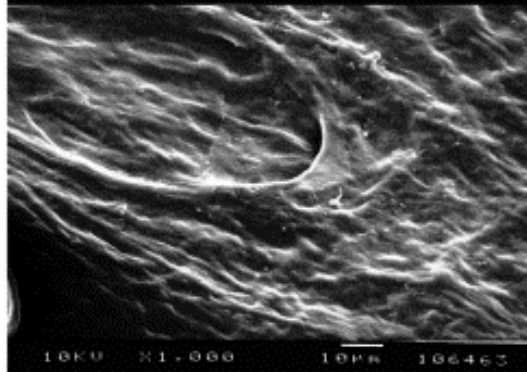
$\lambda = 1064$  nm



0.86



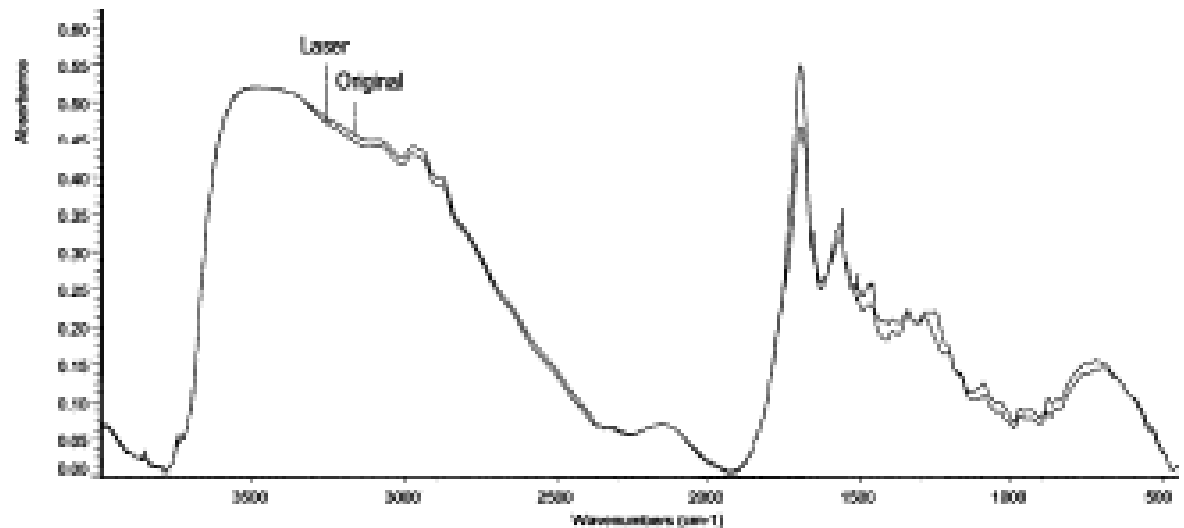
1.14



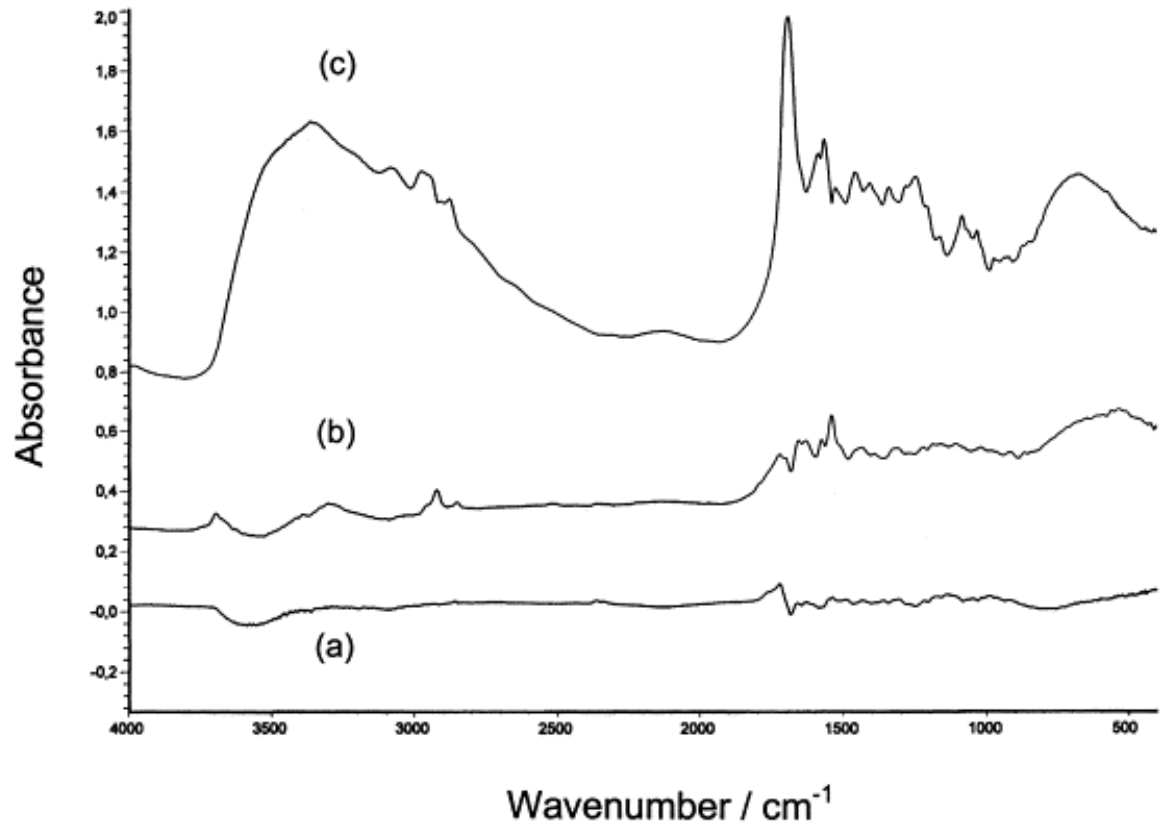
$F$  [J cm<sup>-2</sup>]  
0

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

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



DRIFT (difusní reflectanční  
infračervená FT spectroskopie)  
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  $0.38 \text{ J cm}^{-2}$  ).

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.

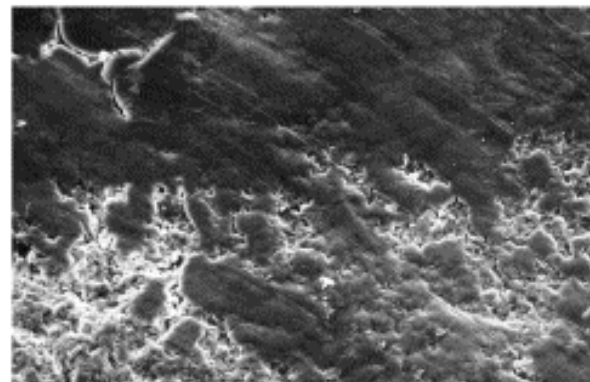
Působení laseru na starý kolagen vede ke konformačním změnám, tj. k okrouhlým sférickým povrchovým útvarům při fluencích menší než ablační práh. Navíc, významný podíl želatiny ve starém pergamenu se odpaří při nižších fluencích než intaktní fibrilární kolagenní matrice.

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

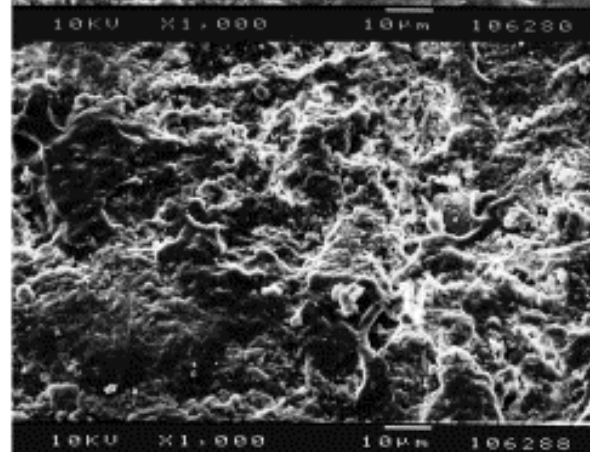
$F [\text{J cm}^{-2}]$

0

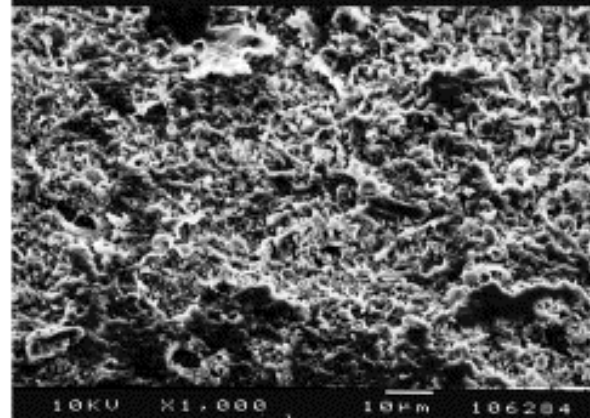
$\lambda = 308 \text{ nm}$



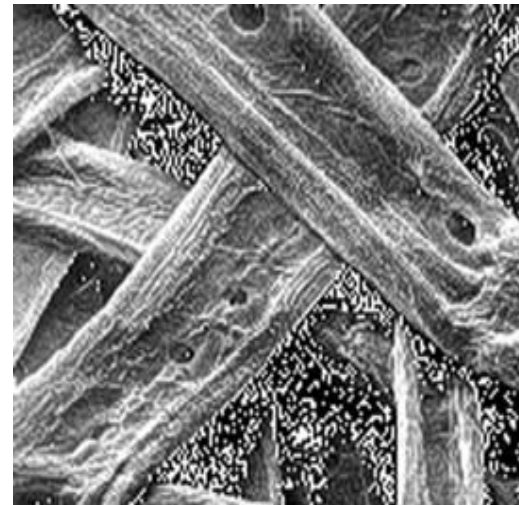
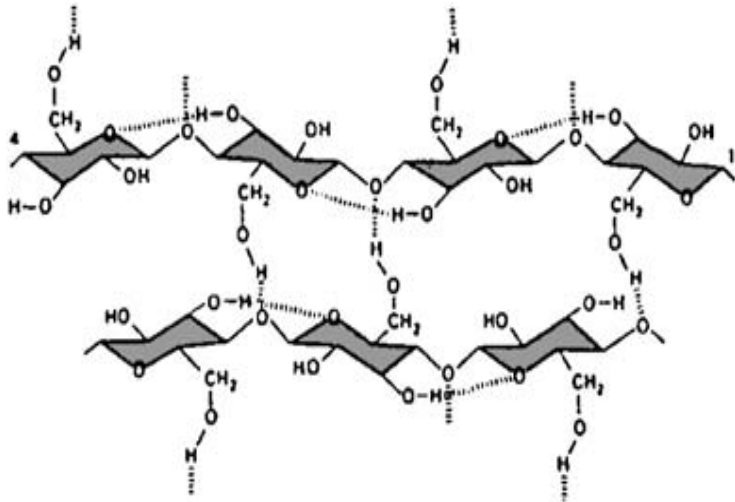
0.38



0.55



# Papír



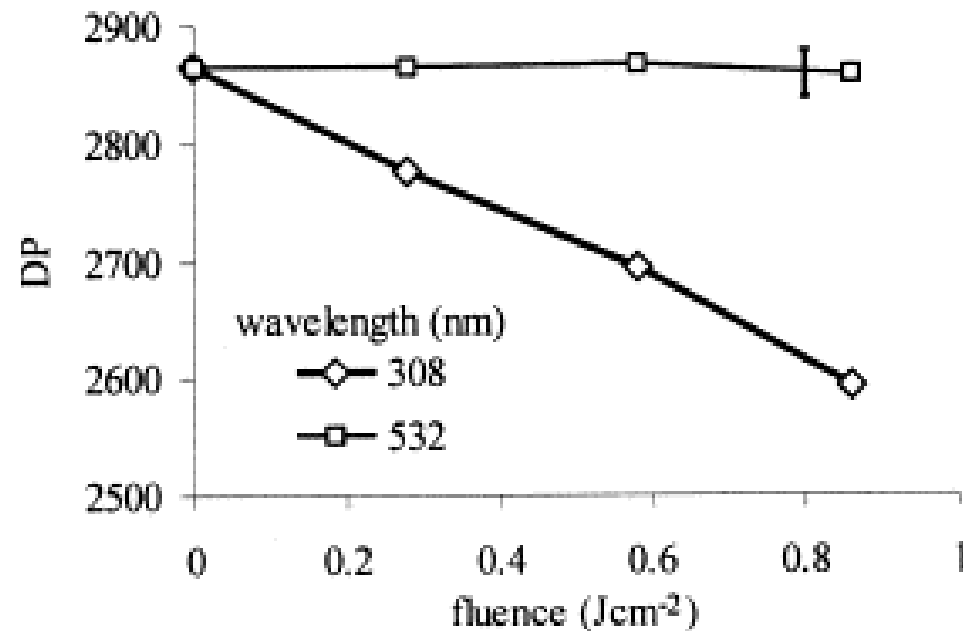
## Celulóza.

*Left* : struktura celulózy s vodíkovými můstky.

*Right* : fibrily papíru (SEM).

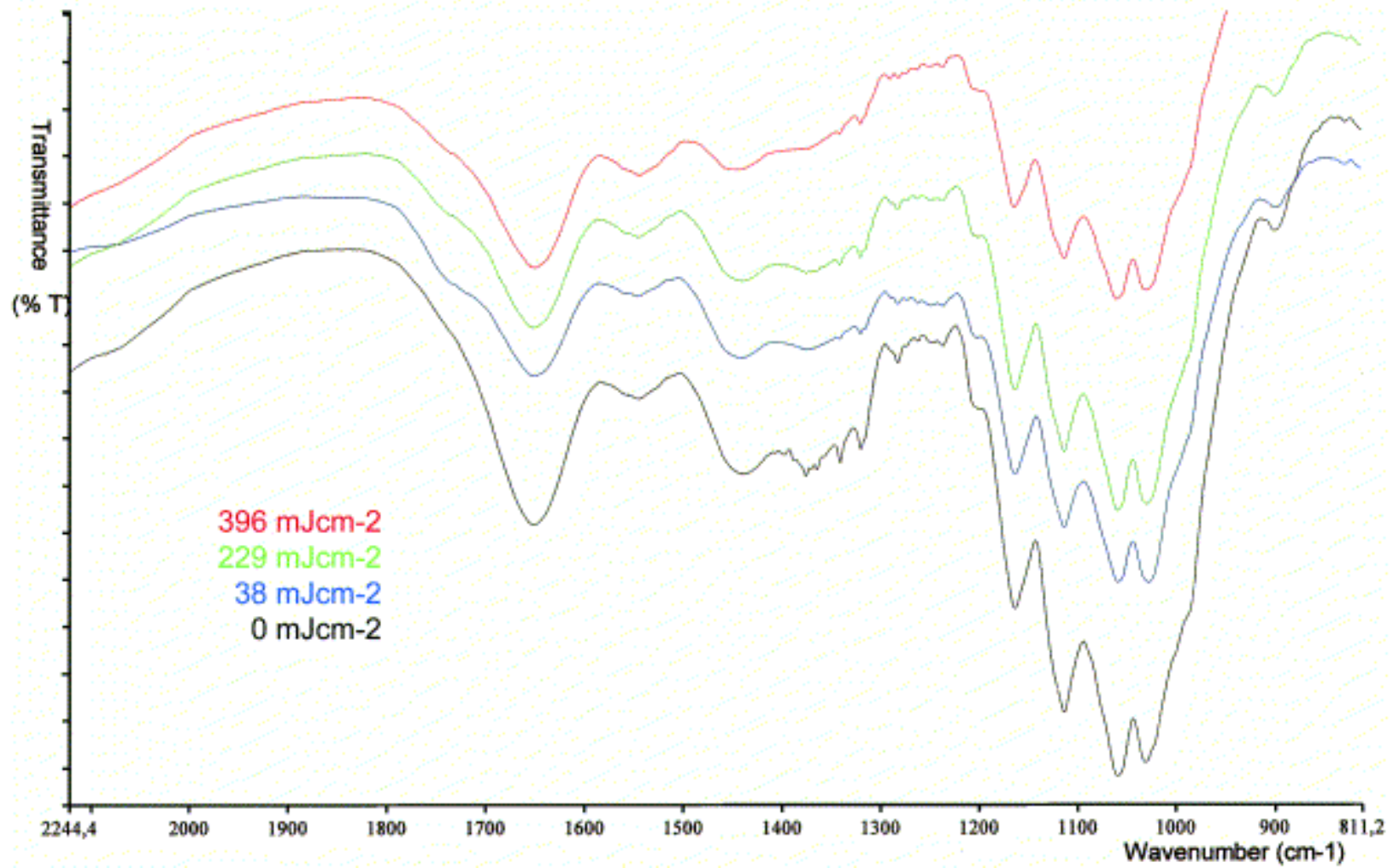
1. “*ochmýření*” povrchu papíru způsobené razantnímu vypuzení částic, ležících mezi fibrózní struktúře která vede k „naježení“ vláken.
2. “*tenčení*” tloušťky papíru v důsledku odablatování materiálu.
3. “*zuhelnatění*” nebo “*karbonizace*” papíru důsledku laserového záření.
4. “*žloutnutí*” nebo diskolorace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



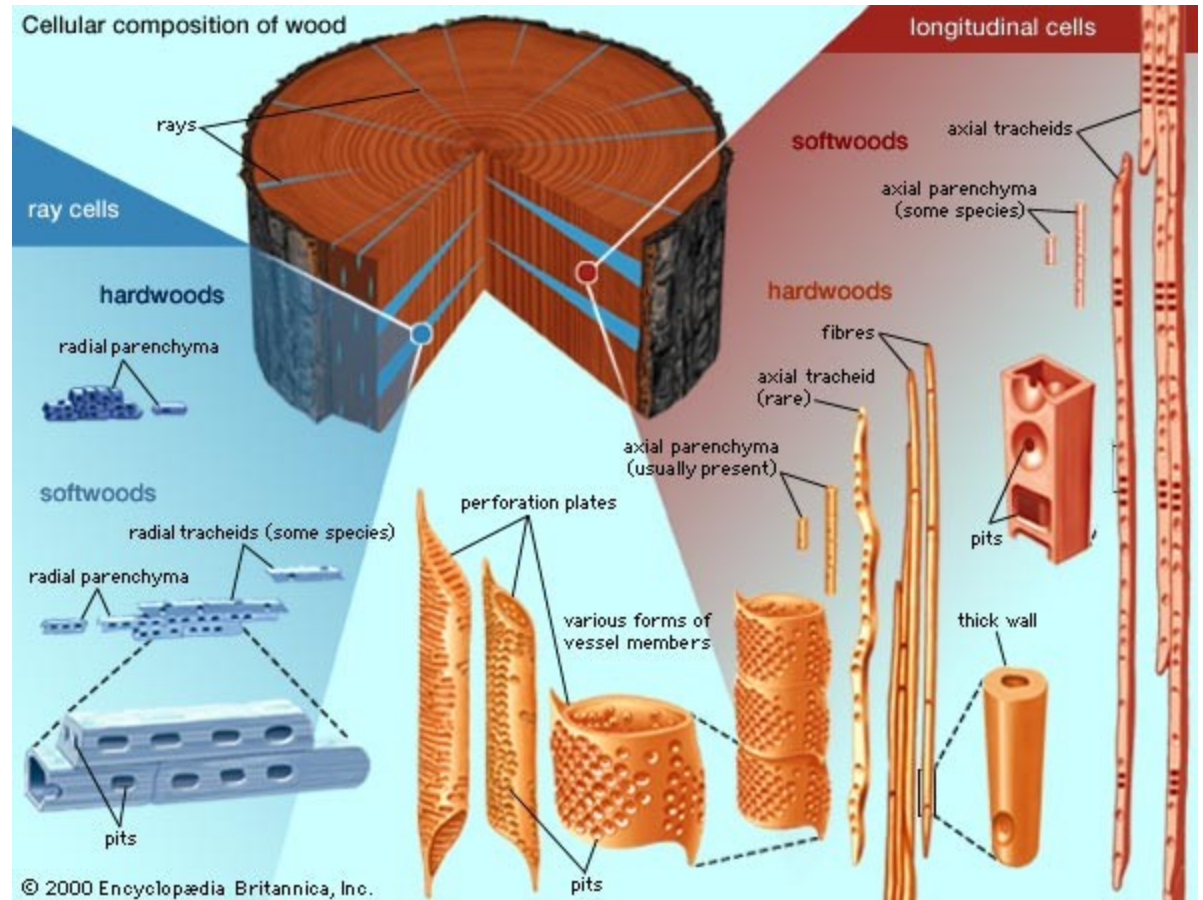
# CENTRO DE RESTAURACION DE BIENES CULTURALES

JUNTA DE CASTILLA Y LEON

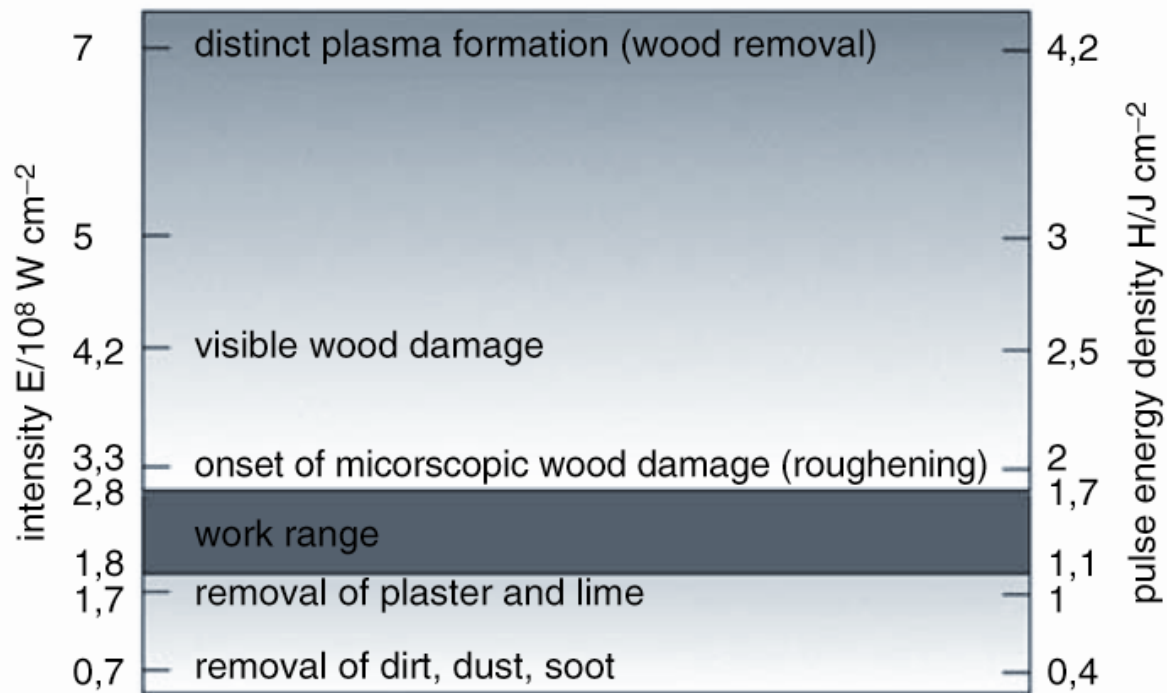


Papír vykazující oxidaci v důsledku laserového záření.

# Dřevo







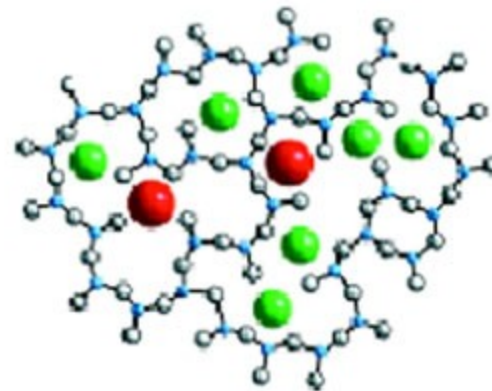
**Fig. 3.** Threshold values for layer removal and wood damage for the Nd:YAG laser NL 102

# Sklo



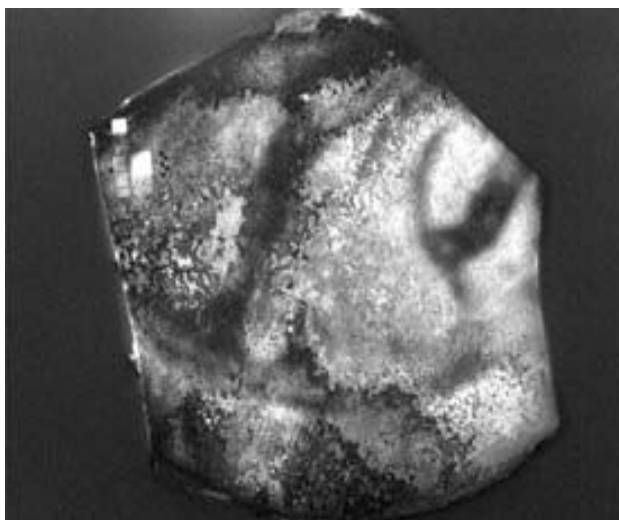
Římská říše, cca 2. stol. n. l.

The structure of  
soda-lime-silica float glass

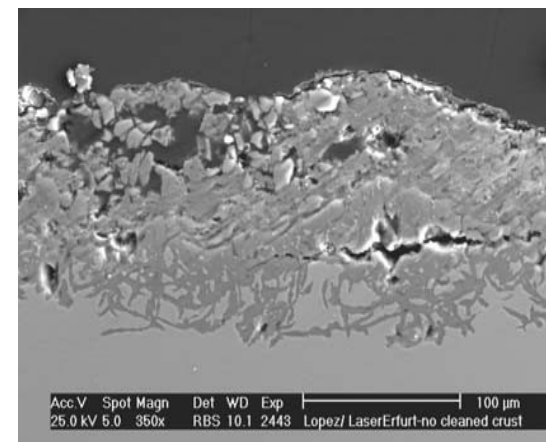


● Calcium   ● Sodium   ● Oxygen   ● Silicon

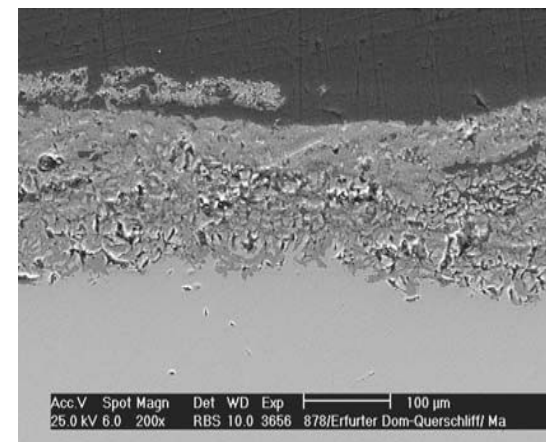
Původní sklo z katedrály v Erfurtu se silnou korozní krustou; čištění probíhalo v levé části



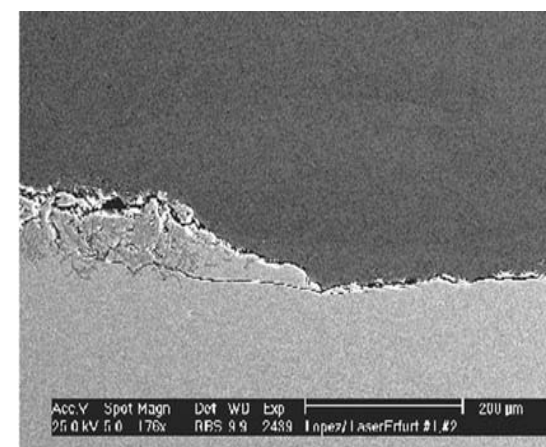
Sklo nečištěné (SEM průřezu)



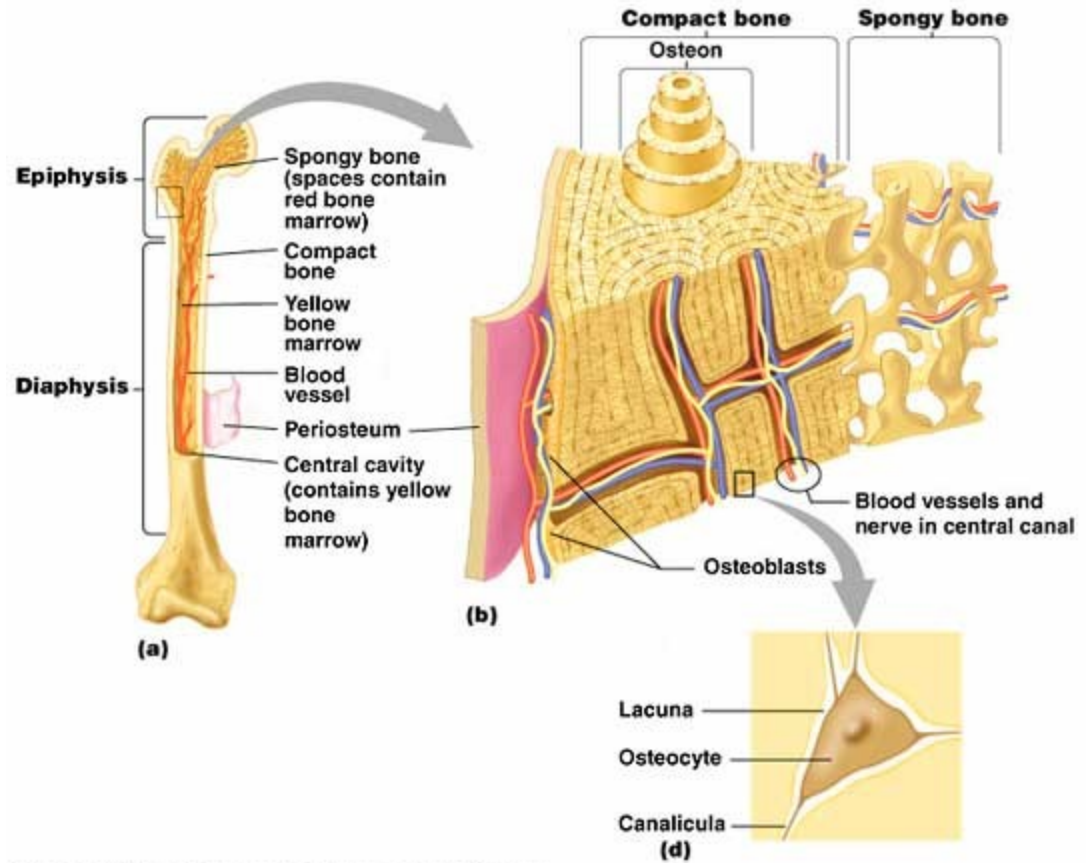
Sklo chemicky čištěné, pasta s uhlíčanem amonným (SEM průřezu)

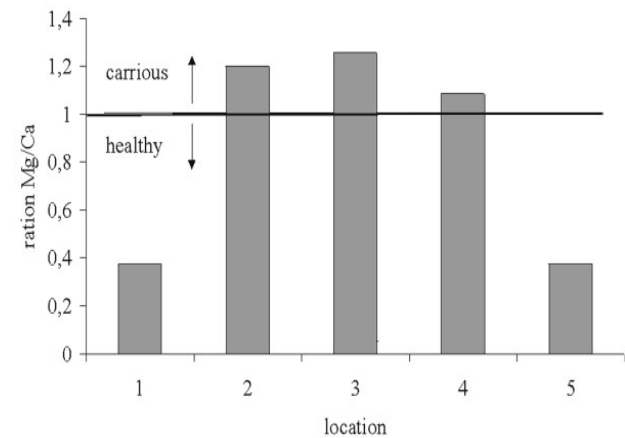
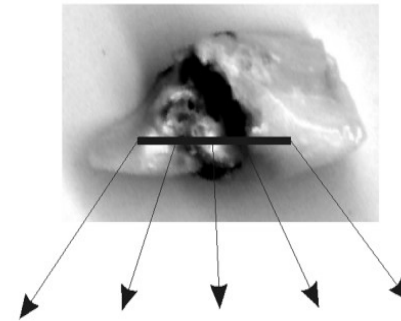
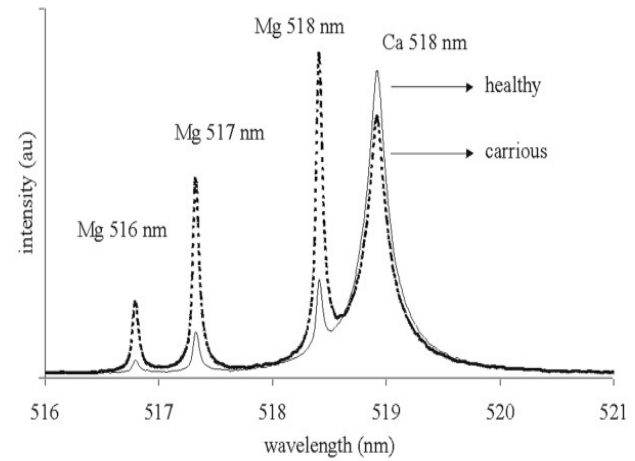
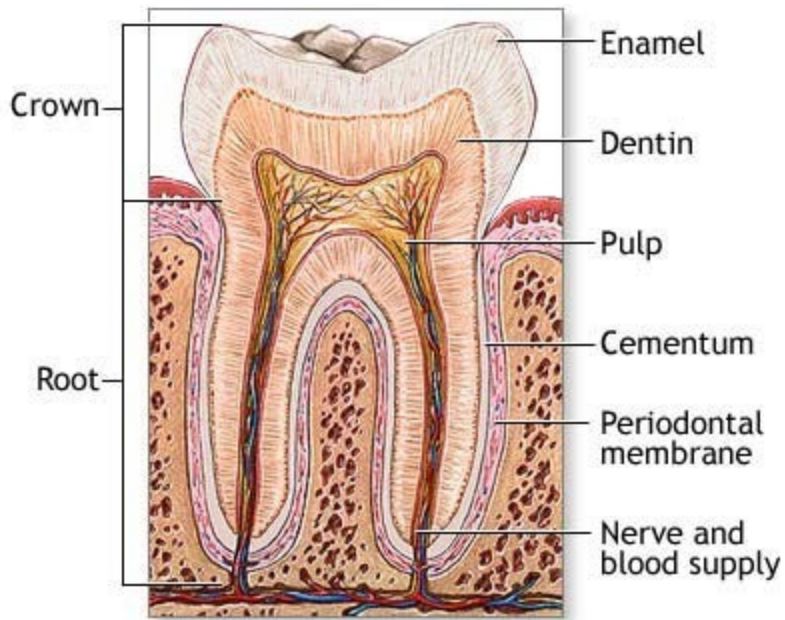


Sklo čištěné laserem: vlevo s 0.75 J/cm<sup>2</sup> a 50 pulsy; vpravo s 2.0 J/cm<sup>2</sup> a 200 pulsy (SEM průřezu)



# Kalcifikované tkáně





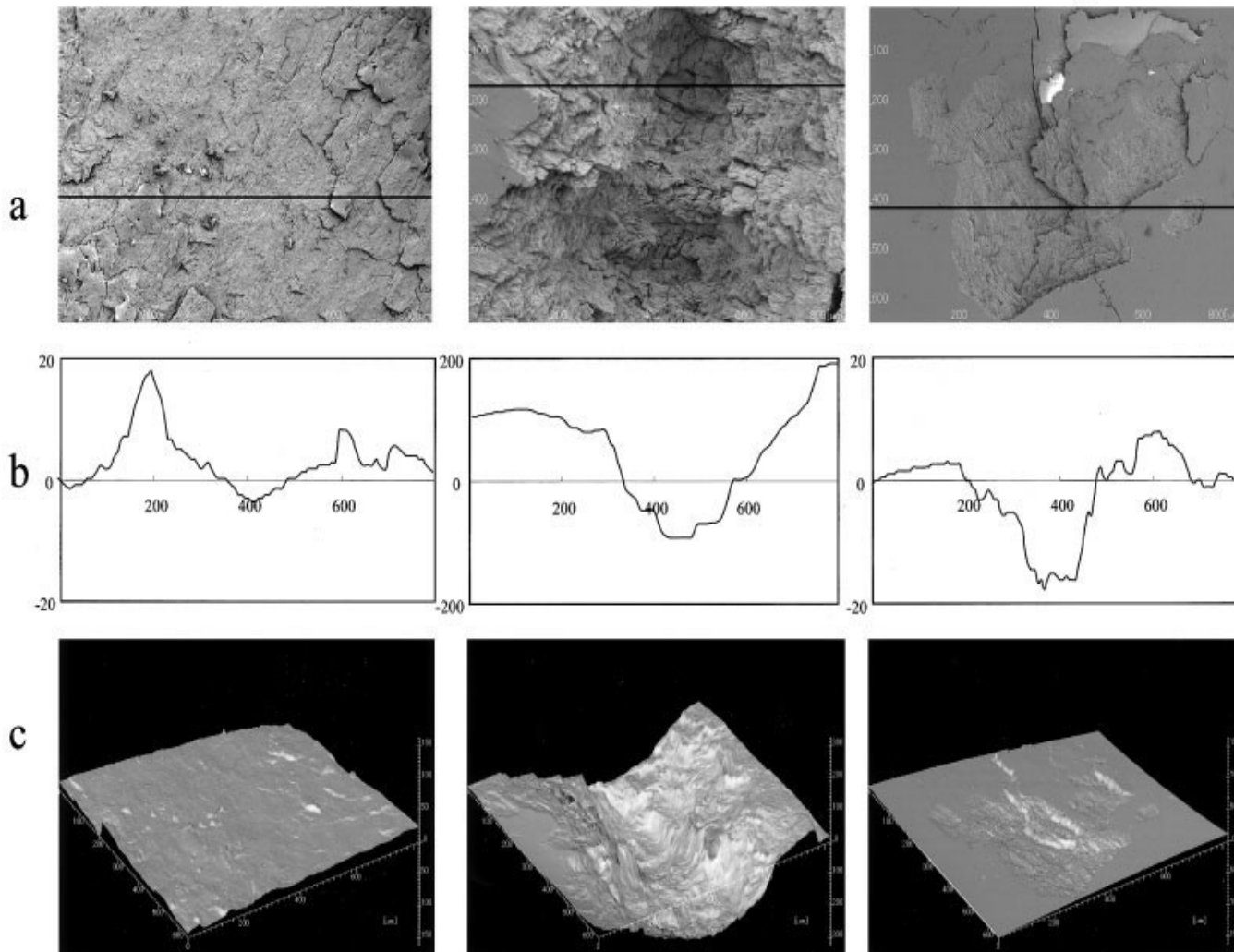
## LIBS

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

Nd:YAG

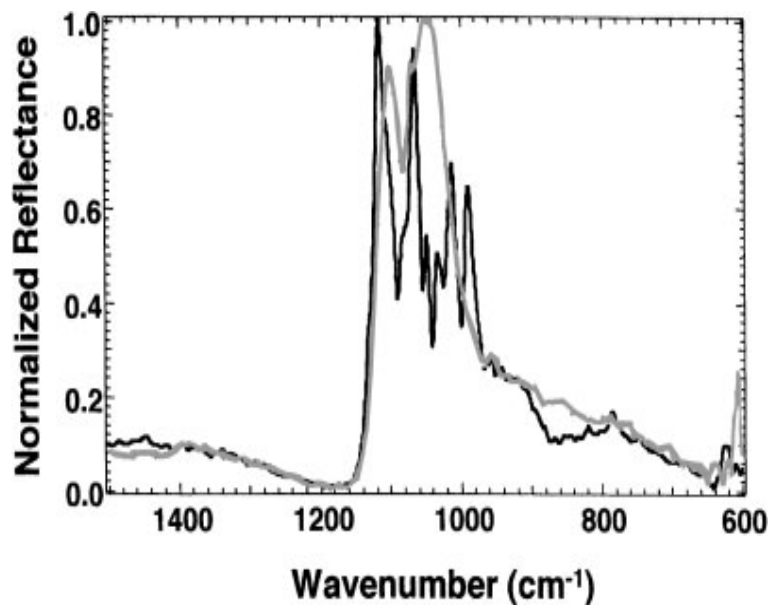
Er:YAG

CO<sub>2</sub>



Nd:YAG, Er:YAG, a CO<sub>2</sub> 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 ( $200 \text{ J/cm}^2$ ) s (šedá čára) a bez (černá čára) vrstvičkou vody.

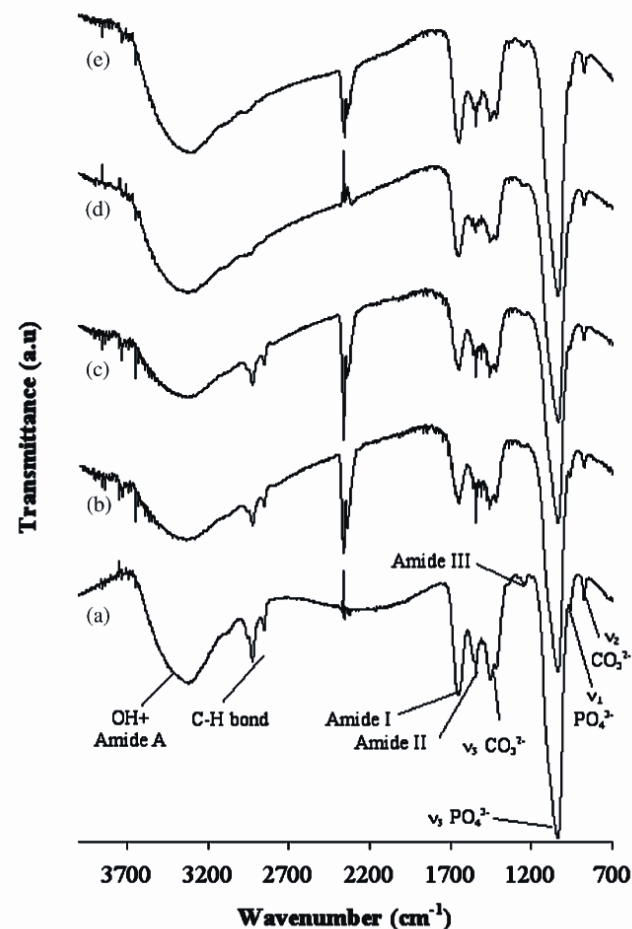
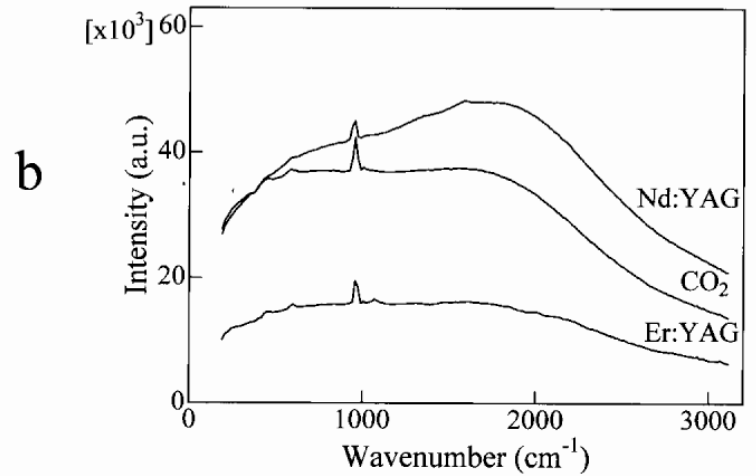
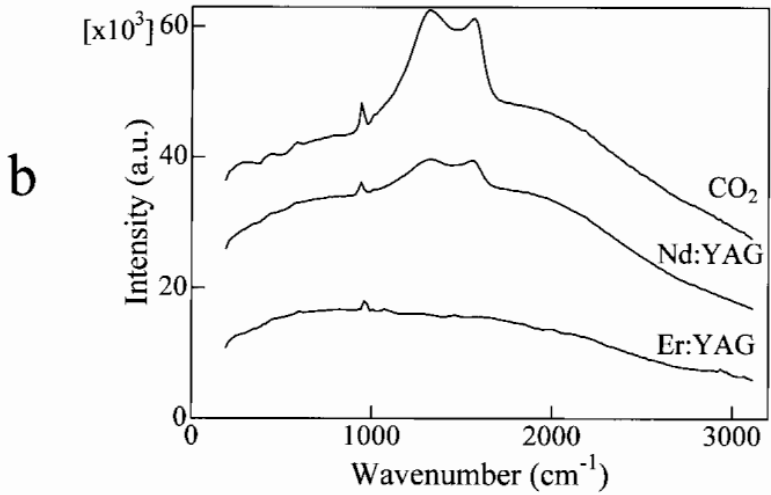
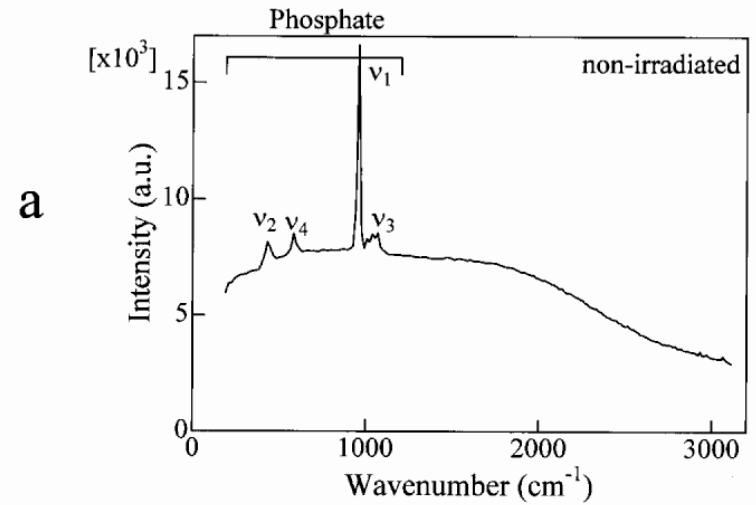
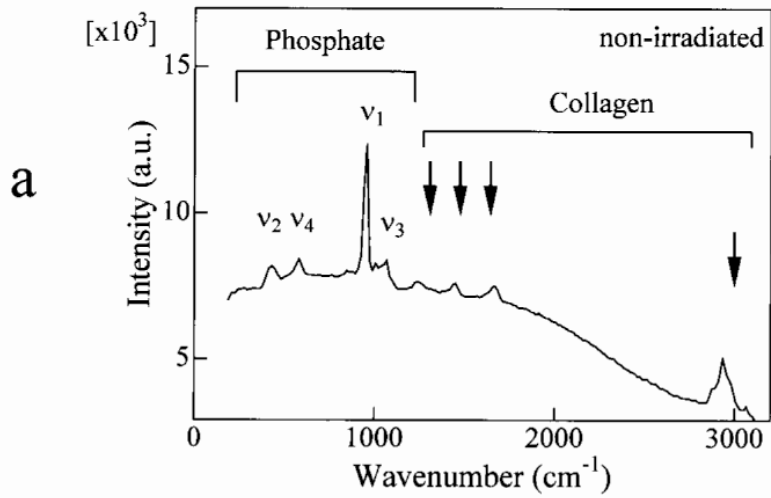


Fig. 9. Infrared spectra of (a) unprocessed dentin and dentin treated with (b)  $1 \text{ J/cm}^2$ , (c)  $4 \text{ J/cm}^2$ , (d)  $10 \text{ J/cm}^2$  and (e)  $20 \text{ J/cm}^2$ .

Ablace kosti (—), dentinu (---) a cementu (—): hloubka kráteru na puls (m) versus fluence na puls ( $\text{J/cm}^2$ ) 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

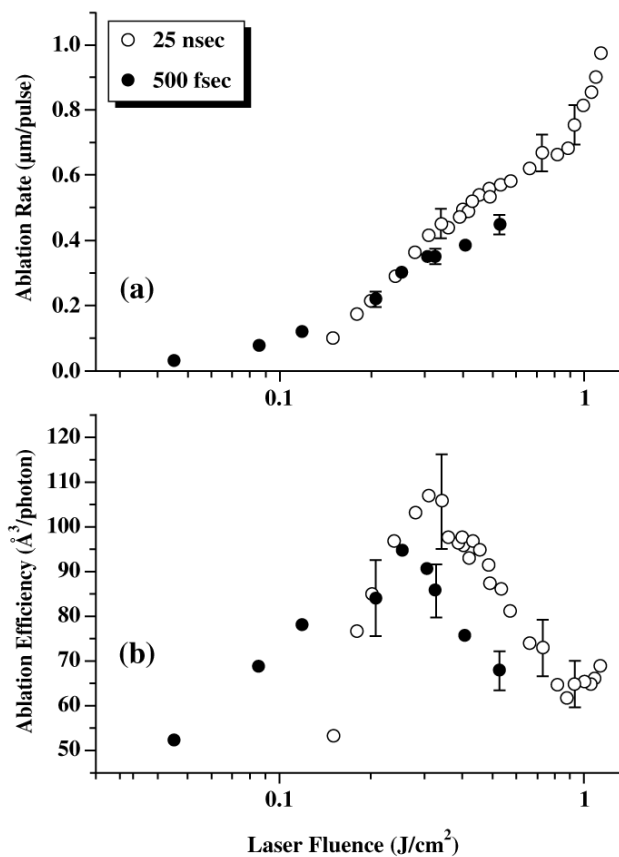


dammara

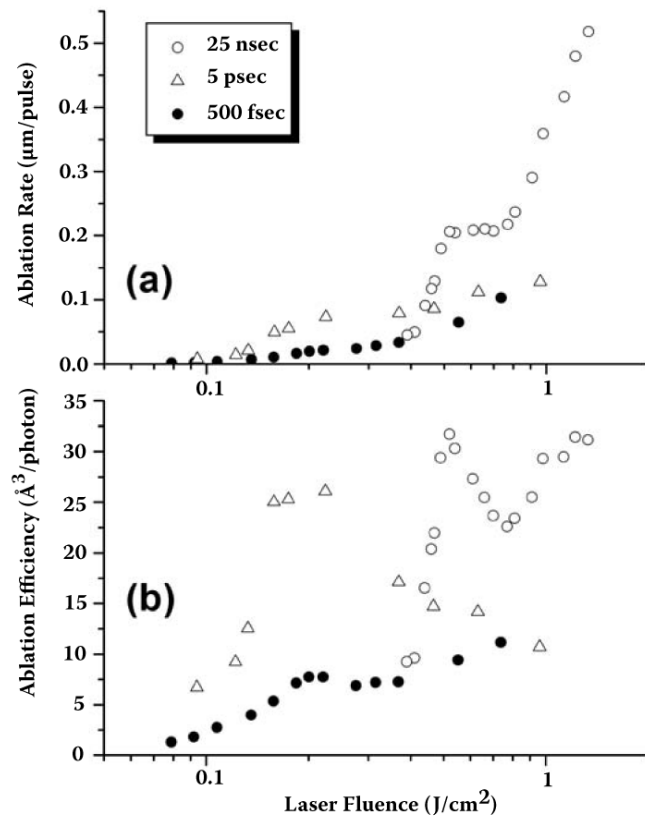


mastix

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 ablance 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  $\mu\text{m}$  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%.

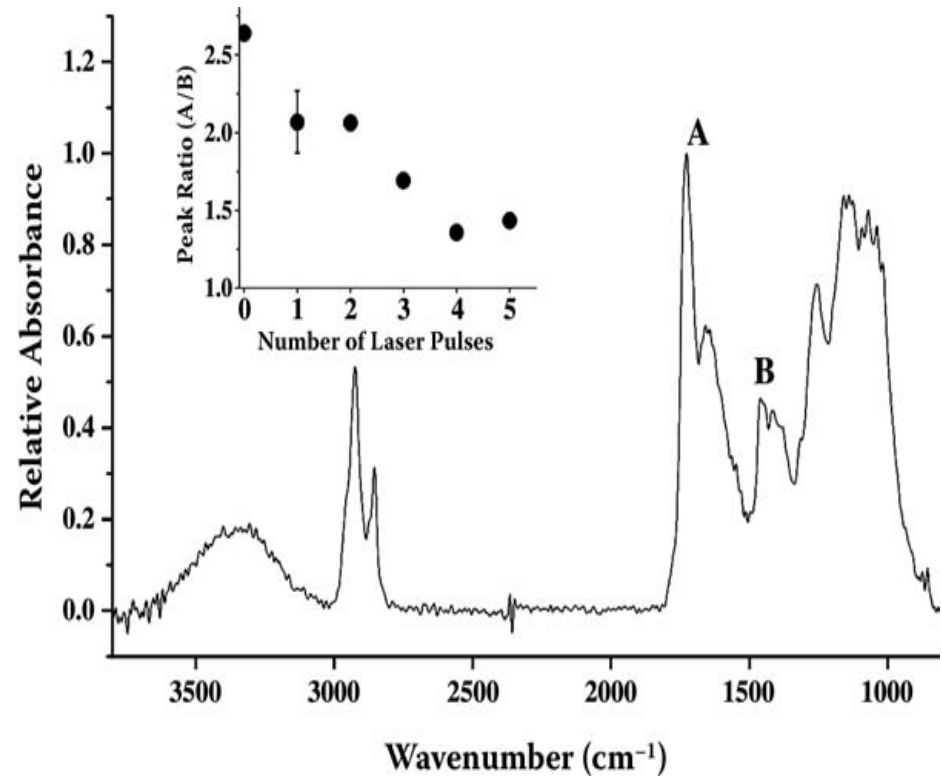
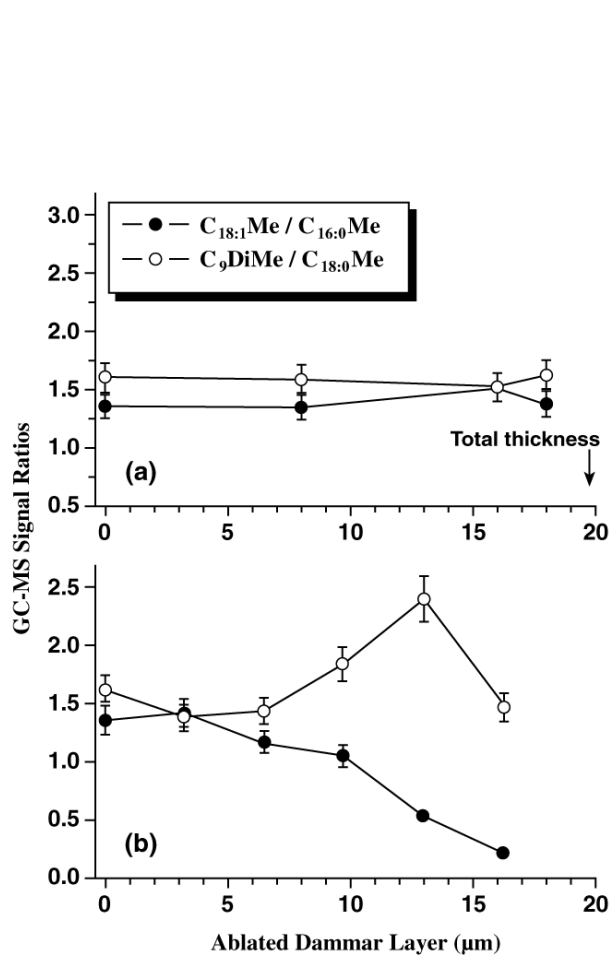
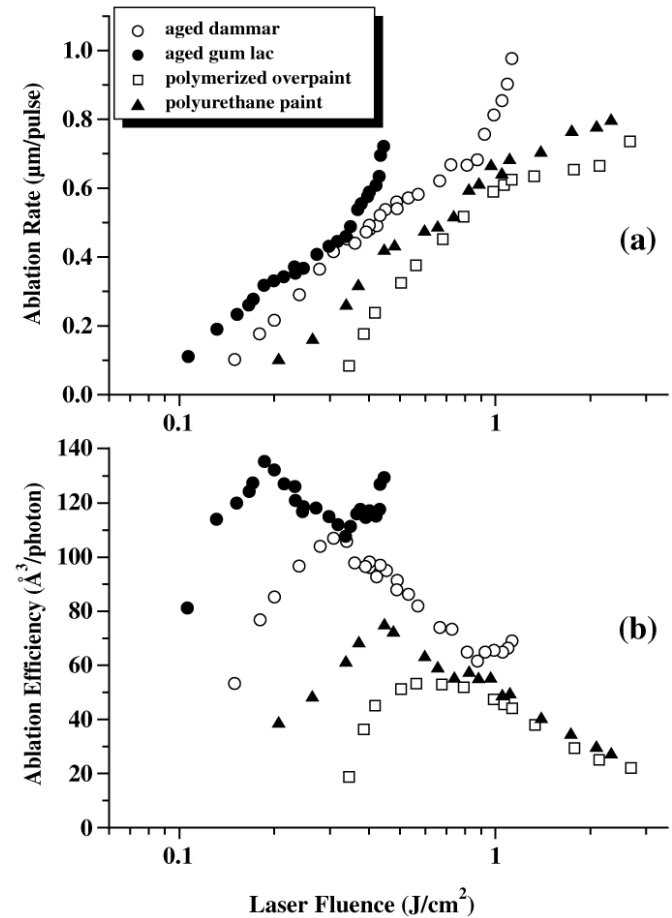
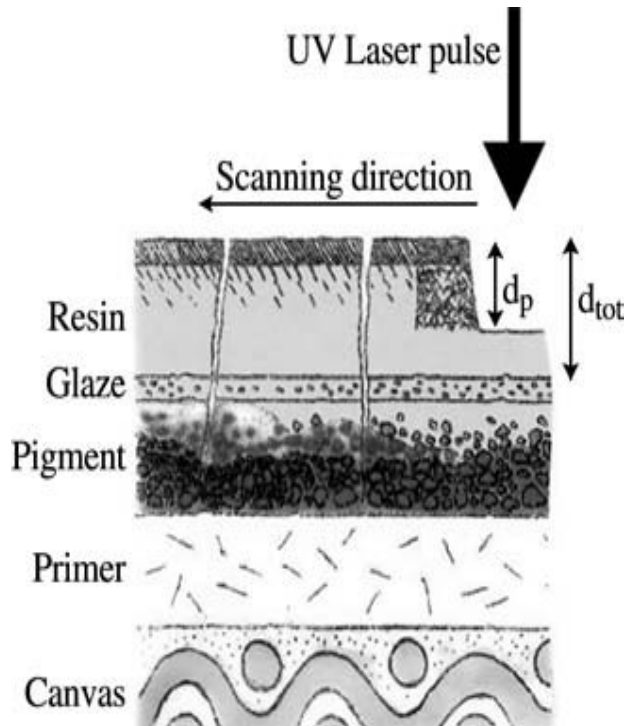


FIGURE 7.8 GC-MS signal ratios as a function of removed layer thickness using KrF excimer laser at fluence  $0.3 J/cm^2$  (a) and  $0.8 J/cm^2$  (b).



**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	
<b>82</b>	
<b>Pb</b>	Symbol
Lead	Name of element
<b>207.2</b>	Atomic weight
2-8-18-32-18-4	
Electron configuration	

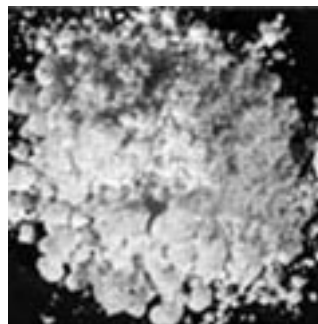




## Olovnatá běloba

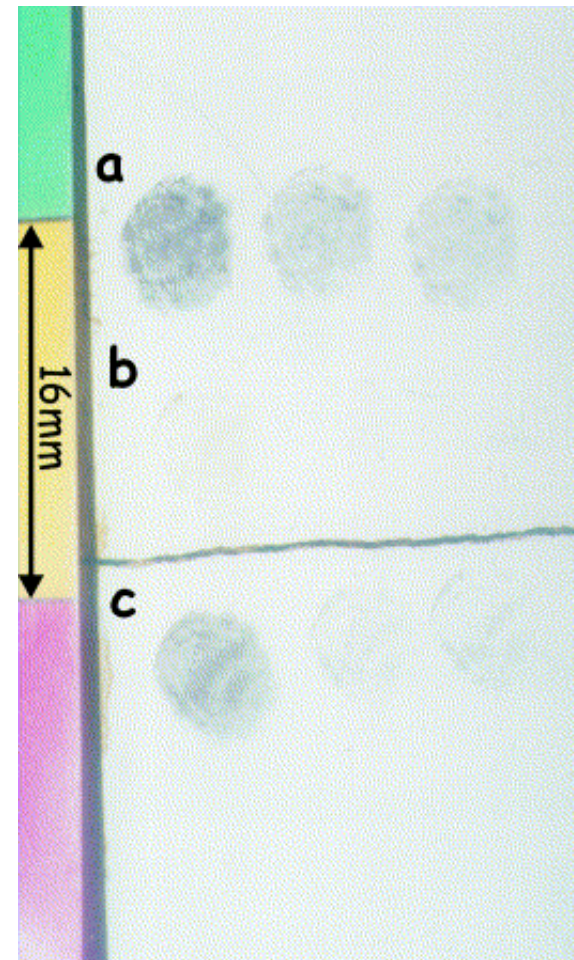
(Lead white, basic lead carbonate)

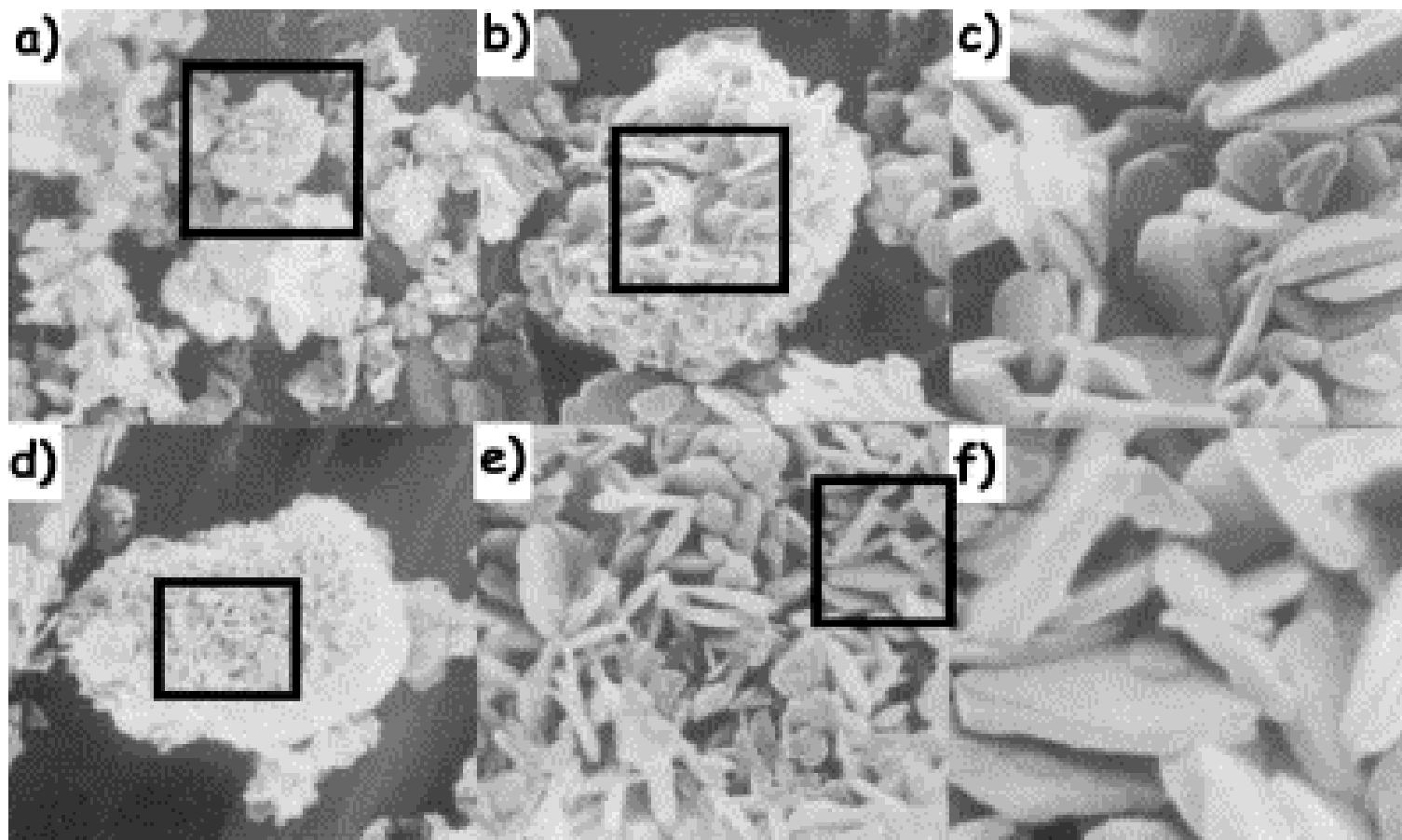
Přímým zahříváním na nižší teploty (nad 700 °C) přechází na žlutý massicot (lead monoxide, PbO). Působení Nd:YAG laseru bylo pozorováno dočasné zčernání, trvání barevné změny úzce souviselo s množstvím energie dodané laserem (několik hodin až dní). Např. 1 puls s fluencí 300 mJ/cm<sup>2</sup> způsobil vznik našedlé skvrny, která vymizela za 6–8 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.

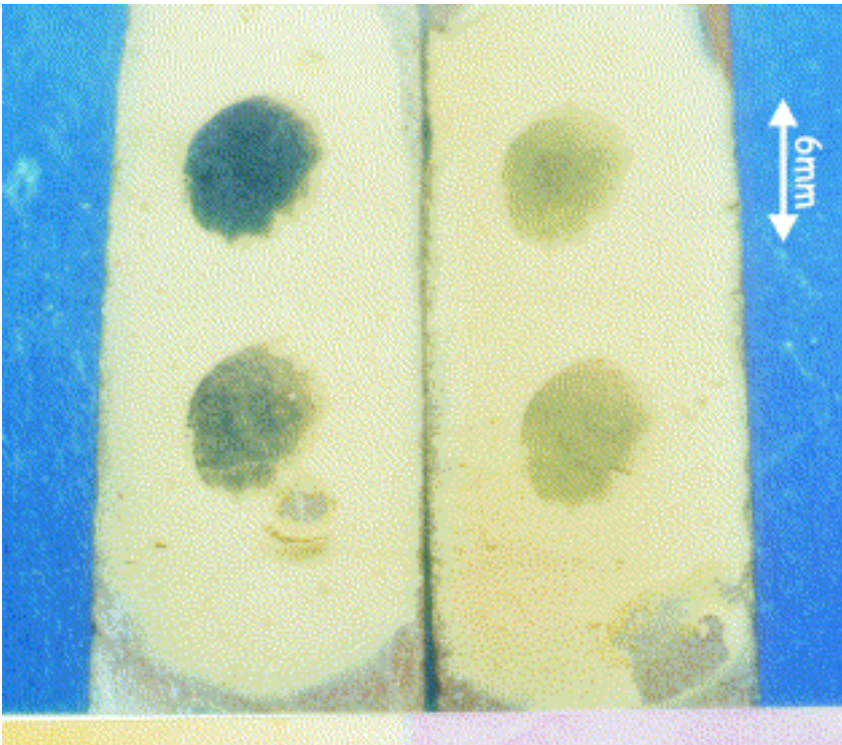




STEM neozářené (a, b, c) a laserem ozářené (d, e, f) olovnaté běloby ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ) zvětšení  $\times 5$  (a, d),  $\times 15$  (b, e) a  $\times 50$  (c, f) tis. Oba povrchy jsou velmi podobné, bez zjevných rozdílů.

## Massikot

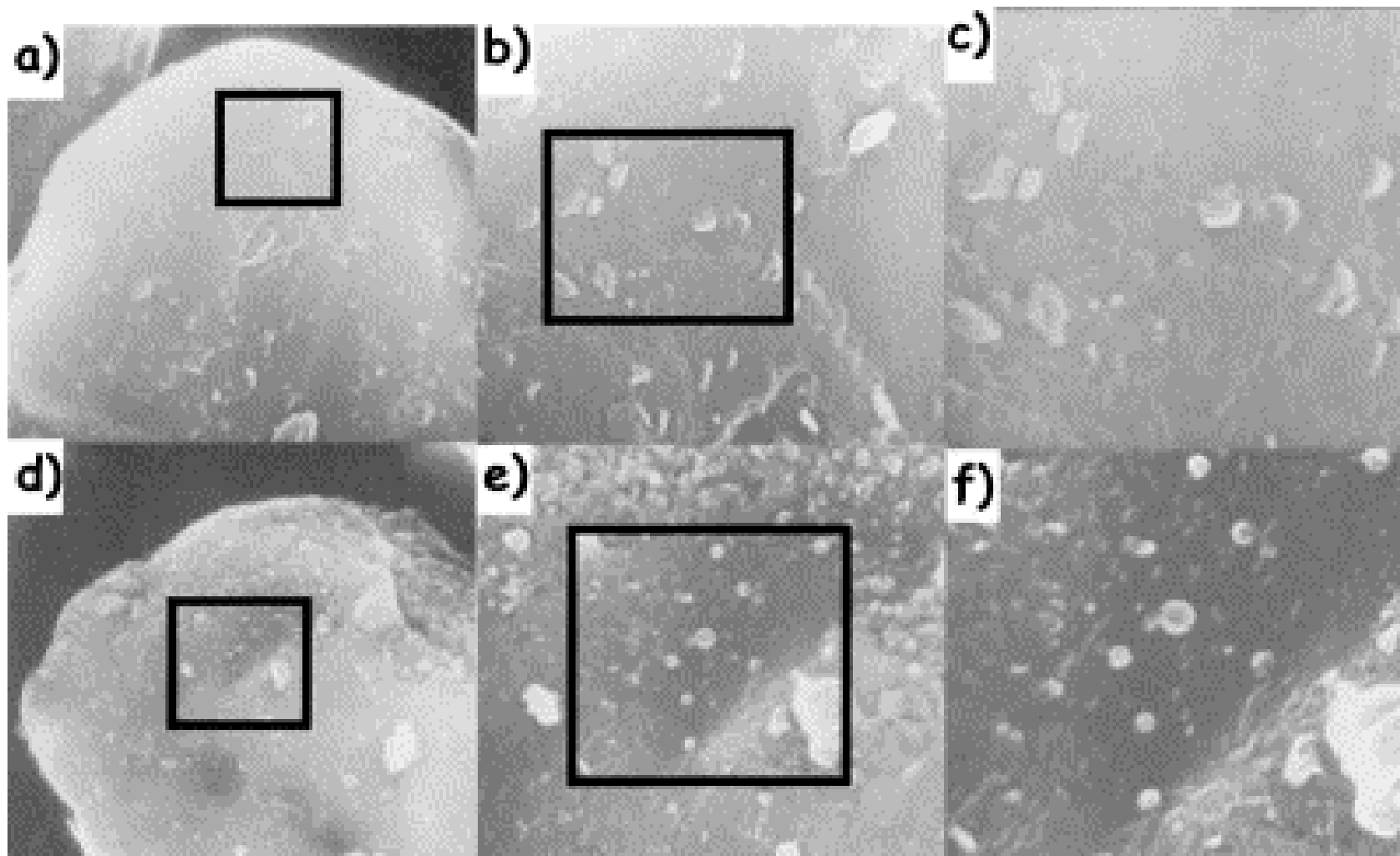
(PbO) má velmi vysokou teplotu rozkladu (nad 1 000 °C). Laserové záření způsobilo definitivní a radikální zčernání povrchu. Vysvětlením může být redukce PbO na kovové olovo.



Laserem indukovaná discolorace massikotu.

Vlevo: stopy bezprostředně po ozáření

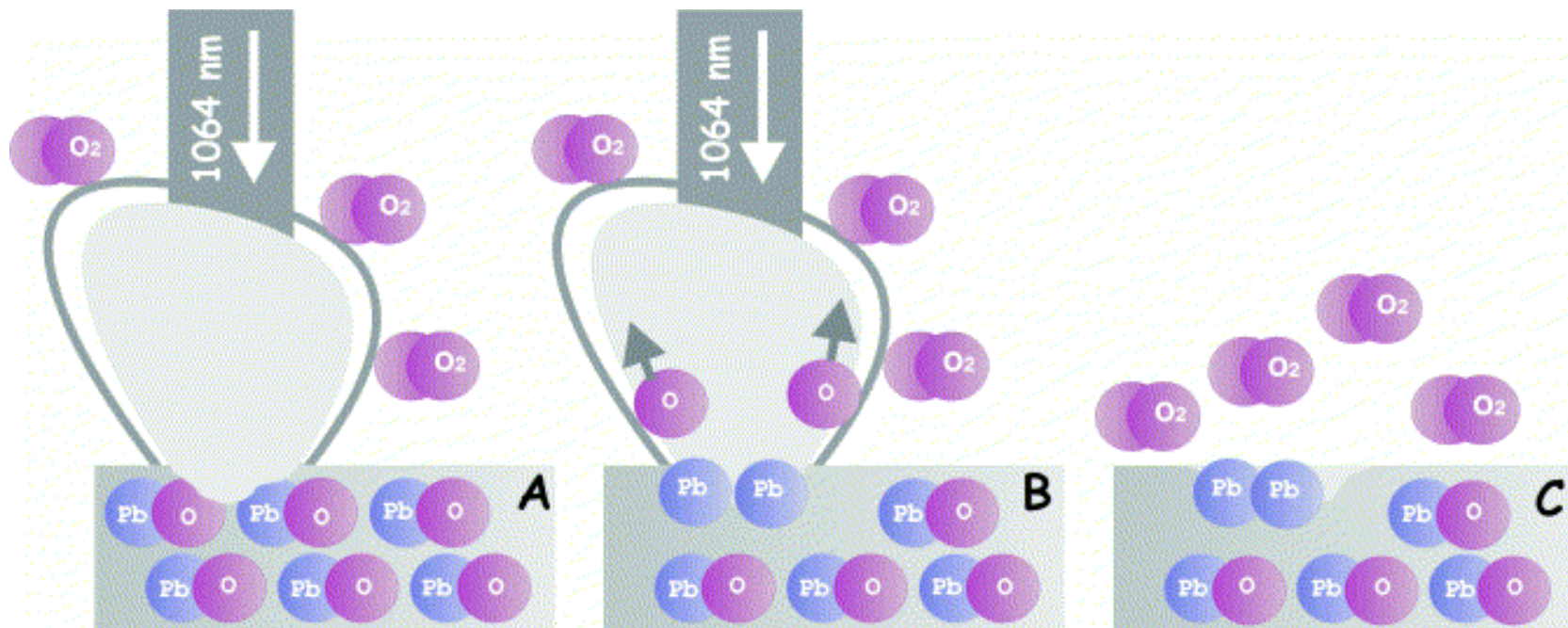
Vpravo: stopy den po ozáření v přítomnosti vyšší koncentrace kyslíku.



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 ( $\text{PbCO}_3$ ). 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* ( $Pb(OH)_2 \cdot PbCrO_4$ )<sub>2</sub>

pod zářením 248 nm lead chromate od 0.25 J/cm<sup>2</sup> černá, nad 0.375 J/cm<sup>2</sup> 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

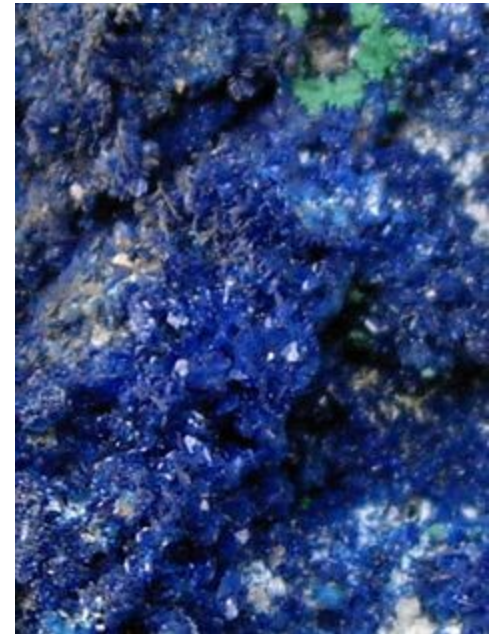


*Žlutý okr* (hlavně  $\text{FeOOH}$ ) a *přírodní siena* (goethit,  $\text{FeOOH}$ ) mají podobné vlastnosti: zahříváním přecházejí na hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), který má charakteristickou tmavě červenou barvu. Důsledkem působení laseru (po 2 až 3 pulsech  $300 \text{ mJ/cm}^2$ ) je pouze mírné ztmavnutí.



*Pálená siena* (hematit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) má velmi vysokou teplotu rozkladu (přes  $1\,500\text{ °C}$ ) a žhání vede pouze k přechodnému ztmavnutí. Působení laseru vedlo k mírnému ztmavnutí (po 3 pulsech  $300 \text{ mJ/cm}^2$ ).

# 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  $\text{CuO}$ . Po ozáření mění nastalo barvu, uhličitan a hydroxid se mění na černý  $\text{CuO}$ , který je zřejmě zodpovědný za změnu barvy. Barevná změna malachitu může být také důsledkem změny na tenorit ( $\text{CuO}$ ) a kuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).



*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

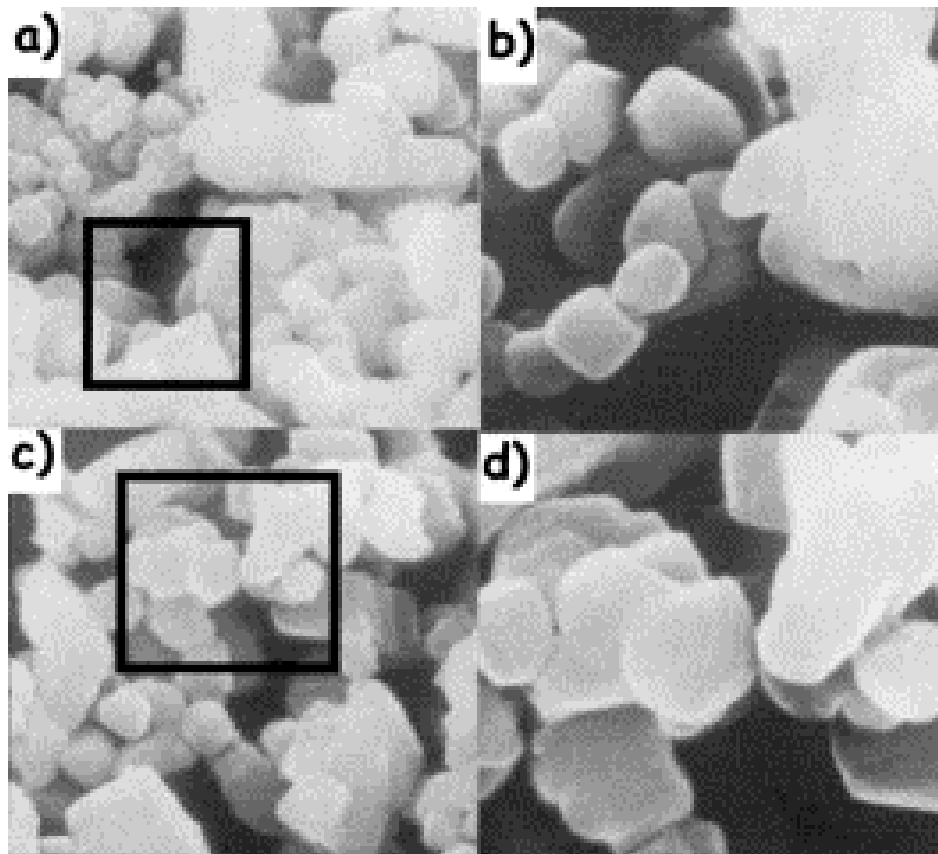
(vermilion, mercuric sulphide) se v přírodě vyskytuje jako cinnabarit. Je stabilní vůči alkáliím i většině kyselin, nereaguje s ostatními pigmenty, ale různě se mění působením světla.

Tmavnutí rumělky je světlem indukovaný jev, kdy červený hexagonální cinnabarit ( $\alpha$ -HgS) je transformován na metastabilní černý metacinnabarit ( $\alpha'$ -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  $\alpha$ -HgS, zatímco černý  $\alpha'$ -HgS. Naopak, laseru vystavené vzorky se kompletně zbarvily do černa s kovovým vzhledem. Jde patrně o důsledek vzniku černého Hg<sub>2</sub>S.

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

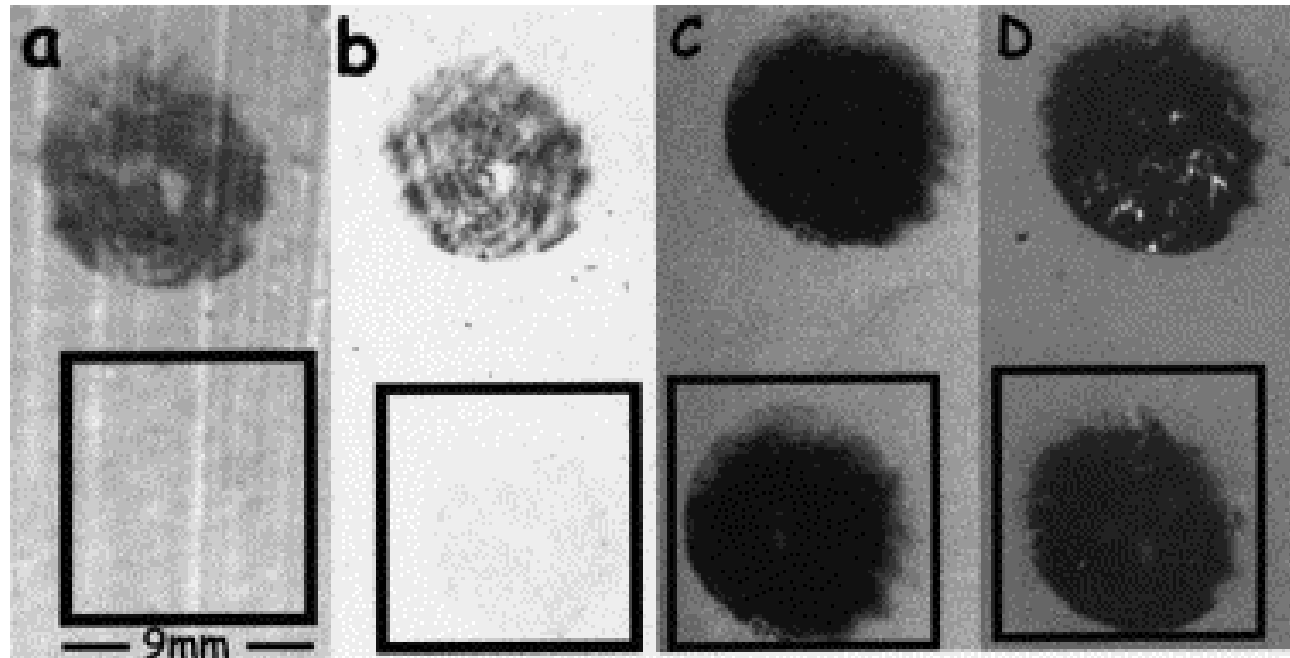




STEM ozářené (a, b) a laserem neozářené (c, d) rumělky (HgS) zvětšení  $\times 20$  (a, c) a  $\times 50$  (b, d) tis.



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 rumětku (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/cm<sup>2</sup> (at 1064 nm) je popsána diskolorace na hnědo/šedou.



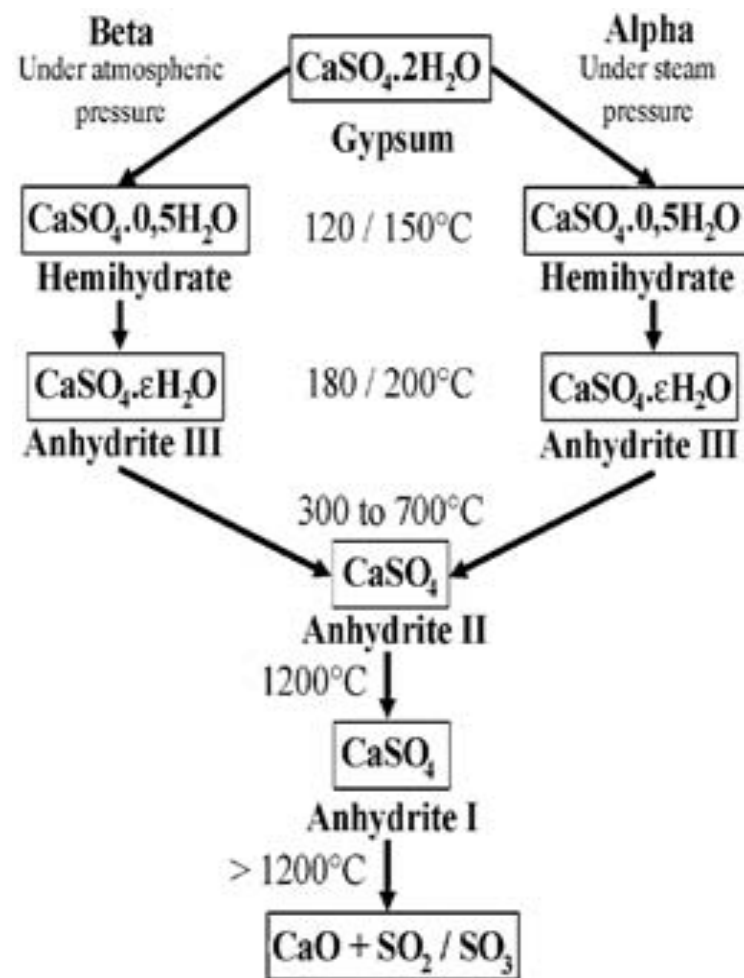
## *Titanová běloba (TiO<sub>2</sub>)*

Barva pigmentu přechází na modrošedou pro 0.6 J/cm<sup>2</sup> (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  $3 \text{ J/cm}^2$  nevykazuje žádné chromatické nebo morfologické změny.

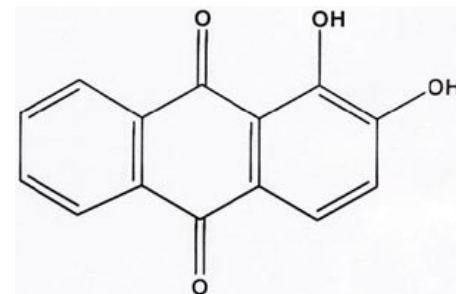


Dehydration of the gypsum function of the temperature

# Organické pigmenty

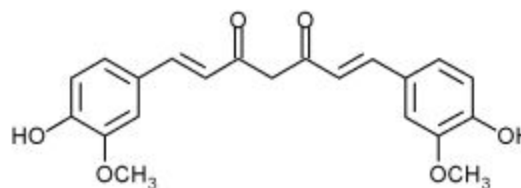
*Mořenový lak (Al-Ca komplexní sůl alizarinu)*

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.

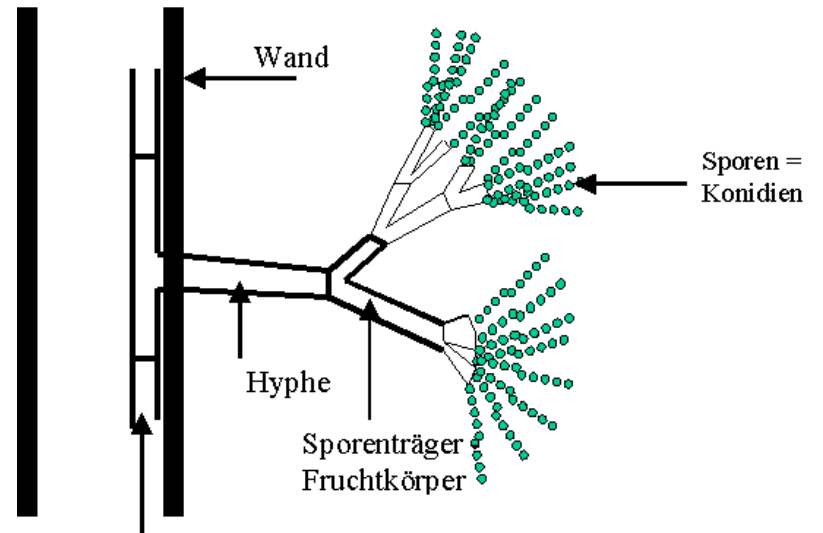
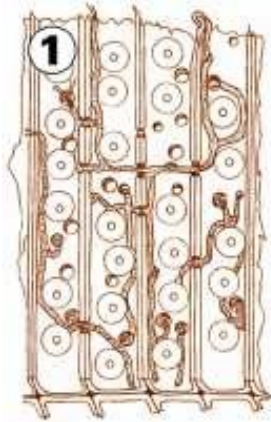


*Kurkumin (C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>)*

Zůstává prakticky nezměněn pod UV laserovým zářením (248 nm) pro nízké fluence (0.11 J/cm<sup>2</sup>). Pro vyšší fluence, (0.4 J/cm<sup>2</sup>) vykazuje pigment slabou diskoloraci.



# Mikroorganismy



Hyphengeflecht = Mycel

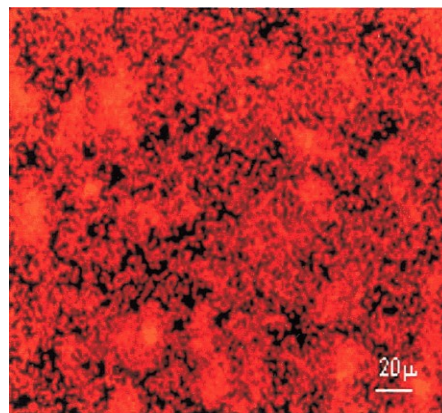


# Likvidace mikroorganismů

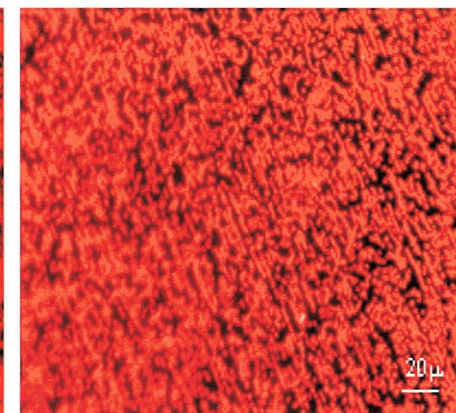
Epifluorescenční obrázky  
bakteriálních kolonií v  
biofilmech

(po obarvení 0.01% akridinovou oranží).

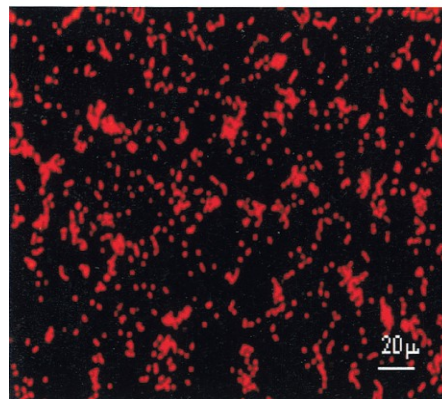
- (a) sklo neozářené;
- (b) sklo 10min ozářené fluencí  $0.05\text{J}/\text{cm}^2$ ;
- (c) sklo 10min ozářené fluencí  $0.1\text{J}/\text{cm}^2$ ;
- (d) titan neozářený;
- (e) titan 10-min irradiated with fluence  $0.05\text{ J}/\text{cm}^2$ ;
- (f) titan 10-min irradiated with fluence  $0.1\text{ J}/\text{cm}^2$ .



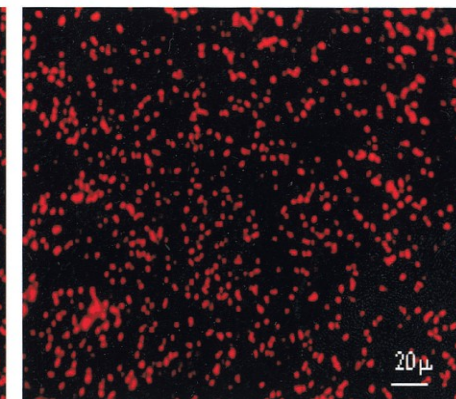
(a)



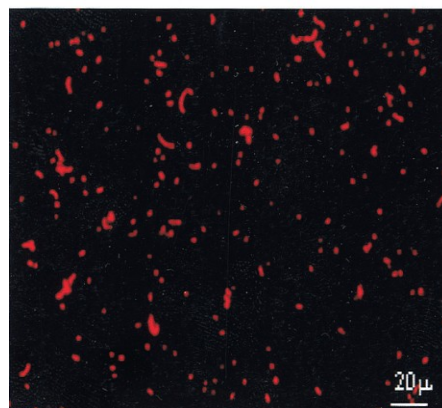
(d)



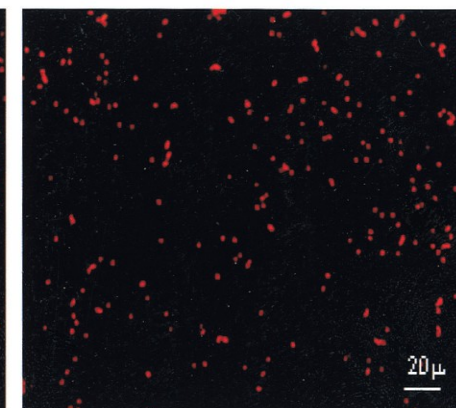
(b)



(e)



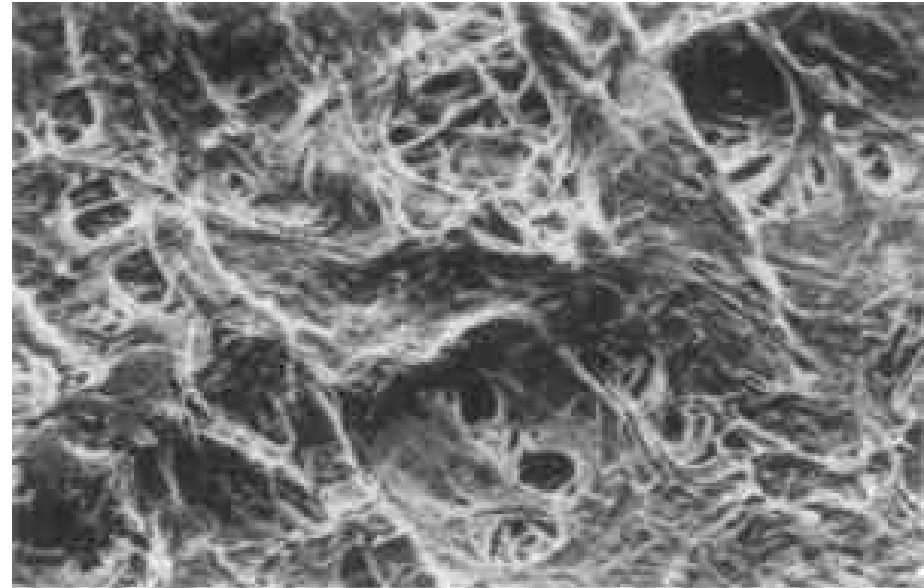
(c)



(f)

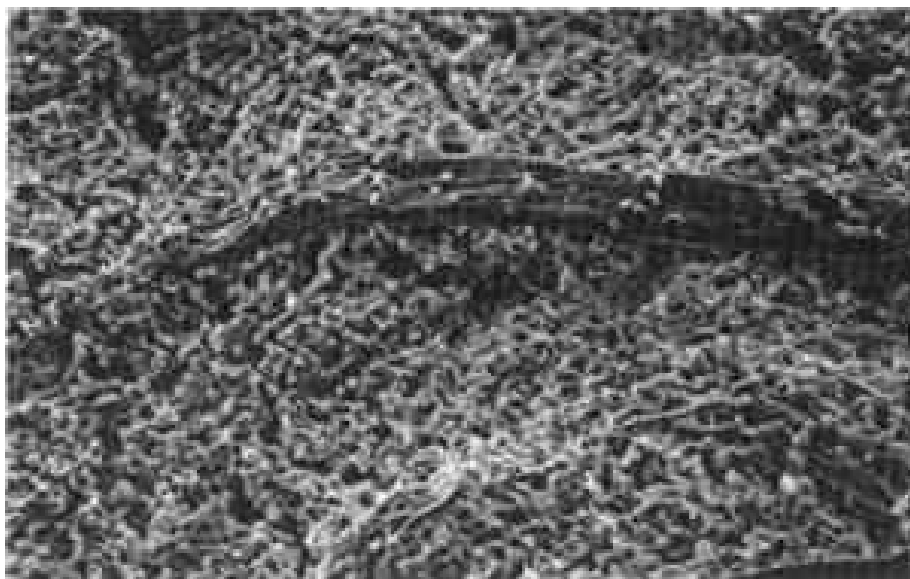


Filamenty *Fusarium oxysporum* na papíru. SEM.  
124x

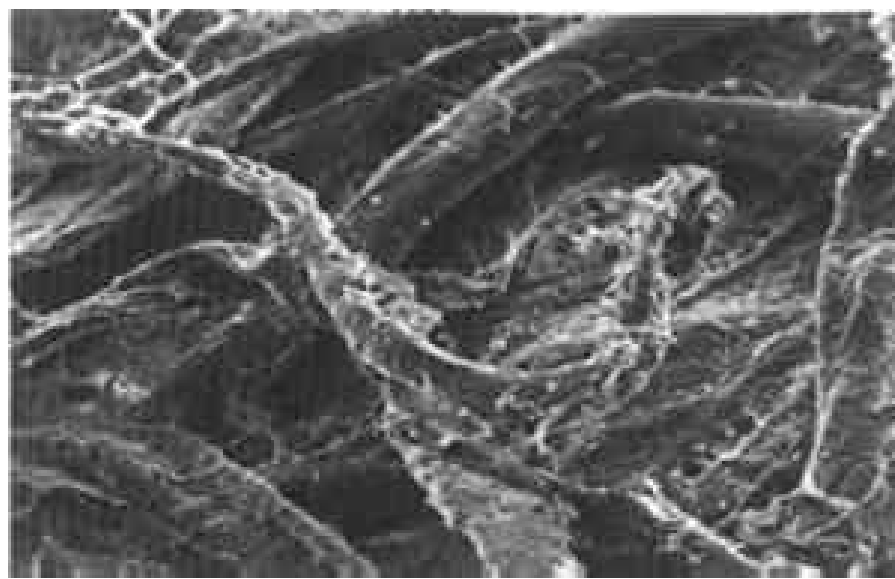


Vlákna papíru po čištění barvivovým laserem. Zabarvení sice nezmizelo, plísňové filamenty však ano, jsou patrné i 5–10  $\mu\text{m}$  dírky, kudy pronikaly do papíru. SEM. 124x



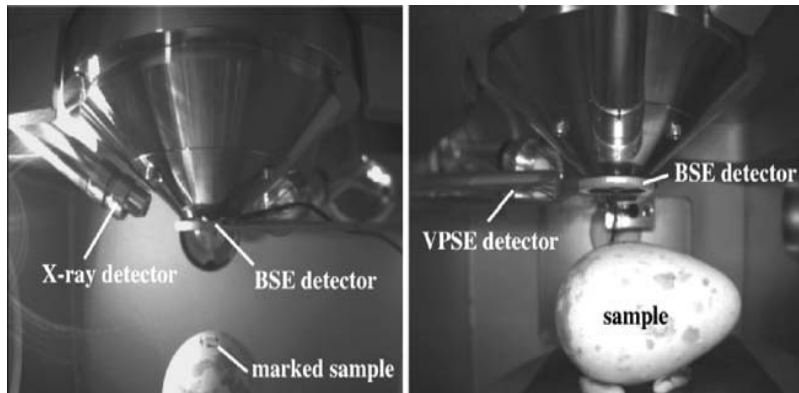


*Penicillium notatum*. Spóry na papíru (SEM), 232x

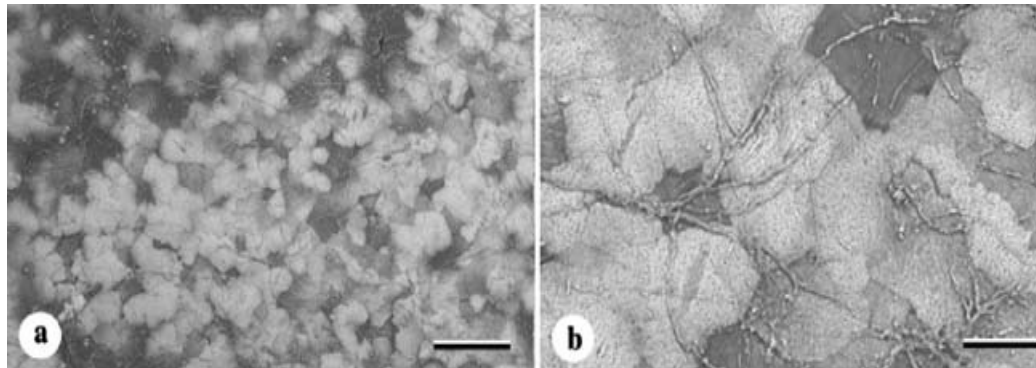


Vlákna papíru po odstranění spór *Penicillium notatum* pomocí Nd: YAG laseru. Vlákna jsou téměř identická s vlákny původního papíru. SEM. 216x





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

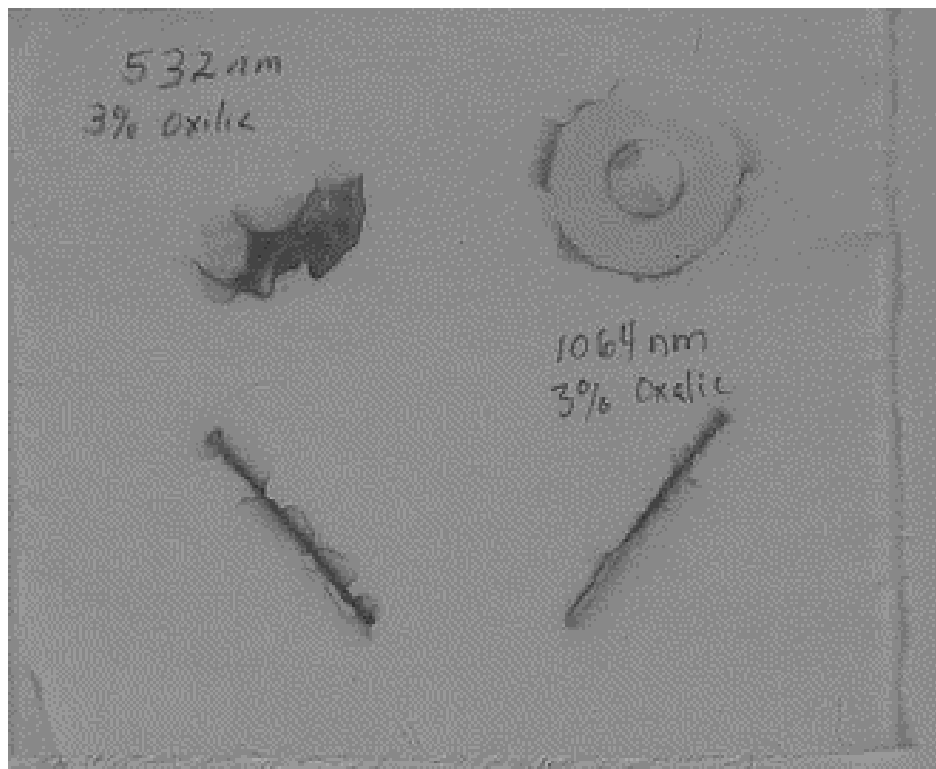


# Využití chemických látek při laserovém čištění

= 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.