

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за придобиване на образователната степен „доктор”

**Автор на дисертационния труд:** физик Виктория Тодорова Атанасова, докторант в Институт по физика на твърдото тяло „Акад. Георги Наджаков”, БАН

**Тема на дисертационния труд:** Приложение на лазер с пари на меден бромид за реставрация на паметници на културното наследство

**Рецензент:** Николай Недялков Недялков, проф. дфн в Институт по електроника „Акад. Е. Джаков”, БАН

1. Актуалност на разработвания в дисертационния труд проблем в научно и научно-приложно отношение.

Представеният дисертационен труд е насочен към експериментално изследване на приложението на лазер с пари на меден бромид (ЛПМБ) в областта на лазерното почистване на различни типове повърхности, обикновено срещани при реставрация на паметници на културата. На базата на сравнителен анализ с някои най-често използвани лазерни системи са дискутирани основните ефекти и предимства при използването на този тип лазер. Тематиката е тясно свързана с опазване на културното наследство и като такава предизвиква засилен научен и обществен интерес. Основата на лазерното почистване е ефектът на лазерна аблация – изхвърляне на определено количество материал от облъчената зона. Развитието на лазерната техника до нива даващи възможност за ефективна модификация на всички познати вещества, определя и широките перспективи на приложението на лазерите в почистването на повърхности. Разработени са комерсиални лазерни системи, като са демонстрирани редица предимства – възможност за въздействие без механичен контакт, бързодействие, възможност за работа извън лабораторни условия, висока селективност и прецизност при премахване на материал от повърхността на обработения образец. Прецизният подбор на експериментални условия дава възможност за премахване на покрития със суб-микронна прецизност и работа с образци със сложна пространствена геометрия. Тези предимства определят висока ефективност на процеса на почистване на повърхности, като са демонстрирани редица случаи, където тя е по-висока от тази при използването на конвенционални почистващи техники. Това поддържа значителен интерес към приложението на лазерите в почистването на обекти с историческа стойност, като насоките са към повишаване на ефективността при конкретни обекти. Поради комплексността на процеса на лазерна аблация и силната зависимост на неговата ефективност от оптичните и термофизични параметри на обработвания материал и лазерните параметри, все още е предизвикателство

намирането на оптимални параметри при почистване на различни типове покрития и основен материал.

В представената дисертация е направено едно изследване на ефективността на приложението на ЛПМБ при почистването на различни, често срещани замърсители върху камъни и хартия. Разработена е и експериментална система, като на нейна база са демонстрирани експериментални резултати, определящи висока ефективност на приложението. Положителен ефект е търсен при приложението на импулси с висока честота на повторение, което е лесно постижимо с този тип лазер. Приложението на този тип лазер в областта на почистването на повърхности е слабо изследвано, като липсва детайлна оценка на неговата ефективност и оптимизация на работните параметри. В тази насока, изследването е актуално и представлява интерес за фундаменталното разбиране на взаимодействието на лазерно лъчение с веществото, както и за конкретното приложение за почистване на повърхности на паметници на културата.

2. Познава ли дисертантът състоянието на проблема и оценява ли творчески литературния материал.

В Глава 1 е представен обзор на литературата отнасяща се към тематиката на дисертацията. Разгледани са основните понятия и зависимости за лазерна аблация, лазерно почистване и методи за анализ, базирани на лазерни методи. Представени са основните изисквания и особености при лазерното почистване на паметници на културното наследство. Използвана е литература от 88 източника. На тяхна база дисертантът е формулирал основните проблеми, свързани с посочените методи. Представеният обзор и съдържанието на този раздел показват познаване на проблема.

3. Избраната методика на изследване може ли да даде отговор на поставените цел и задачи на дисертационния труд.

Целта на работата по дисертацията е формулирана ясно: да се демонстрира потенциалът за използване на лазер с пари на меден бромид за почистване на повърхности на обекти от културното наследство. За изпълнение на тази цел са формулирани няколко основни задачи, които включват: създаване на експериментална система за лазерно почистване; подготвяне и провеждане на експерименти с няколко основни, често срещани покрития и базови материали; определяне на оптимални експериментални условия. За постигане на максимална ефективност е предвиден и анализ на работните материали преди и след лазерното въздействие. Оценката на ефективността е направена на базата на сравнение с почистване с конвенционални техники и с утвърдени вече за тази цел лазерни системи. За анализ на ефекта от въздействие на лазерното лъчение е разработена и приложена система за лазерно-индуцирана флуоресценция. Приложените походи и методика на работа са подбрани целенасочено за постигане на поставените цели и задачи.

Те предполагат едно комплексно експериментално изследване на процеса на лазерно почистване с ЛПМБ и дават възможност за адекватна оценка на неговата ефективност.

4. Кратка аналитична характеристика на естеството и на достоверността на материала, върху който се градят приносите на дисертационния труд.

Изследванията, които имат приносен характер за отразени в Глави 3 и 4. В Глава трета са описани и анализирани експериментални резултати по обработка на покрития от различни типове, често срещани замърсители, обект на почистване при реставраторска работа. Разгледан е ефектът от действието на ЛПМБ върху отлагания от сажди, мазнини, парафин и прах, върху мрамор. Оценката за ефективността на почистването е направена на базата на визуален анализ и сравнение с резултата при действието на традиционния за целта Nd:YAG лазер, опериращ на дължини на вълната 1064 и 532 нм и конвенционален (химически) метод на почистване. Дефинирани са експериментални условия определящи максимална ефективност при различните методи. Не са дискутирани детайлно зависимостите от някои експериментални параметри, като например брой приложени импулси, ефекти при различна плътност на енергията (диапазона на работа в повечето случаи е повече от порядък), честотата на повторение на лазерните импулси. Като предимство при използването на лазера с пари на меден бромид е определена възможността за работа при висока честота на повторение на импулсите. Посочена е ниска ефективност при използване на лазерните методи при почистване на парафин. Проведеното изследване дава ценна практическа информация за възможността за лазерно почистване на някои често срещани замърсявания и това носи съществен принос на тази работа. Като пример е разгледано и почистване на бои, използвани при рисуването на графити върху основа от гранит, мрамор и варовик. Използвани са няколко цвята бои, като почистването е проведено с лазер с пари на меден бромид и Nd:YAG лазер, опериращ на дължини на вълната 1064 и 532 нм. Разработена е по-комплексна методология, която включва определяне на оптичните свойства на образците преди лазерна обработка, с цел оптимизиране на ефективността на въздействие на лазерното лъчение. Проведен е и рентгено-флуоресцентен анализ за оценка на промяната на състава на обработените материали и степента на почистване на повърхностния слой. На базата на получените резултати са дефинирани оптимални експериментални условия за почистване за различните типове образци. Оценена е и ефективността за лазерно лъчение с различна дължина на вълната, като е демонстрирана ефективност на лазера с пари на меден бромид, аналогична на тези при Nd:YAG лазер, опериращ на дължина на вълната 532 нм. Показано е, че ефективността на ЛПМБ е ниска при обработката на графити нанесени върху варовик. Интересна част от работата описана в Глава 3 са експериментите по реални образци, намерени при разкопките на Сердика. Определени са оптимални параметри за конкретния образец, като е демонстриран добър резултат от почистването. Резултатите за двата използвани лазера, ЛПМБ и Nd:YAG, опериращ на дължини на вълната 1064 нм, са определени като аналогични.

В Глава 3 е демонстриран и един комбиниран метод на лазерна обработка, включващ едновременно въздействие на лъчения с две дължини на вълната на Nd:YAG лазер - 1064 и 355 нм. Изследвана е приложимостта на този подход за минимизиране на ефекта на пожълтяване на каменни повърхности при обработката с лазери, генериращи лъчение в инфрачервената област. Макар и тази част от дисертацията да изглежда встрани от основната тема, тя може да бъде високо оценена, като допринасяща за решаването на един основен проблем при лазерното почистване на повърхности. Изследвани са образци с гипсова основа и различни видове покрития. Експериментите по тяхното премахване са проведени с лазер, генериращ двете дължини на вълната едновременно, като се променя отношението на плътностите на енергията за двете лъчения. Използвана е и технология за „мокро“ почистване, където на повърхността на образеца са нанася тънък воден слой. Демонстрирано е, че това води до повишаване на ефективността на аблацията на повърхностния слой. За разгледаните случаи са определени експериментални параметри даващи висока ефективност на почистване и минимизиране на ефекта на пожълтяване на образеца. По-задълбочена дискусия относно механизма на взаимодействие при тези техника и на ефекта на пожълтяване, би допринесла за една по-висока научна стойност на получените резултати.

В част 3.4 е разгледано приложението на ЛПМБ за почистване на замърсявания върху хартия. Като са отчетени спецификите на този тип материал са проведени експерименти по почистване на печатарско мастило, мастило от химикалка, сажди и ръжда. Резултатите са сравнени с тези при използването на Nd:YAG лазер, опериращ на дължини на вълната 1064 и 532 нм и фемтосекундна лазерна система, оперираща на няколко дължини на вълната. За наносекундните системи са определени диапазони от плътности на лазерната енергия даващи оптимални резултати по премахване на замърсяванията. За ЛПМБ са посочени режими, осигуряващи определена ефективност, но детайлно изследване на влиянието на лазерните параметри не е дискутирано (например, промяна на плътността на лазерната енергия). Демонстрирано е и приложение на фемтосекундни импулси при почистването на образци от хартия. Макар и резултатите да не показват висока ефективност, както при наносекундните системи, те представляват интерес и от гледна точка на специфичните режими, които са използвани. Такива много рядко са представяни в литературата и определено могат да бъдат основа за нови, оригинални изследвания.

Глава 4 представя резултати от прилагането на метода на лазерно-индуцирана флуоресценция за анализ на материали, обект на лазерно почистване. Методът е приложим, както за оценка на химическия състав на образците преди и след лазерна обработка, така и за *in situ* наблюдение на степента на премахване на почиствания слой. Създадена е и експериментална система, с помощта на която са анализирани редица образци с основа дърво и плат, върху които са нанесени различни пигменти и свързващи вещества. Използваните материали са основните, често прилагани в живописата, като по

този начин изследването има изразено приложно значение. Проведени са и анализи на реални археологични обекти от разкопки в Сердика. Значителен принос в този тип изследвания е възможността за създаване на бази данни за спектри на най-често употребявани материали и последващ лесен анализ на обекти на лазерно почистване. Представените примери демонстрират надеждност и лесна приложимост към различни типове образци. В дисертацията би трябвало да се представи един по-детайлен анализ на получен спектър, с цел оценка на ефективността на метода за качествено и количествено определяне на химичния състав на анализиранияте образци.

Считам, че получените резултати представени в Глава 3 и 4 са достоверни и надеждни, като това е демонстрирано със сравнение с такива от експерименти от други лаборатории и оценки на експерти в реставрацията и почистването на обекти на културното наследство.

5. В какво се заключават научните и научно-приложни приноси на дисертационния труд.

Приносите в дисертационния труд могат да се класифицират като:

Разработената експериментална база, проведените експерименти и представените резултати, дават професионалната основата на направление по лазерно почистване на паметници на културата, което липсва в страната.

#### *Получаване и доказване на нови факти*

Разработена е експериментална система за лазерно почистване на паметници на културата, базирани на лазер с пари на меден бромид. Резултатите са нови и с висока приложна стойност, тъй като приложението на този тип лазер в тази област е слабо изучено. Оценена е ефективността на прилагането на ЛПМБ в различни образци, често срещани в реставраторската работа. Дефинирани са оптимални работни параметри за почистване на често срещани покрития върху различни видове камъни и хартия. Ефективността на метода е оценена на базата на сравнения с комерсиални лазерни системи и конвенционални методи за почистване. Демонстрирани са добри резултати при почистването на сажди, мазнини и прах от мраморни повърхности, отстраняването на бои от графити от мрамор и гранит, петна от сажди и мастило от хартия.

Проведеното изследване дава възможност за значително улесняване и оптимизиране на процеса на лазерно почистване. Получените бази данни чрез прилагането на лазерно-индуцирана флуоресценция дават възможност за ефективен контрол на процеса и детайлен анализ на ефекта от почистване.

6. До каква степен приносите в дисертационния труд са личен принос на дистеранта.

Личните приноси на дисертанта са описани в дисертацията. В представените 7 публикации във всички тя е пръв автор, което показва нейния основен принос в получените резултати. Разговорите ми с нея също потвърждават това.

#### 7. Преценка на публикациите по дисертационния труд.

Представени са 7 публикации, в които са отразени основни резултати от работата по дисертацията. Една от публикациите е в списание с импакт фактор – *Comp. rend Acad. Bul. Sci.*. Представени са и две публикации в специализирано списание *Bulgarian e-Journal of Archeology*, което демонстрира актуалност и интерес към тематиката от специалисти в областта на опазване на културното наследство. Забелязани са 7 цитирания на 4 от работите, което също показва актуалност на тематиката и висока научна стойност на представените резултати.

#### 8. Препоръки за бъдещо ползване на научните и научно-приложни приноси.

Получените резултати в рамките на тази дисертация са една солидна основа за бъдещо развитие на изследвания и приложения в областта на лазерното почистване. На базата на разработените експериментални системи, като следваща стъпка, може да се разработи фундаментална основа на процесите включени в това приложение на лазерите. Интересно развитие би била и по-детайлната оптимизация на експериментални условия, особено при образци, които трудно се подават на почистване – парафини, мастила върху хартия, оксиди. Възможностите на фемтосекундната лазерна система също могат да бъдат разкрити в конкретни приложения.

#### 9. Авторефератът е изготвен съгласно изискванията, като в него са отразени основните резултати, заключения и приноси на дисертационния труд.

#### 10. Въпроси и критични бележки.

На базата на интересната и актуална тематика, изказвам силна препоръка за по-висока публикуемост на резултатите. Макар че наукометричните данни отговарят на необходимите за присъждане на степента „доктор”, считам, че актуалността на тематиката предполага публикуването на повече работи в списания с импакт фактор. В редица от представените резултати може да се добави дискусия за някои основни физични процеси, имащи отношение към лазерното въздействие, като стойности и разпределение на температурата и тяхната зависимост от честотата на повторение на импулсите. Такова изследване е съществено при използването на ЛПМБ при работа с честоти в kHz област. Необходим е и по-детайлен анализ на спектрите, получени чрез ЛИФ.

Въпроси:

1. При определяне на оптичните свойства на покритията, обект на почистване, се работи на базата на отражение. Правена ли е оценка на пропускането на съответните покрития?
2. До колко ефектите от почистване са трайни? Изследвана ли се промяна в свойствата на обработените участъци след определени периоди от време?
3. Каква е причината за намаляване на ефекта от пожълтяване на образци от камък при използването на облъчване едновременно с лъчения с различни дължини на вълната?
4. Може ли да се конструира мобилна система за почистване, базирана на ЛПМБ?

Дисертацията е написана ясно и е лесно за читателя да проследи логиката на проведените изследвания. Като забележка, може да се отбележи, че снимките на обработените области са малки и е трудно за читателя да прецени описаните ефекти.

#### 11. Заключение

Представената работа очертава една разработена експериментална основа за развитие на метода на лазерно почистване на обекти от културното наследство. Дисертацията съдържа съществени приноси с важно практическо значение за тази област. Дисертантът е придобил умения, познания и научен опит, необходими за научната степен „доктор”. **Изразявам убеденото си мнение да се присъди образователната и научна степен „доктор” на физик Виктория Годорова Атанасова.**

27.11.2017

Рецензент:

Проф. дфн Николай Недялков