

Załącznik 2a

Autoreferat

Przedstawiający dorobek i osiągnięcie naukowe w szczególności
określone w art. 16 ust.2 Ustawy

dr inż. Mirosław Sawczak

Instytut Maszyn Przepływowych im. Roberta Szwalskiego PAN
Zakład Fotofizyki
ul. Fiszer 14, 80-231 Gdańsk
mireks@imp.gda.pl

Gdańsk 2015

1. Imię i Nazwisko.

Mirosław Sawczak

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

2003 **stopień doktora nauk technicznych w zakresie mechaniki,
specjalność: technika laserowa**
Tytuł rozprawy doktorskiej: „*Eksperymentalne wyznaczanie parametrów wiązek promieniowania laserów CO₂ dużej mocy*”.

Instytut Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku Zakład Fotofizyki, promotor
rozprawy: prof. dr hab. Gerard Śliwiński

1998 **stopień magistra inżyniera**
Tytuł pracy dyplomowej: „*Badanie własności elektrycznych redukowanych
wodorem powierzchni szkła bizmutowo-krzemianowych*”

Politechnika Gdańska, Katedra Fizyki Ciała Stałego, promotor pracy: dr hab. inż.
Bogusław Kusz

1993 **technik mechanik**
Technikum Mechaniczne im. F. Ceynowy w Kartuzach

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych.

Miejsce zatrudnienia:

Instytut Maszyn Przepływowych PAN, Ośrodek Techniki Plazmowej i Laserowej, Zakład
Fotofizyki
ul. Fiszer 14, 80-231 Gdańsk

Historia zatrudnienia:

Od 2013 : **starszy specjalista** - Zakład Fotofizyki IMP PAN Gdańsk

2003 – 2013: **adiunkt** - Zakład Fotofizyki i Techniki Laserowej IMP PAN Gdańsk
(obecnie Zakład Fotofizyki)

1998 – 2003: **asystent** - Zakład Fotofizyki i Techniki Laserowej IMP PAN Gdańsk

4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego.

Jako osiągnięcie naukowe uzyskane po otrzymaniu stopnia doktora, stanowiące znaczący wkład autora w rozwój określonej dyscypliny naukowej, wskazuję cykl 17 publikacji powiązanych tematycznie pod zbiorczym tytułem:

**Techniki spektroskopowe w nieinwazyjnej diagnostyce materiałów
–zastosowanie w badaniach obiektów zabytkowych**

b) wykaz wybranego cyklu publikacji

- PH_1. K. Ochocińska, **M. Sawczak**, M. Martin, J. Bredal-Jorgensen, A. Kamińska, G. Śliwiński, "LIPS spectroscopy for contamination analysis and the laser cleaning diagnostics of historical paper documents" Radiation Physics and Chemistry, Vol. 68 (2003), 227-232 **(IF:0.693)**
- PH_2. A. Kamińska, **M. Sawczak**, G. Śliwiński, "The effect of wavelength and fluence on the cellulose degradation of laser-cleaned paper" Proc. SPIE Vol. 5226 (2003), 382-386
- PH_3. A. Kamińska, **M. Sawczak**, M. Ciepliński, G. Śliwiński, B. Kosmowski, "Colorimetric study of the post-processing effect due to pulsed laser cleaning of paper" Optica Applicata, Vol. XXXIV, No. 1 (2004), 121-132 **(IF:0.308)**
- PH_4. A. Kamińska, **M. Sawczak**, M. Ciepliński, G. Śliwiński, "The post-processing effects due to pulsed laser ablation of paper" Lasers in the Conservation of Artworks, Springer Proc. in Physics, Vol. 100 (2005), 35-41
- PH_5. A. Kamińska, **M. Sawczak**, G. Śliwiński, "Investigation of the laser cleaning effect on historical wood-pulp paper documents" Proc. SPIE, Vol. 5777 (2005), 951-954
- PH_6. A. Kamińska, **M. Sawczak**, M. Oujja, C. Domingo, M. Castillejo, G. Śliwiński, "Pigment identification of a XIV/XV c. wooden crucifix by means of the Raman spectroscopic technique" J. Raman Spectroscopy 37 (2006), 1125-1130 **(IF:2.133)**
- PH_7. A. Kamińska, **M. Sawczak**, K. Komar, G. Śliwiński, "Application of the laser ablation for conservation of historical paper documents" Applied Surface Science, Vol. 253, Issue 19 (2007), 7860-7864 **(IF:1.406)**
- PH_8. G. Śliwiński, M. Jasińska, J. Bredal-Jorgensen, A. Kamińska, K. Komar, **M. Sawczak**, "Laser techniques for cultural heritage research - case studies" Proc. SPIE, Vol. 6604 (2007), 66040T- 1-11
- PH_9. **M. Sawczak**, G. Śliwiński, A. Kamińska, M. Oujja, M. Castillejo, C. Domingo, M. Klossowska, "Pigment identification on a XIV/XV c. wooden crucifix using Raman and LIBS techniques" Lasers in the Conservation of Artworks, Springer Proc. in Physics, Vol. 116 (2007), 445-452

- PH_10. **M. Sawczak**, A. Kamińska, "Contamination identification on historical paper by means of the NIR spectroscopic technique", Lasers in the Conservation of Artworks 7th International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks, Madrid, SPAIN SEP 17-21, 2007, CRC Press-Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, STE 300, Boca Raton, FL 33487-2742 USA, ISBN: 978-0-415-47596-9, (2008) 95-99
- PH_11. **M. Sawczak**, A. Kamińska, G. Rabczuk, M. Ferretti, R. Jendrzejewski, G. Śliwiński, "Complementary use of the Raman and XRF techniques for non-destructive analysis of historical paint layers" Applied Surface Science, Vol. 255, Issue 10 (2009), 5542-5545 (IF:1.616)
- PH_12. A. Iwulska, R. Jendrzejewski, **M. Sawczak**, I. Żmuda-Trzebiatowska, G. Śliwiński, A. Kriegseisen "Pomerania Laboratory - a solution for the cultural heritage research and conservation", Proc. of the International Conference LACONA VIII, R. Radvan ed., CRC Press Taylor & Francis Group (2011) 161-166
- PH_13. **M. Sawczak**, G. Rabczuk, A. Kamińska, G. Śliwiński, "Study of the effect of relative humidity on the identification conditions of paper soiling by means of the NIR technique", Proc. of the International Conference LACONA VIII, R. Radvan ed., CRC Press Taylor & Francis Group (2011) 177-182
- PH_14. M. Wachowiak, **M. Sawczak**, „Nieinwazyjna metoda identyfikacji pigmentów i situ - badania przenośnym spektroskopem XRF obrazów olejnych Józefa Pankiewicza”, Acta Universitatis Nicolai Copernici, Zabytkoznawstwo i konserwatorstwo XXXIX, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika Toruń (2010) 15 -37
- PH_15. S. Imamova, A. Dikovska, N. Nedyalkov, P. Atanasov, **M. Sawczak**, R. Jendrzejewski, G. Śliwiński, M. Obara, "Laser nanostructuring of thin Au films for application in surface enhanced Raman spectroscopy" Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 12, Issue 3 (2010), 500-504 (IF:0.412)
- PH_16. S. Imamova, N. Nedyalkov, A. Dikovska, P. Atanasov, **M. Sawczak**, R. Jendrzejewski, G. Śliwiński, M. Obara, "Near field properties of nanoparticle array fabricated by laser annealing of thin Au and Ag films" Applied Surface Science, 257, Issue 3 (2010), 1075-1079 (IF:1.795)
- PH_17. P. Malinowski, **M. Sawczak**, T. Wandowski, WM. Ostachowicz, A. Cenian, Characterisation of CFRP surface contamination by laser induced fluorescence, Proc. SPIE 9064, Health Monitoring of Structural and Biological Systems 2014, 90640E (9.03.2014); doi:10.1117/12.2042864

Ze względu na interdyscyplinarny charakter prowadzonych przeze mnie badań, na cykl publikacji powiązanych tematycznie składają się prace, których jestem współautorem, jednak mój udział merytoryczny był znaczący na każdym etapie: projektowania eksperymentu lub aparatury badawczej, wykonania badań, opracowania i interpretacji wyników badań oraz przygotowania manuskryptów. Prace badawcze dotyczące obiektów zabytkowych prowadzone były we współpracy z konserwatorami zabytków (dr A. Kamińską, dr M. Wachowiakiem oraz mgr M. Klossowską).

Oświadczenia wszystkich współautorów publikacji, potwierdzające ich indywidualny wkład w powstanie dorobku zostały zamieszczone w załączniku 3.

- c) Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Wstęp

Tematyka prac badawczych, które prowadziłem po obronie rozprawy doktorskiej, wchodzących w zakres osiągnięcia naukowego, dotyczy nieinwazyjnych spektroskopowych technik diagnostyki materiałów. Z uwagi na to, że w okresie realizacji badań brałem udział w kilku europejskich projektach badawczych dotyczących rozwoju technik analitycznych na potrzeby ochrony dziedzictwa kulturowego, skupiłem się na diagnostyce obiektów zabytkowych. Zastosowana metodyka badań może być z powodzeniem wykorzystana do diagnostyki różnych materiałów, czego przykłady zaprezentuję w niniejszym autoreferacie. Elementem nowości w moich badaniach jest adaptacja różnych spektroskopowych technik analizy materiałowej do bardzo specyficznego obszaru zastosowań, jakim jest diagnostyka obiektów zabytkowych. Realizacja zadań badawczych wymagała dostosowania konstrukcji lub budowy dedykowanej aparatury badawczej, doborze parametrów pomiarowych oraz interpretacji wyników badań. W przypadku analizy złożonych materiałów istotne było również opracowanie metodyki badań z wykorzystaniem komplementarnych metod analitycznych, które zastosowane jednocześnie pozwoliły w sposób nieinwazyjny możliwie dokładnie zbadać skład chemiczny i strukturę materiału.

Dla uproszczenia w dalszej części opisu będę się posługiwał określeniem „badany obiekt” w odniesieniu do obiektów zabytkowych, pamiętając o tym, że badanym obiektem może być również dowolny inny materiał. W większości przypadków strukturę badanych obiektów można przedstawić w postaci podłoża oraz warstwy wierzchniej. Podłoże, czyli materiał bazowy, z którego dany obiekt został wykonany to najczęściej: kamień, ceramika, stopy metali, drewno lub inne materiały organiczne, np. papier lub pergamin. Warstwa wierzchnia może być warstwą oryginalną, naniesioną w chwili wytworzenia obiektu, np. warstwa polichromii, złocenia czy warstwa zabezpieczająca, warstwą wtórną, która powstała poprzez późniejsze rekonstrukcje obiektu lub nawarstwieniem powstałym w wyniku ekspozycji obiektu na czynniki środowiskowe. Skład chemiczny i struktura podłoża zwykle nie różni się od materiału oryginalnego, gdyż nie jest ona narażona na oddziaływanie środowiska zewnętrznego. Jedynie w przypadku materiałów organicznych, takich jak papier czy pergamin, struktura materiału może ulec zmianie w wyniku procesów degradacji zachodzących pod wpływem czynników zewnętrznych.

Badanie składu chemicznego i struktury podłoża wykonuje się w celu określenia materiału, z którego obiekt został wykonany, techniki wytworzenia oraz ustalenia jego pochodzenia. W tym ostatnim przypadku najczęściej badana jest zawartość pierwiastków śladowych, których występowanie może świadczyć o miejscu pochodzenia. W przypadku warstwy wierzchniej problem jest bardziej złożony, ponieważ w większości przypadków materiał tej warstwy został zmodyfikowany poprzez celowe działanie, np. rekonstrukcję powierzchni lub uległ przemianom chemicznym w wyniku procesów degradacji. Często warstwa wierzchnia ma strukturę złożoną, wielowarstwową, jak to ma miejsce w przypadku polichromii i w celu jej zbadania konieczna jest analiza stratygraficzna.

Klasyczne techniki badawcze stosowane przez konserwatorów obiektów zabytkowych zakładają pobranie próbek do analizy a sama analiza odbywa się np. na drodze charakterystycznych reakcji chemicznych umożliwiających identyfikację pierwiastków chemicznych, lub polegają na analizie mikroskopowej struktury warstwowej, ziarnistości czy też barwy spreparowanych próbek. Tego typu

badanie jest zwykle niszczące dla obiektu, gdyż nawet niewielka ilość materiału pobranego do analizy może stanowić poważne uszkodzenie. Zastosowanie nowoczesnych, nieinwazyjnych technik spektroskopowych umożliwia wykonanie analizy bez pobierania próbek. W wybranych przypadkach stosuje się też techniki mikroinwazyjne, w przypadku których ilość materiału pobranego do analizy jest pomijalnie mała. Jednocześnie ilość informacji dostarczanych przez te techniki jest wystarczająca do pełnej diagnostyki materiału.

Szczegółowy opis metodyki badań oraz dyskusja

I. Badania materiałów nieorganicznych takich jak metale, minerały, pigmenty

Głównym celem badań było opracowanie metodyki postępowania oraz wybór i implementacja nieinwazyjnych, komplementarnych technik analitycznych umożliwiających kompletną diagnostykę materiałów zabytkowych, w tym między innymi metali, minerałów, warstw polichromii, pigmentów. W badaniach były wykorzystywane techniki fluorescencyjne (rentgenowska, wzbudzana laserem), technika spektroskopii plazmy wzbudzonej laserem oraz spektroskopia ramanowska.

Podstawowym badaniem umożliwiającym identyfikację materiału jest analiza elementarna. Obecnie dostępnych jest wiele zaawansowanych technik analitycznych pozwalających na badanie składu pierwiastkowego materiału, jednak uwzględniając kryterium nieinwazyjności badania oraz możliwość wykonania pomiarów *in-situ* techniką o największym potencjale jest analiza fluorescencji rentgenowskiej XRF (X-ray Fluorescence). Identyfikacja pierwiastków odbywa się na podstawie analizy charakterystycznego widma wtórnego pierwiastków wzbudzanych wiązką promieniowania rentgenowskiego. Ponieważ stosowane natężenia i dawki promieniowania rentgenowskiego są niewielkie, a analiza odbywa się w sposób bezkontaktowy, metoda ta jest całkowicie nieinwazyjna. Przenośne spektrometry XRF są obecnie powszechnie wykorzystywane np. do analizy składu stopowego metali. Są to kompaktowe urządzenia, wyposażone w źródło promieniowania rentgenowskiego niewielkiej mocy. Ze względu na niską energię wiązki wzbudzającej, zwykle jest to energia z przedziału 15 – 30 keV, umożliwiają one wzbudzenie linii K lżejszych pierwiastków natomiast pierwiastki cięższe identyfikowane są na podstawie linii L, których natężenie jest mniejsze niż w przypadku linii K, czego efektem jest ograniczona czułość w przypadku analizy śladowych ilości pierwiastków.

Na potrzeby badań, w ramach projektu, którego byłem kierownikiem, został zbudowany spektrometr XRF, o parametrach znacznie przewyższających możliwości dostępnych w handlu urządzeń przenośnych – Rys. 1. Został on wyposażony w źródło wzbudzenia w postaci lampy rentgenowskiej pracującej przy napięciu 60 kV i prądzie 1 mA, pozwalającej na wzbudzenie linii K pierwiastków o masie atomowej $Z \leq 50$. Jako detektor promieniowania zastosowano chłodzony termoelektrycznie detektor typu SDD (Silicon Drift Detector) o rozdzielczości energetycznej ≤ 155 eV dla linii $Mn_{K\alpha}$. Na podstawie badań testowych przeprowadzonych dla stopów brązu wyznaczono próg czułości spektrometru na poziomie 50 – 300 ppm w zależności od masy atomowej pierwiastka.

W zastosowaniu do badania obiektów zabytkowych wysoka czułość jest parametrem istotnym ze względu na możliwość pełnej charakterystyki badanych materiałów. Możliwość oznaczenia pierwiastków śladowych często decyduje o poprawnym wnioskowaniu np. o pochodzeniu materiału. Podobnie w przypadku nawarstwień lub powierzchni polichromowanych, dzięki dużej czułości

przrządu istnieje możliwość identyfikacji pierwiastków, które w wyniku dyfuzji przeniknęły w głąb podłoża, natomiast sama warstwa polichromii uległa całkowitemu uszkodzeniu.



Rys. 1. Spektrometr fluorescencji rentgenowskiej (XRF) zbudowany w laboratorium IMP PAN

W ramach prac badawczych z wykorzystaniem skonstruowanego spektrometru XRF przeprowadziłem szereg badań obiektów metalowych, a na podstawie uzyskanych wyników zostały przygotowane dwa rozdziały w monografii (RM_1, 2) oraz kilkanaście raportów, będących dokumentacją badań prowadzonych we współpracy z muzeami, archeologami oraz pracownikami konserwatorskimi zajmującymi się rekonstrukcją obiektów.

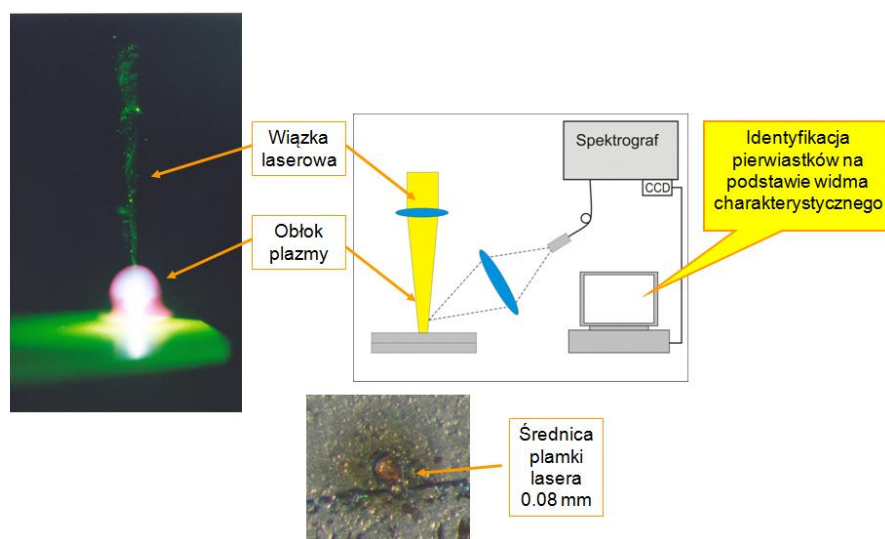
Ważnym problemem badawczym było zastosowanie analizy fluorescencji rentgenowskiej w badaniach polichromii i malarstwa olejnego. Powłoki malarskie zwykle posiadają strukturę wielowarstwową, gdzie każda z warstw różni się grubością oraz składem chemicznym. Ze względu na dużą przenikliwość promieniowania rentgenowskiego, dochodzącą w przypadku warstw malarskich do kilkuset mikrometrów, mierzona fluorescencja rentgenowska jest sumarycznym sygnałem pochodzącym od wszystkich warstw. Natężenie sygnału fluorescencji jest zasadniczo proporcjonalne do ilości określonego pierwiastka w badanym materiale, jednak zależność ta nie zawsze jest liniowa. Na natężenie rejestrowanego sygnału wpływają również takie czynniki jak absorpcja promieniowania charakterystycznego przez atomy innych pierwiastków obecnych w materiale, ekranowanie sygnału z głębszych warstw przez warstwy powierzchniowe jak również stan powierzchni, jej faktura czy też obecność dodatkowych warstw zabezpieczających, np. werniksu.

Na podstawie przygotowanych laboratoryjnie modelowych próbek wielowarstwowych powłok malarskich o znanym składzie oraz grubości, przeanalizowano szereg zależności, które wpływają na natężenie sygnału fluorescencji pochodzącego z poszczególnych warstw zawierających pierwiastki o różnej masie atomowej. W pracy (PH_14) przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych na zbiorze kilkudziesięciu obrazów olejnych J. Pankiewicza pochodzących z lat 1888 - 1938 – badania zostały wykonane *in-situ* w Muzeum Narodowym w Krakowie, Poznaniu oraz Muzeum Śląskim w Katowicach. Na podstawie uzyskanych wyników oraz wstępnych badań na próbkach modelowych wykazano, że pomimo wspomnianych wyżej czynników utrudniających analizę ilościową pierwiastków z poszczególnych warstw malarskich, możliwa jest skuteczna identyfikacja pigmentów a w wielu przypadkach również analiza quasi-ilościowa, sugerująca ich udział w mieszaninie wchodzącej w skład farby użytej przez artystę. Niewątpliwą zaletą techniki XRF jest jej całkowita nieinwazyjność pozwalająca prowadzić diagnostykę obiektu w wielu punktach oraz możliwość uzyskania wyniku praktycznie w czasie rzeczywistym. Czas jednej analizy w zależności od badanego

materiału i stosunku S/N sygnału fluorescencji może wynosić od kilkudziesięciu sekund do dwóch minut. Technika ta może zostać zastosowana do mapowania powierzchni i wytypowania obszarów do poszerzonej analizy innymi technikami.

W celu bardziej szczegółowej diagnostyki poszczególnych warstw wielowarstwowej struktury materiału w większości przypadków konieczna jest analiza stratygraficzna. W klasycznym podejściu, w celu zbadania struktury wielowarstwowej konieczne jest przygotowanie próbki materiału w postaci szlif przekrojowego oraz indywidualna analiza poszczególnych warstw. Metoda ta jest niszcząca, a przygotowanie próbek do analizy pracochłonne.

Jako alternatywną, mniej inwazyjną metodę diagnostyki wielowarstwowych struktur zastosowałem metodę analizy stratygraficznej z wykorzystaniem techniki spektroskopii plazmy wzbudzanej laserem LIPS (Laser Induced Plasma Spectroscopy). W wyniku oddziaływania intensywnej impulsowej wiązki promieniowania laserowego z materiałem zachodzi zjawisko ablacji laserowej, czyli gwałtownego odparowania wierzchniej warstwy materiału z pominięciem fazy ciekłej. Jednocześnie, ze względu na krótki czas trwania impulsu laserowego zaabsorbowana energia promieniowania nie przenika w głąb materiału i nie powoduje jego uszkodzenia w głębszych warstwach. Zjawisku ablacji towarzyszy plazma, która powstaje w wyniku silnej absorpcji promieniowania laserowego w obłoku odparowanej materii – Rys. 2.



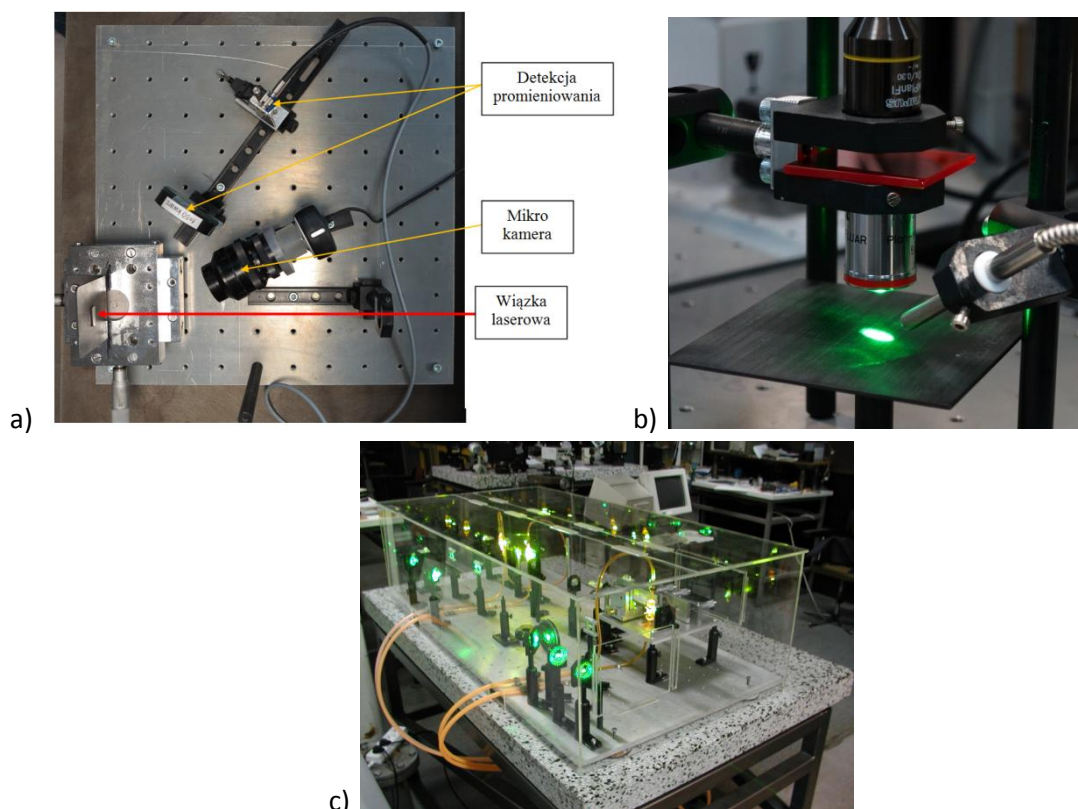
Rys. 2. Analiza elementarna materiału z użyciem techniki fluorescencji plazmy wzbudzanej laserem (LIPS)

Plazma, która wzbudza wyrwane z powierzchni materiału cząstki (atomy, jony), zanika po czasie ok. 1 mikrosekundy. Po tym czasie następuje emisja promieniowania charakterystycznego dla oderwanych z powierzchni cząstek. Na podstawie analizy charakterystycznego widma emisyjnego można dokonać identyfikacji pierwiastków obecnych w materiale, co wykorzystywano w badaniach, których wyniki zaprezentowano w pracach (PH_1, 8, 9) ale możliwa jest również identyfikacja pasm charakterystycznych wiązań takich jak C-H, C-N, C-C, na podstawie których można wnioskować o obecności w badanym materiale związków organicznych co zostało przedstawione np. w publikacji (PH_9). W przypadku, gdy natężenie wiązki laserowej jest niskie a gęstość energii promieniowania znajduje się poniżej progu ablacji, nie dochodzi do odparowania materiału z powierzchni ale można

zaobserwować fluorescencję materiału wzbudzonego promieniowaniem laserowym. Technika ta nosi nazwę LIF (Laser Induced Fluorescence).

W ramach mojej pracy badawczej zaprojektowałem i zbudowałem w laboratorium IMP PAN dedykowane stanowisko laboratoryjne do analizy materiałowej techniką LIPS oraz LIF wyposażone w laser impulsowy Nd:YAG, laser pracy ciągłej Nd:YAG, laser barwnikowy oraz spektrometr z wysokoczułą kamerą ICCD i możliwością pomiaru z rozdzielczością czasową - Rys. 3.

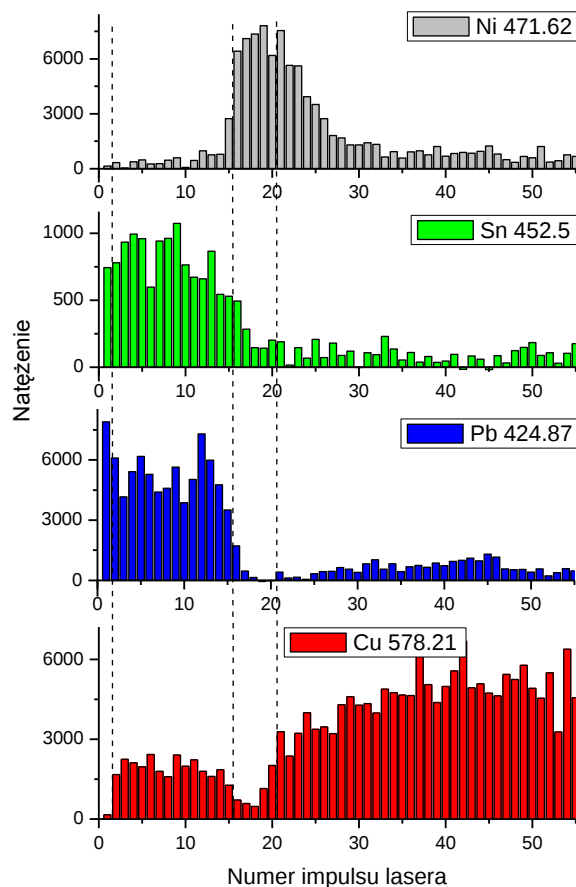
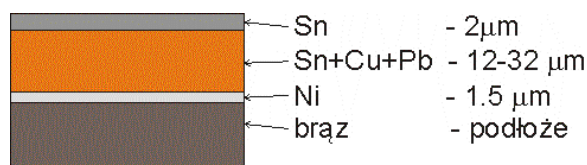
Wspomniany powyżej laser barwnikowy (Rys. 3c) zbudowałem na potrzeby badań spektroskopowych. Powstał on w ramach mojej współpracy z Instytutem Chemii Fizycznej CSIC w Madrycie.



Rys. 3. Stanowisko laboratoryjne do badań techniką LIPS (a), LIF (b) oraz laser barwnikowy stosowany jako przestrzajalne źródło wzbudzenia (c)

Technika LIPS nie jest techniką nieinwazyjną z tego względu, że podczas analizy z powierzchni badanego materiału pobierana jest mikro-próbka w postaci odparowanej warstwy materiału. Jednak wielkość pobranej próbki jest bardzo mała – średnica wiązki laserowej zogniskowanej na powierzchni materiału wynosi poniżej 0,1 mm (Rys. 2), a grubość warstwy materiału pobierana w trakcie jednego impulsu laserowego wynosi od 1 do kilku mikrometrów w zależności od parametrów pracy lasera i właściwości badanego materiału.

Ponieważ w wyniku analizy LIPS następuje odparowanie z powierzchni warstwy materiału podlegającego analizie, każda kolejna analiza LIPS wykonana w tym samym miejscu będzie dotyczyła głębiej położonej warstwy. W ten sposób można wykonać wgłębną analizę struktury wielowarstwowej, co ilustruje poniższy przykład diagnostyki warstwy ślizgowej panewki łożyska ślizgowego – Rys. 4.



Rys. 4. Przykład analizy stratygraficznej techniką LIPS wielowarstwowej struktury metalu

Na zamieszczonym wykresie przedstawiono natężenia linii charakterystycznych pierwiastków wchodzących w skład warstw metalicznych. Analiza wykonana podczas każdego kolejnego impulsu lasera dotyczy głębiej położonej warstwy. Wyznaczając współczynnik ablacji, a co za tym idzie grubość warstwy metalicznej usuwanej przy użyciu jednego impulsu laserowego, można przeprowadzić analizę ilościową, czyli określić skład stopowy poszczególnych warstw oraz ich grubość. Przedstawiony powyżej wynik analizy warstwy ślizgowej uzyskałem podczas badań wstępnych, które dotyczyły opracowania szybkiej nieinwazyjnej metody monitoringu procesu produkcji panewek łożysk ślizgowych na linii produkcyjnej (Federal-Mogul Bimet S.A.). Innowacyjność zaproponowanej metody badania polega na znacznym skróceniu czasu potrzebnego do wykonania diagnostyki, która może zostać przeprowadzona w ciągu kilkunastu sekund. Obecnie stosowana metoda badania polegająca na analizie mikroskopowej szlifów próbek jest czasochłonna (czas wykonania kilka godzin) i wymaga wstrzymania linii produkcyjnej na okres kontroli procesu produkcji.

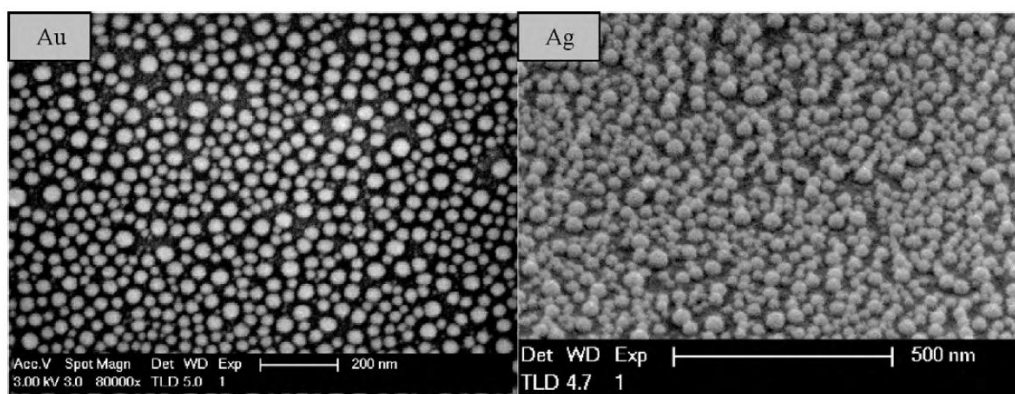
W odróżnieniu do analizy techniką LIPS, technika analizy fluorescencji wzbudzonej laserem (LIF) jest techniką nieniszczącą. Widma fluorescencji wzbudzonej laserem są charakterystyczne dla badanego materiału i mogą zawierać informacje o jego budowie chemicznej, strukturze a także zmianach strukturalnych wywołanych czynnikami zewnętrznymi. Przy zastosowaniu odpowiednich układów optycznych pomiar fluorescencji laserowej może być wykonywany z dużej odległości, możliwa jest również diagnostyka dużych powierzchni metodą skanowania czy obrazowania w różnych zakresach spektralnych (Multispectral Imaging).

Zaproponowałem wykorzystanie techniki LIF do nieinwazyjnej diagnostyki materiałów kompozytowych na bazie włókien węglowych w celu identyfikacji zanieczyszczeń powierzchniowych oraz uszkodzeń termicznych. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w pracy (PH_17). W badaniach zastosowałem zmodyfikowane stanowisko badawcze przygotowane do analizy techniką LIPS. Wykonałem badania przy zastosowaniu różnych źródeł laserowych (Laser impulsowy Nd:YAG 266 nm, 355 nm 532 nm oraz laser CW DPSS Nd:YAG 532 nm). Na podstawie analizy takich parametrów jak, widmo, natężenie oraz czas trwania i zaniku fluorescencji wykazałem możliwość identyfikacji materiałów poddanych działaniu podwyższonej temperatury oraz materiałów poddanych wcześniej działaniu różnych czynników chemicznych. Zaproponowana metoda może zostać z powodzeniem wykorzystana do zdalnej diagnostyki uszkodzeń konstrukcji mechanicznych i lotniczych wykonanych z badanego materiału kompozytowego.

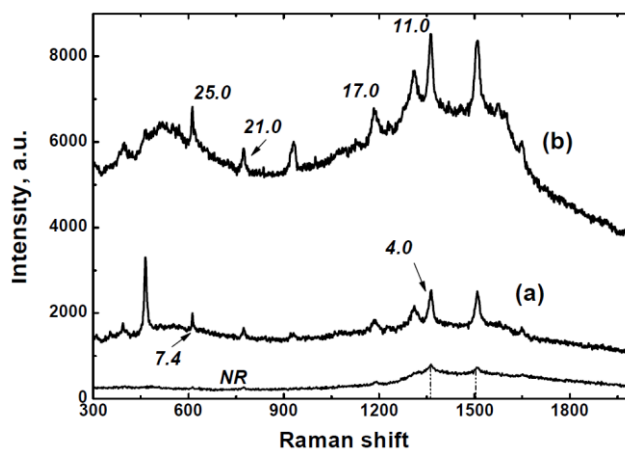
W badaniach materiałów wieloskładnikowych z jakimi często mamy do czynienia w przypadku zarówno obiektów zabytkowych jak i współcześnie stosowanych materiałów kompozytowych, konieczne jest zastosowanie kilku technik komplementarnych umożliwiających poprawną identyfikację materiału.

W moich badaniach, jako technikę komplementarną do analizy elementarnej XRF i LIPS stosowałem technikę analizy ramanowskiej (PH_6, 11, 12). Prowadzone przeze mnie badania dotyczyły między innymi możliwości identyfikacji pigmentów, barwników organicznych oraz spoiw w warstwach malarskich jak również nawarstwień wtórnych na obiektach metalowych (np. patyna, warstwy korozyjne).

Materiały organiczne, np. barwniki organiczne, szczególnie występujące w małych stężeniach są trudne do identyfikacji przy użyciu techniki ramanowskiej. W celu wzmocnienia sygnału rozproszenia ramanowskiego stosuje się często technikę powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii ramanowskiej SERS (Surface-enhanced Raman Spectroscopy). Polega ona na wzmocnieniu sygnału rozpraszania ramanowskiego w wyniku oddziaływania molekuł organicznych badanej substancji z silnym polem elektrycznym wytwarzanym przez niektóre nanomateriały takie jak nanocząstki złota, srebra czy miedzi. Analizę SERS wykonuje się przy użyciu standardowego spektrometru ramanowskiego, natomiast badana próbka substancji organicznej nanoszona jest na strukturyzowane podłoże. Stosowane są różne metody strukturyzowania powierzchni. Najczęściej są to techniki litograficzne (litografia elektronowa, jonowa) czy też bezpośrednie strukturyzowanie powierzchni przy użyciu litografii laserowej. W badaniach, które prowadziłem we współpracy z Instytutem Elektroniki Bułgarskiej Akademii Nauk, nanostruktury metali (złota i srebra) wytwarzane były poprzez zastosowanie innowacyjnej metody - przetapiania cienkich filmów metalicznych przy użyciu impulsowego lasera ekscymerowego (PH_15, 16). W wyniku badań uzyskano semi-regularne nanostruktury na powierzchni podłoża krzemowych oraz szklanych – Rys. 5., przy użyciu których uzyskałem wzmocnienie sygnału ramanowskiego na poziomie $20 \div 25$ dla barwnika organicznego (rodaminy 6G) – Rys. 6.



Rys. 5. Obraz SEM nanostruktur złota i srebra uzyskanych poprzez przetopienie filmu metalicznego o grubości 60 nm przy użyciu lasera ekscimerowego (gęstość energii 130 mJ/cm^2 , 20 impulsów laserowych)



Rys. 6. Widmo ramanowskie barwnika organicznego (rodamina 6G) naniesionego na podłoże szklane (NR) oraz wzmocnione widma ramanowskie uzyskane dla ustrukturyzowanych powierzchni (a) oraz (b).

II. Badania materiałów organicznych

Głównym celem tych badań było opracowanie efektywnej, nieinwazyjnej metody diagnostyki papieru oraz identyfikacji zanieczyszczeń organicznych obecnych na jego powierzchni. W ramach prac badawczych skonstruowałem urządzenie spektroskopowe wraz z podstawowym oprogramowaniem, umożliwiające przeprowadzenie badań oraz wykazałem, że zastosowana technika badawcza umożliwia poprawną analizę oraz identyfikację większości charakterystycznych substancji stosowanych jako spoiwa w produkcji papieru lub wchodzących w skład najczęściej spotykanych zanieczyszczeń.

W przypadku diagnostyki obiektów na podłożu papierowym lub innym materiale organicznym o podobnych właściwościach, badania materiałowe są stosunkowo trudne do przeprowadzenia. Materiały te ulegają degradacji w wyniku obecności zanieczyszczeń powierzchniowych lub wpływu warunków środowiskowych, np. ekspozycji na promieniowanie UV czy działanie podwyższonej temperatury. Klasyczne, powszechnie stosowane metody analityczne używane do badań materiałowych papieru są niszczące, wymagają pobierania stosunkowo dużych próbek, co w przypadku cennych obiektów zabytkowych, np. starodruków, jest niedopuszczalne. Ponadto, proces preparowania próbek jest zwykle czasochłonny. Do tych metod zaliczamy m.in. badania wytrzymałościowe (wytrzymałość na rozciąganie, przedarcie, pomiar wartości liczby miedziowej, pomiar lepkości roztworu celulozy określający stopień polimeryzacji). Należy tu też wymienić takie metody jak np. klasyczna mikroanaliza jakościowa, kolorymetria i spektrofotometria UV-Vis, spektrometria mas z różnymi metodami jonizacji i techniki chromatograficzne, a zwłaszcza cieczowa (HPLC), gazowa (GC) i cienkowarstwowa (TLC).

Zagadnienia diagnostyczne, takie jak oznaczenia przyczyn i rodzaju uszkodzeń, oraz poprawna decyzja o metodzie konserwacji, są ważnymi elementami początkowego etapu każdego projektu konserwacji obiektów zabytkowych. W przypadku zaplamień występujących na obiektach na podłożu papierowym, stajemy często przed dylematem zastosowania radykalnych metod ich usuwania, takich jak np. zabiegi wybielające. Konsekwencje tych zabiegów nie ograniczają się tylko i wyłącznie do substancji, które są przyczyną wystąpienia zmian barwnych. Decyzja o zabiegu musi uwzględniać jego wpływ na stan zachowania zabytku jako całości, na którą składają się: podłoże (papier), oraz np. warstwa pigmentu, druk czy pismo. Na tym etapie dotkliwy jest brak metod analitycznych, umożliwiających zarówno identyfikację substancji powodujących zmiany barwne, jak i decyzję o interwencji, mającej na celu usunięcie zagrożeń dla wartości historycznej czy walorów estetycznych zabytku, przy założeniu *primum non nocere*.

Przy wykorzystaniu wspomnianych wyżej klasycznych metod badania stopnia degradacji papieru we współpracy z Instytutem Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi oraz konserwatorem papieru dr Aleksandrą Kamińską, prowadziłem między innymi analizy wpływu procesu laserowego oczyszczania powierzchni papieru na degradację włókien celulozy. Badania, których wyniki zaprezentowano w pracach [PH_2 – 5,7] wykazały, że technika laserowego oczyszczania przy zastosowaniu odpowiednich parametrów procesu jest mniej inwazyjna od klasycznych (chemicznych i mechanicznych) metod oczyszczania.

W celu rozwiązania problemu nieinwazyjnej diagnostyki obiektów na podłożu papierowym zaproponowałem wykorzystanie techniki pomiaru absorpcji w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR) do analizy stanu zachowania papieru oraz identyfikacji zanieczyszczeń organicznych obecnych na jego powierzchni. Podstawową zaletą techniki NIR jest jej nieinwazyjność – pomiaru dokonuje się

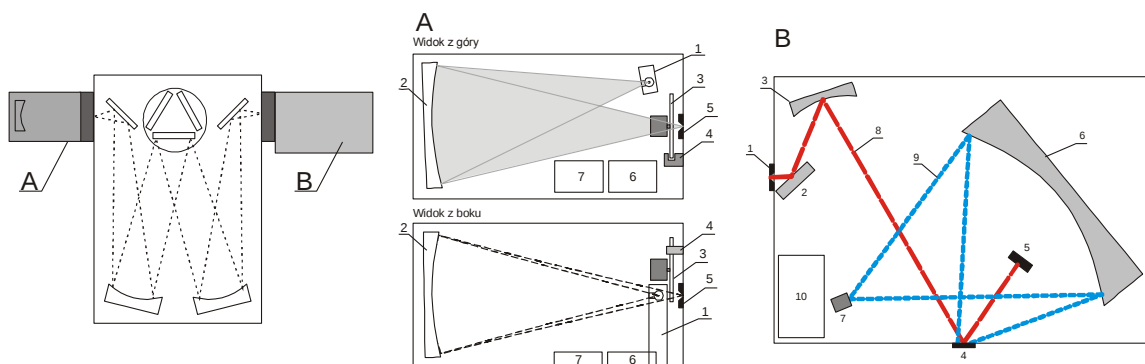
bezpośrednio na obiekcie bez pobierania próbek. Ponadto, nieskomplikowana aparatura pomiarowa, która z powodzeniem może być wykonana w wersji przenośnej - umożliwia prowadzenie badań *in-situ*.

W zakresie spektralnym bliskiej podczerwieni od 900 do 2500 nm obserwuje się wyższe harmoniczne drgań oscylacyjnych wiązań (np. C-H, C-N, O-H) molekuł organicznych. Promieniowanie z tego zakresu jest stosunkowo słabo absorbowane w materiale w porównaniu np. z absorpcją w zakresie IR czego konsekwencją jest niższa czułość, ale jednocześnie podczas pomiaru absorpcji nie występują efekty nasycania pasm absorpcyjnych w przypadku dużych koncentracji związków organicznych, dlatego też technika ta doskonale sprawdza się w analizie ilościowej. Ze względu na stosunkowo dużą głębokość wnikania promieniowania z zakresu bliskiej podczerwieni w głąb materiału, marginalny jest również wpływ stanu powierzchni materiału na analizę jego struktury wewnętrznej, w związku z czym nie ma konieczności specjalnego przygotowania powierzchni obiektu do analizy. Z uwagi na specyfikę widm absorpcyjnych w zakresie bliskiej podczerwieni, które charakteryzują się szerokimi, trudno rozróżnialnymi pasmami, do analizy stosuje się metody chemometryczne polegające na statystycznej obróbce wyników spektroskopowych, takie jak analiza dyskryminacyjna PCA (Principal Component Analysis) w przypadku analizy jakościowej czy też metody regresyjne takie jak PLS (Partial Least Squares) na potrzeby badań ilościowych.

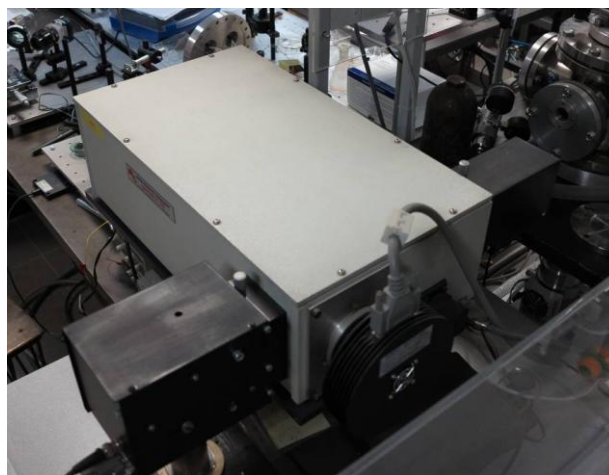
W momencie kiedy podjąłem badania nad tym tematem, w literaturze nie były dostępne żadne doniesienia, świadczące o tym aby prowadzone były podobne badania z wykorzystaniem techniki spektroskopii w bliskiej podczerwieni do analizy i identyfikacji zanieczyszczeń na papierze. Wyniki badań były prezentowane między innymi w publikacjach (PH_10, 13) oraz na konferencjach międzynarodowych.

Szczegółowy opis rozwiązań i dyskusja

Na potrzeby moich badań zaprojektowałem i zbudowałem w laboratorium IMP PAN spektrometr absorpcyjny pracujący w zakresie spektralnym 1300–2500 nm, który umożliwił wykonywanie pomiarów na dużych obiektach papierowych, np. materiałach archiwalnych, starodrukach, bez pobierania próbek – Rys. 7a,b. Opracowałem również podstawowe oprogramowanie do analizy dyskryminacyjnej, które w późniejszym czasie zostało zastąpione komercyjnym pakietem oprogramowania GRAMS (Thermo Scientific) posiadającym znacznie większe możliwości analizy wyników pomiarowych.



Rys. 7a. Ogólny schemat spektrometru; źródło promieniowania w zakresie bliskiej podczerwieni (A) oraz głowica pomiarowa (B)



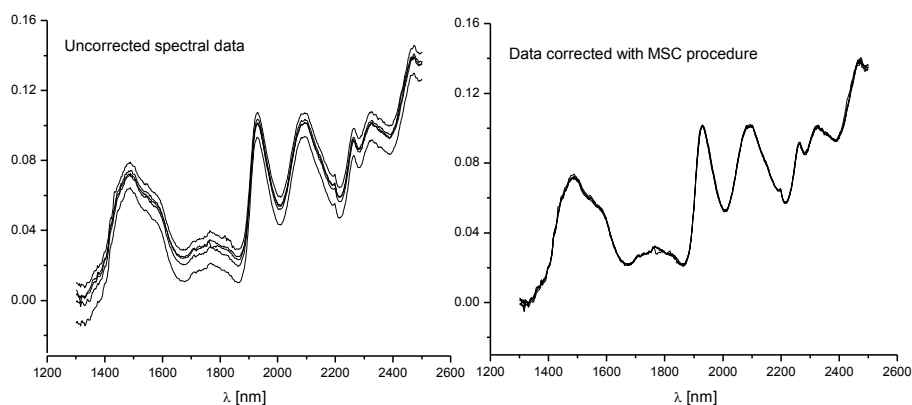
Rys. 7b. Zdjęcie przedstawiające spektrometr NIR zbudowany na potrzeby realizacji zadania badawczego

W przypadku spektroskopii odbiciowej NIR głównym czynnikiem zaburzającym mierzone charakterystyki promieniowania odbitego od próbki są efekty związane z rozpraszaniem promieniowania, na które może mieć wpływ zarówno rodzaj stosowanej aparatury, jak i sposób przygotowania i własności badanego materiału (niejednorodny rozkład i wielkość drobin na powierzchni próbki), a także zawartość wody oraz temperatura otoczenia. Przed przystąpieniem do analizy wyników spektroskopowych bardzo ważnym etapem jest wstępna obróbka danych, a wybór metody zależy od typu analizy oraz szczególnych własności rejestrowanych widm. W rezultacie, stosowanie określonej procedury wstępnej obróbki danych prowadzić może do zachowania, pogłębienia lub zmniejszenia różnic między rejestrowanymi widmami badanych próbek przy zachowaniu informacji dotyczących np. struktury chemicznej próby.

W celu zminimalizowania efektów związanych z rozpraszaniem promieniowania na cząstkach materiału o różnej wielkości najczęściej stosuje się metodę MSC (Multiplicative Scatter Correction), w której wykorzystuje się algorytm regresji liniowej dla zmierzonych widm w odniesieniu do pewnego widma reprezentatywnego, którego rolę w praktyce pełni widmo średnie zmierzonych próbek. Badania wykazały, że korekcja MSC daje dobre rezultaty, gdy struktury chemiczne analizowanych próbek nie różnią się znacznie i odpowiednio ich widma są podobne. W przypadku znacznych różnic między widmami wynikających np. z różnic w składzie chemicznym korekcja MSC nie daje optymalnych rezultatów.

Często stosowaną procedurą przygotowania danych, a prowadzącą także do minimalizacji wpływu wymiaru cząstek w badanych próbkach jest metoda SNV (Standard Normal Variate). W metodzie tej widmo każdej próbki jest oddzielnie normalizowane poprzez wyznaczenie i usunięcie średniej wartości z punktów pomiarowych widma zgodnie z algorytmem. W metodzie SNV każde widmo podlega korekcji niezależnie od widm pozostałych, co decyduje o tym, że w tym przypadku dopuszczalne są większe różnice charakterystyk widmowych niż w metodzie MSC.

Zarówno metodą MSC jak i SNV stosuje się dla widm o możliwie liniowej odpowiedzi na koncentrację składowych. Dla widm odbiciowych wiąże się z tym konieczność przetwarzania odpowiedzi spektralnej (R) na skalę $\log(1/R)$ lub funkcję Kubelki-Munka. Ilustrację problemu związanego z wpływem rozpraszania na widma absorpcji oraz efekt działania procedury MSC zastosowanej dla pięciu widm zmierzonych dla papieru przedstawiono na Rys. 8.



Rys. 8. Widma absorpcyjne NIR próbki czystego podłoża papierowego przed (a) oraz po zastosowaniu procedury standaryzacyjnej MSC

Niezależnie od procedur MSC i SNV (wybieranych tak jak szereg pozostałych opcjonalnie) kalibrację pakietu widm można ograniczyć tylko do procedury MC (Mean Centering), w której podobnie jak w MSC wyznacza się widmo średnie pakietu widm. Jednak w przypadku MC odjęcie widma średniego od widm stanowiących pakiet kończy procedurę korekcji. Odjęcie widma średniego prowadzić może do istotnego uwydatnienia różnic w charakterystykach widmowych badanych prób, wynikających zarówno z różnic w koncentracji jak i odpowiedzi spektralnej, co w efekcie prowadzić może do zwiększenia dokładności predykcji cech statystycznych prób nieznanych.

W celu uwydatnienia znaczenia niewielkich zmian w charakterystykach spektralnych przydatna jest procedura VS (Variance Scaling). W procedurze tej przypisuje się taką samą wagę wszystkim punktom pomiarowym widma. Korekcji dokonuje się poprzez wyznaczenie wariancji widma zmierzonego - poddanego procedurze MC a następnie przeskalowanie tego widma do wyznaczonego widma wariancji.

Skuteczną metodą eliminacji wpływu zaburzeń linii bazowej jest metoda widm zbudowanych z pochodnych zmierzonych charakterystyk widmowych. Pierwsza pochodna widma będąc miarą nachylenia krzywej spektralnej nie podlega wpływowi przesunięcia czy odchylenia linii bazowej. Podobnie wyznaczenie drugiej pochodnej, która z kolei jest miarą zmian nachylenia krzywej, stanowi efektywną metodę eliminacji nachylenia widma wynikającego z nachylenia linii bazowej.

W przypadku analizy materiałów złożonych, składających się z dwóch lub większej ilości substancji, zmierzone widmo absorpcji jest widmem sumarycznym składników. W takiej sytuacji można zastosować procedurę analizy widm różnicowych. Badania przeprowadzone dla próbek modelowych papieru zanieczyszczonego substancjami organicznymi wykazały, że w większości przypadków nawet dla niewielkich koncentracji możliwe jest wydzielenie widm substancji składowych oraz ich poprawna identyfikacja.

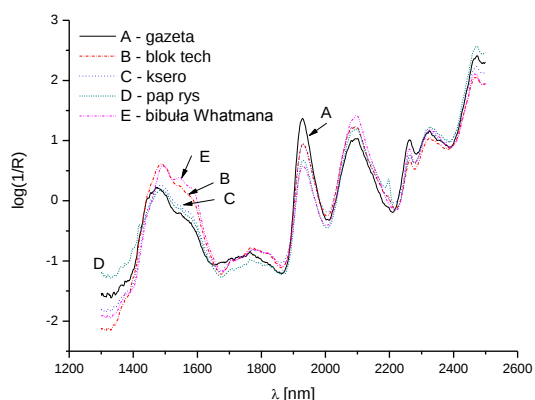
W moich badaniach główny nacisk położyłem na analizę jakościową mającą na celu identyfikację substancji organicznych będących składnikami papieru lub zanieczyszczenia. Badałem między innymi takie zagadnienia, jak:

- czułość i poprawność identyfikacji w zależności od stężenia substancji w papierze oraz próg detekcji w zależności od rodzaju substancji,

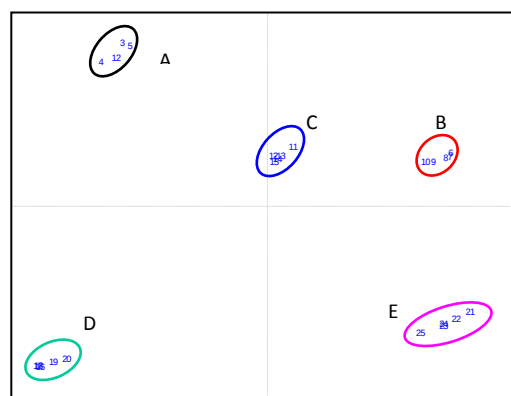
- wpływ warunków środowiskowych, przede wszystkim wilgotności powietrza na wynik analizy,
- wpływ degradacji chemicznej zachodzącej w wyniku procesu przyspieszonego starzenia,
- możliwość oceny stopnia degradacji celulozy na podstawie widm NIR – poprzez porównanie z wynikami uzyskanymi metodami referencyjnymi.

Większość badań wykonałem w oparciu o próbki modelowe, w tym podłoża papierowe o składzie włóknistym identycznym ze stosowanym w przypadku papierów archiwalnych, przygotowane specjalnie na potrzeby badań. Próbki przygotowano poprzez naniesienie na wybrane papiery modelowe substancji charakterystycznych dla różnych grup związków chemicznych. Przygotowane na współczesnym papierze próbki modelowe zapewniły uzyskanie powtarzalnych wyników, co jest szczególnie istotne w przypadku badań wpływu różnych parametrów eksperymentalnych na wynik analizy. W końcowej części projektu opracowana technika analizy została przetestowana na wybranym zbiorze obiektów archiwalnych. Na potrzeby badań opracowałem bibliotekę widm referencyjnych NIR dla możliwie dużej populacji podłoży papierowych oraz substancji chemicznych stosowanych jako spoiwa przy produkcji papieru lub mogących wchodzić w skład najczęściej spotykanych zanieczyszczeń. Identyfikacji badanej substancji dokonuje się poprzez porównanie widma badanej próbki z widmami referencyjnym zawartymi w bibliotece przy użyciu odpowiednich algorytmów. W zależności od stosowanego algorytmu wartość współczynnika dopasowania wynosi 1 lub 1.42 przy całkowitym braku dopasowania, pełne dopasowanie ma miejsce, gdy współczynnik ten wynosi zero. Przed zastosowaniem algorytmu testującego dopasowanie, duże znaczenie ma właściwe przygotowanie danych wejściowych przy pomocy procedur standaryzacyjnych omawianych powyżej. W dalszej części opisu przedstawiono przykładowe wybrane wyniki, które ilustrują metodykę badań i uzyskane rezultaty.

Na Rys. 9 przedstawiono przykładowy wynik analizy dyskryminacyjnej PCA dla grupy różnych podłoży papierowych. Każdy punkt na Rys. 9b reprezentuje pojedyncze widmo papieru z Rys. 9a – dla każdego rodzaju papieru zarejestrowano 5 widm.



Rys. 9a. Widma absorpcyjne NIR zmierzone dla różnych prób papieru czystego

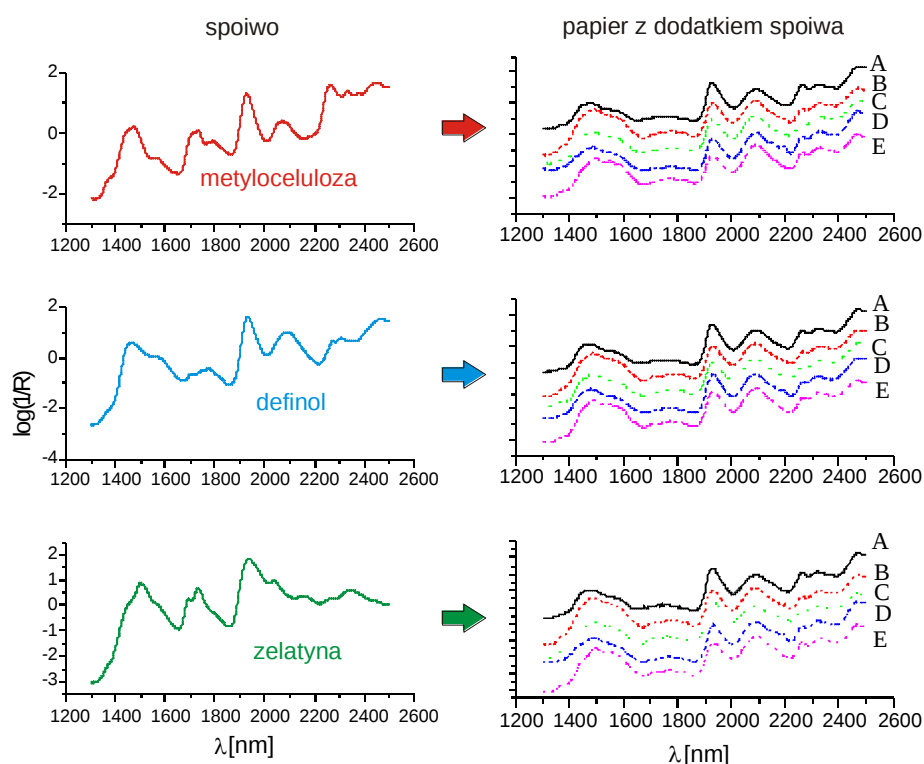


Rys. 9b. Wynik analizy PCA - wartości własne PC1 oraz PC2 wyznaczone dla pięciu rodzajów papieru czystego

Procedura dyskryminacyjna PCA pozwoliła na wyraźne rozdzielenie widm absorpcyjnych uzyskanych dla różnych papierów. W przypadku identyfikacji papieru o nieznanym składzie analizuje się położenie punktu w przestrzeni głównych składowych i jego odległość od zbiorów innych

punktów. Taka sytuacja ma miejsce w większości przypadków, gdy mamy do czynienia z materiałami, które w istotny sposób różnią się składem chemicznym, w tym przypadku składem włóknistym.

W przypadku próbek złożonych, powstałych poprzez wprowadzenie do papieru dodatkowej substancji nie obserwuje się istotnych zmian w przebiegu charakterystyk widmowych papieru – Rys. 10. Wynika to głównie z faktu, że ilość substancji wprowadzonej do papieru jest bardzo mała w porównaniu do masy samego papieru. W badaniach analizowano próby o stężeniu wagowym substancji w papierze zmieniającym się w zakresie od 0,02 % do 0,35 %. Analiza dyskryminacyjna prób złożonych wykazała, że podobnie jak w przypadku wyniku zaprezentowanego na Rys. 9b, głównym czynnikiem porządkującym próby jest podłoże papierowe, natomiast nie obserwuje się dyskryminacji próbek ze względu na rodzaj substancji wprowadzonej do papieru.

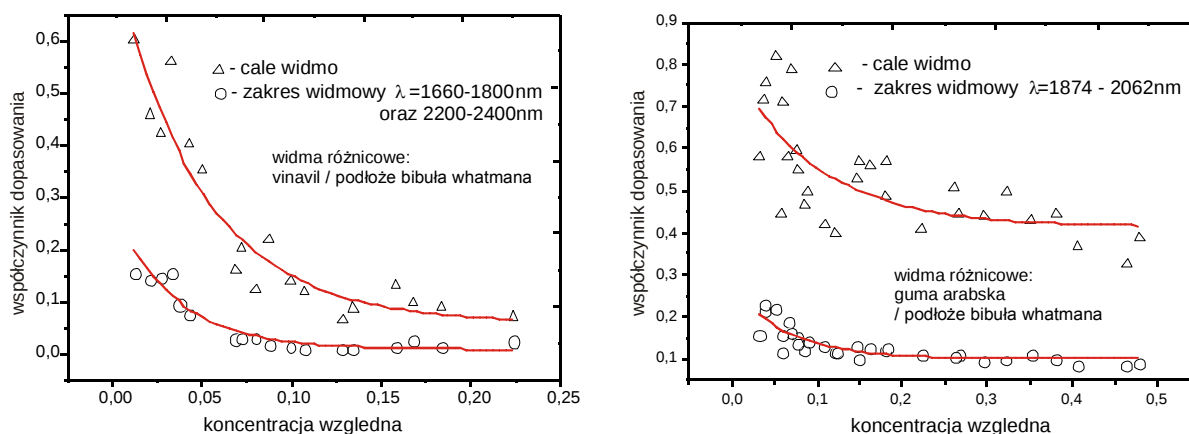


Rys. 10. Uśrednione widma SNV trzech wybranych substancji organicznych stosowanych jako spoiwa podczas produkcji papieru oraz widma prób złożonych papier + substancja

W celu ekstrakcji z widm prób złożonych informacji spektralnej charakterystycznej dla substancji wprowadzonej do papieru konieczne jest wyznaczenie widm różnicowych, poprzez odjęcie od widma próby złożonej widma czystego papieru. Badania wykazały, że przy spełnieniu pewnych warunków widma różnicowe odtwarzają charakterystyki spektralne czystych substancji, przy czym jakość widm różnicowych zależy silnie od stężenia substancji w papierze, od rodzaju papieru oraz od rodzaju substancji. Należy zaznaczyć, że nie istnieje obiektywna metoda wyznaczenia widm różnicowych. Dostępne są algorytmy automatyczne, jak np. procedura „autosubtract” w pakiecie GRAMS, jednak procedury tego typu są skuteczne jedynie w przypadku, kiedy widmo substancji wprowadzonej do papieru i widmo podłoża papierowego znacznie się od siebie różnią, np. posiadają charakterystyczne pasma. Ten warunek często nie jest spełniony w przypadku widm NIR. Poprawne wyznaczenie widma

różnicowego ma fundamentalny wpływ na możliwość identyfikacji substancji na podstawie biblioteki widm charakterystycznych.

Przeprowadzono również badania progu wykrywalności różnych substancji chemicznych obecnych w papierze. W ramach przeprowadzonej analizy określono współczynniki dopasowania wyznaczonych widm różnicowych badanych substancji w funkcji stężenia na różnych rodzajach podłoża papierowego. Badania stopnia zgodności widm różnicowych z widmami substancji czystych wykonano dla pełnego zakresu widmowego (1200-2600 nm), a także dla różnych obszarów widmowych, które wyznaczono na podstawie analizy współczynnika korelacji między widmami próbek o różnej koncentracji. Analiza ta umożliwiła wyznaczenie zakresów widmowych, w których obserwuje się najsilniejszy sygnał pochodzący od substancji organicznej wprowadzonej do papieru. Na Rys. 11 przedstawiono przykładowe zestawienie wyznaczonych współczynników dopasowania dla widm różnicowych badanych substancji wprowadzonych do papieru tego samego typu (bibuła Whatman). Dla każdej z rozważanych substancji przy obniżaniu koncentracji obserwuje się wzrost średniej wartości współczynnika dopasowania, co świadczy o tym, że badane widmo różnicowe w coraz mniejszym stopniu jest podobne do widma substancji wyjściowej.

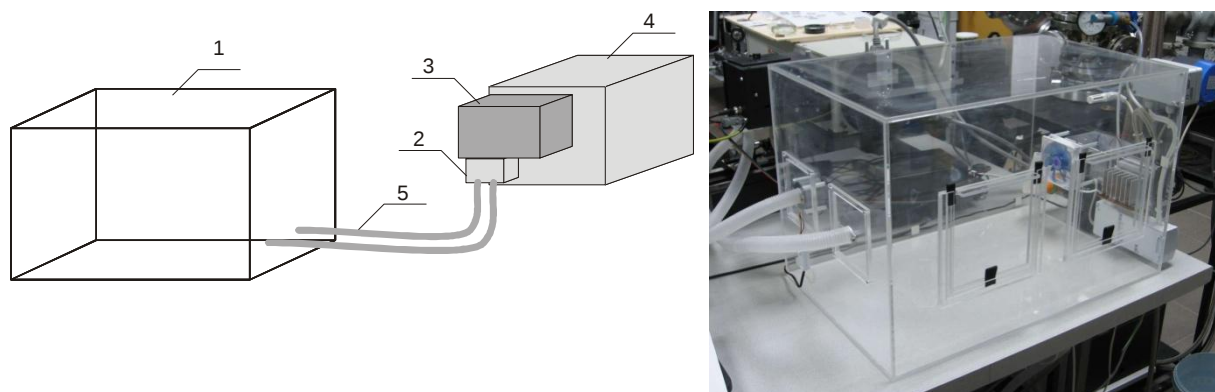


Rys. 11. Przykładowe zestawienie wyznaczonych współczynników dopasowania dla widm różnicowych badanych substancji wprowadzonych na papier tego samego typu (bibuła Whatman)

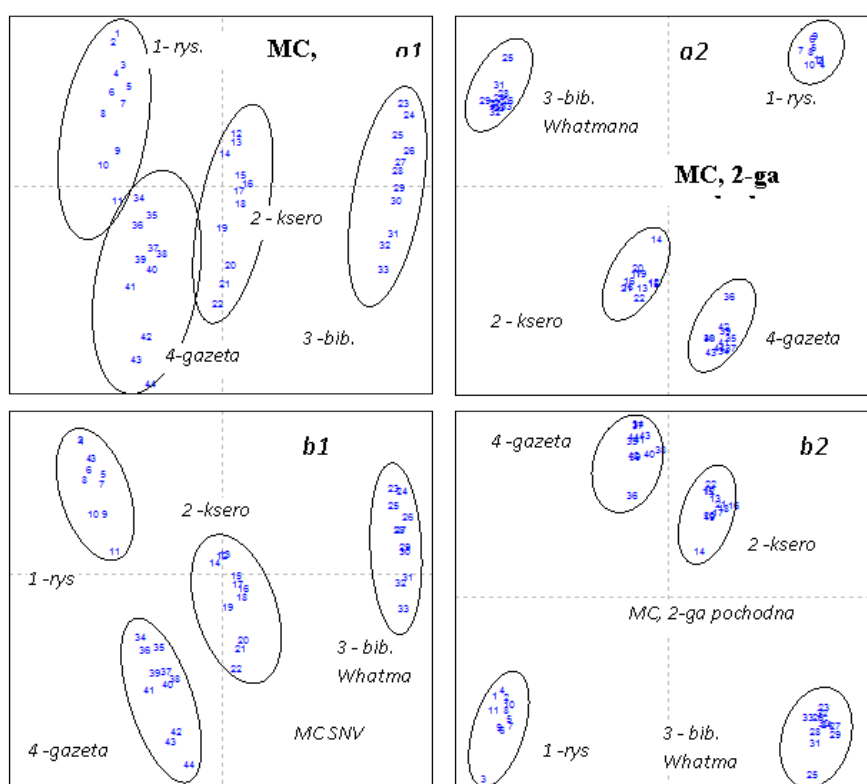
Ponieważ papier jest materiałem wrażliwym na zmienne warunki otoczenia, a w szczególności na zmiany wilgotności, przeprowadzono badania wpływu wilgotności powietrza na poprawność identyfikacji materiału podłoża oraz substancji dodatkowych wprowadzanych do papieru. W celu symulacji zmiennych warunków wilgotności zbudowałem komorę klimatyczną współpracującą ze spektrometrem NIR, umożliwiającą kontrolę wilgotności powietrza w zakresie 20 – 100 % RH – Rys. 12.

Najbardziej znaczący wpływ zmian wilgotności na charakterystyki widmowe papierów obserwuje się w zakresie 1850 – 2000 nm. Zauważalny, choć znacznie słabszy wpływ zmian wilgotności rejestruje się także w paśmie od 1350 – 1520 nm, a także w zakresie $\lambda > 2300\text{ nm}$. W celu określenia optymalnej procedury dyskryminacyjnej dla badanych prób papieru, przeprowadzono analizę wpływu różnych technik standaryzacji danych pomiarowych (MC, SNV MSC, 1-sza i 2-ga pochodna), pozwalających na minimalizację wpływu czynników związanych np. z niedokładnościami procedury pomiarowej, poziomem tła, efektami rozprośzeniowymi zależnymi od struktury powierzchniowej próbek. Diagramy PCA, wyznaczone dla analizowanych obszarów widmowych i przy zastosowaniu

różnych procedur standaryzacji, opisujące rozkład wartości dwóch pierwszych składowych podstawowych (PC1 i PC2), występujących we wszystkich próbach badanego układu zebrano na Rys. 13. W wyniku badań wykazano, że zmiany wilgotności powodują znaczne rozmycie zbiorów danych ale w przypadku modelu kalibracyjnego zbudowanego na bazie drugich pochodnych zmierzonych charakterystyk widmowych wszystkie rodzaje podłoży papierowych są weryfikowane pozytywnie.



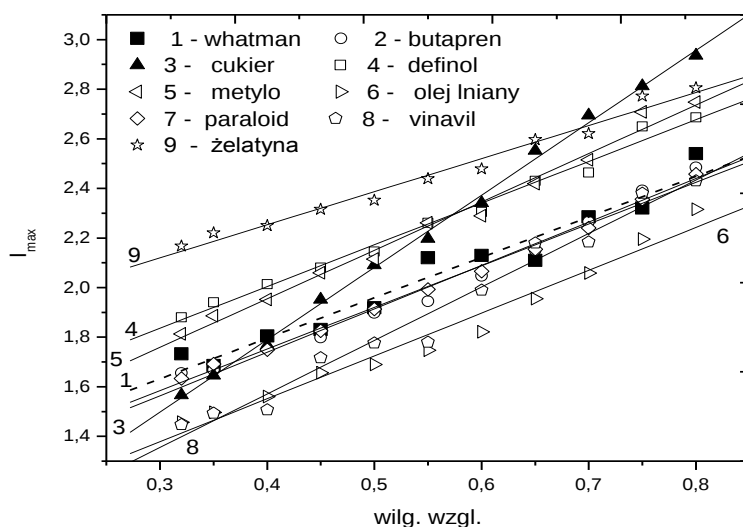
Rys.12. Układ pomiarowy do symulacji zmiennych warunków wilgotności powietrza; 1) komora klimatyczna, 2) kuweta pomiarowa, 3) przystawka pomiarowa, 4) spektrometr NIR, 5) przewody doprowadzające powietrze o ustalonej wilgotności; po prawej stronie przedstawiono zdjęcie komory klimatycznej zbudowanej na potrzeby badań



Rys. 13. Model dyskryminacyjny – diagram PCA (PC1 oraz PC2) wyznaczony dla badanych rodzajów papieru, których widma rejestrowano przy zmianie poziomu wilgotności otoczenia w zakresach widmowych ; (a) - $\lambda = 1300 - 2500 \text{ nm}$, (b) - $\lambda = 1300 - 1860 \text{ nm}$ oraz $2010 - 2500 \text{ nm}$

Analogiczna procedura analizy wpływu zmiennych warunków wilgotności otoczenia na charakterystyki widmowe próbek złożonych (papier + substancja organiczna wprowadzona do papieru) umożliwiła zbadanie wpływu, jaki mają zmienne warunki otoczenia na możliwości identyfikacji substancji wprowadzonej do papieru. Do analizy wybrano osiem substancji o różnych właściwościach fizyko-chemicznych, decydujących o ich oddziaływaniu z podłożem papierowym. Substancje badane reprezentują odpowiednio grupę polimerów, do których należą metyloceluloza, paraloid, vinavil oraz butapren. Grupę węglowodanów reprezentuje cukier oraz definol, grupę białek – żelatyna, zaś olej lniany reprezentuje grupę tłuszczów. Jako podłoże papierowe zastosowano bibułę Whatman.

Na Rys. 14 zamieszczono przykładowe charakterystyki zmian natężenia charakterystycznego pasma absorpcji wody próbek papieru zawierających różne substancje chemiczne w funkcji zmian wilgotności otoczenia. Linie proste są wynikiem zastosowania modelu regresji liniowej – dopasowania charakterystyki liniowej do punktów pomiarowych. Istotną różnicą w porównaniu do charakterystyk czystych podłoży papierowych jest zmienny współczynnik nachylenia charakterystyk w zależności od substancji wprowadzonej do papieru – Tabela 1. Różne kąty nachylenia prostych $I_{\max}(h)$, w stosunku do nachylenia prostej wyznaczonej dla czystej bibuły Whatman, świadczą o zmianie własności absorpcyjnych papieru wskutek wprowadzenia w jego strukturę dodatkowej substancji organicznej. Różnice w nachyleniu charakterystyk $I_{\max}(h)$ mogą stanowić dodatkową cechę wyróżniającą, a tym samym identyfikującą grupy materiałów znajdujących się na papierze określonego rodzaju.

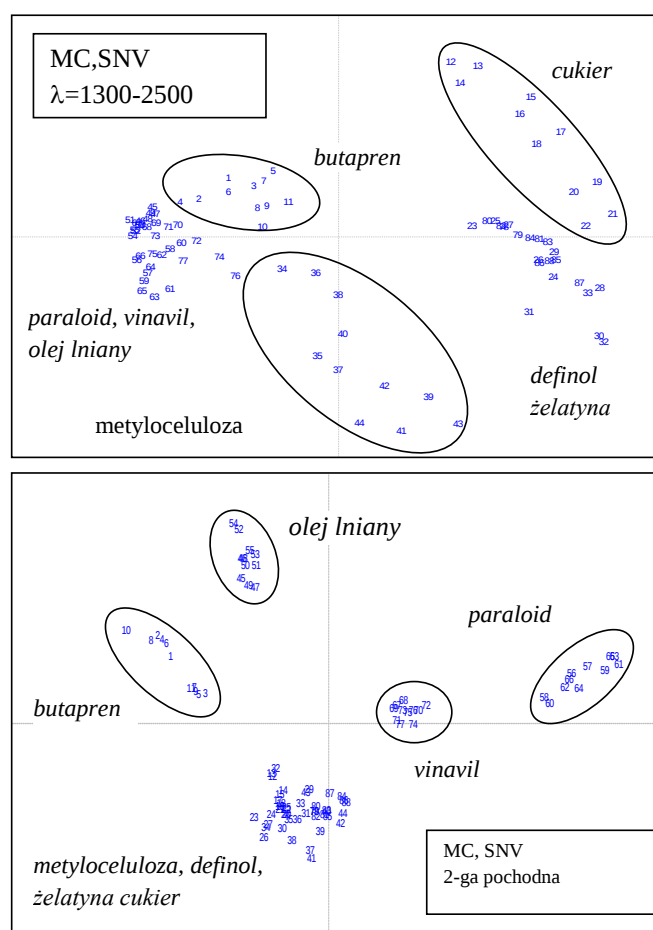


Rys. 14. Zmiany maksymalnej wartości natężenia sygnału widmowego w zakresie 1850-2020 dla próbek papieru z zanieczyszczeniem w funkcji wilgotności względnej powietrza.

Tabela 1. Współczynnik nachylenia charakterystyki $I_{\max}(1930\text{nm})$ w funkcji względnej wilgotności powietrza

	butapren	cukier	definol	metylo- celuloza	olej lniany	paraloid	vinavil	żelatyna
wzgl. nachylenie	0.12	1.29	0.05	0.32	0.1	0.05	0.53	-0.3

W przypadku analizy dyskryminacyjnej widm prób złożonych podobnie jak w przypadku czystego podłoża papierowego obserwuje się silne rozmycie zbiorów danych związane ze zmianami wilgotności. Jednym ze sposobów eliminacji wpływu wilgotności jest pominięcie w analizie zakresów spektralnych charakterystycznych dla wody. Jednak w konsekwencji traczone są dane pomiarowe istotne z punktu widzenia identyfikacji substancji. Jak wykazano wyżej, efekt zmian wilgotności może być zredukowany poprzez wyznaczenie i analizę drugich pochodnych widm NIR. Na Rys. 15 przedstawiono wynik analizy widm różnicowych badanego zestawu próbek. W wyniku analizy drugich pochodnych uzyskano dobre rozdzielenie zbiorów danych, co świadczy o minimalizacji wpływu zmian wilgotności otoczenia na wynik analizy. Należy jednak zauważyć, że konsekwencją zastosowania drugiej pochodnej jest utrata możliwości rozdzielenia zbiorów danych, w przypadku których występują małe różnice w widmach charakterystycznych. Zwiększenie możliwości rozdzielenia zbiorów danych, a tym samym identyfikacji próbek można uzyskać poprzez uwzględnienie w analizie dyskryminacyjnej charakterystyk zmian wilgotności prób papieru w funkcji wilgotności otoczenia (por. Tabela 1). Wymaga to jednak pomiaru widm NIR przy dwóch wartościach wilgotności otoczenia.



Rys.15. Wartości własne PC1 oraz PC2 wyznaczone dla widm różnicowych uzyskanych poprzez wydzielenie widma papieru z widma próby złożonej (papier+substancja)

Wpływ procesu starzenia na charakterystyki NIR

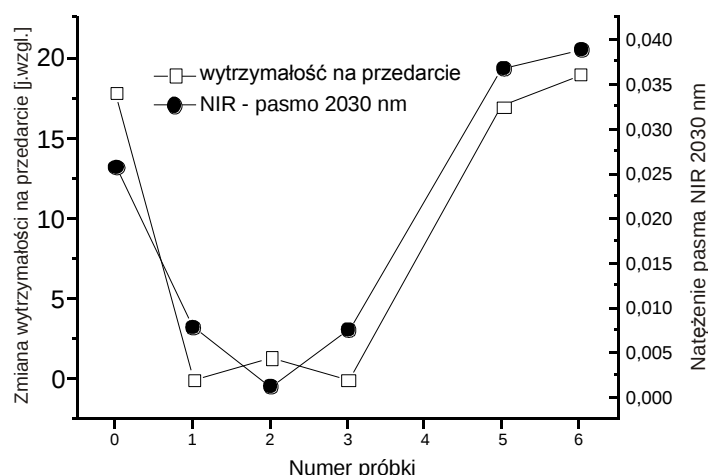
W celu realizacji badań zaprojektowałem i wykonałem komorę starzeniową umożliwiającą prowadzenie przyspieszonego starzenia próbek papieru w warunkach podwyższonej temperatury (80 °C) oraz wilgotności względnej powietrza (65%) - zgodnie z normą PN-93/P-50174/03.

Badania miały na celu wykazanie jaki wpływ na możliwość identyfikacji substancji organicznych na papierze mają zmiany zachodzące w wyniku procesów degradacji. Do badań wybrano zestaw papierów modelowych o różnym składzie włóknistym oraz zestaw substancji organicznych – przedstawicieli różnych grup chemicznych. Przygotowano zestaw prób złożonych (papier + substancja organiczna). Tak przygotowane próby papieru poddawano procesowi przyspieszonego starzenia w różnych przedziałach czasowych, co pozwoliło na wykazanie dynamiki zmian widocznych w charakterystykach spektralnych próbek papieru. Dla większości badanych próbek, które przebywały w komorze starzeniowej, wyraźną zmianę natężenia sygnału widmowego obserwuje się w pasmach odpowiadających głównym pasmom absorpcyjnym wody (1350-1520 nm, 1850-2000 nm, >2300 nm). Wpływ procesu przyspieszonego starzenia na charakterystyki widmowe papieru zanieczyszczonego był znacznie większy niż w przypadku papieru czystego. Może to świadczyć o tym, że wprowadzenie dodatkowej substancji organicznej do papieru przyspiesza procesy degradacji papieru w wyniku jego starzenia. Powyższe wnioski znalazły potwierdzenie w wynikach analizy dyskryminacyjnej typu PCA, która umożliwia uporządkowanie mierzonych próbek w grupie o podobnych własnościach. Badania wykazały, że proces przyspieszonego starzenia nie wpływa znacząco na możliwość poprawnej identyfikacji substancji wprowadzonej do papieru.

Badania możliwości oceny stopnia degradacji celulozy na podstawie analizy widm NIR

Ponieważ główne zmiany w przebiegu charakterystyk spektralnych NIR po postarzeniu próbek ujawniały się w zmianie natężenia pasm charakterystycznych dla wody zaabsorbowanej w papierze, wykonano dodatkowe pomiary NIR po całkowitym usunięciu wody z papieru. W tym celu zaprojektowałem i zbudowałem przystawkę do spektrometru NIR, która umożliwiła zarejestrowanie widm NIR próbek, w warunkach próżniowych, z możliwością podgrzania próbek do temperatury ok. 100 °C. W takich warunkach uzyskuje się całkowite usunięcie wody z papieru, co znajduje potwierdzenie w doniesieniach literaturowych. W widmach NIR zarejestrowanych w tych warunkach ujawniły się wyraźne pasma absorpcyjne położone przy 1450 nm, 1600 nm, 1680 nm oraz 2030 nm. Na podstawie danych literaturowych ustalono, że pasmo obecne przy 1450 nm jest charakterystyczne dla wiązania O-H, natomiast pasmo przy 2030 nm można przypisać wiązaniu C=O. Oba wiązania występują w grupach karboksylowych powstających w procesie degradacji celulozy.

Na Rys. 16 przedstawiono przykładową charakterystykę zmian natężenia pasma z maksimum przy 2030 nm oraz wyniki pomiarów referencyjnych - zmiany odporności próbek papieru na przedarcie. Obserwuje się bardzo dobrą korelację uzyskanych wyników, co potwierdza, że pasmo NIR 2030 nm jest charakterystyczne dla zmian struktury celulozy związanej z procesami starzenia, a natężenie tego pasma jest proporcjonalne do stopnia degradacji papieru. Zależność ta może być wykorzystana do diagnostyki procesów degradacji.



Rys. 16. Zmiany natężenia pasma 2030 nm charakterystycznego dla wiązania C=O oraz zmiany wytrzymałości próbek na przedarcie

Podsumowując, celem badań było zweryfikowanie możliwości zastosowania techniki analizy absorpcji w bliskiej podczerwieni (NIR) do identyfikacji zanieczyszczeń organicznych na podłożu papierowym oraz oceny stopnia degradacji podłoża papierowego. Omawiana technika badawcza jest nieinwazyjna, a wynik analizy uzyskuje się natychmiast po pomiarze.

- W ramach realizacji badań zaprojektowano i zbudowano układ spektroskopowy do pomiarów widm absorpcji w zakresie NIR. Układ pomiarowy został przetestowany pod kątem czułości i powtarzalności wyników.
- W celu zbadania możliwości analitycznych techniki NIR w stosunku do zanieczyszczeń organicznych na podłożach papierowych, przeprowadzono serie badań na próbkach modelowych przygotowanych z użyciem papierów współczesnych oraz specjalnie przygotowanych papierów o składzie włóknistym zbliżonym do papierów archiwalnych. Zbadano możliwość identyfikacji substancji organicznych należących do różnych grup związków chemicznych. Dla wszystkich użytych w badaniach związków chemicznych opracowano bibliotekę widm referencyjnych NIR, która posłużyła do badań możliwości identyfikacji zanieczyszczeń na papierze.
- Dla próbek modelowych przeprowadzono szereg badań mających na celu określenie czułości techniki NIR w stosunku do śladowych ilości zanieczyszczeń na papierze, a także zbadano wpływ podłoża papierowego na charakterystyki spektralne NIR. Przeprowadzono badania wpływu zmiennych warunków wilgotności powietrza na wynik analizy NIR. W tym celu zaprojektowano i zbudowano komorę klimatyczną umożliwiającą symulację zmiennych warunków wilgotności. Zbadano możliwości minimalizacji wpływu zmian wilgotności na wyniki analizy.
- W celu zbadania wpływu zmian zachodzących w wyniku degradacji w strukturze chemicznej podłoża papierowego i zanieczyszczeń na możliwość ich identyfikacji zbudowano komorę starzeniową oraz przeprowadzono szereg badań wpływu efektów starzenia na wyniki analizy. Równolegle z badaniami spektroskopowymi w zakresie NIR, prowadzono pomiary referencyjne przy użyciu techniki FTIR. Badania wykazały, że proces starzenia modyfikuje charakterystyki spektralne NIR, jednak widma charakterystyczne substancji wydzielonej z widm złożonych próbek modelowych pozostają rozpoznawalne przez bibliotekę widm referencyjnych przygotowanych na bazie widm zmierzonych dla niepostarzonych substancji organicznych.

Wyniki uzyskane w ramach projektu potwierdziły, że technika diagnostyki na podstawie analizy absorpcji w zakresie NIR stanowi cenne narzędzie analityczne, które w większości przypadków umożliwia wykonywanie szybkich i skutecznych badań materiałowych. W sytuacjach wątpliwych na podstawie wstępnej analizy NIR należy pobrać próbki do bardziej szczegółowej analizy chemicznej.

Opracowana technika badawcza została wykorzystana praktycznie w ramach współpracy oraz wspólnego projektu badawczego z firmą konserwatorską „Restauro” z Torunia w celu identyfikacji materiałów organicznych z nawarstwień wtórnych na obiektach zabytkowych.

Podsumowując, do oryginalnych moich osiągnięć podczas realizacji badań mogę zaliczyć:

- Współudział w budowie (jako kierownik projektu oraz główny wykonawca po stronie polskiej) unikalnego stanowiska laboratoryjnego – spektrometru fluorescencji rentgenowskiej przeznaczonego do badań *in-situ* obiektów zabytkowych – spektrometr został nagrodzony złotym medalem na Międzynarodowych Targach Poznańskich (2009) oraz pucharem Rektora Politechniki Gdańskiej na Targach Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji TECHNICON – INNOWACJE 2010.
- Opracowanie metodyki badań z użyciem techniki XRF materiałów zabytkowych, w tym metody analizy wyników uzyskanych dla wielowarstwowych powłok malarskich umożliwiającej poprawną identyfikację pigmentów oraz *quasi*-ilościową analizę wyników pozwalającą na identyfikację kompozycji farb.
- Budowę stanowiska laboratoryjnego do badań materiałowych technikami spektroskopii laserowej LIPS oraz LIF.
- Wykonanie serii badań diagnostycznych materiałów zabytkowych poprzez komplementarne zastosowanie technik XRF, LIPS i spektroskopii ramanowskiej oraz interpretacji wyników umożliwiających możliwie pełne scharakteryzowanie materiału.
- Zaproponowanie techniki LIPS do analizy wielowarstwowych struktur metalicznych (warstwy ślizgowe panewek łożysk ślizgowych) na potrzeby monitoringu procesu produkcji oraz wykonanie serii badań potwierdzających poprawność uzyskanych wyników – współpraca z przemysłem (Federal-Mogul Bimet SA).
- Zaproponowanie metody nieinwazyjnej diagnostyki przy użyciu spektroskopii fluorescencji laserowej (LIF) uszkodzeń materiałów kompozytowych z włóknami węglowymi oraz wykonanie serii badań potwierdzających skuteczność zastosowanej metody.
- Przeprowadzenie badań techniką wzmocnionego powierzchniowo rozpraszania ramanowskiego (SERS) z wykorzystaniem wytwarzanych alternatywną metodą przetapiania laserowego nanostruktur złota i srebra.
- Opracowanie nieinwazyjnej metody identyfikacji zanieczyszczeń organicznych na powierzchni papieru z wykorzystaniem spektroskopii absorpcyjnej w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR). W ramach badań zaprojektowałem oraz zbudowałem spektrometr przystosowany do analizy podłoży papierowych oraz stanowiska umożliwiającego symulację zmiennych warunków wilgotności powietrza oraz przyspieszone postarzanie próbek. Przygotowałem podstawowe oprogramowanie do analizy wyników, przeprowadziłem serię badań różnych materiałów oraz zaproponowałem metodę analizy wyników pozwalającą na poprawną identyfikację materiałów.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).

W nawiasach kwadratowych podano odniesienia do publikacji zamieszczonych w „Wykazie opublikowanych prac naukowych lub twórczych” w punkcie II „Wykaz innych nie wchodzących w skład osiągnięcia wymienionego w pkt I opublikowanych prac naukowych oraz wskaźniki dokonań naukowych.

W ramach mojej pracy doktorskiej zajmowałem się tematyką związaną z badaniami oraz diagnostyką wiązek promieniowania laserów technologicznych CO₂. Po uzyskaniu stopnia doktora kontynuowałem badania w tematyce laserów CO₂ dużej mocy, głównie w zakresie kształtowania parametrów czasowych i przestrzennych promieniowania i możliwości ich dynamicznej kontroli przy użyciu elementów optyki adaptacyjnej. Były to nowatorskie badania jeżeli chodzi o zastosowanie optyki adaptacyjnej w laserach technologicznych. Idea aktywnych optycznych elementów adaptacyjnych ma swoje początki w technice obserwacji astronomicznych, gdzie przy obserwacji kosmosu z powierzchni Ziemi istnieje poważny problem aberracji wprowadzanych przez falujące warstwy atmosfery. Front falowy promieniowania docierającego z kosmosu do obserwatora na Ziemi jest silnie zaburzany, w wyniku czego obserwowany obraz jest rozmyty. Zadaniem optycznych elementów adaptacyjnych jest dynamiczne niwelowanie zaburzeń frontu falowego wprowadzanych przez atmosferę ziemską.

W technice laserowej, szczególnie w przypadku laserów dużej mocy również występuje zjawisko zaburzania krzywizny frontu falowego promieniowania generowanego przez laser, głównie z powodu deformacji termicznych elementów optycznych lasera, w wyniku czego parametry technologiczne wiązki laserowej ulegają pogorszeniu. Zastosowanie w zewnętrznym torze optycznym zwierciadła adaptacyjnego sprzężonego z detektorem krzywizny frontu falowego promieniowania umożliwiło korekcję tego typu zaburzeń [PI_25, 26]. Innym aspektem zastosowania adaptacyjnych elementów optycznych w laserze jest możliwość sterowania parametrami generowanego promieniowania. Istotnym parametrem wiązki laserowej jest jej skład modowy determinujący możliwość zastosowania w konkretnym procesie technologicznym. Najczęściej stosowanym sposobem wymuszenia generacji w rezonatorze optycznym wiązki o określonym składzie modowym jest zastosowanie elementów o gradacyjnym współczynniku odbicia/transmisji promieniowania lub elementów dyfrakcyjnych. Przy tego typu rozwiązaniach zaprojektowana na etapie produkcji lasera konfiguracja rezonatora optycznego nie może być zmieniana. Prowadzone przeze mnie badania wykazały, że przy użyciu zwierciadła adaptacyjnego zainstalowanego w rezonatorze lasera możliwa jest dynamiczna zmiana konfiguracji rezonatora, a tym samym zmiana parametrów generowanego promieniowania (rozkładu natężenia promieniowania w wiązce oraz mocy) [PI_2, 25, 27].

Głównymi elementami systemu adaptacyjnego są: element wykonawczy (zwierciadło adaptacyjne o dynamicznie kontrolowanym kształcie powierzchni) oraz detektor zaburzeń frontu falowego promieniowania, który stanowi sprzężenie zwrotne dla zwierciadła adaptacyjnego. Na potrzeby prowadzonych badań opracowałem prototypową konstrukcję zwierciadła adaptacyjnego jednokanałowego o zmiennym promieniu krzywizny [PI_25, 26]. Prowadziłem również badania z wykorzystaniem bimorficznego zwierciadła 7-kanalowego. Na potrzeby badań opracowałem moją autorską konstrukcję detektora zaburzeń frontu falowego wiązki promieniowania laserowego współpracującego z 7-kanalowym zwierciadłem bimorficznym [PI_28, 33].

Poza głównymi tematami badawczymi, które są przedmiotem autoreferatu zajmuję się również badaniami z zakresu oddziaływania intensywnych impulsowych wiązek laserowych z materią. Badania w tym zakresie dotyczyły między innymi tematyki mikroobróbki materiałów ceramicznych ALN

(azotek glinu), a zwłaszcza efektów oddziaływania lasera z tym materiałem [PI_3, 29, 30]. Ceramika ALN charakteryzuje się bardzo dużą twardością, co uniemożliwia jej odróbkę mechaniczną, a jednocześnie ze względu na swoje właściwości (m. in. dużą przewodność cieplną), jest to materiał o dużym potencjale zastosowań, np. w mikroelektronice.

Duża część moich prac badawczych była poświęcona zagadnieniom związanym ze zjawiskiem ablacji laserowej. Prowadziłem badania procesu ablacji laserowej przy użyciu opracowanego przeze mnie stanowiska badawczego wykorzystującego sondę Langmuir'a. Badałem rozkłady przestrzenne jonów i elektronów w chmurze plazmy ablacyjnej oraz wyznaczyłem prędkości rozchodzenia się cząstek w przestrzeni w warunkach wysokiej próżni [PI_31, 32]. Uzyskane wyniki badań posłużyły do weryfikacji obliczeń numerycznych prowadzonych przez innych badaczy.

Równolegle z badaniami, które są przedmiotem autoreferatu prowadziłem badania nad efektami wykorzystania zjawiska ablacji laserowej do usuwania nawarstwień z powierzchni materiału. Specyfika procesu ablacji laserowej umożliwia selektywne usuwanie nawarstwień bez naruszania struktury oczyszczanej powierzchni. Technika oczyszczania laserowego jest stosowana, np. w przemyśle do usuwania nawarstwień z precyzyjnych elementów mechanicznych maszyn czy też do usuwania powłok malarskich. W moich badaniach skupiałem się na szczególnym zastosowaniu procesu czyszczenia laserowego w zastosowaniu do usuwania zanieczyszczeń z powierzchni obiektów zabytkowych, gdzie mamy do czynienia z powierzchnią niejednorodną, często osłabioną oraz zawierającą komponenty organiczne. W mojej pracy badałem efekty oddziaływania promieniowania laserowego na powierzchnię materiałów historycznych: kamienia, metalu papieru czy też pergaminu. W przypadku takich materiałów, jak np. kamień, stosowanie lasera do oczyszczania jest stosunkowo bezpieczne, a największym zagrożeniem dla oczyszczanego obiektu jest usunięcie z powierzchni oryginalnego podłoża warstwy patyny, która w sposób naturalny zabezpiecza materiał przed wpływem czynników środowiskowych. Bardziej wrażliwe są materiały organiczne, takie jak papier czy pergamin, gdzie niewłaściwie dobrane parametry procesu oczyszczania laserowego (długość fali promieniowania, gęstość energii) mogą powodować degradację fotochemiczną (depolimeryzację) w przypadku zastosowania promieniowania laserowego z zakresu UV lub degradację termiczną w przypadku wiązki laserowej z zakresu podczerwieni.

Moje najnowsze prace badawcze dotyczą wytwarzania nowych materiałów funkcjonalnych oraz nanomateriałów z wykorzystaniem techniki laserowej. Są to:

- cienkie warstwy metaliczne, tlenkowe oraz organiczne wytwarzane na podłożach przy użyciu techniki LVD (Laser Vapor Deposition),
- nanocząstki metali szlachetnych oraz tlenków metali wytwarzane metodą ablacji laserowej w wodzie lub rozpuszczalnikach organicznych.

Zaprojektowałem stanowisko laboratoryjne w którym prowadzone są badania nad wytwarzaniem cienkich warstw techniką LVD. Na stanowisku tym przeprowadziłem między innymi badania nad wytwarzaniem transparentnych elastycznych elektrod tlenkowych do zastosowań w elastycznych fotoogniwach [PI_7, 37], cienkowarstwowymi elektrodami pokrytymi materiałami katalitycznymi [PI_35], oraz badałem procesy syntezy cienkich warstw organicznych m. in. Rubrenu do zastosowań w nowej generacji pamięciach magnetycznych [PI_39]. Wymienione powyżej badania są aktualne, unikatowe i będą kontynuowane.

Metoda wytwarzania nanocząstek w procesie ablacji w płynie jest nową technologią i cieszy się coraz większym zainteresowaniem, o czym świadczy duża ilość publikacji w tej tematyce. Technika ta jest

coraz powszechniej wykorzystywana do wytwarzania nanomateriałów na skalę przemysłową. W porównaniu do tradycyjnych metod produkcji nanocząstek z wykorzystaniem procesu syntezy chemicznej, przy użyciu techniki laserowej możliwe jest wytwarzanie nanocząstek metali, tlenków metali czy też cząstek bimetalicznych w formie czystej, bez użycia odczynników chemicznych poprzez bezpośrednią ablację z płytki metalowej. W efekcie tego procesu uzyskuje się roztwory koloidalne, stabilne przez wiele tygodni bez dodatku związków powierzchniowo czynnych, dzięki czemu materiały te nadają się do bezpośredniego wykorzystania w dalszych procesach technologicznych bez potrzeby ich oczyszczania. W mojej pracy badałem między innymi możliwości wytwarzania nanocząstek TiO_2 modyfikowanych nanocząstkami platyny [PI_8]. Opracowana metodyka wytwarzania została zgłoszona do ochrony patentowej (zgłoszenie patentowe: K. Siuzdak, M. Sawczak, A. Cenian, „Sposób otrzymywania nanocząstek ditlenku tytanu modyfikowanego metalami szlachetnymi jak platyna, srebro i złoto, zwłaszcza do fotokatalizy”, Zgłoszenie patentowe nr P.402545). Badania w tej tematyce są aktualne i będą kontynuowane ze względu na duże zainteresowanie zespołów badawczych (Politechnika Gdańska - Wydział Elektroniki, Uniwersytet Gdański – Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski – Wydział Chemii) z którymi prowadzę współpracę.

Moje aktualne prace badawcze prowadzone w ścisłej współpracy z Wydziałem Elektroniki PG, oraz Katedrą Chemii Analitycznej, Wydziału Chemii UG, poświęcone są materiałom kompozytowym. Tematyka tych badań obejmuje:

- materiały kompozytowe na bazie nanorurek TiO_2 oraz nanodiamentów domieszkowanych borem wytwarzanych w procesie syntezy chemicznej w plazmie CVD (Chemical Vapour Deposition) – do zastosowań w urządzeniach do magazynowania energii [PI_12, 14]. Mój wkład w te badania polega na prowadzeniu badań materiałowych oraz analizie struktury wewnętrznej syntezowanego materiału kompozytowego,
- materiały kompozytowe wytwarzane na bazie nanodiamentów domieszkowanych borem na powierzchni których kotwiczone są biomolekuły pełniące rolę selektywnych biosensorów [PI_9, 10]. Innowacyjność tych badań polega na zastosowaniu biokompatybilnego diamentu, który może być stosowany w badaniach medycznych. Biomolekuły kotwiczone są na powierzchni diamentu poprzez trwałe wiązania kowalencyjne, dzięki czemu struktura sensora jest trwała i może być wykorzystywana wielokrotnie. Odczyt informacji z biosensora będzie następował jednocześnie na drodze elektrycznej oraz optycznej, co umożliwi zwiększenie dokładności pomiaru. Mój wkład w te badania polega na prowadzeniu badań struktury wytwarzanych nanomateriałów oraz badaniach właściwości spektroskopowych struktur biosensorycznych.


Podpis