Русинов А.П., Кучеренко М.Г., Федоров Д.С.

Оренбургский государственный университет Центр лазерной и информационной биофизики E-mail: sano232@mail.ru

ГОЛОГРАФИЧЕСКАЯ ЗАПИСЬ ПОСРЕДСТВОМ ЛАЗЕРНОГО СВЕЛЛИНГА РЕЛЬЕФНО-ФАЗОВЫХ РЕШЕТОК В ПОЛИМЕРНЫХ СРЕДАХ

Исследован процесс лазерного инициирования рельефных структур на поверхности пленок поливинилового спирта (ПВС) по механизму лазерного свеллинга при этом выбором режима лазерного воздействия абляция полимера исключалась. Предложена простая математическая модель записи рельефно-фазовых решеток по механизму лазерного свеллинга, а также произведено сравнение расчетов, выполненных на основе теоретической модели, с экспериментальными данными.

Ключевые слова: лазерный свеллинг, рельефно-фазовая решетка, дифракционная эффективность, вязкоупругость.

Актуальность

Перспективнейшим инструментом в современной медицине за счет своих уникальных свойств, таких как бесконтактность, пространственная и временная прецизионность воздействия и др. является лазер. В офтальмологии с началом активного использования лазерной техники прогресс в медицинских технологиях наиболее значителен в области лазерной хирургии.

Еще в 1998 году Р.Майерс и Р.Крюгер предложили идею лазерной модификации хрусталика с целью улучшения его аккомодационной способности [1], развитие которой и привело к созданию современных методик кератопластики. Однако в основе данных методик лежит абляция (испарение) биополимера, что подразумевает достаточно высокие мощности лазерного излучения и значительные ударные и температурные воздействия на биологическую систему [2]. Поэтому в последнее время большое внимание уделяется изучению менее интенсивных лазерных воздействий на биополимер [2], приводящих к изменению его объема и структуры (т.н. лазерный свеллинг). При этом вынос вещества либо не является существенным, либо отсутствует вообще.

В настоящее время во многих научных группах активно исследуются как механизмы и особенности лазерного свеллинга полимеров, так и его практические применения [3-4] и предлагаются различные модели лазерного свеллинга, на наш взгляд, не лишенные некоторых недостатков.

Цель

В нашей работе исследованы механизмы и динамические характеристики лазерного свеллинга пленок поливинилового спирта и предложена корректная и достаточно простая математическая модель данного процесса.

Материал и методы Экспериментальная часть

В работе проведено исследование процесса голографической записи поверхностных рельефно-фазовых решеток в пленках поливинилового спирта, окрашенных органическими красителями. Режим лазерного воздействия подбирался таким образом, чтобы исключить абляцию и подобные ей деструктивные механизмы формирования рельефа на поверхности полимерной пленки.

Полимерные пленки получались методом полива на стеклянную очищенную подложку 6% водного раствора ПВС с красителем. Решетка записывалась лазером LQ529B на YAG:Nd³⁺ (рис. 1) на длине волны 532 нм, импульсом длительностью около 12 нс и энергией импульса 10 мДж.. Угол схождения пучков варьировался в диапазоне 4°-8°, а период записываемой структуры, соответственно, - 4-6 мкм. Записанная решетка восстанавливалась лучом гелий-неонового лазера (He-Ne, 632.8 нм), и в качестве наблюдаемой величины регистрировался дифракционный сигнал первого (*m*=+1) порядка в отраженных лучах, пропорциональный дифракционной эффективности (ДЭ) голографической решетки в данном порядке. Конструкцией установки была предусмотрена возможность дополнительного воздействия на решетку лазером LQ125 на YAG:Nd³⁺ на длине волны 532 нм импульсом длительности около 10 нс и энергией импульса 4 мДж.

XXIII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием

Результаты

Проведенные эксперименты показали, в пленках ПВС, окрашенных эозином или эритрозином, в достаточно широком диапазоне интенсивностей накачки записывается стационарная рельефно-фазовая решетка, в дифракционной картине от которой наблюдается 5-8 порядков дифракции, и ДЭ 1-го порядка составляет около 5-10%. При этом процессы модификации поверхности полимера имеют длительность порядка сотен микросекунд и их динамика существенно зависит от количества предварительных импульсов (экспозиции). Первый импульс интерференционного поля накачки в основном записывает рельефную структуру (рис.2), и после этой стадии записи виден незначительный спад сигнала, связанный с релаксацией упругой деформации полимера.

При последующих лазерных импульсах дифракционный сигнал ведет себя немонотонно (рис.3), сразу после импульса накачки величина $\eta_1(t)$ дифракционного отклика решетки резко уменьшается, а затем сравнительно медленно возрастает до первоначального значения.

Важным фактом является обнаружение у решеток, записанных в матрице чистого (безпримесного) ПВС, темновой (постэкспозиционной) динамики, разворачивающейся в диапазоне десятков секунд. Так в пленках чистого ПВС наблюдается стадия релаксации записанной решетки (рис. 4), а в пленках ПВС с добавлением примесей органических полимеров стадия релаксации не наблюдается, в таких пленках ДЭ рельефной решетки выходит на некоторый стационарный уровень.

Кроме того, было обнаружено, что при дополнительном воздействии ($\lambda = 532$ нм) на за-



Рисунок 1. Экспериментальная установка



Рисунок 2. Сигнал дифракции на рельефно-фазовой решетке, записанной в чистом полимере и полимере с добавлением 1% альбумина при использовании единичного импульса накачки



Рисунок 3. Сигнал дифракции на рельефно-фазовой решетке на поверхности пленки ПВС после 6-кратного воздействия импульсами накачки

писанную рельефную решетку неструктурированным лазерным полем, вызывающим однородный разогрев полимера, ДЭ рельефно-фазовой решетки существенно увеличивается после каждого импульса. Суммарная величина эффекта при последовательном воздействии нескольких (10-15) дополнительных импульсов может достигать 400-500% (рис. 5). При этом ДЭ решетки возрастает с 0.03-0.05 до 0.15-0.2 в абсолютных единицах. Обнаруженный эффект обладает реверсивностью, при повторном воздействии интерференционного поля записывающего лазера ДЭ резко падает до начального уровня. Данный цикл «несколько импульсов записывающего излучения - несколько импульсов дополнительного» на одном участке полимерной пленки может быть повторен несколько десятков раз, без существенной потери величины эффекта.

Теоретическая модель записи рельефнофазовых решеток по механизму лазерного свеллинга

В данной работе мы ограничимся сравнительно простой и наглядной моделью записи рельефной решетки на поверхности полимерной пленки.

Предположим, что изменения рельефа пленки происходят исключительно благодаря вязкоупругому ее расширению под действием неоднородного теплового поля лазерного импульса. Будем считать записывающий импульс прямоугольным во времени с интенсивностью I_0 и длительностью много меньшей характерных времен изучаемых процессов. В этом случае лазерное воздействие можно считать δ -импульсным.

Систему координат выберем таким образом, чтобы ось *x* – направленная перпендикулярно к штриху интерференционного поля лежала в плоскости поверхности образца, а ось *z* совпадала с нормалью к поверхности. Тогда пространственное *x*-распределение интенсивности пучка накачки примет вид:

$I(x) = I_0 (1 + a \cos(2\pi x / \Lambda)),$

где a – глубина модуляции, Λ – пространственный период интерференционной картины. Будем считать полимерную пленку оптически тонкой, т.е. не будем учитывать изменение интенсивности накачки по оси *z*.

При анализе расширения полимера под действием периодического теплового поля лазерного импульса в объеме пленки ограничимся двумерной задачей. Таким образом, необходимо рассматривать только расширение/сжатие полимера вдоль нормальной к поверхности пленки оси *z* и перпендикулярной штриху решетки оси *x*.

В общем случае [5-6] пространственный профиль теплового поля, инициированного лазерным импульсом, не повторяет профиль интенсивности пучка накачки. Однако, для того чтобы основное внимание уделить рассмотрению вязкоупругих процессов в пленке, будем считать для простоты, что лазериндуцированное тепловое поле задается следующим выражением:

$$T(x,t) = T_0 + \frac{\Delta T}{2} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \cdot \exp\left[\frac{t}{\tau_R}\right], \quad (1)$$

где Λ – пространственный период интерференционного поля накачки, ΔT – амплитуда моду-



Рисунок 4. Темновая динамика сигналов дифракции рельефно-фазовой решетки на пленке ПВС



Рисунок 5. Динамика ДЭ рельефной решетки при комплексном воздействии. Участок 1 – запись решетки, 2 – воздействие дополнительного импульса, 3 – повторная запись первоначальной структуры. N – число импульсов накачки

ляции и τ_R – характерное время релаксации теплового поля соответственно. Так, для рассматриваемого случая синусоидального поля $\tau_R = \Lambda^2/4\pi^2 a^2$, где a^2 – коэффициент температуропроводности среды.

Для описания вязкоупругих процессов предложена сравнительно простая и наглядная модель сосредоточенных параметров вязкости и упругости полимерной матрицы. В рамках этого подхода элементарно малый объем полимера характеризуется некоторыми параметрами η и *E*, имеющими физический смысл коэффициента вязкости и коэффициента упругости среды соответственно. В рамках этого подхода не учитывается взаимодействие между элементарными объемами, что ограничивает применение модели, случаем относительно малых и медленных движений полимера.

Относительные изменения размеров элементарного объема є находятся независимо по осям *x* и *z* из закона Гука для упругих напряжений: $\varepsilon = \sigma/E$ и закона Ньютона для пластических деформаций: $\dot{\varepsilon} = \sigma/\eta$

В общем случае процесс расширения полимера задается тензором напряжений, причем наиболее простой вид тензор будет иметь в системе координат совпадающей с главными осями тензора. Очевидно, что в нашем случае главными осями тензора будут нормаль к поверхности пленки – ось *z* и направление волнового вектора $K = 2\pi/\Lambda$ интерференционного поля – ось *x*. Компоненты тензора напряжений в объеме полимера положим пропорциональными температуре $\sigma_{ij}(x,t) \sim T(x,t)$ и, принимая во внимание изотропность среды, пренебрежем в первом приближении тензорным характером напряжений в пленке, считая:

$$\sigma_{xx}(x,z,t) = \sigma_{zz}(x,z,t) = \sigma(x,z,t) = bT(x,t).$$



Рисунок 6. Механические модели, применяемые для описания вязкоупругих свойств полимеров: а – модель Максвелла, 6 – модель Кельвина-Фойгта.

172 ВЕСТНИК ОГУ №12 (148)/декабрь`2012

Далее заметим, что сам процесс расширения полимера по осям z и x неизотропен. Так, если расширение полимера вдоль нормали можно считать расширением в свободную среду, т.е. считать его необратимым, то для латеральной координаты расширение сильно разогретых областей полимера (максимумов интерференционного поля) будет сопровождаться сжатием менее прогретых областей (минимумов), что после выравнивания теплового поля в пленке приведет к возникновению обратного процесса имеющего характер вязкоупругой релаксации. Поэтому, для описания процесса вязкоупругого расширения полимера вдоль оси z была выбрана модель Максвелла (рис. 6а), а для описания упруговязкого сжатия/релаксации пленки вдоль оси х-модель Кельвина-Фойгта (рис. 66) [7]. Здесь σ – локальное напряжение, η и *E* – коэффициенты вязкости и упругости соответственно.

В этом случае относительное удлинение элементарного объема вдоль оси *z* складывается из упругой $\varepsilon_{z1}(x,t)$ и вязкой $\varepsilon_{z2}(x,t)$ частей, и уравнение деформации записывается как:

$$\dot{\varepsilon}_{z}(x,t) = \dot{\varepsilon}_{Z1}(x,t) + \dot{\varepsilon}_{Z2}(x,t) =$$
$$= \dot{\sigma}(x,t) / E + \sigma(x,t) / \eta.$$
(2)

Учитывая простейший вид динамики теплового поля (1) из уравнения (2) можно определить $\varepsilon_z(x,t)$ и, переходя к абсолютным деформациям, получить выражение для высоты профиля рельефной структуры:

$$h(x,t) = \int_{0}^{H_0} \varepsilon_Z(x,t) \cdot dz =$$
$$= b H_0 \left(\frac{T(x,t) \cdot \tau_R}{\eta} + \frac{(T(x,0) - T(x,t))}{E} \right), \quad (3)$$

где *H*₀ – толщина полимерной пленки.

Вязкоупругие процессы вдоль оси *х* описываются несколько сложнее. Так расширение более разогретых областей полимера сопровождается сжатием менее разогретых, поэтому в каждом элементарном объеме (см. рис. 6) напряжение $\sigma(x, t)$ делится между упругой $\sigma_1(x, t)$ и вязкой $\sigma_2(x, t)$ компонентами. Причем, можно показать, что при $t \to 0$, $\sigma_1 \to 0$ и $\sigma_2 \approx \sigma$, а при $t \to \infty$, наоборот, $\sigma_2 \to 0$, $\sigma_1 \approx \sigma$. Уравнение деформации в этом случае имеет вид:

$$\sigma(x,t) = \sigma_1(x,t) + \sigma_2(x,t) =$$

= $E \cdot \varepsilon_x(x,t) + \eta \cdot \dot{\varepsilon}_x(x,t),$

или:

$$\dot{\varepsilon}_{X}(x,t) + \frac{E}{\eta} \cdot \varepsilon_{X}(x,t) = \frac{b}{\eta}T(x,t)$$

Решение этого уравнения для относительных смещений записывается как:

$$\varepsilon_{x}(x,t) = b \frac{\exp\left[\left(\tau_{R}^{-1} - \frac{E}{\eta}\right) \cdot t\right] - 1}{\eta/\tau_{R} - E} T(x,t)$$

Переходя к абсолютным смещениям штриха решетки вдоль оси *x* и, учитывая граничные условия $\Delta x(0,t) = \Delta x(\Lambda/2,t) = 0$, можно записать:

$$\Delta x(x,t) = \int_{0}^{\Lambda} \varepsilon_{x}(\xi,t) \cdot d\xi =$$
$$= \frac{b\Delta T\Lambda}{4\pi} \cdot \frac{\exp\left[-E \cdot t/\eta\right] - \exp\left[-t/\tau_{R}\right]}{\eta/\tau_{R} - E} \cdot \sin\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right)$$
(3)

Здесь $\Delta x(x,t)$ – мгновенное смещение слоя полимерной пленки вдоль оси x, приводящее к соответственному искажению записанной рельефной решетки.

Таким образом, при неоднородном разогреве максимумы решетки расширяются по латеральной координате за счет минимумов, а при релаксации теплового поля профиль штриха решетки восстанавливается. Суммарный профиль решетки определяется выражением (2) с учетом его искажения (3).

Информация о записанной структуре может быть получена при дифракции излучения пробного лазера на рельефно-фазовой решетке, причем для исключения влияния объемных решеток на сигнал необходимо проводить считывание голограммы в отраженных лучах. Выражение для динамики сигналов дифракционного отклика в этом случае может быть записано аналогично работе [3] с небольшим уточнением в выражении для фазы:

$$\eta(m,t) = \frac{1}{\Lambda^2} \left| \int_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2} exp[-i\Phi(x',t)] exp[-2\pi i x' m/\Lambda] dx' \right|^2$$

где фазовый набег $\Phi(x,t) = 2h(x,t)$, *m* – порядок дифракционного максимума.

Однако важно отметить, что в реальных образцах при интенсивностях накачки обеспечивающих лазерный свеллинг полимера пространственная синусоидальность теплового

«Новые технологии микрохирургии глаза»

поля и экспоненциальный закон его релаксации не выполняются. В этом случае аналитически решение получить невозможно, и уравнения (2)-(3) нужно решать в численном виде. К тому же при таких тепловых воздействиях η и *E* являются функциями температуры.

Так при повышении температуры полимера выше температуры стеклования в несколько раз уменьшается константа вязкости полимера. Экспериментально это выражается в существовании пороговой мощности при записи решетки на поверхности полимера, т.е. образование рельефной структуры начинается с определенной плотности мощности пучка накачки, а при меньших мощностях рельефная решетка не записывается.

На рисунке 7 представлены графики кинетики записи стационарной решетки с учетом модели Максвелла и Кельвина-Фойгта. Из рисунка 8-9 видно качественное согласие теоретической модели с экспериментом.



Рисунок 7. Кинетика записи стационарной рельефно-фазовой решетки для Z-расширения (модель Максвела) – 1; X-сжатия (модель Кельвина-Фойгта) – 2, и для суммы этих процессов – 3 (Теория)



Рисунок 8. Кинетика записи стационарной рельефно-фазовой решетки первым импульсом накачки в пленке ПВС Окрашенной различными красителями (Эксперимент и теория)



Рисунок 9. Кинетика модуляции стационарной рельефно-фазовой решетки в пленке ПВС дополнительным лазерным импульсом

Численные теоретические расчеты показали, что для исследуемого релаксационного процесса главную роль играет температурная зависимость $\eta(T)$. Таким образом, более резкий передний фронт объясняется «размягчением» полимера, уменьшением η , при высоких температурах инициированных тепловым полем лазерного импульса. В дальнейшем температура полимера уменьшается, η увеличивается, и стадия релаксации затягивается. Варьируя вид зависимости $\eta(T)$, мы можем добиться хорошего согласия экспериментальной и теоретической кривых. Результат такой оптимизации представлен на рис. 10.

В аналитическом виде, упрощено, найденную зависимость можно представить в виде:

$$\eta(T) = \eta_{\min} + \frac{\eta_{\max}}{\exp\left(\frac{T - T_G}{\Delta T}\right) + 1},$$

где η_{max} и η_{min} – максимальные и минимальные значения вязкости при малых и больших температурах соответственно, T_G – температура стеклования и ΔT – температурный диапазон, в котором происходит изменение вязкости полимера.

В дальнейшем, с развитием математической модели, и поиском экспериментального метода оценки амплитуды теплового поля в полимерном образце планируется получить зависимость $\eta(T)$ в абсолютных единицах.



Рисунок 10. Зависимость $\eta(T)$, найденная из сравнения теоретической модели с экспериментом

Заключение

Таким образом, в данной работе с помощью голографических методов показано, что при добавлении в полимер малых (0.1% - 1% по массе) примесей альбумина или желатина увеличивается чувствительность пленки по отношению к записи в ней фазово-рельефной решетки, хотя при этом и уменьшается ее лучевая стойкость. Кроме того, в записанных на безпримесных полимерах голографических решетках проявляется темновая (постэкспозиционная) динамика, разворачивающаяся в диапазоне десятков секунд. Было обнаружено, что при дополнительном воздействии на записанную рельефную решетку неструктурированным лазерным лучом, вызывающим однородный разогрев полимера, ДЭ рельефно-фазовой решетки увеличивается. Суммарная величина эффекта при последовательном воздействии нескольких дополнительных импульсов может достигать 400-500%.

Данные эффекты позволяют управлять как свойствами полимерных материалов, так и характеристиками записанных на них решеток, что может найти применение в различных медицинских приложениях и оптоэлектронных системах управления световыми потоками. Кроме того, полученные результаты могут стать основой разработки новых бесконтактных динамических методов определения вязкоупругих характеристик биотканей и полимерных сред. 29.09.2012

Список литературы:

^{1.} Корниловский И.М. Медико-биологические аспекты рефракционного кератомоделирования лазерным излучением. Офтальмол. журн. 1991; 6: 329-332.

Корниловский Й.М. Механизм лазериндуцированного рефракционного кератомоделирования и его новые возможности при интрастромальном воздействии излучением фемтосекундного лазера. Рефракц. хирургия и офтальмология» 2009, 9(2). – С. 4-12.

- 3. Малышев, А.Ю, Малышев Л.Ю., Битюрин Н.М. Модель лазерного свеллинга полимеров при воздействии наносекундных импульсов// Квантовая электроника. 2005. – № 9. – С. 825-830. 4. Malyshev A., Birytin N., Laser svelling of soft biological tissue by IR pulses. Appl. phys.A. 2004. V.79. – P.1175-79.
- Мајувнеч А., Биуцин К., Еабст Svening от soit облодски јакон от развет у призка. 2004. ч. г.э. г. п. 175-г.э.
 Кучеренко М.Г., Русинов А.П. Оптическая запись нестационарных пространственных структур в системе насыщаемых трехуровневых центров. // Квантовая электроника. 2004. Т. 34.– №8. С. 779-784.
 Кучеренко М.Г., Русинов А.П. Запись и распад нестационарных решеток в системе насыщаемых трехуровневых центров // Оптика и спектр. 2004. Т. 37. №6. С. 1026-1033.
 Кучеренко М.Г., Русинов А.П. Кинетика фотохимической записи стационарных решеток в кислородопроницаемых полической стационарных решеток в кислородопроницаемых полической записи стационарных решеток в кислородопроницаемых полической стационарных решеток в кислородопроницаемых полической стационарных решеток в кислородопроницаемых полической стационарных в сору в консуль с таках в сору в с таках в сору в с таках в сору в консуль с таках в сору в с таках в
- мерах с триплетной сенсибилизацией // Известия РАН. Серия физическая. 2006 Т. 70. № 9. С. 1262–1266.

Сведения об авторах:

Русинов Александр Петрович, доцент кафедры радиофизики и электроники

Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент e-mail: sano232@mail.osu.ru

Кучеренко Михаил Геннадьевич, директор Центра лазерной и информационной биофизики

Оренбургского государственного университета, заведующий кафедрой радиофизики и электроники. доктор физико-математических наук, профессор, e-mail: clibf@mail.osu.ru

Федоров Дмитрий Сергеевич, аспирант кафедры радиофизики и электроники

Оренбургского государственного университета, e-mail: fed777dim@rambler.ru 460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13, тел. (3532) 37-25-08, 66-41-58

UDC 778.38.01:535

Rusinov A.P., Kucherenko M.G., Fedorov D.S. HOLOGRAPHIC RECORDING OF THE RELIEF-PHASE GRATINGS IN POLYMERIC MEDIA BY THE LASER SWELLING MECHANISM

The process of laser initiation of relief structures on the films surface of polyvinyl alcohol (PVA) by the laser swelling mechanism. Laser action was selected in which ablation of the polymer excluded. The simple mathematical model of the recording of the relief-phase gratings by the laser swelling mechanism was proposed and the calculations which made on the basis of a theoretical model were compared to experimental data.

Keywords: laser swelling, relief-phase grating, diffractive efficiency, viscoelasticity.

Bibliography:

- 1. Kornilovskiy I.M. Medical and biological aspects of refractive keratomodelling by laser radiation. Ophthalmol. jour. 1991; 6: P. 329-332
- 2. Kornilovskiy I.M. Mechanism of laserinduced refractive keratomodelling and its new possibilities at inrastromal influence by femtosecond laser radiation. Refractive surgery and ophthalmology. 2009, 9(2). - P. 4-12.
- 3. Malyshev, A.Yu, Malyshev L.Yu., Bityurin N.M. Model of polymers laser swelling at nanosecond impulses influence// Quantum electronics. 2005. - № 9. - P. 825-830.
- 4. Malyshev A., Birytin N., Laser swelling of soft biological tissue by IR pulses. Appl. phys.A. 2004. V.79. P.1175-79.
- 5. Kucherenko M.G., Rusinov A.P. Optic record of non-stationary extensional structures in the system of saturable threelayer centres// Quantum electronics. 2004. - Vol. 34. - №8. - P. 779-784
- 6. Kucherenko M.G., Rusinov A.P. Record and disintegration of non-stationary gratings in the system of saturable threelayer centres // Optic and srectrum. 2004. -Vol.97. -№6. -P. 1026-1033.
- 7. Kucherenko M.G., Rusinov A.P. Kinetics of photochemical record of stationary gratings in oxygen-permeable polymers with triplet sensibilization // Izvestiya RAS. Physical series. 2006 Vol. 70. № 9. - P. 1262-1266.