

# Лазерное обесцвечивание татуировок: новый подход

А.Г.Шубный, В.С.Жигарьков, В.И.Юсупов, А.П.Свиридов

*Изучена динамика образования и релаксации микропузырьков в фантоме татуированной кожи из полиакриламидного гидрогеля под действием серии импульсов лазерного излучения длительностью  $\sim 15$  нс. Показано, что рост микропузырьков происходит в течение нескольких миллисекунд, а время их жизни варьируется от нескольких секунд до нескольких часов в зависимости от содержания воды в фантоме и флюенса (плотность энергии) лазерного излучения. Установлено, что многоимпульсный режим лазерного воздействия по сравнению с режимом одиночного импульса позволяет как снизить флюенс лазерного излучения, так и существенно повысить степень обесцвечивания фантома. Найдена область параметров (число импульсов, флюенс), в которой большая концентрация нежелательных (блокирующих лазерное излучение) долгоживущих пузырьков не образуется, а эффект обесцвечивания максимален. Предложен механизм эффективного удаления татуировок, основанный на селективном термоллизе в условиях снижения теплопроводности среды вблизи пигментированных частиц за счет образования микропузырьков.*

**Ключевые слова:** удаление татуировок, фантом татуированной кожи, оптическое обесцвечивание, многоимпульсный режим, механизм обесцвечивания, влияние микропузырьков.

## 1. Введение

Нанесение татуировок на тело человека является одним из древнейших искусств [1]. В современной молодежной культуре они чрезвычайно популярны как средство выражения индивидуальности. Однако с течением времени взгляды, ценности и вкусы человека могут меняться, поэтому велика потребность в эффективных методах удаления татуировок. Известно, что в США рынок удаления татуировок в десятки раз превосходит рынок их нанесения. «Золотым стандартом» удаления татуировок в настоящее время является воздействие импульсным лазерным излучением на татуированную кожу. Достоинство лазерного излучения состоит в способности селективно разрушать красящие чернила, оставляя окружающие ткани практически интактными [2].

Существенным ограничением использования лазеров для удаления татуировок является необходимость повторения процедуры, поскольку однократного облучения татуированной кожи, как правило, недостаточно. Требуемый эстетический эффект достигается лишь после нескольких сеансов, которые повторяют примерно раз в месяц [3]. При используемых обычно значениях флюенса (энергия лазерного излучения, приходящаяся на единицу площади) до  $10 \text{ Дж/см}^2$  [3] воздействие уже одним лазерным импульсом приводит к образованию в дерме кожи долгоживущих газовых пузырьков, блокирующих проникновение света в более глубокие слои кожи. С ростом лазерного флюенса количество газовых пузырьков быстро увеличивается, однако при этом растет вероятность различных осложнений [3].

Частицы чернил представляют собой структуры с размерами 30–300 нм. В их состав входят оксиды различных металлов (алюминий, железо, медь, титан и др.). Исключением являются черные чернила, в которых в основном используется сажа (carbon black). Вводимые под кожу чернила содержат также растворитель на водной или спиртовой основе, глицерин, различные добавки для поддержания устойчивого коллоидного раствора, загустители и др. [4].

Для татуировочных частиц с размерами 100–300 нм время тепловой релаксации составляет  $\sim 10$  нс [5]. Поэтому при длительности лазерного импульса менее 10 нс энергия локализуется преимущественно в самих частицах [6], приводя к эффективному разрушению поглотителя [7]. По этой причине для удаления татуировок активно используются наносекундные лазерные установки [5–7].

В последнее время помимо наносекундных импульсов на практике и в экспериментальных исследованиях широко используются пикосекундные лазерные импульсы [8–11]. Это увеличивает эффективность разрушения наиболее мелких частиц чернил, время термических релаксаций которых лежит в субнаносекундном диапазоне. В работе [12] на образцах хлопковой ткани и свиной кожи показано, что при облучении фемтосекундными импульсами можно без повреждения эффективно очистить их от черных чернил, нанесенных на тыльную сторону, тогда как наносекундный лазер подобного эффекта не дает. С другой стороны, фемтосекундные лазеры стоят значительно дороже традиционно используемых в настоящее время.

Помимо длительности импульса, на эффективность лазерного обесцвечивания татуированной кожи влияют длина волны излучения, число импульсов в одной процедуре и интервал между процедурами. Так, для зеленого, черного, голубого и пурпурного цветов татуировок наиболее подходят длины волн 694 и 755 нм, тогда как для красного, оранжевого и желтого – 532 нм [7]. Что касается числа импульсов, то обычно ограничиваются всего

А.Г.Шубный, В.С.Жигарьков, В.И.Юсупов, А.П.Свиридов. Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, 108840 Москва, Троицк, ул. Пионерская, 2; e-mail: sviridoa@gmail.com

Поступила в редакцию 19 ноября 2020 г.

лишь одним, поскольку эффект «беления» кожи наступает сразу после облучения вследствие образования долгоживущих пузырьков [13]. Наличие пузырьков делает среду сильнорассеивающей, и последующие импульсы оказываются неэффективными [13].

Современные протоколы удаления татуировок допускают несколько проходов однократных импульсов по одному участку татуированной кожи в течение одного сеанса с промежутком 20 мин, за время которого число газовых пузырьков значительно уменьшается [13] (метод R20). Для ускорения выхода газов дополнительно применяются специальные кремы [14, 15] (метод R0).

Другой разрабатываемый в последнее время подход, повышающий эффективность лазерного удаления татуировок путем ликвидации образующихся микропузырьков, заключается в использовании генераторов акустических импульсов [16]. Так, например, аппарат RAP (Rapid Acoustic Pulse device) (SkinCare Physicians, Chestnut Hill, США) генерирует короткие (100–200 нс) ударные волны с частотой 100 Гц. Удаление микропузырьков при воздействии ударной волны происходит в результате их дробления и сильного сжатия [16].

Хотя лазерное удаление татуировок продолжает оставаться «золотым стандартом», по сути в рамках существующих подходов достигнут предел его эффективности и безопасности лазерного удаления татуировок обусловлено известным эффектом накопления [17] при воздействии на кожу серии лазерных импульсов с флюенсом ниже порога обесцвечивания для одиночного импульса.

Цель настоящей работы состоит в установлении закономерностей при лазерном обесцвечивании фантома татуированной кожи и в определении параметров (число облучений, лазерный флюенс), обеспечивающих наибольший эффект обесцвечивания чернил при минимизации флюенса лазерного излучения.

## 2. Материалы и методы

### 2.1. Краситель

В работе использовались татуировочные чернила Fuschia (розовый) компании Intenze (США), широко применяемые из-за разнообразия их палитры и надежного качества. В состав чернил Fuschia входит родамин (С.I. 45170:2), наночастицы  $TiO_2$ , дистиллированная вода, спирт и противовоспалительные добавки.

Характерные размеры частиц чернил и элементный состав были определены нами с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) PHENOM ProX (Phenom World, Нидерланды), снабженного анализатором EDX. На СЭМ-изображении (рис.1,а) отчетливо видны округлые частицы с размерами 100–350 нм. Согласно EDX-анализу, основу элементного состава красителя составляют кислород (69%) и титан (26%).

Для дополнительной характеристики красителя Fuschia определялись его оптические свойства, а именно, спектр комбинационного рассеяния (КР), спектры поглощения и фотолюминесценции. Измерение спектра КР (рис.1,б) проводилось на высушенном образце чернил, предварительно нанесенных на подложку из силикатно-

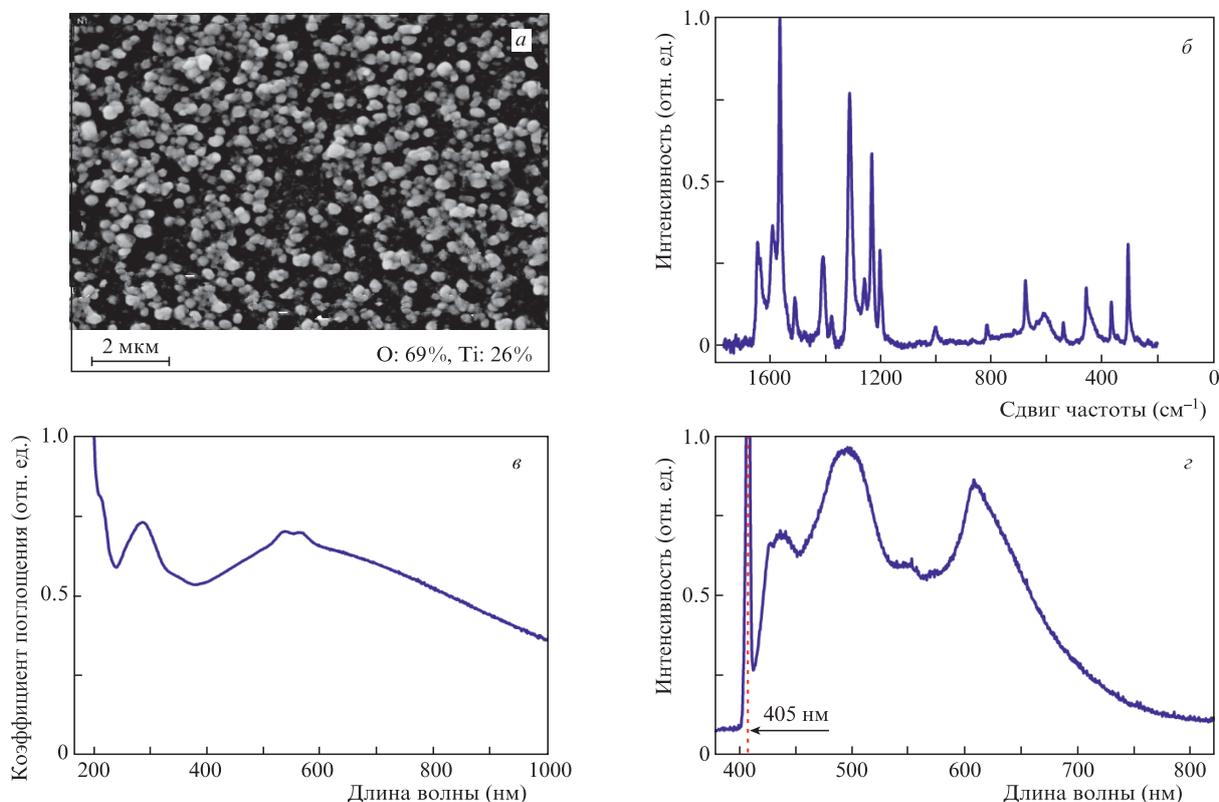


Рис.1. Характеристики чернил Fuschia (Intenze, США): а – СЭМ-изображение микрочастиц, показан элементный состав, определенный с помощью EDX-анализа; б – спектр КР чернил, нанесенных на подложку из силикатного стекла; в – спектр поглощения водного раствора татуировочных чернил; г – спектр фотолюминесценции водного раствора чернил при возбуждении непрерывным лазерным излучением с  $\lambda = 405$  нм.

го стекла. При измерении спектров поглощения (рис.1,а) и фотолюминесценции (рис.1,б) использовалась прямоугольная кювета толщиной 1 мм с водным раствором татуировочных чернил при массовой концентрации  $\sim 0.001\%$ . Возбуждение фотолюминесценции осуществлялось непрерывным излучением диодного лазера мощностью 100 мВт с длиной волны 405 нм. Измерения выполнялись с использованием спектрофотометра Cary 50 (Varian, США), спектрометра QE65000 (Ocean Optics, США) и КР-спектрометра (Nicolet Almega XR, США).

В спектре КР (рис.1,б) в области  $1200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  присутствуют пики, характерные для родамина, а в области  $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$  – для наночастиц  $\text{TiO}_2$ . В спектре поглощения, кроме интенсивных полос в коротковолновом диапазоне, имеется широкая полоса в области  $500\text{--}600\text{ нм}$ . Для спектра люминесценции красителя Fuschia отличительной особенностью является наличие двух широких полос с максимумами на длинах волн 500 и 610 нм.

## 2.2. Фантом татуированной кожи

Кожа человека состоит в основном из воды (50%–70%), глюкозы, гликогена, полисахаридов и белков (в коллагеновых волокнах). Живые клетки эпидермиса богаты глукатином, меланином, каротиноидным пигментом, аскорбиновой кислотой, минеральными солями [18].

Для имитации химического состава и физических свойств дермы кожи нами был разработан композиционный материал, состоящий в основном из полиакриламидного гидрогеля и коллагена [19]. Отметим, что полиакриламидный гидрогель ранее применялся нами при изготовлении оптических и теплофизических эквивалентов хрящевых тканей и оснастки для калибровки лазерных медицинских аппаратов [20]. Для синтеза гидрогеля использовали акриламид и бисакриламид в соотношении 4:1. Степень сшивок (отношение массы сшитого полимера к общей массе исследованного образца) задавалась долей персульфата аммония, который добавляли в качестве инициатора полимеризации [20]. В нашем случае степень сшивок образцов составляла 1:19, от нее существенно зависит коэффициент рассеяния фантома биологической ткани и в определенной степени – его механические свойства, в частности эластичность [20]. При степени сшивок 1:19 образец полиакриламидного гидрогеля толщиной около 1 мм весьма эластичен и прозрачен.

Для изготовления фантома дермы кожи водный раствор мономеров акриламида и бисакриламида заливали в пространство между двумя покровными стеклами, расположенными на расстоянии 170 мкм друг от друга, туда же добавляли персульфат аммония, инициирующий полимеризацию и поперечные сшивки. В результате полимеризации создавалась однородная пленка размером  $\sim 25 \times 25\text{ мм}$ . Боковые участки покровных стекол покрывали расплавленным парафином, что предохраняло фантом от высыхания при длительном хранении. На рис.2 представлены схематичное изображение фантома татуированной кожи, представляющего собой фантом дермы, содержащий чернила, его фотография и спектры пропускания с красителем и без. Добавление красителя Fuschia приводит к уменьшению пропускания света во всем регистрируемом диапазоне длин волн с максимальным эффектом в области  $500\text{--}600\text{ нм}$ .

В ряде экспериментов варьировали концентрацию воды в образцах. Для этого верхнее покровное стекло

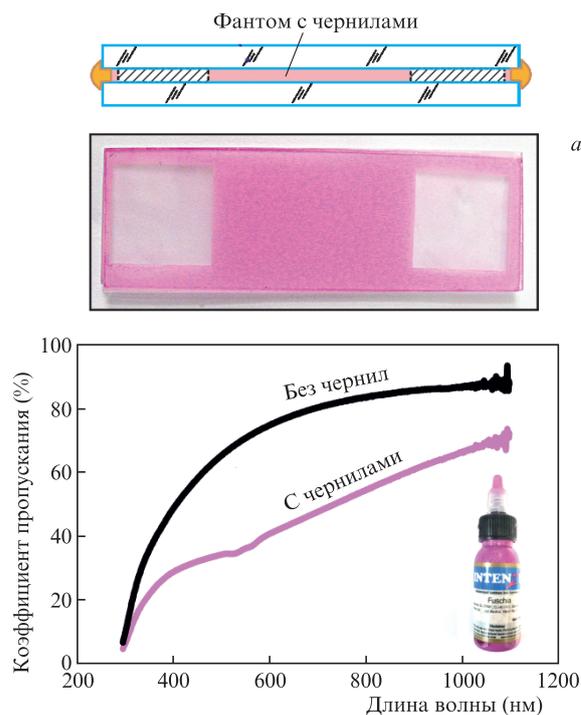


Рис.2. Характеристики фантома татуированной кожи: а – схематичное изображение используемого в работе фантома с татуировочными чернилами – поперечный разрез и его фотография сверху; б – спектр пропускания фантома без чернил и с чернилами Fuschia.

удаляли, а вместо него устанавливали рамку, удерживающую края пленки с изначальным содержанием воды 70%. Образец постепенно высыхал на воздухе при комнатной температуре, что контролировали взвешиванием. При достижении требуемого содержания воды образец опять покрывали стеклом, а боковые промежутки между стеклами герметизировали парафином. Хотя физическая толщина образца при этом уменьшалась, как показали измерения, его оптическая плотность, обусловленная поглощением света пигментами и рассеянием на частицах, практически не изменялась.

## 2.3. Экспериментальная установка

Для облучения фантомов кожи и регистрации в режиме реального времени изменений оптических свойств в области лазерного воздействия использовалась экспериментальная установка, схема которой представлена на рис.3.

Основу установки составляет «силовой» Nd:YAG-лазер (LOTIS T11, Беларусь) 1 с длиной волны излучения  $\lambda = 532\text{ нм}$  и длительностью импульса  $\tau = 15\text{ нс}$ . Лазер позволял работать в режиме одиночных импульсов. Мощность лазерного излучения регулировалась поляризационным ослабителем 2 и контролировалась с помощью измерителя (S310C, Thorlabs, США).

После ослабителя излучение фокусировалось линзой 3 и направлялось на диафрагму 4 диаметром 0.3 мм. С помощью линзы 5 на поверхности образца формировалось изображение диафрагмы. Объектами исследования были фантомы татуированной кожи, заключенные между покровными стеклами 6. С помощью микрообъектива (20 $\times$ ) 7 формировалось увеличенное изображение поверхности фантома в плоскости матрицы цифровой камеры 8. Фантом освещался на просвет пучком белого света с помо-

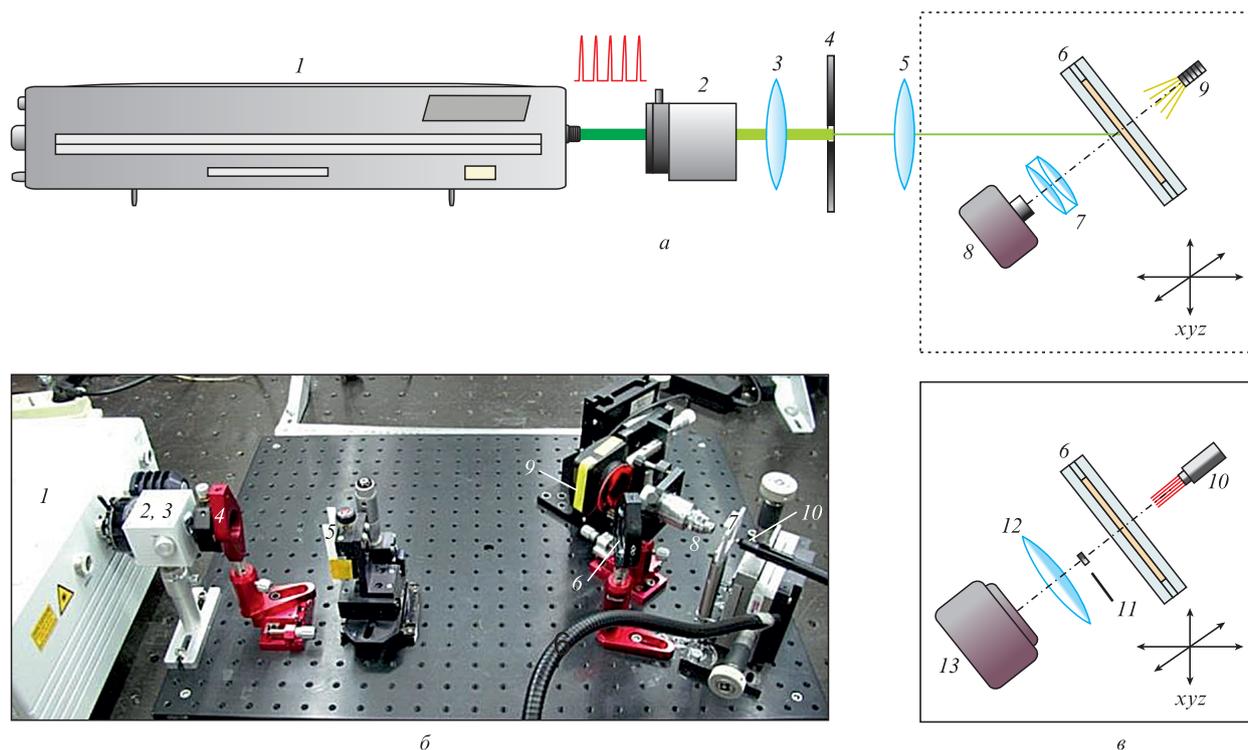


Рис.3. Принципиальная схема для визуализации происходящих процессов (а) и фотография основной части экспериментальной установки (б), а также схема части установки для регистрации интегральной интенсивности рассеянного света (в) (1 – лазер, 2 – ослабитель, 3, 5 и 12 – линзы, 4 – диафрагма, 6 – стеклянные пластинки с фантомом, 7 – объектив, 8 – видеокамера, 9 – осветитель, 10 – лазерная подсветка, 11 – блокирующая заслонка, 13 – фотодиод).

щью волоконного оптического жгута 9. Перед камерой устанавливался оптический фильтр, прозрачный в красной области и отсекающий излучение лазера и более коротковолновое излучение. Для исследований быстропротекающих процессов измерялась динамика интегральной интенсивности рассеянного фантомом света (рис.3,в). В этом случае подсветка осуществлялась с помощью пучка зондирующего полупроводникового лазера 10, а прямое излучение, прошедшее через фантом, блокировалось круглой заслонкой 11. Рассеянное вперед излучение с помощью линзы 12 направлялись на фотодиод 13.

#### 2.4. Обработка СЭМ-изображений

Для определения концентрации наночастиц и агломератов  $\text{TiO}_2$  проводилась специальная обработка СЭМ-изображений облученных и интактных областей образцов фантомов татуированной кожи. Предварительно наночастицы, содержащие титан, выделялись с помощью EDX-анализа. Далее на цифровых СЭМ-изображениях в градациях серого оценивались яркости пикселей  $B_i$ , отнесенных к отдельной наночастице, определялись средняя величина  $\bar{B}_i$  и стандартное отклонение  $\Delta$ . В качестве наночастицы принимались области изображения с  $B_i \geq \bar{B}_i - \Delta$ . На основании полученных данных строились усредненные по выделенному участку изображения профили доли площади, занятой наночастицами  $\text{TiO}_2$ .

#### 2.5. Обработка оптических изображений

Количественная оценка степени обесцвечивания образцов осуществлялась следующим образом. Сравнивались два кадра, полученных при съемке в проходящем

свете (схема рис.3,а): до и после лазерного воздействия. Обработка полученных изображений проводилась в среде MATLAB. В области, где визуально обесцвечивание достигало наибольшей величины, выделялся квадрат размером  $50 \times 50$  пикселей и вычислялась средняя интенсивность света  $I$ , зарегистрированная этими пикселями. Подобным образом в той же области определялась средняя интенсивность  $I_0$  до облучения. Степень обесцвечивания находилась по формуле  $S = 100(I - I_0)/(I_1 - I_0)$ , где  $I_1$  – средняя интенсивность в случае неокрашенного фантома. Таким образом, в отсутствие обесцвечивания  $S = 0$ , а в случае полной деградации чернил  $S = 100\%$ . Строго говоря, величина  $S$  характеризует степень просветления в видимом диапазоне спектра. Однако, поскольку прошедший зондирующий свет становится белым после лазерного воздействия, мы можем на основании данных наших экспериментов говорить об обесцвечивании. Отдельные экспериментальные точки на зависимостях  $S$  от флюенса получены в трех повторных экспериментах. Для них приведены средние значения и стандартные отклонения.

### 3. Результаты экспериментов

Для обнаружения закономерностей и выявления механизмов обесцвечивания татуированной кожи при многократном лазерном воздействии была проведена серия экспериментов. Изменение оптических свойств фантома под действием одиночного лазерного импульса продемонстрировано на рис.4. Видно, что сразу после импульсного воздействия интенсивность проходящего света в лазерном пятне уменьшается (рис.4,б). Здесь четко выделяется обширная область 1 с короткоживущими микрпузырьками и одиночный долгоживущий пузырек 2. Через

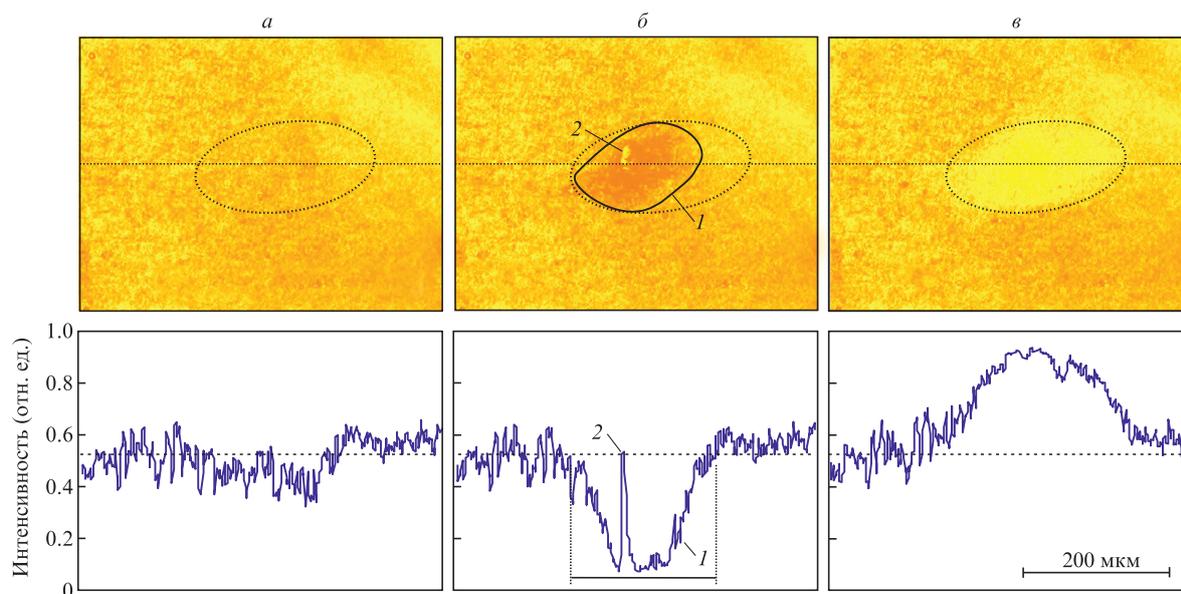


Рис.4. Обесцвечивание фантома татуированной кожи под действием одиночного лазерного импульса. Приведены выборочные кадры видеосъемки при освещении образца проходящим светом (рис.3,*a*) и соответствующие профили интенсивностей света вдоль линий, проходящих через центр пятна (пунктирные горизонтальные прямые на кадрах) до облучения (*a*), сразу после облучения (*b*) и через 1 мин после облучения (*в*); 1 – область с короткоживущими микропузырьками (сплошной эллипс), 2 – долгоживущий пузырек; пунктирным эллипсом выделена обесцвеченная на кадре *в* область. Содержание воды в фантоме 30%.

одну минуту в области лазерного воздействия уже наблюдается обесцвечивание (рис.4,*в*), которое стабильно сохраняется на одном уровне в течение длительного времени. Эксперименты показали, что короткоживущие микроскопические пузырьки исчезали за несколько секунд, тогда как более крупные (не менее 10 мкм) долгоживущие пузырьки могли оставаться стабильными до 10 минут и более.

Изучение фантома с использованием СЭМ и EDX-анализа показало (рис.5), что в облученной области происходит существенное уменьшение крупных агломератов  $\text{TiO}_2$ . После математической обработки исходного СЭМ-изображения (рис.5,*a*) в области лазерного воздействия отчетливо выделяется пятно с существенно меньшим содержанием наночастиц  $\text{TiO}_2$  (штриховая окружность на рис.5,*б*). Из усредненного профиля доли площади изображения, занятой наночастицами  $\text{TiO}_2$  (рис.5,*в*), следует, что в области лазерного воздействия эта доля уменьшается примерно в пять раз.

На рис.6 представлены временные зависимости интенсивности рассеянной компоненты пучка зондирующего лазера ( $\lambda = 650$  нм), проходящего через фантомы татуированной кожи, при воздействии на них одиночным лазерным импульсом (эксперименты по схеме рис.3,*в*). Видно, что сразу после воздействия интенсивность за несколько миллисекунд возрастает до своего предельного значения (рис.6,*a*), причем динамика этого процесса практически не зависит от содержания воды в образце. В дальнейшем, как следует из рис.6,*б*, интенсивность рассеянного света остается на том же уровне или монотонно уменьшается в зависимости от содержания воды в фантоме. Эксперименты показали, что при содержании воды  $\sim 10\%$  достигнутый максимальный уровень остается неизменным в течение не менее 24 ч. Если содержание воды больше или равно 30%, интенсивность рассеянного света со временем существенно уменьшается.

На рис.7 показана динамика пропускания излучения зондирующего лазера  $I(t)/I(0)$  (где  $I(t)$  – регистрируемое

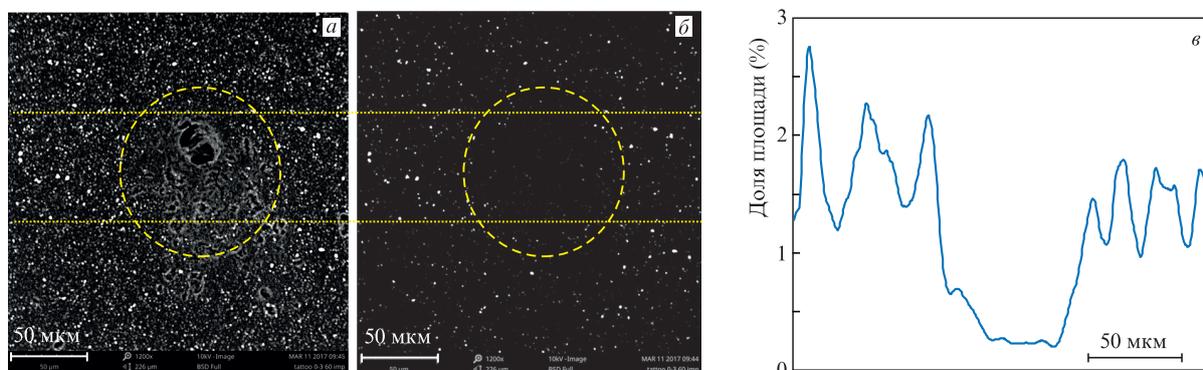


Рис.5. Область лазерного воздействия на фантоме татуированной кожи: *a* – СЭМ-изображение; *б* – результат математической обработки СЭМ-изображения с выделением агломератов  $\text{TiO}_2$ ; *в* – усредненный по выделенному точечными линиями участку изображения профиль доли площади изображения, занятой частицами  $\text{TiO}_2$ . Штриховой окружностью выделен участок с уменьшенным количеством крупных агломератов.

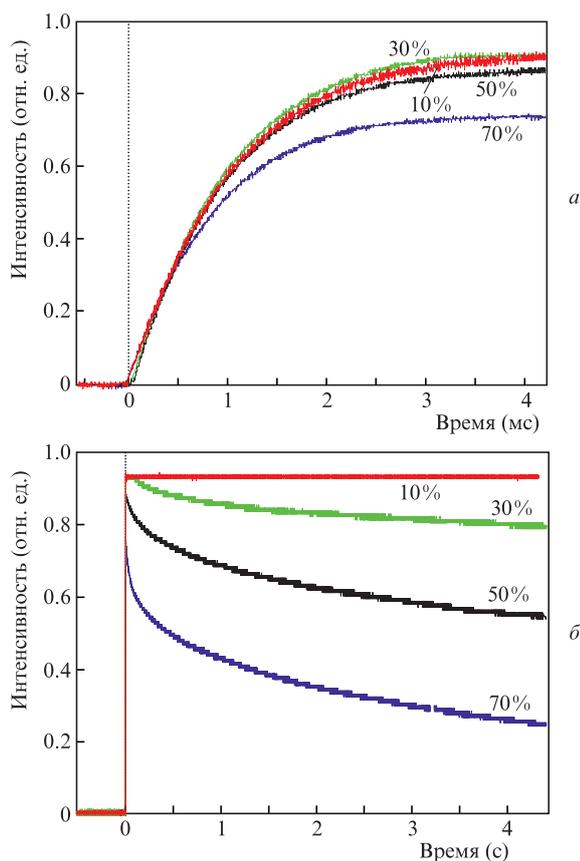


Рис.6. Динамика интенсивности рассеянного света зондирующего лазера в миллисекундном (а) и секундном (б) временных масштабах при облучении фантомов татуированной кожи с различным содержанием воды одиночными «силовыми» лазерными импульсами; флюенс 0.4 Дж/см<sup>2</sup>. Эксперименты выполнены по схеме рис.3,в.

значение интенсивности в момент времени  $t$ ,  $I(t)$  – интенсивность до лазерного «силового» воздействия) через фантом после воздействия лазерного импульса с различным флюенсом (рис.3,в, без заслонки 11). В начальный момент времени наблюдается скачок сигнала, вызванный «силовым» наносекундным лазерным импульсом. Сразу после этого резко уменьшается пропускание зондирующего излучения через образец. Затем интенсивность про-

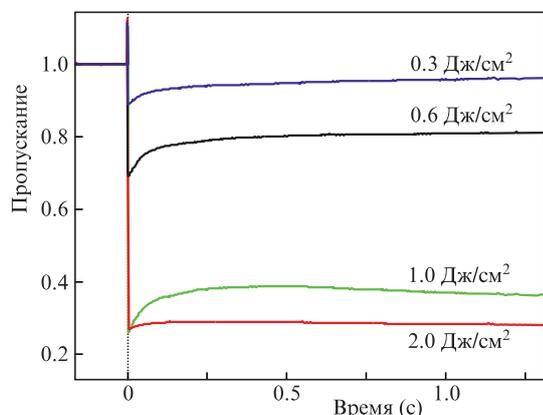


Рис.7. Динамика пропускания излучения зондирующего лазера при облучении фантомов татуированной кожи одиночными «силовыми» лазерными импульсами с различными флюенсами; содержание воды в фантомах 70%. Эксперименты выполнены по схеме рис.3,в в отсутствие заслонки 11.

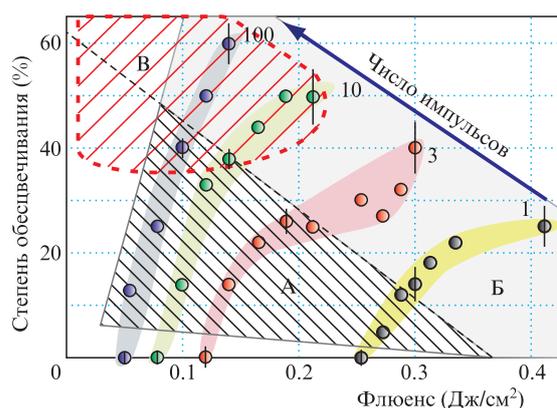


Рис.8. Зависимости степени обесцвечивания образца татуированной кожи с содержанием воды 70% от величины флюенса в одном импульсе и числа импульсов (1, 3, 10, 100) в серии. Условно выделены области с короткоживущими микропузырьками (А), долгоживущими пузырьками (Б) и область (В), в которой при отсутствии долгоживущих пузырьков ожидаемый эффект обесцвечивания максимален. Частота следования лазерных импульсов 1 Гц. Измерения проводились по схеме, представленной на рис.3,а.

шедшего зондирующего излучения остается неизменной (для самого большого флюенса  $\Phi = 2$  Дж/см<sup>2</sup>) или монотонно увеличивается до некоторого значения, зависящего от флюенса лазерного импульса.

На рис.8 представлены результаты исследования степени обесцвечивания фантомов татуированной кожи, на которые воздействовали серией лазерных импульсов (1, 3, 10, 100), следующих с частотой 1 Гц. Видно, что для всех серий импульсов существуют пороговые флюенсы, ниже которых обесцвечивания не происходит. Величина этого порога уменьшается с увеличением числа импульсов в серии. Для каждой серии импульсов, когда соответствующий порог превышен, степень обесцвечивания образца увеличивается с увеличением флюенса.

Обесцвечивание под действием лазерных импульсов сопровождается образованием пузырьков. Вблизи порога наблюдаются лишь короткоживущие микропузырьки. Последующее увеличение флюенса приводит к появлению достаточно больших долгоживущих пузырьков, при этом их число постепенно увеличивается. Отметим, что линия границы, разделяющей области с короткоживущими микропузырьками (область А на рис.8) и долгоживущими пузырьками (область Б на рис.8), описывается прямой  $S[\%] = 62 - 168\Phi[\text{Дж}/\text{см}^2]$ .

Как видно из рис.8, при воздействии серии (3, 10, 100) лазерных импульсов можно достичь гораздо большей степени обесцвечивания, чем при воздействии одиночного импульса. При этом максимальная степень обесцвечивания увеличивается с ростом числа импульсов. Для режима одиночных импульсов максимальная степень обесцвечивания составила  $\sim 25\%$ , а для серий из 3, 10, 100 импульсов – приблизительно 40%, 50%, 60% соответственно.

Следует отметить, что максимальная степень обесцвечивания для 3, 10 и 100 импульсов в серии достигается при флюенсе, значительно меньшем порогового значения в случае воздействия одиночного импульса. Так, степень обесцвечивания 60% может быть достигнута в серии из 100 импульсов при  $\Phi = 0.14$  Дж/см<sup>2</sup>, тогда как в случае воздействия одиночного импульса даже при  $\Phi = 0.4$  Дж/см<sup>2</sup> максимальная степень обесцвечивания не превышает 25%.

#### 4. Обсуждение результатов

Результаты экспериментов показали, что режим обработки фантома татуированной кожи серией лазерных импульсов позволяет значительно снизить пороговый лазерный флюенс и повысить степень обесцвечивания по сравнению с режимом одиночного импульса. Это указывает на то, что в результате действия первого и последующих импульсов происходят изменения физико-химических свойств материала фантома, что смещает процесс обесцвечивания в сторону более низких флюенсов. Остановимся подробнее на фактах и возможных механизмах, наблюдаемых в экспериментах.

Сразу после импульсного воздействия на фантом татуированной кожи интенсивность проходящего через него света в лазерном пятне уменьшается (см. рис.4,б), что связано с появлением обширной области с короткоживущими микропузырьками (область 1 на рис.4,б). На кадрах четко видны также более крупные долгоживущие пузырьки (область 2 на рис.4,б). Буквально через одну минуту после лазерного воздействия в области фокусировки уже наблюдается обесцвечивание, которое стабильно сохраняется на одном уровне в течение длительного времени (рис.4,в). К существенным изменениям, происходящим после импульсного воздействия на фантом, следует отнести также значительное (примерно в пять раз) уменьшение крупных агломератов  $TiO_2$  в облученной области (см. рис.5).

Измерения интенсивности прямой и рассеянной составляющих зондирующего излучения, проходящего через образец (см. рис.6, 7), и наблюдения с использованием микроскопа позволили констатировать, что в зоне лазерного воздействия образуются парогазовые микропузырьки. Размер и концентрация этих микропузырьков достигают максимальных значений через несколько миллисекунд после воздействия лазерного импульса (рис.6,а). Затем рассеяние зондирующего излучения, связанное с наличием пузырьков, уменьшается.

Время жизни лазерно-индуцированных пузырьков существенно зависит от содержания воды в фантоме и сокращается с его увеличением (рис.6,б). При содержании воды  $\sim 10\%$  достигнутый максимальный уровень интенсивности рассеянного света остается неизменным в течение не менее 24 ч, что говорит об образовании в этом случае устойчивой пористой структуры. В начале следующего лазерного импульса (интервал 1 с) часть этих пузырьков все еще остается (рис.6,б и 7). Отметим, что динамика процесса образования и релаксации пузырьков зависит также от флюенса лазерного импульса (рис.7).

Эксперименты показали (рис.8), что с каждым последующим лазерным импульсом модификация материала образца продолжается. Поскольку динамика обесцвечивания и динамика накопления микропузырьков взаимосвязаны, можно предположить, что образовавшиеся пузырьки играют определенную роль в процессе обесцвечивания фантома.

Рассмотрим возможные механизмы обесцвечивания фантомов татуированной кожи под действием импульсного лазерного излучения. Среди них можно выделить:

1. Оптоакустическую фрагментацию пигментированных частиц.
2. Фотохимический распад молекул пигмента.
3. Фотокатализ химических реакций в присутствии диоксида титана.

4. Термогидролиз пигментов.
5. Термический распад молекул пигмента при импульсном лазерном нагреве.
6. Травление пигмента сверхкритической водой.
7. Разрушение агломератов под действием взрывного кипения воды и пр.

В настоящее время наиболее распространенными являются модели, основанные на неравновесном и неоднородном лазерном нагреве частиц красителя для татуировок, согласно которым частицы разрушаются в результате воздействия ударных волн, генерируемых в них и в окружающей среде [21, 22]. Из-за неоднородности нагрева внутри частицы также могут возникать значительные механические напряжения, способные ее разрушить. В принципе возможно совместное действие ударных волн и теплового неоднородного расширения. Понижение порогового флюенса разрушения частиц серией лазерных импульсов можно также объяснить, например, процессом постепенного накопления дефектов и трещин до определенного критического уровня. Однако неясно главное – как разрушение частиц может привести к обесцвечиванию фантома. Ведь для этого в первую очередь необходимо разрушить молекулы пигментов. Следовательно, необходимо включить в рассмотрение химические процессы с участием молекул пигментов.

Наши исследования показали, что водный раствор чернил *Fuschia* остается устойчивым при длительном воздействии лазерного излучения с низким флюенсом ( $\sim 0.01$  Дж/см<sup>2</sup>). Следовательно, однофотонный распад молекул пигмента в нашем случае не происходит. Аналогичный вывод можно сделать и в отношении фотокатализа. Известно, что частицы оксида титана способны инициировать различные химические реакции, генерируя активные формы кислорода в водной среде при облучении видимым и УФ излучениями [23, 24]. Это однофотонный процесс, который определяется исключительно дозой облучения.

Во время лазерного импульса его энергия поглощается окруженными водой хромофорами – наночастицами (агломератами) красителя, нагревая их. За импульс такой наночастицей поглощается энергия  $\sigma_{\text{abs}}\Phi$ , где  $\sigma_{\text{abs}}$  – сечение поглощения. В отсутствие теплоотвода рост температуры наночастицы составляет

$$\Delta T = \frac{\sigma_{\text{abs}}\Phi}{V_{\text{np}}\rho_{\text{np}}c_{\text{np}}}, \quad (1)$$

где  $V_{\text{np}}$ ,  $\rho_{\text{np}}$  и  $c_{\text{np}}$  – объем, плотность и теплоемкость наночастицы соответственно.

Поскольку наночастица находится в жидкости, от нее в результате термодиффузии будет уходить поток тепла. Поэтому максимальная температура за время действия лазерного импульса достигается в центре наночастицы, при этом рост температуры будет меньше значения (1). Известно, что чем меньше время импульсного облучения, тем более тонкий слой жидкости нагревается вблизи наночастицы (температура около наночастицы спадает как  $1/r^3$ , а не как  $1/r$ , где  $r$  – расстояние от центра наночастицы) [25]. При этом характерное время установления температурного профиля составляет  $\tau_T = R^2/3a$ , где  $R$  – радиус наночастицы,  $a$  – коэффициент температуропроводности окружающей жидкости (для воды  $\sim 1.4 \times 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с). Для наночастицы радиусом 100 нм характерное время  $\tau_T \approx 100$  нс.

Если длительность лазерного импульса больше  $\tau_T$ , то за время его воздействия значительная часть энергии будет уходить на нагрев окружающей жидкости. Следует учитывать, что при слишком большой частоте следования лазерных импульсов наночастица не будет успевать остывать полностью за время между ними, поэтому на фоне ее импульсного нагрева будет наблюдаться постепенный рост средней температуры.

Хорошо известно, что константа скорости термического распада молекул подчиняется закону Аррениуса. Поэтому степень термического разрушения можно представить в виде интеграла:

$$\Gamma(t) = \int_0^t A \exp\left[\frac{-\Delta E}{k_B T(t')}\right] dt', \quad (2)$$

где  $A$  – коэффициент;  $\Delta E$  – энергия активации;  $k_B$  – постоянная Больцмана. Таким образом, степень разрушения (доля объема разрушенного материала) существенно зависит от температуры как функции времени.

При лазерном импульсном воздействии экстремальные условия (высокие температуры и давления), возникающие в течение определенного периода времени в непосредственной близости от поглощающей частицы, будут способствовать гидролизу органических молекул перегретой водой или паром. Нельзя исключить возможность образования и сверхкритической воды (критические параметры  $T_c = 646.9$  К,  $P_c = 22.06$  МПа) [26], которая, как хорошо известно, очень активно взаимодействует со всеми органическими соединениями и может вызывать их быстрое разрушение [27]. Отметим, что для проверки конкретных механизмов термического разложения или гидролиза пигментированных частиц требуются специальные исследования, позволяющие оценить значения скачков давления и температуры.

Мы полагаем, что один из возможных механизмов «многотипульсного» обесцвечивания водосодержащего фантома связан с образованием в нем микропузырьков. В нормальных условиях биологические ткани и их фантомы можно рассматривать как насыщенные растворы атмосферных газов, которые выделяются в виде микроскопических пузырьков даже при незначительном нагреве. В случае лазерного импульсного воздействия вблизи нагретых частиц также будут образовываться парогазовые микропузырьки. В результате теплопроводность среды, окружающей поглощающие частицы, существенно умень-

шится. Таким образом, при следующем импульсном воздействии их максимальная температура возрастет. Кроме того, значительно увеличится время температурной релаксации. Все это приведет, согласно (2), к увеличению степени температурного разрушения частиц красителя, а значит, к более эффективному обесцвечиванию фантома татуированной кожи.

Предложенный механизм пузырькового разрушения пигментированных частиц чернил иллюстрирует рис.9. В результате воздействия первыми лазерными импульсами происходит нагрев частицы пигмента (рис.9,*а*), при котором максимальная температура  $T_1$  лишь достигает или незначительно превышает порог разрушения. На следующей стадии из-за нагрева слоя воды вблизи частицы около нее происходит образование парогазового пузырька, который изолирует частицу от окружающей среды (рис.9,*б*). В условиях изоляции парогазовым пузырьком нагрев частицы последующими лазерными импульсами будет больше (рис.9,*в*). Максимальная температура в этом случае ( $T_2 > T_1$ ) может значительно превысить порог разрушения. Кроме того, из-за теплоизоляции время релаксации температуры также может значительно возрасти. В результате действия этих двух факторов вероятность разрушения пигмента, определяемая (2), резко увеличится, что и приведет к разрушению частицы (рис.9,*г*).

Поскольку в агломератах пигмента содержится вода, то при импульсном нагреве такой частицы до критической температуры  $\sim T_c$  ( $\sim 646.9$  К) произойдет взрывное кипение воды и давление внутри агломерата скачкообразно возрастет до близкого к критическому  $P_c$  ( $\sim 22.06$  МПа) [26]. С превышением предела прочности произойдет ударное разрушение агломерата и его наиболее крупных наночастиц. В результате резкого увеличения площади суммарной поверхности образованных наночастиц вероятность их дальнейшего разрушения и утилизации возрастет.

В предполагаемом пузырьковом механизме разрушения частиц чернил следует учитывать еще один любопытный эффект. Известно [28], что парогазовые микропузырьки активно адсорбируют на своей поверхности наночастицы, находящиеся в коллоиде. В связи с этим образованные при лазерном импульсном нагреве микропузырьки будут эффективно накапливать на своей поверхности наночастицы чернил, образуя своеобразные агломераты. Из-за увеличения их эффективного размера при импульсном лазерном нагреве максимальная темпе-

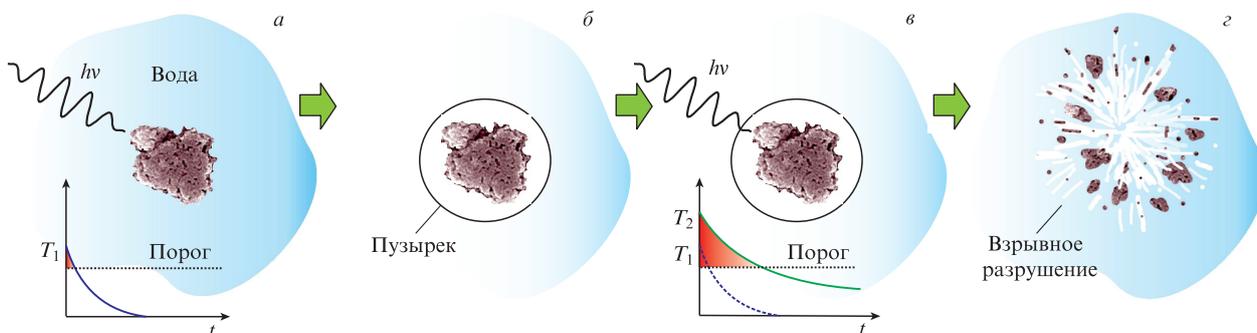


Рис.9. Предполагаемый пузырьковый механизм разрушения частиц чернил в воде: *а* – нагрев частицы первым лазерным импульсом (максимальная температура  $T_1$  незначительно превышает порог разрушения – вероятность разрушения частицы мала); *б* – образование парогазового пузырька из-за нагрева частицы; *в* – нагрев частицы повторными лазерными импульсами в условиях ее изоляции парогазовым пузырьком (максимальная температура ( $T_2 > T_1$ ) значительно превышает порог, а время релаксации возрастает – вероятность разрушения частицы велика); *г* – разрушение частицы.

ратура этих агломератов будет существенно выше температуры отдельных наночастиц пигмента. В результате этот процесс при многоимпульсном режиме воздействия приведет, согласно (2), к увеличению степени разрушения частиц чернил.

## 5. Заключение

В работе получены следующие основные результаты.

1. Разработана технология изготовления фантомов татуированной кожи толщиной 170 мкм на основе полиакриламидного гидрогеля. В состав фантома входит вода (от 70% до 10%), органические молекулы, включая коллаген, и татуировочные чернила.

2. С помощью зондирующего излучения исследована динамика образования и релаксации микропузырьков в фантомах татуированной кожи при воздействии импульсным лазерным излучением. Показано, что микропузырьки образуются в течение нескольких миллисекунд после лазерного импульса. Время жизни микропузырьков варьируется от нескольких секунд до нескольких часов в зависимости от содержания воды в фантоме и флюенса «силового» лазерного излучения.

3. Найдены режимы обесцвечивания фантомов татуированной кожи серией лазерных импульсов, позволяющие существенно понизить лазерный флюенс и значительно повысить степень обесцвечивания по сравнению с одноимпульсным режимом. Определена область параметров (число облучений, лазерный флюенс), при которых не образуется большая (достаточная для блокировки «силового» излучения) концентрация долгоживущих пузырьков, а степень обесцвечивания превышает 40%.

4. Рассмотрены возможные механизмы деструкции пигментированных частиц, содержащихся в фантомах татуированной кожи, серией лазерных импульсов. Предложен пузырьковый механизм лазерно-индуцированного обесцвечивания, основанный на изменении коэффициента теплопроводности среды вблизи пигментированной частицы из-за образования парогазового пузырька. В итоге растёт как максимальная температура, так и время релаксации температуры, что увеличивает вероятность разрушения частиц чернил.

В части анализа возможности лазерного формирования сверхкритической воды работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-29-06056), в части лазерной трансформации пигментированных наноагрегатов оксида титана – при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Го-

сударственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

1. Jones C.P., Gustafson M., Macquarrie C.W., Rosecrans J.A., et al., in *Written on the Body: the Tattoo in European and American History* (London: Reaktion, 2000, p. 1).
2. Taylor C.R., Anderson R.R., Gange R.W., Michaud N.A., Flotte T.J. *J. Investigat. Dermatol.*, **97**, 131 (1991).
3. Alster T., in *Manual of Cutaneous Laser Techniques* (Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2000, p. 77).
4. Miranda M.D. *Forensic Analysis of Tattoo and Tattoo Inks* (Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2016, p. 97).
5. Hsu V.M., Aldahan A.S., Mlacker S., Shah V.V., Nouri K. *Lasers Med. Sci.*, **31**, 17337 (2016).
6. Ganguly M., Mitra K., in *Proc. CHT-15. 6th International Symposium on Advances in Computational Heat Transfer* (New Branswick, NJ, USA: Rutgers University, 2015, p. 368).
7. Naga L.I., Alster T.S. *Am. J. Clin. Dermatol.*, **18**, 59 (2017).
8. Hardy C.L., Kollipara R., Hoss E., Goldman M.P. *Lasers Surg. Med.*, **52**, 583 (2020).
9. Choi M.S., Seo H.S., Kim J.G., Choe S.J., Park B.C., Kim M.H., Hong S.P. *PloS One.*, **13**, e0203370 (2018).
10. Torbeck R.L., Schilling L., Khorasani H., Dover J.S., Arndt K.A., Saedi N. *Dermatol. Surg.*, **45**, 183 (2019).
11. Bäuml W., Weiß K.T. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **18**, 349 (2019).
12. Беликов А.В., Шамова А.А., Шандыбина Г.Д., Яковлев Е.Б. *Квантовая электроника*, **49**, 52 (2019) [*Quantum Electron.*, **49**, 52 (2019)].
13. Kossida T., Rigopoulos D., Katsambas A., Anderson R.R. *J. Am. Acad. Dermatol.*, **66**, 271 (2012).
14. Reddy K.K., Brauer J.A., Anolik R., Bernstein L., Brightman L., Hale E., Karen J., et al. *Lasers Surg. Med.*, **45**, 76 (2013).
15. Luebberding S., Alexiades-Armenakas M. *Dermatol. Clin.*, **32**, 91 (2014).
16. Vangipuram R., Hamill S.S., Friedman P.M. *Lasers Surg. Med.*, **50**, 890 (2018).
17. Маненков А.А., Прохоров А.М. *УФН*, **148** (1), 179 (1986) [*Sov. Phys. Usp.*, **29** (1), 104 (1986)].
18. Tobin D.J. *Chem. Soc. Rev.*, **35** (1), 52 (2006).
19. Shubnyy A.G., Zhigarkov V.S., Yusupov V.I., Sviridov A.P., Bagratashvili V.N. *Proc. SPIE*, **10716**, 1071611-1-11 (2018).
20. Кондюрин А.В., Свиридов А.П. *Квантовая электроника*, **38**, 641 (2008) [*Quantum Electron.*, **38**, 641 (2008)].
21. Ho D.D.M., London R., Zimmerman G.B., Young D.A. *Lasers Surg. Med.*, **30**, 389 (2002).
22. Zhang L., Belova V., Wang H., Dong W., Möhwald H. *Chem. Mater.*, **26**, 2244 (2014).
23. Gupta S.M., Tripathi M. *Chin. Sci. Bull.*, **56**, 1639 (2011).
24. Wu T., Lin T., Zhao J., Hidaka H., Seprone N. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1379 (1999).
25. Baffou G., Rigneault H. *Phys. Rev. B*, **84**, 035415 (2011).
26. Юсупов В.И. *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*, **14** (1), 71 (2019).
27. Cocero M.J. *J. Supercrit. Fluids*, **134**, 124 (2018).
28. Yusupov V.I., Tsykina S.I., Bagratashvili V.N. *Laser Phys. Lett.*, **11**, 116001 (2014).