

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Lazerinių tyrimų centras

Erika Bauer

TATUIRUOTĖMS NAUDOJAMŲ DAŽŲ, ĮTERPTŲ Į MODELINES SISTEMAS,
BLYŠKIMO, NAUDOJANT FEMTOSEKUNDINIUS LAZERIO IMPULSUS, TYRIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Lazerinės technologijos
studijų programa

Studentas

Erika Bauer

Leista ginti

2019-05-23

Darbo vadovas

prof. habil. dr. Valdas Sirutkaitis

Recenzentas

prof. dr. Saulius Bagdonas

L.e.p. Centro direktorius

doc. dr. Rytis Butkus

Vilnius 2019

Turinys

1. Įvadas.....	2
2. Literatūros apžvalga.....	3
2.1. Tatuiruočių rūšys, cheminė sudėtis bei jų šalinimo būdai.....	3
2.2. Spinduliuotės ir biologinio audinio sąveika.....	6
2.3. Tatuiruočių šalinimas lazeriais.....	11
3. Mokslinių darbų apie tatuiruočių šalinimą lazeriais apžvalga.....	15
4. Tyrimo metodika.....	22
4.1. Metodai ir medžiagos.....	24
4.2. Tatuiruočių dažų sugerties spektro matavimas.....	25
4.3. Sugerties įvertinimas fotoakustiniu metodu.....	25
4.4. Medžiagų nustatymas infraraudonųjų spindulių spektroskopijos metodu.....	28
5. Eksperimento schema.....	29
5.1. Lazerinė sistema.....	29
5.2. Lazeris.....	30
6. Eksperimento eiga.....	30
6.1. Fotoakustinis sugerties matavimas.....	30
6.2. Pirmas eksperimentas. Sugerties matavimas akustinės emisijos keitikliu.....	31
6.3. Antras eksperimentas. Bekontaktis akustinio signalo matavimas.....	32
7. Rezultatai.....	33
7.1. Tatuiruočių dažų pigmentų sugerties spektro matavimo rezultatai.....	33
7.2. Sugerties matavimo fotoakustiniu metodu rezultatai.....	34
7.3. Matavimai, naudojant ultragarsinį mikrofoną.....	37
7.4. Tatuiruočių dažų ATR ir FTIR spektro tyrimas.....	38
7.5. Papildomai atliktų tyrimų rezultatai.....	40
8. Išvados.....	42
9. Literatūros sąrašas.....	43
10. Santrauka.....	46
11. Summary.....	47

1. Įvadas

Teoretikai prognozavo, kad impulsų trukmė nanosekundžių srityje bus optimali tatuiruotėms pašalinti, o lazeriai, veikiantys moduluotos kokybės režimu su aktyviomis terpėmis - aleksandrito, rubino, itrio aliuminio granato, legiruoto neodimio jonais - veikiantys šioje srityje ir bus pagrindiniais šiuolaikiniais tatuiruočių pašalinimo įrankiais. Nors moduluotos kokybės lazeriai gali paveikti tatuiruotes selektyvios fototermolizės būdu, gydymas dažnai reikalauja daug procedūrų ir vis dar gali būti nepilnas, ypač bandant pašalinti įvairiaspalves tatuiruotes. Vis labiau populiarėjant lazeriniam tatuiruočių gydymui, ieškoma naujesnių ir efektyvesnių metodų, leisiančių pašalinti įvairiaspalves tatuiruotes su kuo mažesniu terminiu pažeidimu aplinkiniams audiniams. Šiandien tatuiruočių šalinimui jau naudojami IAG:Nd lazeriai, veikiantys pikosekundžių srityje.

Grupė JAV mokslininkų, siekdami išsiaiškinti tatuiruočių ir lazerio spinduliuotės sąveikos mechanizmą bei efektyviausią gydymo metodą, atliko mokslinius tyrimus, pasitelkiant kompiuterinę simuliaciją. Simuliacijai buvo parinkti duomenis iš daugybės klinikinių tyrimų. Rezultatų analizė parodė, kad tatuiruočių dalelių skilimas yra fotoakustinis ir kad trumpesnis impulsas yra efektyvesnis su tuo pačiu spinduliuotės energijos kiekiu. Taip pat rezultatai parodė, kad lazerinės spinduliuotės impulso trukmė turėtų būti trumpesnė, nei kad šilumos išsisklaidymo laikas pigmento dalelėje. Tatuiruočių dažų pigmentų dydis gali būti nuo 10 nm iki 100 nm [10].

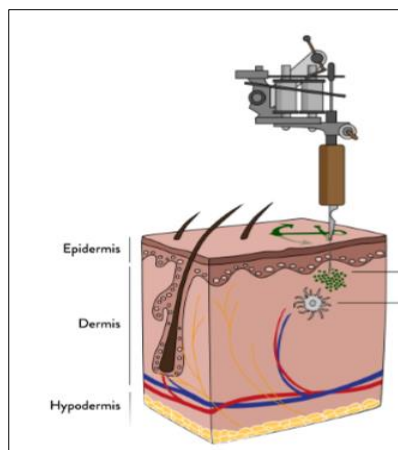
Šio darbo tikslas yra ištirti, ar femtosekundiniai lazerio impulsai galėtų būti veiksmingi tatuiruočių blyškinimui. Tyrimo objektas – femtosekundinių impulsų poveikis skirtingų spalvų tatuiruočių dažams, įterptiems į modelines sistemas. Iškelti darbo uždaviniai – užfiksuoti akustines bangas lazerinės spinduliuotės ir tatuiruotės dažų pigmentų sąveikos (spinduliuotės sugerties) metu, infraraudonųjų spindulių spektroskopijos metodu nustatyti medžiagų pokytį po sąveikos su lazerine spinduliuote.

2. Literatūros apžvalga

2.1. Tatuiruočių rūšys, cheminė sudėtis bei jų šalinimo būdai

Tatuiruotės ant žmogaus kūno paviršiaus gali būti skirstomos į dekoratyvines, kosmetines, traumines bei medicininės.

Dekoratyvines tatuiruotės – tai įvairūs piešiniai, spalvoti ir nespelvoti, ištatuiruoti ant įvairių kūno vietų. Tatuiruotės gali būti mėgėjiškos ir profesionalios. Mėgėjiškos tatuiruotės yra mechaniškai įterpiamos odos paviršiuje epidermio sluoksnyje ir yra lengviau pašalinamos, kai tuo tarpu profesionalių tatuiruočių dažų dalelių galima aptikti ir labai giliai dermos sluoksnyje. Profesionalios tatuiruotės yra sunkiau pašalinamos ir dėl didesnio kiekio dažų bei spalvų įvairovės, žr. 1 pav.



1 pav. Dažų pigmentų įterpimas į odą mechaniniu būdu

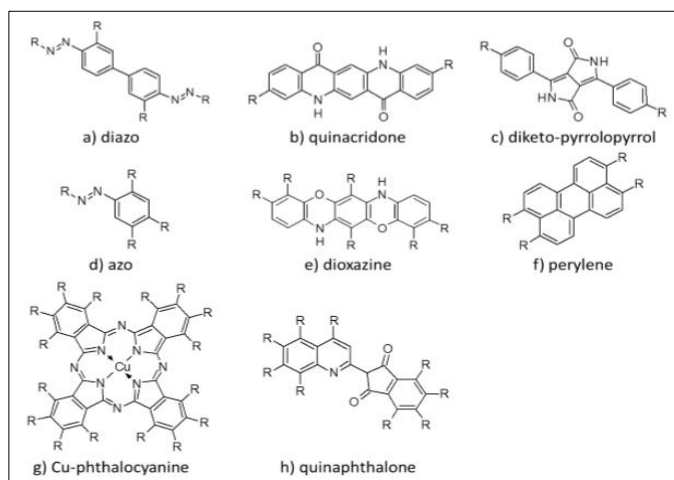
Kosmetinės tatuiruotės yra atliekamos grožio salonuose su adata įleidžiant dažų pigmentus į antakių, lūpų kontūrus. Kosmetinės tatuiruotės paprastai yra negiliai ant odos paviršiaus epidermio sluoksnyje.

Trauminės tatuiruotės gali atsirasti po patirtų įvairių traumų. Pigmentacija atsiranda pažeistai odai sąveikaujant su metalo ar kitomis dalelėmis.

Medicininės tatuiruotės atliekamos pacientui procedūros metu, norint pažymėti audinį, kuris bus paveiktas spinduliuote.

Dekoratyviųjų tatuiruočių dažai gali būti pagaminti iš organinių ir neorganinių elementų. Prieš kelis dešimtmečius tatuiruočių dažų gamybai dažniau buvo naudojami neorganinių elementų oksidai bei druskos. Populiariausi neorganiniai elementai buvo kadmio, chromo, geležies, titano, aliuminio, silicio, vario, chloro, bromo, magnio, siera. Šiuo metu iš neorganinių junginių vis

dar plačiai naudojamas titano dioksidas. Grupės mokslininkų iš Vokietijos - Ines Schreiber, Christoph Hutzler, Sarah Andree, Peter Laux, Andreas Luch - atliktų išsamių rinkoje esančių tatuiruočių dažų tyrimų rezultatai parodė, kad šiandieninius dažus dažniausiai sudaro organiniai junginiai. Žemiau pateikiama organinių cheminių medžiagų klasės, dažniausiai naudojamos šiuolaikinių tatuiruočių dažų gamyboje, žr. 2 pav. [1]



2 pav. Organinių cheminių medžiagų klasės, naudojamos tatuiruočių dažų gamybai

Azo pigmentai naudojami geltonų, oranžinių ir raudonų tatuiruočių dažų gamyboje. Kvinakridono pigmentai naudojami dažų paletėi nuo rausvos iki melsvai rausvos spalvoms sukurti. Diketo - pirolopirolis yra geriau žinomas kaip „Ferrari red“ ir yra naudojamas nuo sodriai raudonos iki oranžinės spalvos dažams gaminti. Dioksazino pigmentai naudojami violetiniams dažams gaminti. Perileno pigmentai dažams suteikia tamsiai raudonos, rudos spalvos tonus. Kufthalocianinai yra vieninteliai mėlyni ir žalieji organiniai pigmentai, rasti šiandieniniuose tatuiruočių dažuose. Iki šiol tatuiruočių dažuose yra naudojamas tik vienas kvinaftalono geltonasis, labai chloruotas pigmentas.

Tatuiruočių dažų gamyboje taip pat naudojami tirpikliai (pvz. vanduo, etilo alkoholis arba izopropanolis), kurie maišomi su stabilizatoriais. Dažnai naudojamos kosmetikos ir dažų pramonėje žinomos paviršinio aktyvumo medžiagos (organinės rūgštys, alkoholiai, aminorai, baltymai ir kt.) ir dispersantai (pvz. glikoliai ir polimerai). Be to, gali būti dedami konservantai, kad būtų išvengta mikrobu augimo po dažų buteliuko atidarymo.

Aukščiau minėta mokslininkų grupė taip pat nustatė, kad kai kurie dažų pigmentai ar jų dekompoziciniai junginiai gali būti toksiški ar kancerogeniniai, todėl gali kelti pavojų žmogaus sveikatai.

Dažų pigmento dalelių dydis gali varijuoti nuo mažiau nei 10 nm iki 100 nm. Gylis, kuriame adata suleidžiamos pigmento granulės gali varijuoti nuo 1,1 mm iki 2,9 mm. [1].

Tatuiruočių pašalinimas nuo pat jų atsiradimo buvo atliekamas įvairiais būdais. Kai kurioms ankstyvosioms tatuiruočių pašalinimo formoms priskiriamas vyno, kalkių, česnakų arba balandžių ekskretų įpurškimas į tatuiruotę. Prieš pradėdant naudoti lazerius tatuiruotėms šalinti, įprasti metodai buvo:

- *dermabrazija, TCA* (trichloracto rūgštis, pašalinanti viršutinius odos sluoksnius ir pasiekianti tokį dermio gylį, kuriame yra tatuiruočių dažų pigmentai);
- *salabrazija* – odos pylingas, naudojant druską;
- *chirurginis metodas*, kuris kartais vis dar naudojamas kartu su odos transplantacijomis didesnėms tatuiruotėms šalinti;
- *Terminiai tatuiruočių šalinimo būdai* – kai šiluma arba šaltis naudojami naikinant viršutinius odos sluoksnius.

Dermabrazija – yra mechaninis odos pylingo būdas, paprastai atliekamas specialioje medicininėje aplinkoje dermatologo ar plastikos chirurgo, specialiai apmokyto šiai procedūrai atlikti. Dermabrazija praktikuojama jau daugelį metų (prieš lazerių atsiradimą) ir apima kontroliuojamą gilesnį odos viršutinio ir vidurinio sluoksnio nuėmimą su bet koku stipriu abrazyviniu įtaisu, įskaitant vielinį šepetį ir deimantinį ratą, steriliu švitrinu popieriumi, druskos kristalais ar kitomis mechaninėmis priemonėmis. Dermabrazija, skirta tatuiruočių pašalinimui, dažniausiai skiriama vienkartiniam gydymui. Naudojant daugybę mažiau gilių dermabrazijos gydymo procedūrų, gali sumažėti randų tikimybė. Tačiau, naudojant šį tatuiruotės pašalinimo metodą, beveik visada lieka normalios odos pigmento praradimas ir tatuiruotės likučiai.

Salabrazija – taip pat mechaninis odos pašalinimo būdas, naudojant druską ar kitus šiurkščius paviršius, tokius kaip smėlio popierius. Dėl šios procedūros atsirandantis odos uždegimas leidžia pašalinti tam tikrą dalį tatuiruočių pigmentų. Druska yra viena iš dažniausiai naudojamų medžiagų odos paviršiui nušlifuoti. Po salabrazijos procedūros gali būti naudojamas tepalas, kuriame taip pat yra druskos. Šis tepalas stimuliuoja papildomą uždegimą ir ląstelių traumą, dėl ko gali būti pašalinta dar daugiau tatuiruotės pigmento. Kaip ir dermabrazijos atveju, druska ar švitrinis popierius, naudojamas kaip šveitimo priemonė, dažnai palieka randų, pigmento praradimą ir palieka tatuiruotės dalį. Šie destruktivūs metodai nėra rekomenduojami šiuolaikiniam tatuiruočių pašalinimui, nes po procedūrų kyla didelė hipertrofinių randų arba keloidų susidarymo rizika.

Chirurginis metodas. Šis metodas veiksmingai pašalina visą tatuiruotę, bet ją pakeičia linijiniu chirurginiu randu. Didesnėms tatuiruotėms reikalinga daug operacijų ir jos dažnai atliekamos stacionariai. Chirurginis pašalinimas yra geresnis tais atvejais, kai žmonės turi alergines reakcijas į savo tatuiruotes. Esant tokiai situacijai, lazerinis tatuiruotės pašalinimas gali sukelti anafilaksines reakcijas ir yra nerekomenduojamas.

Terminiai tatuiruočių šalinimo būdai. Šiluma arba šaltis gali būti naudojami naikinant viršutinius odos sluoksnius, pašalinant ar dalinai pašalinant ir tatuiruotę. Beveik bet koks šilumos šaltinis buvo naudojamas bandant pašalinti tatuiruotes savarankiškai. Pacientai patys naudojo cigaretes ir cigarus, šildomus metalinius daiktus, ugnį ir kitus labiau kontroliuojamus šilumos prietaisus, bandydami sunaikinti paviršinį odos sluoksnį ir jame esančią tatuiruotę.

Netrukus po to, kai atsirado lazeriai, buvo pradėti naudoti lazeriniai medicininiai prietaisai tatuiruotėms šalinti [2].

2.2. Spinduliuotės ir biologinio audinio sąveika

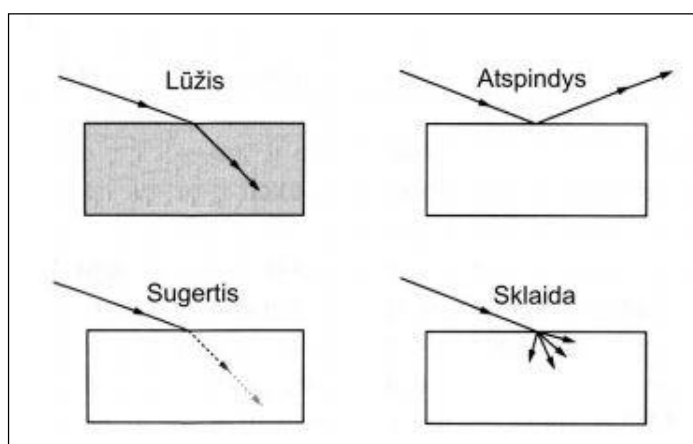
Šviesos ir audinių sąveika yra labai svarbi, norint suprasti, kaip lazeriniai medicininiai prietaisai naudojami diagnozei ir gydymo terapijai.

Žmogaus audiniai daugiausia sudaryti iš kietųjų, minkštųjų audinių ir biologinių medžiagų. Minkštiesiems audiniams priskiriami raumenys, nervų audiniai, oda ir riebalinis audinys. Visuose audiniuose yra vandens bei kraujo. Kraujas yra vanduo su baltymais eritrocitais (raudonieji kraujo kūneliai) ir leukocitais (baltieji kraujo kūneliai). Raudoną spalvą kraujui suteikia hemoglobinas, kuris turi geležies. Oda – tai visą kūną dengiantis, pats didžiausias žmogaus kūno paviršiaus organas. Žmogaus oda yra 1,5 mm storio. Kai kuriose vietose (pvz. vokų) ji gali būti plonesnė – 0,5 mm- arba storesnė (padų) – apie 3 mm. Žmogaus oda sudaryta iš 4 sluoksnių: epitelinių ląstelių, epidermio, tikrosios odos (dermos) ir poodžio (subcutis).

Audiniai yra vientisa struktūra, kurioje šviesą sugeriantys ir šviesą sklaidantys centrai išsidėstę atsitiktine tvarka. Daugiausia šviesos prasiskverbs į audinį, jei ji kris 90 laipsniu kampu. Labiausiai pastebimas reiškinys yra šviesos sklaida, nes biologinis audinys yra labai sklaidanti terpė. Audinio drumstumas, jo nepralaidumas šviesai susidaro dėl sudėtinės sklaidos nuo heterogeninių audinio komponentų: makromolekulių, ląstelių organelių, mikroskopinių vandens sankaupų [3].

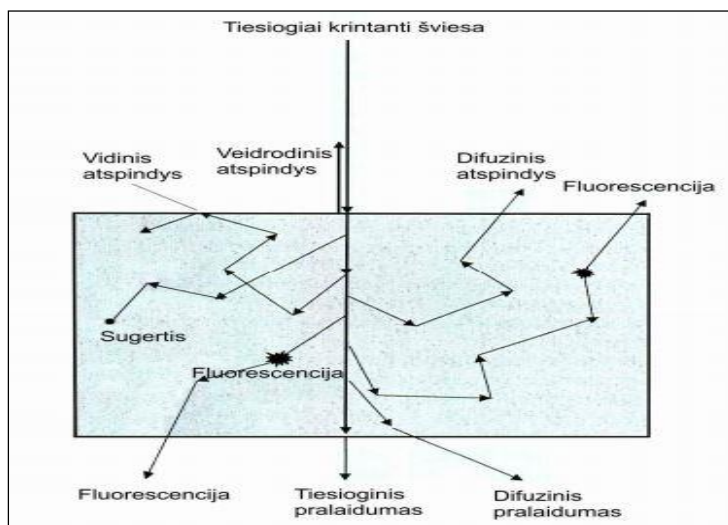
Net ir nedidelės atspindėtos šviesos dalies nereiktų ignoruoti. Ypač svarbu nuo atspindėtos šviesos saugoti akis dirbant su lazeriais. Vandens sugerties spektre yra dvi intensyvios juostos ties 2,9 μm ir 6,0 μm . Nors regimosios šviesos ruože keičiantis bangos ilgiui lūžio rodiklis kinta menkai, jį reikia turėti galvoje siekiant nuspėjamų rezultatų.

Biologinį audinį paveikus elektromagnetine banga (spinduliuote) vyksta keletas pagrindinių reiškinių – atspindys, lūžis, sugertis bei sklaida, žr. 3 pav.[3]



3 pav. Šviesos ir audinio sąveika

Šviesą audinyje sugeria įvairūs ląstelių ir tarpląstelinės terpės komponentai. Tai gali būti audiniuose esantys – endogeniniai - arba tikslingai į audinį įterpti – egzogeniniai - chromoforai, kurie sugertą šviesą gali išspinduliuoti fluorescencijos pavidalu, žr. 4 pav.

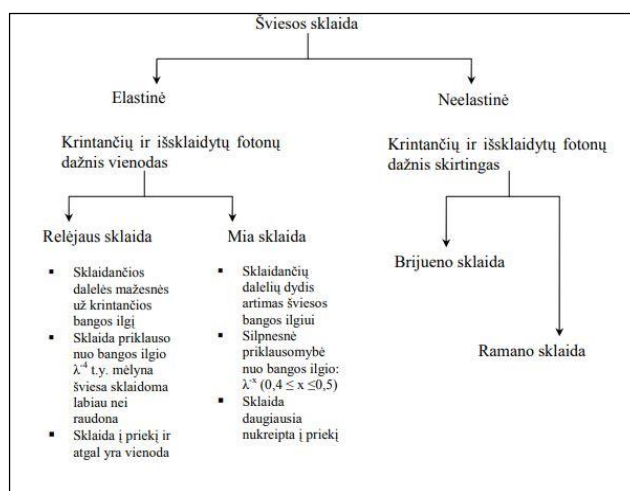


4 pav. Reiškiniai, kurie vyksta šviesai sklindant neskaidria aplinka

Kai elektromagnetinė banga (spinduliuotė) susiduria su kliūtimi (dalele), gali įvykti sugertis arba sklaida. Sugerties atveju dalelė įgauna perteklinės energijos, kurią gali atiduoti šilumos pavidalu arba išspinduliuoti elektromagnetinę bangą, kurios dažnis bus mažesnis nei sugertos bangos (vyksta fluorescencija). Sklaidos atveju elektromagnetinė banga indukuoja dipolio momentą, kuris osciliuoja tokiu pat dažniu kaip ir banga. Tokio indukuoto dipolio virpesiai ir sukelia išsklaidytą bangą.

Skaidos vyksmai audiniuose yra sudėtingi ir įvairūs. *Neelastinė sklaida* biologiniuose audiniuose yra labai silpna. Sklaidos priežastis – optiškai nevienalytė šviesos kelio aplinka. Tokia aplinka susidaro, kai terpėje yra daug dalelių, kuriuose šviesos lūžio rodiklis yra kitoks nei terpės. Šviesos banga, susidūrusi su tokia dalele, difraguoja ir keičia sklaidimo kryptį. Kai dalelės dydis apytikriai lygus $0,1-0,2 \lambda$, difragavusi šviesa maždaug tolygiai sklinda visomis kryptimis. Jeigu dalelės didesnės, šviesos difrakcija aprašoma sudėtingiau. Tada difragavusios šviesos sklaidimas įvairiomis kryptimis priklauso nuo dalelių dydžio, formos ir lūžio rodiklio [3-8].

Vykstant *elastinei sklaidai* elektromagnetinės bangos sukelti virpesiai yra tokio pat dažnio kaip ir juos sukėlusios bangos, t. y. krintančių ir išsklaidytų fotonų energija yra vienoda. Atskira elastinės sklaidos rūšis yra Reilėjaus sklaida, vykstanti tada, kai sklaidanti dalelė yra mažesnė už krintančios šviesos bangos ilgį. Reilėjaus sklaidos geometrinė schema pavaizduota 5 paveiksle.



5 pav. Sklaidos vyksmai audiniuose

Biologiniuose audiniuose sklaida vyksta dviejų skirtingo optinio tankio terpių sandūroje – skirtingų ląstelių sluoksnių, citozolio ir ląstelės membranos, citoplazmos ir ląstelės organelių. Sklaidą audinyje apibūdinti yra gana sudėtinga, nes ji priklauso ir nuo audinio morfologijos, ir nuo ląstelių formos, ir nuo jose esančių organelių. Pastebėta, kad daugelyje biologinių audinių

šviesa sklaidoma nedideliais kampais, taigi atrodytų, kad audiniuose vyrauja Mia sklaida, tačiau nustatyta sklaidos kampo priklausomybė nuo bangos ilgio yra kur kas artimesnė Reilėjaus sklaidai. Dažniausiai į audinį patekusi šviesa yra sklaidoma visų minėtų sklaidos elementų, kurių dydžiai labai įvairūs, todėl audiniuose vyksta tiek Reilėjaus, tiek Mia sklaida [3-8].

Šviesos sugertis. Audiniuose taip pat vyksta ir konkuruojantis procesas – sugertis, todėl reikia atsižvelgti ir į šį spinduliuotės silpimo procesą. Neskaidria terpe sklindanti spinduliuotė silpnėja dėl jos sugerties joje. Šviesos sugertis apibrėžiama sugertos ir krintančios šviesos intensyvumų santykiu.

Sugertis vyksta dėl to, kad dalis šviesos energijos virsta šiluma arba sugeriančios terpės molekulių vibracijomis. Terpės geba sugerti elektromagnetinę spinduliuotę priklauso nuo įvairių veiksnių – nuo terpę sudarančių atomų ir molekulių elektroninės struktūros, nuo spinduliuotės bangos ilgio, sugeriančio sluoksnio storio, nuo šviesą sugeriančių medžiagų (endogeninių chromoforų) koncentracijos.

Sugertis įvyksta tuomet, kai fotono dažnis sutampa su atomų ar molekulių sugerties dažniu, kuris priklausomai nuo naudojamo lazerio, gali sutapti su šuoliais tarp elektroninių, virpesinių ir rotacinių lygmenų.. Elektronai sugeria šviesos energiją ir transformuoja ją į vibracinį judėjimą. Fotono sugertis lemia kvantinį pokytį krūvio atskyrimui ir kvantinį judėjimą tarp vibracinių lygmenų. Sužadinti elektronai sąveikauja su kaimyniniais atomais, konvertuodami vibracinę energiją į šiluminę [3-8].

Biologiniuose audiniuose šviesą sugeria vanduo ir makromolekulės, daugiausia baltymai ir įvairūs pigmentai. Vandens molekulės sugeria IR ruožo šviesą, o baltymai ir pigmentai – UV ir regimąją šviesą. Baltymų sugerties maksimumas yra maždaug ties 280 nm. Odos pigmento melanino sugertis didėja mažėjant bangos ilgiui. Šviesai sklindant audiniu intensyvumas eksponentiškai silpnėja ne tik dėl sugerties, bet ir dėl sklaidos.

Dėl sugerties biomolekulė įgauna perteklinės energijos, kuri gali būti panaudojama tolesnių fotofizikinių, fotocheminių ir fotobiologinių vyksmų inicijavimui ir vykdymui. Šios perteklinės energijos migracijos ir relaksacijos kelių tyrimai optiniais ar kitais metodais suteikia informacijos apie biomolekulių ir biosistemų struktūrą bei juose vykstančius procesus. Šviesos sugertį aprašančius dėsnius galima paaiškinti pasinaudojant bandinio sugerties matavimo eksperimentu. Apšvietus kiuvetę su tiriamu tirpalu I_0 intensyvumo monochromatine šviesa, tirpalas sugeria šviesą, todėl pro tirpalą praėjusios šviesos intensyvumas I bus mažesnis. Krintančios ir praėjusios šviesos intensyvumų santykis vadinamas tirpalo pralaidumu T :

$$T = I / I_0 \quad (1)$$

Tirpalo sugerčiai apibūdinti galima naudoti ir kitą parametą, – sugerties koeficientą A , neatsižvelgiant į sklaidą:

$$A = 1 - T = (I_0 - I)/I_0 = I_0 / I_s \quad (2),$$

kur I_s - bandinio sugertos šviesos intensyvumas.

Šviesos sugertį aprašo P. Bugerio dėsnis (dar vadinamas Lamberto dėsniu):

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3)$$

I – išėjusios šviesos intensyvumas, I_0 – pradinis šviesos intensyvumas, α – sugerties koeficientas, priklausantis nuo medžiagos ir bangos ilgio, x – nueitas kelias). Šis dėsnis galioja tiesinėje optikoje. Didėjant pradiniam šviesos intensyvumui, sugerties koeficientas pradeda priklausyti ir nuo jo. Tokiu atveju pradeda veikti netiesinės optikos dėsniai.

Šviesos sugerties priklausomybę nuo medžiagos ir jos koncentracijos aprašo Bero-Lamberto dėsnis:

$$A = \varepsilon_\lambda l c \quad (4)$$

Čia ε_λ - molinis ekstinkcijos koeficientas, l – šviesos kelio ilgis mėginio metu, o c – molinė šviesą sugeriančiojo cheminio junginio koncentracija. Dabartiniuose spektrofotometruose dažniausiai naudojama 1 cm šviesos kelio ilgio kiuvetė. Pagal susitarimą molinis ekstinkcijos koeficientas yra tokia sugertis, kuri nustatoma, kai kelio ilgis yra 1 cm, o koncentracija 1 M.

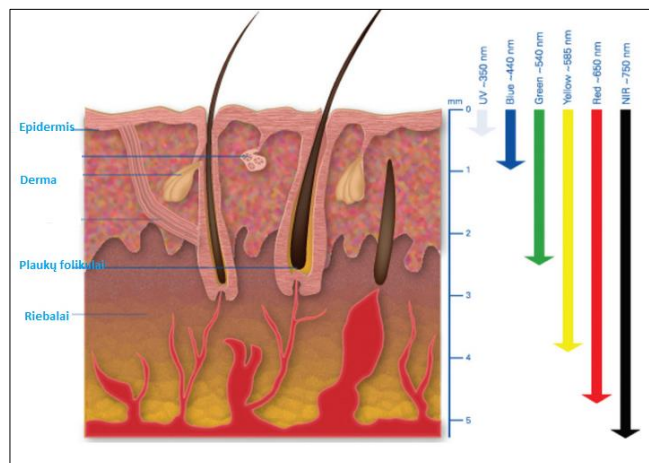
Šviesos sugertį silpnai sugeriančiose pigmentų tirpaluose aprašo Bugerio ir Bero dėsnis, dar vadinamas Bugerio – Lamberto – Bero dėsnis:

$$I = I_0 e^{-\sigma n l}, \quad (5)$$

kur I – išėjusios šviesos intensyvumas, I_0 – pradinis šviesos intensyvumas, sugerties skerspjūvis $\sigma = k/n$, čia k - sugerties koeficientas, l - otinio kelio ilgis cm.

Tiesinė šviesos sugertis nurodo, kaip giliai šviesa gali įsiskverbti į audinį. Kuo didesnė audinio vaskuliarizacija (daugiau kraujo audinyje), tuo gylis mažesnis, nes kraujo komponentas hemoglobinas gerai sugeria šviesą. Taip pat gylis priklauso nuo šviesos bangos ilgio ir yra daug mažesnis mėlynai šviesai (trumpesnių bangų) negu raudonai. Mėlyna šviesa skverbiasi į audinį iki 1 mm, o ultravioletinė iki 0,5 mm. Kadangi hemoglobino sugertis smarkiai susilpnėja, kai bangos ilgis didesnis nei 550 nm, šviesos skvarbumo į audinius gylis padvigubėja didėjant bangos ilgiui nuo 550 nm iki 630 nm. Kaip matyti 6 pav., žalios šviesos prasiskverbimo gylis gali siekti iki 2,5 mm. Geltona šviesa audinyje gali prasiskverbti iki 4 mm gylio. Ilgesnės šviesos bangos (iki 700 nm) įsiskverbia į audinius dar dukart giliau, nei žalia ir gali siekti nuo 4 iki 5

mm, žr. 6 pav. Silpniausiai audinių komponentų sugeriama šviesos sritis yra nuo 650 nm iki 1300 nm, ji vadinama „audinių optinio skaidrumo langu“ arba „terapiu langu“, [5].



6 pav. Skirtingų šviesos bangos ilgių prasiskverbimo į odą gylis

2.3. Tatuiruočių šalinimas lazeriais

Lazerio generuojamos spinduliuotės ir tatuiruočių pigmentų sąveika priklauso nuo spinduliuotės bangos ilgio. Kad lazerio šviesa galėtų padaryti poveikį, pirmiausia ta šviesa turi būti sugeriama. Šviesos sugėrimas yra radiacinės energijos (šviesos) transformacija į kitos formos energiją, paprastai šilumą, specifinės sąveikos tarp pigmento ir šviesos metu. Jeigu šviesa bus atspindėta nuo odos paviršiaus arba praeis per ją be jokio sugėrimo, tuomet nebus jokio efekto. Jeigu šviesa bus sugeriama bet kurio komponento ar chromoforo odoje, tuomet efektas taip pat nebus kokio tikimasi. Tik tuomet, kai šviesa bus sugeriama to komponento, kuriam poveikį mes norime padaryti, tuomet efektas bus tinkamas. Yra trys komponentai odoje, kurie sugeria lazerio šviesą: melaninas, hemoglobinas, tarpląstelinis vanduo, kurių šviesos sugėrimo spektras yra gerai ištirtas. Medicininių lazerinių sistemų gamintojai naudoja šią informaciją ir kuria technologijas, kad įrenginiai spinduliuotų reikiamą bangos ilgį, kad reikiamas komponentas tą bangos ilgį gerai sugertų. Tai leidžia sumažinti riziką, kad nebūtų pažeisti aplinkiniai sveikos odos audiniai.

Visi tatuiruočių dažų pigmentai turi šviesos sugėrimo spektrus ties tam tikrais bangos ilgiais. Pigmentų molekulių nuosavas dažnis turi sutapti su lazerio generuojamos spinduliuotės dažniu, kad ši būtų sugerta. Veikiant lazerinei spinduliuotei pigmento dalelių paviršiaus temperatūra gali pakilti iki tūkstančių laipsnių, tačiau šis energetinis šokas greitai pereina į smūginę bangą. Ši

šoko banga paplinta visame vietiniame audinyje (dermoje), dėl kurio trapios struktūros fragmentuoja. Taigi audiniai daugiausia lieka nepaveikti, nes jie tiesiog vibruoja, kai praeina smūgio banga. Žemiau pateikta lentelė, kurioje nurodyta kokio bangos ilgio spinduliuotę geriausiai sugeria skirtingų spalvų pigmentai [13-16].

Pigmento spalva	Maksimaliai sugertos spinduliuotės bangos ilgis, nm	Geriausiai sugeriamos spinduliuotės spalva
Raudona	505 - 560	žalia
Oranžinė	500 – 525	žalia
Geltona	450 - 510	mėlyna - žalia
Žalia	630 - 730	raudona
Mėlyna	620 - 730	raudona
Violetinė	550 - 640	žalia - raudona
Juoda	Visi	visos

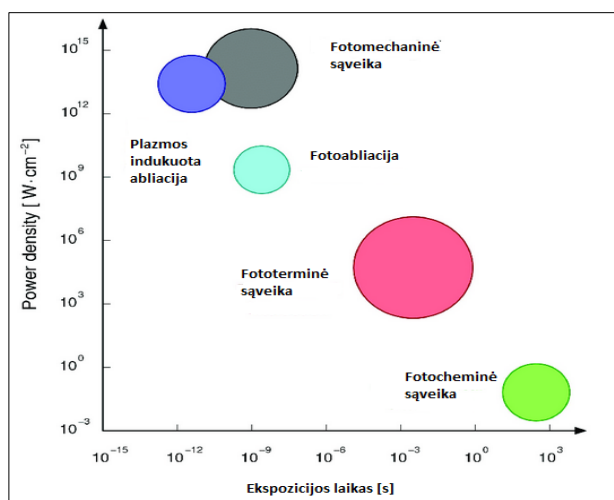
1 lentelė. Spalvų dažų pigmentų maksimali sugertis ties skirtingais bangos ilgiais

Iš lentelės matyti, kad raudonos spalvos dažų pigmentai geriausiai sugeria lazerio generuojamą žalią šviesą ties bangos ilgiu nuo 505 iki 560 nm. Oranžinė spalva geriausiai reaguoja į 500-525 nm bangos ilgius, geltona – 450–510 nm, žalia atitinkamai gerai sugeria bangos ilgį ties 630 – 730 nm, t.y. tai yra artimą infraraudoną spinduliuotę, mėlynai žalia – ties 400-450 nm ir 505-560 nm, mėlyna spalva gerai sąveikauja su raudona šviesa ties bangos ilgiu 620-730 nm, violetinė – ties 550-640 nm, juoda gerai sugeria visus bangos ilgius. [2].

Nuo lazerių atsiradimo pradžios tatuiruočių šalinimai buvo atliekami su nuolatinės veikos CO₂ lazeriais, kurie abliacijos būdu pašalindavo odos paviršių kartu su tatuiruote. Tačiau šis metodas buvo gan drastiškas ir po procedūrų palikdavo randų. Vėliau atsirado impulsiniai lazeriai, generuojantys impulsus nuo mili- iki mikrosekundžių srityje. Tačiau ilgi impulsai įkaitindavo aplinkinį sveiką audinį ir jį pažeisdavo, ko pasekoje taip pat susidarydavo randai. 1983 m. buvo paskelbta amerikiečių mokslininkų sukurta selektyvios fototermolizės (SPTL) technologija Portveino dėmių gydymui lazerio šviesa. Ši koncepcija leido sukurti medicininį impulsinį diodo lazerį ne tik Portveino dėmėms gydyti, bet ir kitiems odos pažeidimams – tatuiruočių, pigmentinių dėmių šalinimui. Selektivos fototermolizės technologija leido atlikti terminį pažeidimą lokaliai, nepažeidžiant aplinkinių audinių. Pagal terminio relaksacijos laiko metodą parenkamas tinkamas spinduliuotės bangos ilgis, tinkamas galios tankis bei impulso

trukmė, kad šviesą sugertų specifinis tikslinis chromoforas - gamtinis pigmentas arba atomų grupė [2].

Esant galios tankiui $\sim 10^{-3} - 10^1 \text{ W/cm}^2$ ir esant pakankamai ilgai ekspozicijai, lazerio spinduliuotė gali sukelti fotocheminę reakciją audiniuose, kai fotonų energija yra pakankamai galinga, kad įveiktų molekulinės jungties energiją. Fototerminės sąveikos, kurių galios tankis yra $\sim 10^2 - 10^6 \text{ W/cm}^2$, gali pradėti vaidinti reikšmingą vaidmenį, kai pakankamai absorbuotosios energijos virsta šiluma, sukeliant molekulinis virpesius audiniuose. Esant didesniai galios tankiui, gali įvykti vandens išgarinimas, kai audinio paviršius pasiekia 100°C . Esant $\sim 10^7 - 10^{10} \text{ W/cm}^2$ galios tankiui, gali pasireikšti fotoabliacija, kai bendras molekulių ryšių sunaikinimas audinio paviršiuje veda prie mechaninio audinio pašalinimo. Paprastai naudojami trumpi impulsai, nuo pikosekundžių iki nanosekundžių, taigi abliacija gali vykti prieš patenkant dideliai šilumos difuzijai į aplinkinius audinius. Esant labai didelės galios tankiui, viršijančiam $\sim 10^{11} - 10^{15} \text{ W/cm}^2$, kuris pasiekiamas ultratrumpais impulsais - femtosekundžių ir pikosekundžių trukmės, gali susidaryti lokalizuota plazma, dėl kurios gali būti pašalintas audinys be terminio ar mechaninio pažeidimo. Sukūrus plazmą, audinys gali sugerti visą spinduliuotės energiją, žr. 7 pav. [3].



7 pav. Lazerinės spinduliuotės ir audinio sąveika

Sėkmingas tatuiruotės šalinimas selektyvios fototermolizės metodu priklauso nuo keturių veiksnių:

1. Spinduliuotė turi įsiskverbti pakankamai giliai į odą, kad pasiektų tatuiruotės pigmentą;
2. Lazerio spinduliuotės spalva turi būti labiau įsisavinama tatuiruotės pigmento nei aplinkinės odos;
3. Impulso trukmė turi būti labai trumpa, kad tatuiruotės pigmentas būtų įkaitinamas iki suskaidymo temperatūros, kol šiluma dar neišsiskalidė į aplinkinę odą. Priešingu atveju

aplinkinių audinių kaitinimas gali sukelti nudegimus ar randus. Ši trukmė turi būti ne ilgesnė nei nanosekundės;

4. Kiekvieno lazerinio gydymo metu impulso energijos tankis turi būti pakankamas, kad švytinamą pigmentą paveiktų iki suskaidymo. Jei energija yra per žema, pigmentas nebus suskaidytas ir nebus pašalintas [2]

Šiuo metu medicinoje dažniausiai naudojami impulsiniai moduluotos kokybės ir modų sinchronizacijos lazeriai. Moduluotos kokybės lazeriai generuoja impulsus nanosekundžių (10^{-9} s) srityje, o modų sinchronizavimo metodu pikosekundžių (10^{-12} s) ar net femtosekundžių (10^{-15} s) srityje. Impulsiniai lazeriai gali generuoti pavienius ar pasikartojančius impulsus, impulsų voras, reguliuojamais laiko tarpais.

Tatuiruotėms šalinti dažniausiai naudojami moduluotos kokybės lazeriai su skirtingomis aktyviomis terpėmis, spinduliuojantys skirtingą bangos ilgį, bei generuojantys nanosekundžių (10^{-9} s) trukmės impulsus:

- rubino lazeris, generuojantis spinduliuotę artimojoje infraraudonojoje srityje ties 694 nm, pluošto dėmės dydis 5 – 10 mm, impulsų trukmė nuo 28 – 40 ns,
- aleksandrito lazeris, generuojantis artimojoje infraraudonojoje srityje ties 755 nm, pluošto dėmės dydis 2 - 4 mm, impulsų trukmė nuo 50 – 100 ns, impulsų pasikartojimo dažnis 10 Hz,
- neodimiu legiruoto itrio aliuminio granato lazeris, generuojantis artimą infraraudoną šviesą ties 1064 nm (pirma harmonika) bei regimąją žalią šviesą ties 532 nm (antra harmonika), pluošto dėmės dydis 1,5 - 8 mm, impulsų trukmė nuo 5 – 10 ns, impulsų pasikartojimo dažnis 10 Hz.

Prieš kiekvieną lazerinę procedūrą nustatomas energijos tankis, išreiškiamas džauliais į kvadratinį centimetrą (J/cm^2), taip pat dėmės dydis ir pasikartojimo dažnis hercais (Hz). Norint sušvelninti skausmą, rekomenduojama tiesiog atvėsinti plotą prieš gydymą ir gydymo metu, naudojant medicininį šaldiklį /aušintuvą, ar naudojant vietinį anestetiką. Gydymo proceso metu lazerio spinduliuotė per odą patenka nekenksmingai, nukreipus ją tik į dažų pigmentą, kuris apsuptas audinio skysčio. Nors moduluotos kokybės lazeriais dekoratyvinės, traumų ar kosmetinės tatuiruotės gali būti gydomos, tačiau tam reikalingos daugkartinės procedūros ir tatuiruotės gali būti pilnai nepašalintos. Kai kurių spalvų tatuiruotes pašalinti lazerio spinduliuote gali būti ypač sudėtinga. Pavyzdžiui, spinduliuote paveikus baltos spalvos tatuiruotę, dažuose esantis TiO_2 dėl cheminės reakcijos gali virsti TiO_3 ir tatuiruotė taps pilkos spalvos. Tatuiruočių šalinimas nanosekundiniais impulsais vis dar turi trūkumų ir dėl galimų šalutinių poveikių po

gydymo – odos niežėjimo dėl šašų susidarymo, pūslelių atsiradimo ant odos bei galimų randų susidarymo.

Tatuiruočių šalinimui jau pradėti taikyti ir modų sinchronizavimo metodu pikosekundžių (10 – 100 ps) srityje impulsus generuojantys IAG:Nd lazeriai. Femtosekundžių srityje impulsus generuojantys lazeriai dar nėra taikomi tatuiruočių šalinimui praktikoje, tačiau moksliniai tyrimai jau yra vykdomi bei kuriamos naujos technologijos, kad lazerio spinduliuotė galėtų dar tiksliau veikti norimą audinio plotą. Naujai kuriama technologija „Neterminis fotoabliacinis skilimas“, naudojant femtosekundinį titano:safyro lazerį, leis pašalinti norimą darinį su minimaliu šalutiniu pažeidimu [13-18].

3. Mokslinių darbų apie tatuiruočių šalinimą lazeriais apžvalga

Šiame skyriuje padaryta apžvalga mokslo tiriamųjų straipsnių, susijusių su tatuiruočių šalinimu lazeriais. Straipsniuose aprašyti tyrimų metodai, medžiagos bei gauti rezultatai aktualūs šio darbo gautų rezultatų interpretacijai.

Ines Schreiver kartu su kitais mokslininkais iš Vokietijos 2018 m. daktaro disertacijoje „Tatuiruotės pigmentai: skilimo produktų, atsirandančių po sąveikos su lazerine spinduliuote, biologinis pasiskirstymas ir toksiškumas“ ištyrė ir išanalizavo skilimo produktus po lazerinės spinduliuotės sąveikos su dažų pigmentais ir galimus pavojus tatuiruotiems asmenims. Buvo tiriama pigmento identifikavimo galimybė remiantis jų specifiniu skilimo ciklu pirolizės metu, siekiant išplėsti metodų, galinčių aptikti jau draudžiamus pigmentus, spektrą. Vėliau buvo siekiama įrodyti toksiškų medžiagų aptikimą po tatuiruotės dažų ir lazerinės spinduliuotės sąveikos. Kadangi tyrimai su gyvūnais Vokietijoje draudžiami, kaip tinkama alternatyva buvo naudojamos vandeninės suspensijos bei tatuiruoti kiaulių odos bandiniai ex vivo. Atitinkamų medžiagų poveikio įvertinimui buvo taikomi kiekybiniai metodai. Buvo įvertintas kiekvienos cheminės pigmentų šeimos skilimo, gauto pirolizės ir lazerio spinduliuotės metu, modeliai ir numatyti sveikatai pavojingi pigmentų skilimo produktai, tokie kaip kancerogenai bei hidrogeno cianido dujos. Antrasis šio darbo tikslas buvo iširti pigmentų ir elementų biologinį pasiskirstymą užterštais dažais po tatuiravimo. Darbo metu gauti rezultatai turėtų padėti tobulinti tatuiruočių dažų reguliavimą, o galutinis darbo tikslas - turėti baltąjį sąrašą, kuriame yra mažiau kenksmingų pigmentų, skirtų tatuiravimui [1].

Grupė mokslininkų Boris Cencič, Peter Gregorič, Janez Možina, Matija Jezeršek iš Ljubljana universiteto Slovėnijoje 2012 m. Springer-Verlag publikavo straipsnį apie atliktą tyrimą, siekiant akustiniu bei optiniu metodu nustatyti struktūrinius pokyčius odoje, šalinant tatuiruotes moduluotos kokybės impulsiniu IAG:Nd lazeriu prie skirtingų parametrų.

Eksperimentui atlikti buvo naudoti *in vitro* ir *ex vivo* bandiniai. *In vitro* bandinys buvo pagamintas iš trijų kalogeno sluoksnių sumuštinio principu – vienas kalogeno sluoksnis be tatuiruočių dažų 1 mm storio, antras sluoksnis 0,2 mm storio su įmaišytais tatuiruočių dažais „Indian ink“, trečias kalogeno sluoksnis be tatuiruočių dažų 1 mm storio ir patalpintas ant stiklinių padėkliukų. Šis bandinys, imituojantis odą, su įterptais tatuiruočių dažais, buvo naudojamas dažų pigmentų sugerčiai nustatyti. Šiuo atveju šviesos sklaidymas neturėjo didelės svarbos. *Ex vivo* bandiniui buvo naudota tatuiruota šviežia kiaulių oda su tatuiruotėmis.

Eksperimento schemą sudarė moduluotos kokybės IAG:Nd lazeris, sukurtas tatuiruočių šalinimui, su 7 veidrodžių artikuliuota ranka lazerinės spinduliuotės impulsų nuvedimui iki bandinio. Lazerio impulsų trukmė 6 ns, energija iki $2 J/cm^2$, pluošto diametras 4 mm, bangos ilgis 1064 nm, kurią stipriai sugeria juodos ir tamsiai mėlynos spalvos dažų pigmentai. Fotodiodinis jutiklis buvo naudojamas lazerio impulsams aptikti. Lazerio spinduliuotės ir pigmento bei lazerio spinduliuotės ir audinio sąveikos buvo tiriamos akustiniu bei optinio matavimo metodu. Akustinių bangų fiksavimui buvo naudojamas lazerinės spinduliuotės nuokrypio zondavimo metodas (ang. k. LBDP – laser-beam deflection probe), kuris aptiko terminio šoko bangas, atsiradusias dėl pigmento optinio skilimo. CCD kamera optiniu metodu buvo fiksuojami plazmos išplitimas bei intensyvumas. Paveikus audinį nanosekundines lazerio impulsais terminis ir mechaninis pigmentų skilimas suformuoja terminio šoko bangas. Jos pasklinda į aplinką ir yra aptinkamos zondavimo metodu. Šiame eksperimente zondavimui buvo naudojamas helio-neono (He-Ne) lazeris, kuris generuoja 633 nm bangos ilgio spinduliuotę. Buvo nustatytas 8 mm atstumas nuo bandinio iki zonduojančios spinduliuotės. Buvo fiksuojamas lūžio rodiklio nuokrypis, kai šoko bangos frontas kirto zonduojantį spindulį. Šie nuokrypiai buvo fiksuojami su fotodetektoriumi (100-MHz bipoliariniu fotodiodu). Fotodiodo signalas buvo fiksuojamas skaitmeniniu osciloskopu. Plazmos radiacija buvo įrašoma CCD kamera, kuri buvo dirbtinai žadinama švystelėjus balta lempa. Kameros akis buvo atverta iki 10 ms, t.y. ilgiau nei švietė plazmos šviesa. Prieš kamerą buvo įstatytas žemo pralaidumo filtras, kuris pilnai blokavo žadinančio lazerio spinduliuotę.

Tyrimo rezultatai parodė, kad spinduliuotei sąveikaujant su tatuiruota kiaulės oda, susiformavo burbulai dėl cheminės pigmento dekompozicijos. Dujiniai skilimo produktai lieka audinyje kol juos pašalina tarpląstelinis audinio skystis. *In vitro* bandiniai buvo naudojami įrodyti ilgai trunkančių burbulų susiformavimą spinduliuotei sąveikaujant su audiniu. Tatuiruočių dažų išblyškimas buvo matomas iš karto ir po vieno lazerinės spinduliuotės impulso. Nuotraukos buvo fiksuojamos su galiniu apšvietimu ir susiformavę burbulai apšvitos zonoje kaip įrodymas buvo aiškiai užfiksuoti. Lazerinės spinduliuotės poveikio zonoje tatuiruotės buvo aiškiai blyškesnės nei nepaveiktoje zonoje. Taip pat visur aplink poveikio zoną buvo fiksuojami burbulai, kurių

diametras siekė apie 0,5 mm. Panašūs rezultatai buvo fiksuojami *ex vivo* bandinyje, t.y. kiaulių odoje po lazerinės spinduliuotės vieno impulso. Taigi, burbulų formavimasis po sąveikos su lazerine spinduliuote, keičia mechanines bei optines odos savybes, ko pasekoje kiekvienas paskesnis ar visi kiti impulsai, daryti po pirmojo, yra mažiau efektyvūs, jei kartojami į tą patį plotą. Zondavimo metodu išanalizavus optodinaminį signalą, nustatyta, kad prie didesnio spinduliuotės energijos srauto, kai $F=8 J/cm^{-2}$ šoko bangos frontas atvyko greičiau bei turėjo keletą smailių viršūnių, nei kai spinduliuotės energijos srautas buvo žemesnis, $F=5 J/cm^{-2}$. Prie žemesnio energijos tankio buvo fiksuojamas tik vienas smailė. Iš to mokslininkai padarė išvadą, kad terminio šoko daugkartinė banga prie aukštesnės energijos buvo generuojama ne tik dėl sąveikos su pigmentu bet ir dėl optinių pažeidimų aplinkiniame audinyje, ko pasekoje oda patirtų reikšmingą traumą, įskaitant vakuolizaciją, pragrežimą, dalelių išgarinimą. Dėl šių priežasčių spinduliuotės energijos tankis, kai $F=8 J/cm^{-2}$ laikomas nesaugiu taikymui.

Tyrime taip pat buvo nustatytas lazerinės spinduliuotės ir audinio sąveikos stiprumas priklausomai nuo spinduliuotės energijos tankio. Gauti rezultatai bandiniuose *in vitro* atitiko lūkesčius, nes didinant energiją zondavimo signalo amplitudė augo. Tačiau rezultatai atliekant eksperimentą su *ex vivo* bandiniu, t.y. kiaulių oda, mokslininkus nustebino, nes net ir prie mažiausių energijų buvo stebima aukšta signalų amplitudė. Nuostabą kėlė tai, kad prie energijos $F = 2 - 6 J/cm^{-2}$ signalo amplitudės rezultatai keitėsi nepriklausomai nuo energijos dydžio. Prie energijos srauto, $F = 1 J/cm^{-2}$, buvo fiksuojama santykinai didelė signalo vertė, kurią būtų galima paaiškinti kaip natūralų odos optinio pažeidimo slenkstį, o prie didelių energijų srauto, kai $F = 10 J/cm^{-2}$, eksperimente su *in vitro* bandiniu ir kai $F = 8 J/cm^{-2}$ eksperimente su *ex vivo* bandiniu aukšta signalo amplitudė gali būti aiškinama kaip pasiektą odos pažeidimo slenkstį. Kitas paaiškinimas, kodėl signalo amplitudės rezultatai nebuvo priklausomi nuo lazerinės spinduliuotės energijos srauto kėlimo, galėtų būti tai, kad tatuiruočių dažų pigmentai buvo netolygiai pasiskirstę *ex vivo* bandinyje. Iš klinikinių tyrimų yra žinoma, kad lazerinės spinduliuotės energijos vertės, artimos odos pažeidimo slenksčiui nepanaikina tatuiruočių efektyviai. Geriausi rezultatai pasiekiami su energijomis šiek tiek žemesnėmis nei pažeidimo slenkstis.

Dvigubo impulso tyrimas parodė, kad maksimalus signalas gaunamas po pirmojo impulso, tačiau po antrojo signalo amplitudė yra ženkliai mažesnė. Tai galima paaiškinti odos pažeidimu po pirmojo impulso, kai tuo tarpu antro impulso efektyvumas yra daug mažesnis dėl susidariusių burbulų po pirmojo impulso.

Plazmos spinduliuotės tyrimas parodė, kad plazma aptinkama net ir prie mažo energijos tankio, kai $F = 1 J/cm^{-2}$, o kai energijos srautas lygus $2 - 4 J/cm^{-2}$ spindulio viršutinis profilis išsiplečia, tačiau po antro impulso, nukreipto į tą pačią vietą, ši sfera smarkiai traukiasi. Buvo

daroma prielaida, kad susiformavus burbulams po pirmojo impulso, antrasis impulsas nepasiekė pigmento. Eksperimentas parodė, kad tatuiruotė nebuvo pašalinta po pirmojo impulso, tačiau po antrojo impulso ji tik dalinai buvo išblyškinta.

Nustatyta, kad akustinis ir optinis metodai gali būti sėkmingai naudojami tatuiruočių šalinimo lazeriais proceso monitoringui, kuris gali tiksliai įvertinti informaciją apie tatuiruotos ir netatuiruotos odos abliacijos lygį, taip pat terminį šoką bei su tuo susijusius odos struktūrinius pažeidimus. Taip pat nustatyta, kad vienkartinis impulsas tatuiruočių šalinimui yra efektyvesnis, nei daugkartinis impulsas į tą patį plotą [30].

Grupė mokslininkų - Ahn, Keunjae, Zheng, Zhenlong, Kwon, Tae-Rin, Joon Kim, Beom, Sun Lee, Hye, Cho, Sung Bin tyrime „Lazerinės tatuiruotės ir audinį imituojančio fantomo sąveikos modelio analizė, tyrimus atliekant su pikosekundiniais ir nanosekundiniais neodimiu legiruoto itrio-aliuminio-granato lazerio impulsais“ buvo tiriamas lazerinės spinduliuotės pikosekundinių ir nanosekundinių impulsų poveikis tatuiruotei audinį imituojančiame bandinyje. Su didelio greičio skaitmenine kamera buvo fiksuojami vaizdai, kaip lazerine spinduliuote paveikus tatuiruotę bei audinį, susidaro fototerminė bei fotoakustinė pažeidimų zona, kintanti laike. Audinį imituojantis poliakrilamido hidrogelio bandinys buvo pagamintas sumaišius 5 proc. galvijų serumo albuminą (Sigma – Aldrich, JAV) su distiliuotu vandeniu. Po oro burbulų ištraukimo, į mišinį buvo pridėta 25 proc. tirpalo, padaryto iš 40 proc. akrilamido (Sigma – Aldrich, JAV) bei distiliuoto vandens. Pridėjus papildomų medžiagų (10% (tūrio) 1 mol / l TRIS buferio pH 8 (Sigma-Aldrich) ir 0,84% (tūrio) tūrio% 10% (m / t) amonio persulfato tirpalo (Sigma-Aldrich)) buvo inicijuota polimerizacija. Dar kartą ištraukus oro burbulus, polimerizacijai inicijuoti papildomai buvo pridėta 0,05% (v / v) N, N, N', N'-tetrametil etilendiamino (Sigma-Aldrich). Tuomet mišinys buvo nedelsiant patalpintas į stačiakampes 1 cm x 1 cm x 2,5 cm polikarbonato formeles bei šaldytuve atvėsintas iki 4°C. Tuomet 0,02 ml juodų tatuiruočių dažų buvo atsargiai suleidžiama naudojant 2,5 mm adatą su 1 ml švirkštu. Eksperimentui buvo naudojamas pikosekundiniu režimu dirbantis IAG:Nd laseris ($PICO^+4^{TM}$, Lutronic Corp., Goyang, Korea) bei nanosekundiniu režimu dirbantis IAG:Nd laseris (SPECTRA XT^{TM} , Lutronic Corp., Goyang, Korea). Abu lazeriai generavo 1064 nm bangos ilgio spinduliuotę.

Juodų dažų tatuiruotė buvo paveikta IAG:Nd lazeriu su impulsų trukme 750 ps bei IAG:Nd lazeriu su 5 ns impulso trukme. Buvo keičiamas impulsų energijos srautas – $1,8 J/cm^2$, $2,8 J/cm^2$, $3,8 J/cm^2$, $4,8 J/cm^2$, kai pluošto dydis – 4 mm ir $0,5 J/cm^2$, $0,7 J/cm^2$, $1,0 J/cm^2$, $1,2 J/cm^2$, $1,5 J/cm^2$, kai pluošto dydis – 7 mm. Poveikiui užfiksuoti buvo naudojami ir pikosekundiniai, ir nanosekundiniai impulsai. Papildomai buvo atlikti eksperimentai lazeriu paveikiant tatuiruotę 5 kartus į tą pačią vietą, naudojant nanosekundinį IAG:Nd lazerį su 5 ns trukmės impulsais. Tuomet sekė 5 pakartojimai su nano- arba pikosekundiniais impulsais su

energijos srautu $4,8 \text{ J/cm}^2$, pluošto diametru 4 mm ir $1,5 \text{ J/cm}^2$ impulsų energijos srautu su pluošto diametru 7 mm. Panašiai eksperimentas buvo pakartotas su pikosekundiniais impulsais prie 750 ps. Iš karto po eksperimentų lazerinės spinduliuotės poveikis tatuiruotei buvo fiksuojamas skaitmeniniu vieno lęšio veidrodiniu fotoaparatu (Nikon D90; Nikon, Tokijas, Japonija) su mikro Nikkor AF-S didelio atspindžio lęšiu (Nikon) su židinio nuotoliu 105 mm ir $f/2.8$ G vidiniu fokusavimu ekstra maža dispersija. Visi eksperimentai buvo pakartoti tris kartus. Norint aiškiau vizualizuoti poveikio skirtumus, visos nuotraukos buvo konvertuotos į pilkas 8 bitų skyros ir tuomet paryškintos naudojant Image – Pro Plus programinę įrangą, 7 versiją (Media Cybernetics, Silver Spring, MD, USA).

Gauti tyrimo rezultatai parodė, kad bandinį paveikus tiek pikosekundiniais, tiek nanosekundiniais impulsais susidarė kokono formos pažeidimo zonos ir kuo didesnis impulso energijos tankis, tuo didesnė pažeidimo zona susidarė. Po penkių pakartojimų pažeidimo zona išplito labiau nei po vieno.

Tatuiruotę paveikus pikosekundiniu IAG:Nd lazeriu, buvo pastebėtas ryškus, nuo impulso energijos tankio priklausantis, fotoakustinio efekto poveikis tatuiruotei net ir prie mažiausių impulso energijų srauto - $0,5 \text{ J/cm}^2$, $0,7 \text{ J/cm}^2$, $1,0 \text{ J/cm}^2$, palyginus su nanosekundiniu lazeriu prie tų pačių parametrų.

Kiekvieno eksperimento metu, po lazerinio impulso tatuiruočių dažų pigmentai buvo suskaldyti į smulkesnes daleles, o po pakartotinių impulsų buvo dar labiau susmulkinti ir išsklaidyti lazerinės spinduliuotės poveikio zonoje. Po lazerinės spinduliuotės poveikio pikosekundiniais impulsais suskaldytos dalelės buvo išsklaidytos netgi toliau už fotoakustinio pažeidimo zonos, lyginant su nanosekundiniais. Dalelių suskaldymas bei išsklaidymas buvo labiau akivaizdus po 5 pakartojimų.

Pikosekundinių ir nanosekundinių impulsų poveikis bandinių fotoakustinio pažeidimo zonoje buvo analizuojamas mikroskopu. Tatuiruočių pigmentai buvo suskaldyti į mažesnes daleles jau po vieno lazerinės spinduliuotės poveikio, o po pakartotinių buvo suskaidomi į dar mažesnes daleles ir išsklaidomi į aplinkinį audinį. Pikosekundiniai impulsai suskaldė tatuiruočių dažų pigmentus į labiau homogenines daleles nei nanosekundiniai, o papildomi pikosekundiniai impulsai suskaldytas daleles išsklaidė po periferines fotoakustinio pažeidimo zonos sritis. Tyrimai parodė, kad didesnis poveikis tatuiruotei buvo atliekant bandymus pikosekundiniais ir vėl pakartojant pikosekundiniais impulsais negu nanosekundiniais ir vėl pakartojant nanosekundiniais impulsais. Fotoakustiniai spinduliuotės paveiktų chromoforų išplėtimo zonos reiškiniai bandiniuose buvo užfiksuoti greitaeigė skaitmenine video kamera ir išanalizuota priklausomybė nuo laiko.

Ankstesni grupės tyrimai užfiksavo stiprią akustinę bangą dažų pigmentų chromoforose tatuiruotę paveikus lazerine spinduliuote ir kad pigmento dalelės suskilo į mažesnes, kai akustinės bangos tempimo stiprumas buvo didesnis nei ryšis tarp dalelių. Tolimesni tyrimai parodė, kad impulsų trukmė, trumpesnė nei streso sukėlimo laikas efektyviau suskaldo pigmentų daleles nei ilgesnė. Bendrai tyrimas parodė, kad pikosekundiniai impulsai gali būti efektyvesni naikinant tatuiruotes nei nanosekundiniai [31].

Kita grupė mokslininkų - Elina A Genina, Aleksejus N. Baškatovas ir kt., Saratovo valstybinis universitetas, Rusija, pademonstavo LID (Lattice of Island Damage) metodą, naudojant specialią sistemą su halogenine lempa. Eksperimentui buvo pasirinkta kiaulių oda *in vitro* bei žmogaus oda *in vivo*. Optiniam valymo metodui buvo naudojamas 100 proc ir 88 proc. glicerolio tirpalas, kurie pagilina šviesos įsiskverbimą į gilesnius odos sluoksnius, pralauždami *stratum corneum* barjerą net ir prie trumpų bangos ilgių. Šis metodas galėtų būti veiksmingas tam tikrų spalvų tatuiruotėms šalinti, kurių sugerties spektras yra artimoje regimoje srityje. Nustatyta, kad šis metodas yra saugus taikyti žmonėms [32].

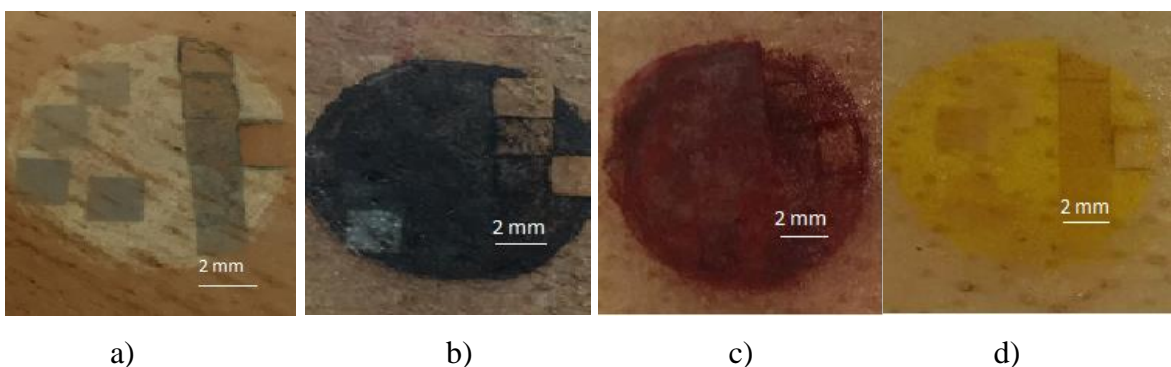
Straipsnyje „Labai toksiško vandenilio cianido susidarymas rubino lazerio spinduliuote paveikus tatuiruotėje esantį mėlyną pigmentą ftalocianiną“ autoriai Ines Schreiver, Christoph Hutzler, Peter Laux, Hans-Peter Berlien ir Andreas Luch teigia, kad lazeriniam tatuiruočių naikinimui tapus populiariausiu metodu, sveikatos apsaugos sumetimais skubiai reikalingi analitiniai, biokinetiški ir toksikologiniai duomenys apie dažniausiai naudojamų pigmentų susiskaidymo modelį, paveikus lazerine spinduliuote. Taikydami dinaminę erdvės - dujų chromatografiją su masių spektrometriniu nustatymu (DHS-GC / MS) ir išsamią dvimatę dujų chromatografiją, prijungtą prie skrydžio laiko masės spektrometrijos (GCxGC-ToF-MS), nustatė 1,2-benzono dikarbonitrilą, benzonitrilą, benzeną ir nuodingų dujų vandenilio cianidą (HCN) kaip pagrindinius fragmentacijos produktus, atsirandančius lazerinei spinduliuotei veikiant populiarios mėlynos spalvos pigmento vario ftalocianino suspensiją. Siekiant išsiaiškinti, ar skilimo modeliai yra panašūs įvairiuose kosmetikos dermatologijoje taikomuose lazerinio gydymo scenarijuose, pigmento B15:3 vandens pagrindu pagamintos pigmento dispersijos buvo apdorotos keliais rubino kristalo lazerio (energijos srautas $5 J/cm^2$, pluošto diametro dydis 5 mm, 694 nm) arba IAG:Nd moduluotos kokybės lazerio (energijos srautas $5 J/cm^2$, pluošto diametro dydis 3 mm, 1,064 nm arba 532 nm) impulsais. Po lazerio apšvitos buvo atlikta tiek lakiųjų HCN, tiek benzeno dujų kiekybinė analizė naudojant DHS – GC / MS metodą bei kitų fragmentų atranka ir kiekybinis nustatymas. Nustatyta, kad odos ląstelių gyvybingumas gerokai pablogėjo dėl rubino lazerio spinduliuotės metu išlaisvinto cianido iš ftalocianino suspensijos ($> 1,5 mg/ml$), kurio koncentracija viršijo 1 mM. Tuo tarpu iš literatūros yra žinoma, kad tatuiruotoje odoje pigmento kiekis gali siekti ir $9 mg/cm^2$ [33].

Shyamanta Barua (Department of Dermatology, Assam Medical College and Hospital, Dibrugarh, Assam, India) straipsnyje „Lazerinės spinduliuotės ir audinio sąveika šalinant tatuiruotes moduluotos kokybės lazeriais“ padarė apžvalgą apie populiariausias tatuiruočių valymo technologijas su moduluotos kokybės lazeriais. Autorė padarė išvadą, kad moduluotos kokybės lazeriai, taikant selektyvios fototermolizės principą, kuris užtikrina selektyvų kiekvienos tatuiruotės pigmento pašalinimą su minimalia randų ir (arba) pigmentinių pokyčių rizika. Kadangi reikia įvairių spinduliuotės bangų ilgių daugiaspalvėms tatuiruotėms gydyti, viena lazerinė sistema negali būti naudojama atskirai, kad būtų pašalinti visi turimi dažai ir jų deriniai. Kelių tyrimų metu buvo padaryta išvada, kad pikosekundiniai impulsai yra efektyvesni nei nanosekundiniai impulsai tatuiruotės dalelių fragmentacijos metu. Todėl dabartiniai tyrimai sutelkia dėmesį į naujesnius pikosekundinius lazerius, kurie gali būti sėkmingesni už nanosekundinius [26].

Autoriai Darwin D. M., London Richard, Zimmermann George B., Young David A. straipsnyje „Lazerinės spinduliuotės ir tatuiruotės šalinimo mechanizmo ir optimalaus gydymo tyrimas kompiuterinės simuliacijos metodu“ parodė, kad kompiuterinis modeliavimas gali būti galingas įrankis supratimui apie lazerio spinduliuotės ir tatuiruočių dažų sąveiką ir optimalių gydymo parametrų nustatymą. Modeliavimas parodė, kad tatuiruotės dalelių lazerinis suskaidymas yra fotoakustinis ir kad trumpesnis impulsas yra efektyvesnis su tuo pačiu lazerio spinduliuotės energijos srautu. Parinkus modeliavimo rezultatus, kurių parametrai yra panašūs į klinikiniuose tyrimuose gautus bei parinkus 35 ps ilgio impulsų parametrus, gauti rezultatai rodo, kad grafito dalelių viduje atsirandantis įtempis yra pakankamai stiprus, kad sukeltų medžiagos dalelių jungties lūžį. Atrodo, kad optimalus impulsų ilgis, sumažinantis lazerio poveikį aplinkiniam audiniui, yra maždaug 10 – 100 ps. Mažiausias tatuiruočių daleles (kurių skersmuo mažesnis nei 10 nm) yra sunkiau suskaidyti, nes įtempio stiprumas sumažėja dėl dalelių dydžio. Tačiau mažesnės dalelės yra mažiau svarbios, nes jos yra mažiau matomos. Aplinkinis audinys gali būti pažeistas, nes kavitacijos burbulas plečiasi tatuiruotės dalelėje. Šie burbulai gali būti tuščios vakuolės, atsiradusios po pažeidimų. Susidariusios dujos gali patekti į krekingo daleles ir sukelti garų-anglies reakcijas, dėl kurių dalelės tampa labai skaidrios. Lazerinis poveikis greitai sumažėja, kai dalelių, esančių odoje, gylis didėja. Autorių atlikti skaičiavimai suteikia informacijos, kaip pasirinkti minimalų lazerio poveikį, esant tam tikrai impulso trukmei, kuri reikalinga tatuiruotės dalelių išardymui tam tikrame odos gylyje. Siekiant sumažinti tam tikro paciento odos audiniams daromą žalą, tatuiruotės pašalinimo seka turėtų vykti nuosekliai nuo paviršiuje esančių dalelių iki esančių gyliau. Tai galima pasiekti didinant lazerio spinduliuotės intensyvumą kiekvienoje iš eilės atliktoje gydymo sesijoje [10].

4. Tyrimo metodika

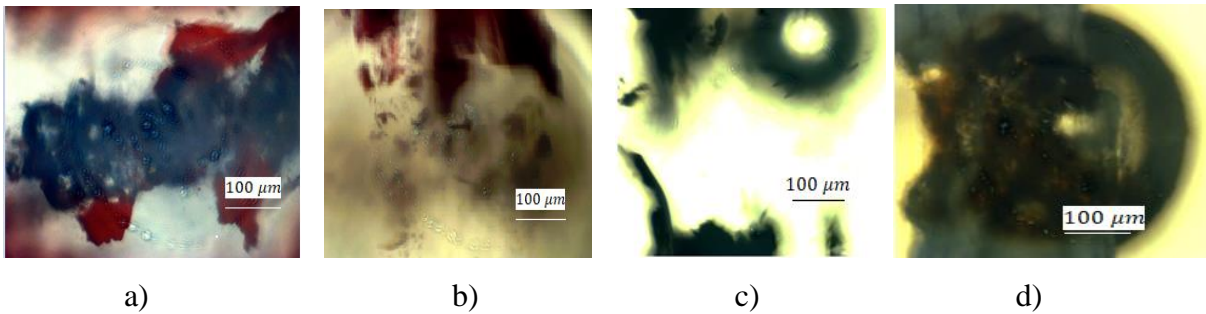
Ankstesnio eksperimento metu, kai femtosekundiniais impulsais buvo paveiktos įvairių spalvų tatuiruotės kiaulės odoje *ex vivo*, nustatyta, kad spinduliuotė ties 1030 nm bangos ilgiu (energija - 1, 5, 10, 25, 50 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, vidutinė galia 100 mW, pasikartojimo dažnis 5 kHz) nepadarė jokio poveikio. Padidinus vidutinę galią iki 1 W ir pasikartojimo dažnį iki 50 kHz, esant tiems patiems likusiems parametrams, tatuiruotės su oda buvo išabliuotos, žr. 8 pav. nuotraukose dešinėje. Tačiau femtosekundinė spinduliuotė ties 515 nm prie tų pačių parametų padarė poveikį tatuiruotėms – jas pablyškino, neišabliuojant odos, žr. 8 pav. nuotraukose kairėje.



8 pav. . Femtosekundinės spinduliuotės, ties 1030 nm bangos ilgiu, poveikis a) baltos b) juodos c) raudonos ir d) geltonos spalvos tatuiruotėms.

Tyrimo metu gauti rezultatai parodė, kad artima IR spinduliuotė ties 1030 nm gali būti veiksminga tik padidinus lazerio išvadinę galią iki 1 W, tačiau rezultatas yra audinio abliacija. Tuo tarpu spinduliuotė regimoje srityje ties 515 nm buvo veiksminga ir prie mažesnės galios, tatuiruotes pablyškindama, bet neišabliuodama audinio.

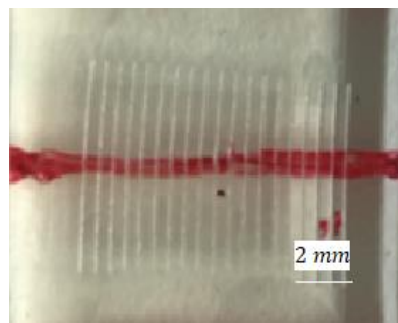
Kito ankstesnio tyrimo metu, kai femtosekundinio lazerio spinduliuote (impulso trukmė – 290 fs, bangos ilgis – 515 nm, energijos srautas – 13 mJ/cm^2 ir 1 mJ/cm^2 , impulsų psikartojimo dažnis 6 kHz ir 100 kHz) paveikus tatuiruočių dažus, integruotus modelinėse sistemose (želatinoje) 1,5 mm gylyje, aukšto didinimo laipsnio fluorescenciniu mikroskopu BX51 Olympus (su Qimaging CCD kamera, optine sistema UIS2 bei objektyvu, kuris didina 10 kartų ir fokusuoja), fazinio kontrasto stebėjimo metodu buvo užfiksuotas spinduliuotės poveikis raudoniems ir juodiems dažams, žr. 9 pav.



9 pav. Femtosekundinės spinduliuotės poveikis a) raudoniems dažams prie 100 kHz, b) raudoniems dažams prie 6 kHz, c) juodiems dažams prie 100 kHz, d) juodiems dažams prie 6 kHz

Gauti tyrimo rezultatai parodė, kad femtosekundinės spinduliuotės ties 515 nm stipresnis poveikis raudoniems bei juodiems dažams buvo, kai impulsų pasikartojimo dažnis 100 kHz. Raudonų dažų atveju (9 pav. a) nuotrauka) matyti, kad raudoni dažai pajuodo ir atsirado burbulai, o juodų dažų (9 pav. c) nuotrauka) – dažai praskaidrėjo, matyti susidaręs burbulas. Tuo tarpu impulsų pasikartojimo dažnis 6 kHz buvo optimalus raudoniems dažams (9 pav. b) nuotrauka), nes jie praskaidrėjo, pastebimų burbulų nematyti ir pajuodusių dalelių kiekis buvo daug mažesnis lyginant su 100 kHz impulsų pasikartojimo dažniu. Juodiems dažams poveikis prie 6 kHz matyti, tačiau praskaidrėjimas minimalus, taip pat stebimi burbulai.

Taip pat buvo įsitikinta, kad burbulai susidaro dėl spinduliuotės poveikio dažo pigmentui, o ne dėl sąveikos su želatina. Spinduliuotę sufokusavus į bandinio paviršių, šis buvo išraižytas, o burbulai nesusidarė, nes spinduliuotė dažų nepasiekė, žr. 10 pav.



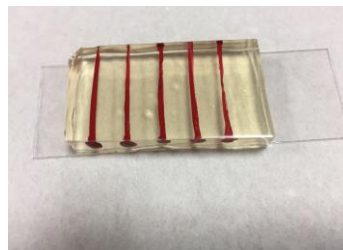
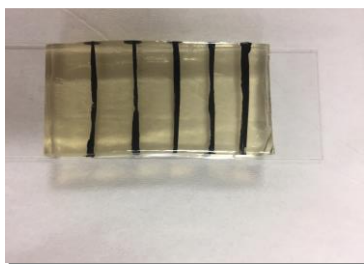
10 pav. Femtosekundinės spinduliuotės poveikis želatinos paviršiuje (energijos srautas $13 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, impulsų pasikartojimo dažnis 6 kHz)

Remiantis gautais dviejų ankstesnių tyrimų rezultatais, šiame darbe buvo nuspręsta išsamiau ištirti poveikį femtosekundinės spinduliuotės, ties bangos ilgiu 515 nm, energijos srautas $13 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ir $1 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, impulsų pasikartojimo dažniu 6 kHz ir 100 kHz, raudoniems,

juodiems bei papildomai pilkiems tatuiruočių dažams, įterptiems į modelines sistemas 1,5 mm gilyje.

4.1. Metodai ir medžiagos

Eksperimentui atlikti buvo naudojamos modulinės sistemos, imituojančios odą. Bandiniai buvo pagaminti iš želatinos (100 proc. kiaulių oda, gelio stiprumas 300, tipas A) bei distiliuoto vandens, santykiu 50 mg/ml, tirpalą lėtai garinant prie 37 °C. Išgarintas tirpalas, pašalinus oro burbuliukus, buvo supiltas į specialią formelę bei patalpintas į šaldytuvą, kuriame palaikoma 4°C temperatūra. Atvėsintas bandinys buvo supjaustytas 2,5 x 4,5 cm juostelėmis, kurios buvo patalpintos ant stiklinių padėkliukų, kurių matmenys 2,5 x 7,5 cm. Bandinio storis - 3 mm. Į modelines sistemas buvo atsargiai švirškštu suleistos 1 mm pločio juodų, pilkų bei raudonų dažų juostelės 1,5 mm gilyje, žr. 11 pav.



11 pav. Odą imituojantys bandiniai su originalių tatuiruočių dažų „Eternal Inc“ injekcijomis

Želatina lazerinių abliacijų studijose yra naudojama kaip minkštųjų biologinių audinių modelinės medžiagos, nes jų šviesos absorbcijos spektras ir dielektrinės savybės yra panašios į biologinio audinio. Želatina yra baltyminė medžiaga, gauta iš kolageno pirminės baltymo struktūros. Želatina gaminama iš kiaulių odos, saugyslių, raisčių, kaulų, gali būti gaminama ir iš galvijų. Gamyba atliekama naudojant rūgštinį pirminį apdorojimą (A tipas) arba šarminį apdorojimą (B tipo). Želatina turi skirtingas fizines ir chemines savybes dėl hidrolizinio skilimo, kuris susidaro gamybos proceso metu. Po pirminio apdorojimo pirmasis ekstraktas (su karštu vandeniu) gaunamas esant žemiausiai temperatūrai ir pasižymi gelio stiprumu (tvirtumu), kuris yra bendrasis rodiklis želatinos kokybei matuoti. Ši biomedžiaga yra tinkama medicininiam taikymams bei moksliniams tyrimams. Moksliniai tyrimai parodė, kad želatiną švitinant femtosekundiniais impulsais susidaro nano dydžio burbuliukai ties visais tirtais bangos ilgiais (266 nm, 400 nm ir 800 nm). Femtosekundinių lazerinių impulsų sutelkimas į biologinę terpę sukelia optinį skaidymą ir mikroplazmos susidarymą. Dėl plazmos formavimosi netiesinės prigimties femtosekundiniai lazerinio impulso efektai yra labai smulkūs ir stipriai lokalizuoti, kas lemia sumažintą aplinkinių medžiagų šiluminį ir mechaninį pažeidimą. Modifikuojant

medžiagą femtosekundiniais impulsais pakanka mažesnės slenkstinės impulso energijos lyginant su nanosekundiniais ar pikosekundiniais impulsais [29].

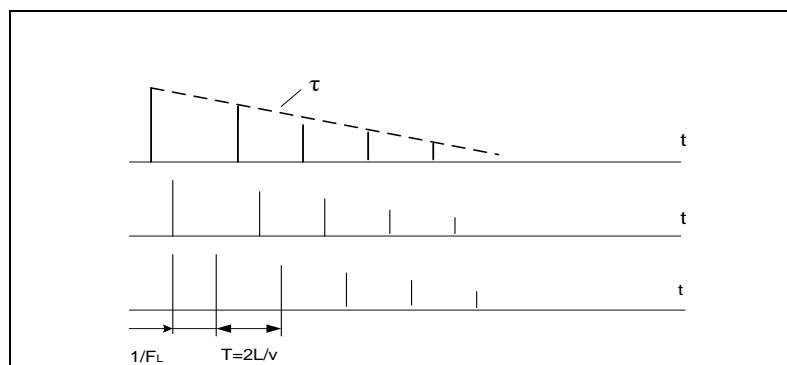
4.2. Tatuiruičių dažų sugerties spektro matavimas

Šiame tyrime sugerčiai nustatyti naudoti vandens tirpalai su ištirpusiais tatuiruočių dažais stiklo kiuvetėse, kurių šviesos kelias - 5 mm. Buvo sumaišyta 0,001 ml dažų su 1,7 ml distiliuoto vandens. Sugerties spektras įrašytas spektrofotometru Shimadzu UV – 3101 PC .

Spektrofotometro lempos: UV bangos ilgio spindulius generuoja deuterio lempa su spindulio išėjimo anga. Lempa gali spinduliuoti bangas nuo 190 nm iki 800 nm. Matomojo spektro bangoms generuoti spektrofotometre taip pat yra volframo lempa. Pastaroji generuoja 370 – 1100 nm ilgio bangas.

4.2. Sugerties įvertinimas fotoakustiniu metodu

Dalelėms sugėrus spinduliuotę dėl fototerminės reakcijos generuojamos akustinės bangos aplinkinėje terpėje. Toks reiškinys vadinamas fotoakustiniu efektu. Pavienis impulsas formuoja mechaninį impulsą bandinyje, kuris atitinkamai sukelia tam tikrą mechaninės sistemos impulsinę reakciją. Siekiant išmatuoti atsirandančią sistemos reakciją buvo parinktas minimalus 6 kHz lazerio dažnis. Kadangi lazerio impulsų pasikartojimo dažnis parinktas 6 kHz, sistemoje veiks sudėtinga impulsų visuma, sąlygojama slopinimo amplitudinių ir dažninių charakteristikų, žr. 12 pav. [36 - 37].



12 pav. Signalų formavimo iliustracija

Lezerio spindulys skenuojamas 0,1 mm/s (0.0001m/s) greičiu statmenai tatuiruočių dažų linijai bandinyje. Lazerio spinduliuotės impulsų pasikartojimo dažnis $F_L = 6$ kHz. Per laiką spindulys tarp impulsų pasislenka $0,1/6000$ mm $= 0.0001\text{m/s} / 6000 \text{ s}^{-1} = 16.7$ nm.

Supaprastinta signalo AEK išėjime išraiška gali būti (siūloma) [37]:

$$U\Sigma(t) = E_L \cdot K \sum_{n=1}^k \cdot \sum_{m=0}^p \cdot U_n \left(t - \frac{m}{F_L} \right) \cdot e^{-\frac{\frac{m}{F_L} + n2L/V}{\tau}} \quad (1)$$

E_L - lazerio impulso energija,

K - perdavimo koeficientas, priklausantis nuo matavimo kanalo,

k – vertinamų atspindžių skaičius, $k = 3 - 5$,

m – vertinamų lazerio impulsų skaičius, $m = 1 - 4$,

F_L – lazerio impulsų pasikartojimo dažnis, $F_L = 6$ kHz,

L – atspindį sąlygojantis matmuo, $L = 40$ mm ($L = 25$ mm),

v – ultragarso greitis bandinyje. Nustatytas eksperimentiškai $v = 1,5$ km/s.

Signalų apdorojimo algoritmas.

1. Kvaziatsitiktinio signalo gaubtinės skaičiavimas, atliktas naudojantis išraiška:

$$y(n) = \sum_{i=0}^n b_i |x|_{n-i} \quad (2)$$

Čia y – gaubtinė, b_i – filtro koeficientas, n – filtro eilė.

2. Vidutinės kvadratinės reikšmės (RMS) skaičiavimas per lazerio spinduliuotės periodą:

$$U_{RMS} = \frac{1}{T_L} \int_0^{T_L} x^2(t) dt. \quad (3)$$

3. Tarpusavio koreliacinės funkcijos tarp gretimų lazerio impulsų sukeltų akustinių signalų skaičiavimas, atliktas pagal tokią išraišką:

$$R_{x_1 x_2}(\tau) = \frac{1}{2T_L} \int_{-T_L}^{T_L} x_1(t) x_2(t + \tau) dt. \quad (4)$$

4. Koreliacijos koeficiento tarp gretimų lazerio impulsų sukeltų akustinių signalų skaičiavimas:

$$q_{x_1 x_2} = \frac{x_1(t) x_2(t)}{S_{x_1} \cdot S_{x_2}}, \quad (5)$$

čia $x_1 \cdot x_2$ – sandaugos vidutinė reikšmė, S_x - vidutinė kvadratinė reikšmė.

5. Signalo spektro skaičiavimas. Greitos Furje transformacijos modulis:

$$G(f) = |FFT\{x(t)\}|. \quad (6)$$

Sugerties be dažų įvertinimo kriterijai.

Išmatuojame signalo (sistemos triukšmų) RMS be lazerio spinduliuotės impulsų.

1. Išmatuojame signalo RMS su lazerine spinduliuote ant bandinio be tatuiruočių dažų injekcijų.
2. Imame gretimų lazerio impulsų sukeltus signalus x_1 , x_2 .
3. Skaičiuojame koreliacijos koeficientus pagal

$$R_{x_1 x_2} = \frac{x_1 \cdot x_2}{S_{x_1} \cdot S_{x_2}}. \quad (7)$$

Kai nėra lazerio spinduliuotės impulse, $R_{x_1 x_2} \approx 0$.

Kai yra lazerio impulsai, signalą sudaro determinuota (dėl lazerio) η ir atsitiktinė dėl (triukšmų) ξ dalis.

$$x_1 = \eta_1 + \xi_1,$$

$$x_2 = \eta_2 + \xi_2.$$

Šiam atvejui skaičiuojame $R_{x_1 x_2}$ [37]:

$$R_{x_1 x_2} = \frac{(\eta_1 + \xi_1)(\eta_2 + \xi_2)}{S_{x_1} \cdot S_{x_2}} = \frac{\eta_1 \eta_2 + \eta_1 \xi_2 + \xi_1 \eta_2 + \xi_1 \xi_2}{S_{x_1} \cdot S_{x_2}} = \frac{\eta^2}{\eta^2 + \xi^2} \quad (8)$$

$$\eta_1 = \eta_2 = \eta$$

$$S_{x_1} = S_{x_2} = \sqrt{\eta^2 + \xi^2} \quad (9)$$

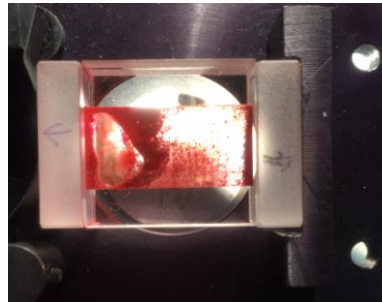
$$\xi_1 = \xi_2$$

$$R_{x_1 x_2} = \frac{\eta^2}{\eta^2 + \xi^2} \Rightarrow \eta = \frac{\xi \sqrt{R_{x_1 x_2}}}{\sqrt{1 - R_{x_1 x_2}}} \quad (10)$$

$$\eta = \frac{\xi\sqrt{R_{x_1x_2}}}{\sqrt{1-R_{x_1x_2}}} \quad (11)$$

4.4. Medžiagų nustatymas infraraudonųjų spindulių spektroskopijos metodu

Infraraudonųjų spindulių spektroskopijos analizei buvo paruošti raudonų bei juodų dažų pigmentų (0,01 mg/ml) vandens tirpalai 5 ml kiuvetėse. Femtosekundinio lazerio spinduliuote (bangos ilgis 515 nm, energijos srautas - 13 mJ/cm^2 ir 1 mJ/cm^2 , impulsų pasikartojimo dažnis 6 kHz bei 100 kHz) buvo blyškinami tatuiruočių dažų tirpalai, žr. 13 pav.



13 pav. Raudonų dažų ir vandens tirpalas kiuvetėje, paruoštas lazeriniam švytinimui

Raudono dažo ir paveikto lazerio spinduliuote dažo pavyzdžiai buvo išdžiovinti ir atlikta FT infraraudonųjų spindulių spektroskopijos analizė, naudojant atspindžio nuo paviršiaus priedą ATR ir FTIR Perkin Elmer spektrometrą. Medžiagų spektrų IR sugerties juostos buvo fiksuojamos $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ intervale, matavimo režimas: atlikti 8 skanavimai, rezoliucijos skyra 1 cm^{-1} , spektrai buvo normalizuoti iki 1 s.v. (absorbcijos spektrai pateikti 19 pav.)

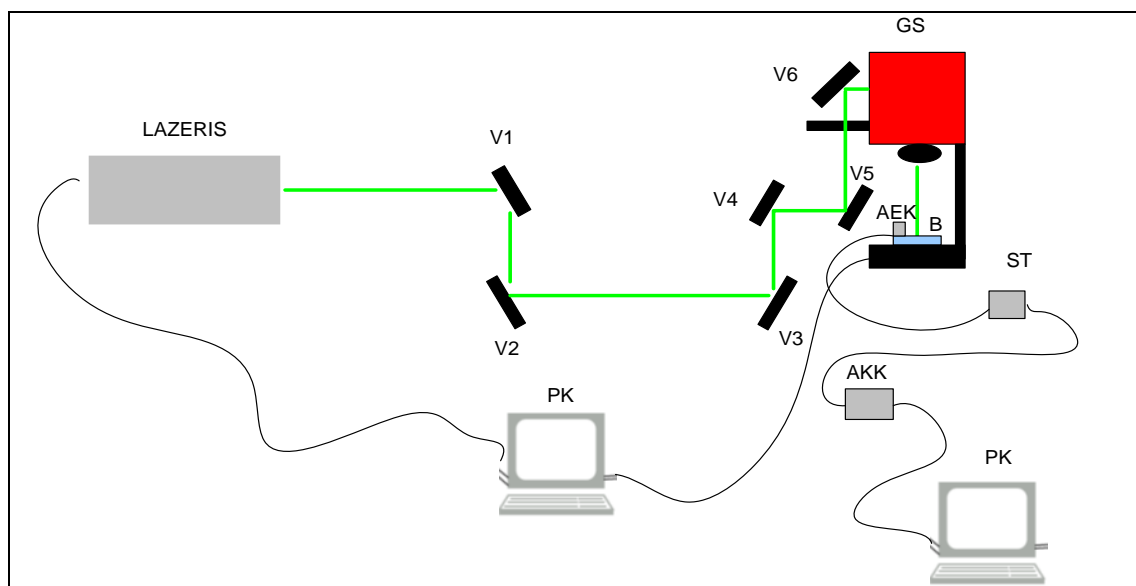
Šie prietaisai registruoja pro mėginį praėjusių IR spindulių pralaidumo priklausomybę nuo bangos ilgio, išreikšto atvirkštiniais centimetrais. Infraraudonųjų spindulių sugertį lemia atomus jungiančių ryšių savybės, todėl IR spektras gali būti naudojamas ne tik junginio charakterizavimui ir identifikavimui, bet ir struktūros tyrimui. FTIR spektrofotometrai vienu metu registruoja visa sugerties spektrą ir geba išgauti itin aukštą signalo/triukšmo santykį.

Iš pradžių buvo pamatuotas išdžiovintų nešvytintų dažų spektras, o paskui išdžiovintų dažų po švytinimo ir abu spektrai palyginti.

5. Eksperimento schema

5.1. Lazerinė sistema

Eksperimento schema pavaizduota 14 pav. Iš femtosekundinio lazerio CARBIDE (Light Conversion), generuojančio 290 fs trukmės impulsus, spinduliuotės pluoštas krenta 45° kampu į V1, V2, V3, V4, V5, V6 didelio atspindžio veidrodžius, kuriais impulsų seka nukreipiama į galvanoskenerį (GS). Pluoštas buvo valdomas galvanoskeneriu, o į bandinį fokusuojama $f=100$ mm židinio nuotolio f-Theta lęšiu (FT). Galvanoskeneris buvo valdomas kompiuteriu su SCA programine įranga (Altechna Ltd). Bandinys (B) patalpintas ant žingsninio stalo, kurio aukštis gali būti reguliuojamas, žr. 14 pav.

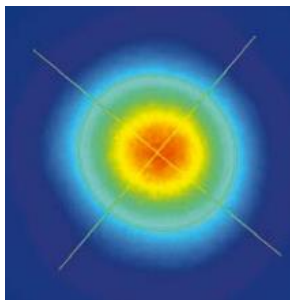


14 pav. Eksperimento schema. Lazeris - femtosekundinis lazeris CARBIDE (Light Conversion), V1, V2, V3, V4, V5, V6 – didelio atspindžio veidrodžiai, GS – galvoskeneris su F-Theta lęšiu, AEK – akustinės emisijos keitiklis, ST – stiprintuvas, AKK – analoginio kodo keitiklis, B – bandinys ant stiklo padėklo su gumos izoliatoriais, PK – personalinis kompiuteris

5.2. Lazeris

Eksperimento metu buvo naudojamas femtosekundinis lazeris CARBIDE (Light Conversion), generuojantis apie 290 fs trukmės impulsus, su vidutine pirmos harmonikos (1030 nm) galia 5 W. Esant impulsų pasikartojimo dažniui lygiam 5 kHz, impulso energija yra $100 \mu J$. Maksimali pavienio impulso energija esant 1 kHz dažniui yra apribota $400 \mu J$ verte. Didinant pasikartojimo

dažnį, pavienio impulso energija mažėja kaip P/f , čia P – vidutinė galia, f – impulsų pasikartojimo dažnis. Naudojant antrąją harmoniką ties bangos ilgiu 515 nm, maksimali išvadinė galia apie 2,5 W. Gamintojo puslapyje nurodytas tipinis pluošto profilis, generuojant antrai harmonikai, 515 nm bangos ilgį, prie 100 kHz pasikartojimo dažnio, 3,4 W galios. Pluošto kokybė (M^2) < 1,3, žr. 15 pav.



15 pav. Femtosekundinio lazerio Carbide tipinis pluošto profilis, generuojant 515 nm bangos ilgį

6. Eksperimento eiga

6.1. Fotoakustinis sugerties matavimas

Surinkus optinę lazerinę sistemą ir nuvedus spinduliuotę iš lazerio į galvanoskenerį, buvo nustatyta pluošto sąsmauka 17 cm aukštyje, kad pluoštas fokusuotųsi bandinio tūryje ir atlikti pirmieji bandymai.

Tatuiruočių pigmentų chromoforai sugeria lazerio spinduliuotės energiją prie tam tikro bangos ilgio, priklausomai nuo pigmento spalvos ir esant spinduliuotės energijos tankiui, didesniau už slenkstinį, dėl fototerminio poveikio įvyksta pokyčiai spinduliuotę sugeriančioje medžiagoje, kurie generuoja akustines bangas aplinkiniame audinyje. Šis reiškinys vadinamas fotoakustiniu efektu. Eksperimento metu akustinės bangos buvo fiksuojamos AE (akustinės emisijos) keitikliu, pritvirtintu prie bandinio stiklinio padėklo (16 pav.) bei ultragarsiniu mikrofonu, kuris buvo pritvirtintas šalia bandinio (17 pav.) Pirmiausia buvo nustatytas tinkamas lazerinės spinduliuotės impulsų pasikartojimo dažnis, prie kurio sistemos – stiklinio padėklo, odą imituojančio bandinio be tatuiruočių dažų, jutiklio – reakcija tarp gretimų lazerio impulsų būtų gerokai sumažėjusi, nes tai atitiktų reakciją į pavienį impulsą. Lazerine spinduliuote veikiant bandinį, t.y. želatiną be dažų, akustinis signalas buvo fiksuojama, tačiau minimalus. Kad įvyko

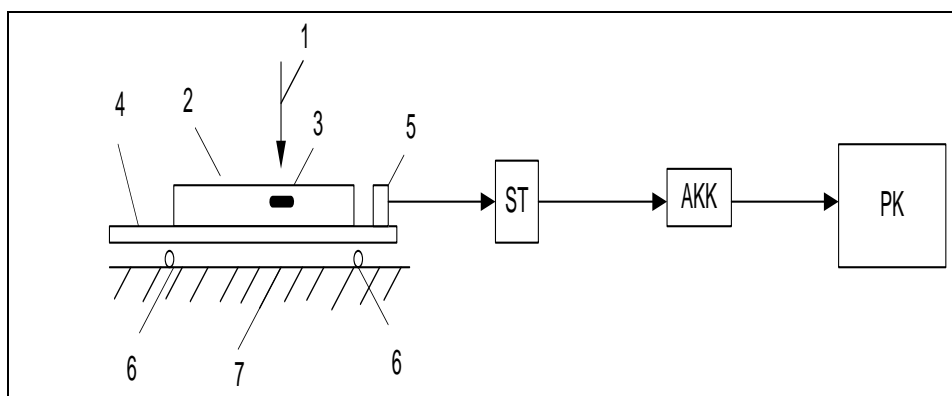
sugertis, rodo koreliacijos tarp išmatuotų gretimų akustinių signalų reikšmė, kuri lygi 0,7418, kai tuo tarpu triukšmo - 0,0041798, žr. 2 lentelę.

Nustatyta, kad prie impulsų pasikartojimo dažnio 6 kHz, programa gali užfiksuoti pavienius akustinių bangų signalus. Buvo nustatyti tokie lazerinės sistemos parametrai:

1. Skenavimo greitis - 0,1 mm/s,
2. Išvadinė galia – 2,5 W
3. Pasikartojimo dažnis – 6 kHz, 100 kHz
4. Bangos ilgis - 515 nm
5. Skenavimo užduota trajektorija pasikartojimų skaičius – 5
6. Impulso trukmė – 290 fs
7. Pluošto skersmuo - 2 mm
8. Energijos srautas – 13 mJ/cm^2 ir 1 mJ/cm^2

6.2. Pirmas eksperimentas. Sugerties matavimas akustinės emisijos keitikliu

Femtosekundinis lazerio impulsas patenka per želatiną į tatuiruočių dažus. Čia jis sukelia trumpą ($< 1 \mu\text{s}$) akustinį impulsą, kuris sukelia deformacijos bangas, sklindančias į įvairias puses, atsispindinčias nuo kraštų, iš dalies pereinančias į padėklą ir akustinės emisijos keitiklį, toliau AEK, žr. 16 pav.



16 pav. 1 – fs lazerio spindulys, 2 – bandinys, 3 – tatuiruočių dažai, 4 – stiklo padėklas, 5 – akustinės emisijos keitiklis (AEK), 6 – gumos izoliatoriai, ST – stiprintuvas, AKK – analoginio kodo keitiklis, PK – personalinis kompiuteris, 7 - platforma

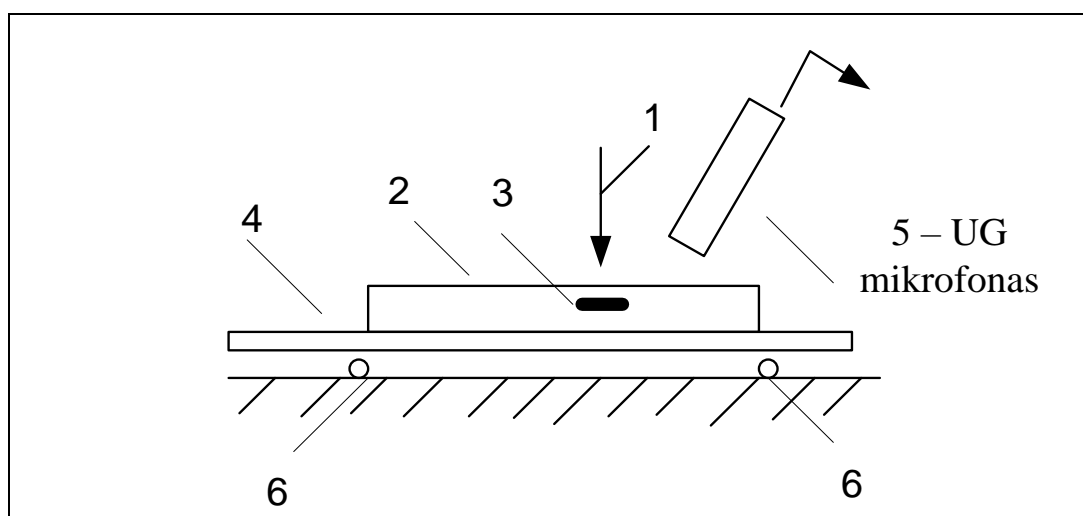
AEK dažnių ruožas – 6 dB lygyje, (30 ... 300) kHz, jautris – 72 dB atžvilgiu 1 v/ms^{-1} . AEK, pakeičia mechaninį virpesį į elektrinį signalą. Elektrinis signalas sustiprinamas suderintu su AEK mažatriukšmiu stiprintuvu. Jo stiprinimo koeficientas $K_{st} = 5000$, dažnių ruožas (10 ... 10^3) kHz,

triukšmų lygis $U_{tr} = 0,8 \text{ nV/Hz}^{-2}$. Sustiprintas signalas patenka į akustinės emisijos keitiklį, kurio funkcijas atlieka dviejų kanalų „Tie Pie Hondyskope HS5“ su 14 bitų skyra, 10 MHz imčiu dažniu ir 32 MB atmintimi. Atlikus matavimą, skaitmeninis signalas nuskaitomas į kompiuterį, ten jis apdorojamas kompiuterine programa. Rezultatai dokumentuojami [37].

6.3. Antras eksperimentas. Bekontaktis akustinio signalo matavimas

Akustinio signalo priėmimui panaudotas KTU gamybos ultragarsinis mikrofonas. Jo jautris $S = 1,8 \text{ mV/Pa}$, dažnių ruožas – (10 ... 200) kHz. Tarp mikrofono ir tiriamo objekto susidaro tūrinis rezonatorius. Dėl to fiksuojami $\sim 30 \mu\text{s}$ nutolę atspindžiai ir apie 30 kHz nutolę maksimumai, žr. 22 pav. $30 \mu\text{s}$ tarp atspindžių ore atitinka $\sim 5 \text{ mm}$ atstumą tarp rezonatoriaus plokštumų $d = 5$, žr. 17 pav. [36-37].

$$d = \frac{V_{ore} \cdot t_a}{2} = \frac{330 \cdot 3 \cdot 10^{-5}}{2} \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

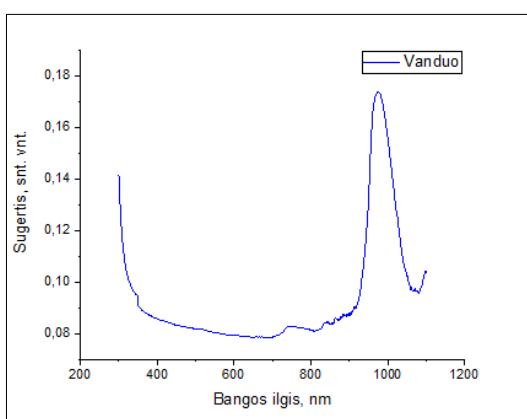


17 pav. Akustinio signalo priėmimas KTU gamybos ultragarsiniu mikrofonomu lazerinės spinduliuotės ir tatuiruotės sąveikos metu. 1 – fs lazerio spindulys, 2 – bandinys, 3 – tatuiruočių dažai, 4 – stiklo padėklas, 5 – UG mikrofonas, 6 – gumos izoliatoriai,

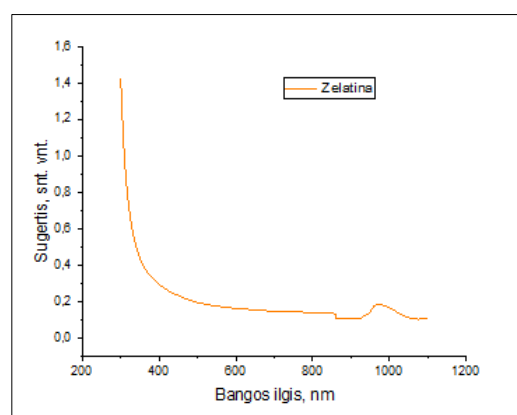
7. Rezultatai

7.1. Tatuiruočių dažų pigmentų sugerties matavimo rezultatai

Norint gauti geriausius rezultatus Shimadzu UV – 3101 PC spektrofotometru, buvo naudojama kvarco kiuvetė, vengiama pirštų atspaudų ar kitokių dėmių ant kiuvetės sienelės, tirpalai, esantys kiuvetėje, buvo be nuosėdų, tirpalai ir kiuvetės sienelės buvo be burbulų. Toliau buvo pamatuota vandens sugertis, želatinos tirpalo, o paskui raudonų, pilkų bei juodų dažų pigmentų, ištirpintų vandenyje, sugertis. Rezultatai pateikiami 18 - 19 pav.



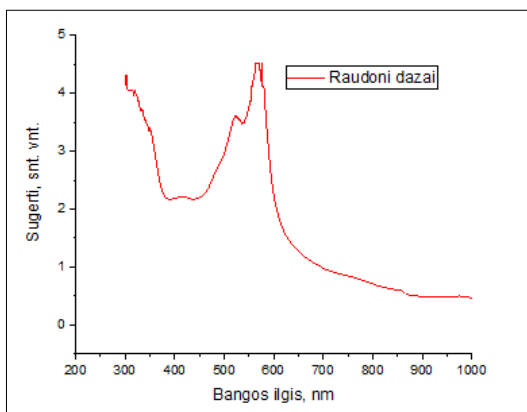
a)



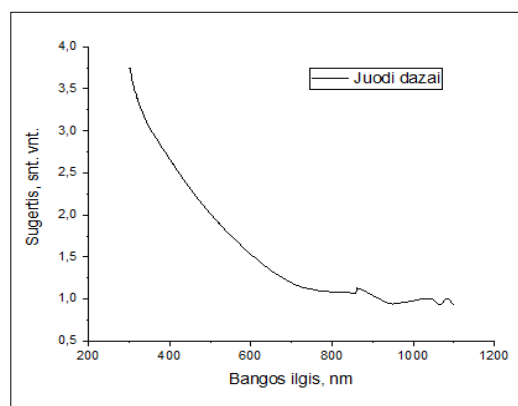
b)

18 pav. a) vandens, b) želatinos sugerties grafikas santykiniais vienetais.

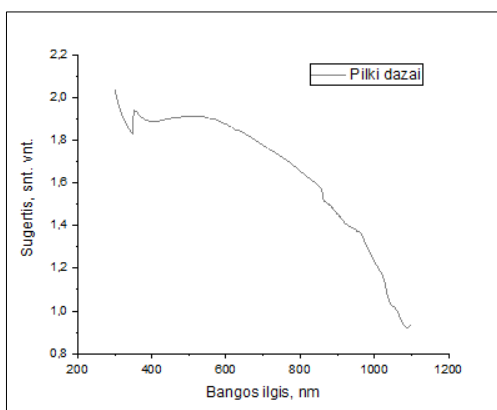
Kaip matyti iš aukščiau pateikto grafiko (18 pav.) vanduo gerai sugeria UV srityje bei IR srityje su smaile ties 1 μm bangos ilgiu, o želatina taip pat gerai sugeria UV srityje bei stebima minimali sugertis ties 1 μm .



a)



b)



c)

19 pav. Raudonų (a), juodų (b) ir pilkų (c) dažų pigmentų sugertis santykiniais vienetais

Raudoni dažai gerai sugeria UV srityje bei stebima smailė ties 566 nm bangos ilgiu, juodų dažų sugertis palaipsniui mažėja nuo UV srities link artimos IR srities. Geresnė sugertis stebima regimojoje srityje nei IR. Teoriškai juoda spalva sugeria ties visais bangos ilgiais. Pilka spalva gerai sugeria UV bei regimojoje srityje, tačiau sugertis mažėja artimojoje IR srityje ir yra minimali ties bangos ilgiais didesniais nei 1 μm , žr. 19 pav.

Atsižvelgiant į gautus dažų sugerties rezultatus, eksperimentams atlikti buvo pasirinkta lazerinė spinduliuotė ties 515 nm, nes šioje srityje geriausiai sugeria tiek raudonos, juodos bei pilkos spalvos dažų pigmentai.

7.2. Sugerties matavimo fotoakustiniu metodu rezultatai

Atlikus pirmuosius matavimus, buvo įsitikinta, kad programa fiksuoja akustinius signalus dėl lazerinės spinduliuotės sugerties dažuose, o tai parodo koreliacijos koeficiento reikšmė tarp gretimų akustinių signalų, kurių reikšmės yra nuo 0,7418 iki 0,99808, kai tuo tarpu triukšmo koreliacijos koeficiento reikšmė tesiekia 0,0042, žr. lentelę.

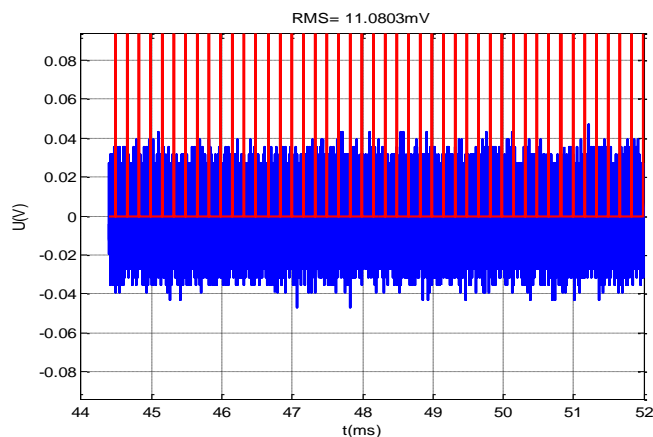
Eksperimentas	RMS, mV	Koreliacijos koeficientas
Spinduliuotės sugertis želatinoje be tatuiruočių dažų	20,13	0,7418
Triukšmas	14,14	0,0042
Spinduliuotės sugertis želatinoje su raudonų dažų injekcija	113,88	0,9980
Spinduliuotės sugertis želatinoje su juodų dažų injekcija	43,64	0,9806
Spinduliuotės sugertis želatinoje su pilkų dažų injekcija	25,94	0,9520

Spinduliuotės sugertis želatinoje su raudonų dažų injekcija, matuojant ultragarsiniu mikrofonu	204,41	0,9981
--	--------	--------

2 lentelė. Eksperimento metu užfiksuotos vidutinės kvadratinės reikšmės bei koreliacijos koeficientai tarp gretimų akustinių signalų

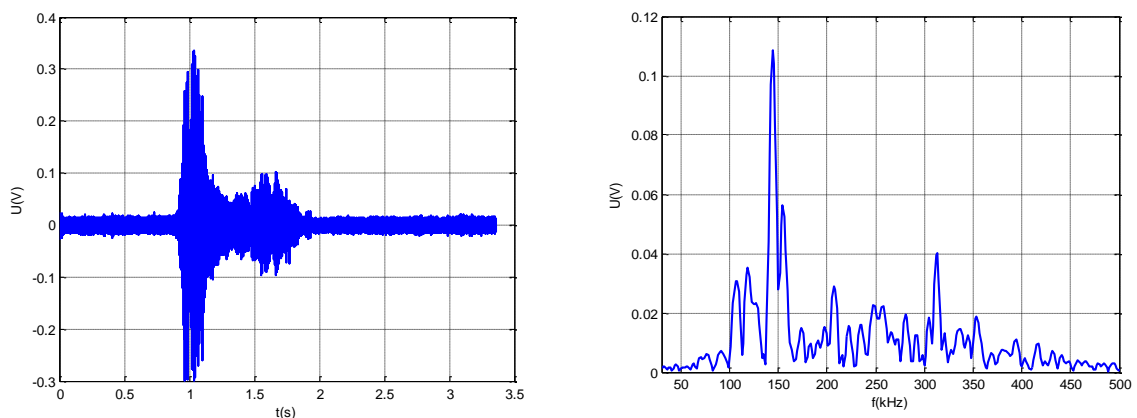
Gauti rezultatai parodė, kad vidutinė kvadratinė reikšmė didžiausia akustinių signalų po spinduliuotės sąveikos su raudonais dažais. Tai rodo, kad raudoni dažai geriausiai sugeria žalią spinduliuotę ir dėl fototerminio efekto įvyksta pokyčiai dažo viduje.

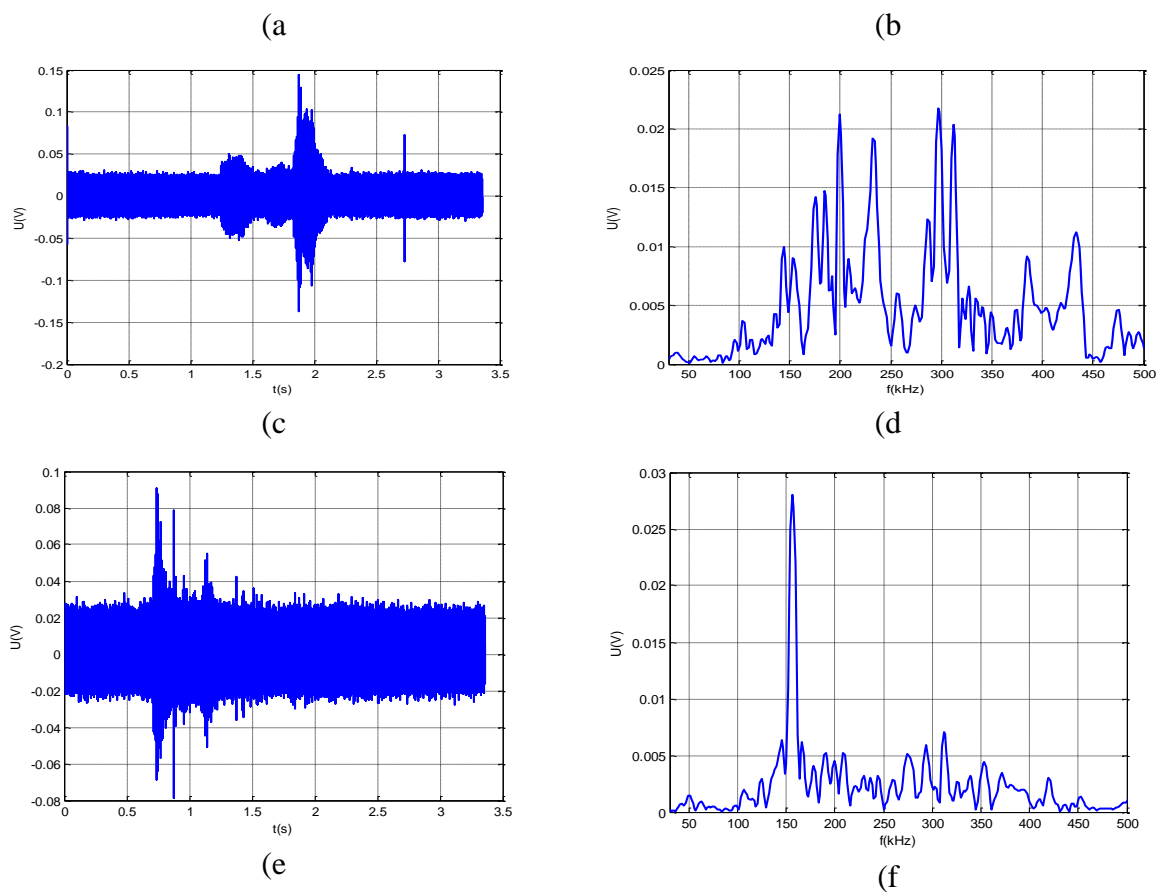
Femtosekundine spinduliuote pirmiausia buvo paveikta modelinė sistema (želatina) be dažų injekcijų. Želatinoje įvykusią sugertį parodė užfiksuotas silpnas akustinis signalas, lygus maždaug 0,03 V, žr. 20 pav.



20 pav. Akustinis signalas, užfiksuotas po lazerinės spinduliuotės ir želės sąveikos

Tyrimai užfiksavo stiprią akustinę bangą dažų pigmentų chromoforams sugėrus lazerinę spinduliuotę. Žemiau pateikiami išmatuoti akustinių signalų grafikai, sugeriant 515 nm spinduliuotę raudonuose, juoduose ir pilkuose dažuose, žr. 21 pav.

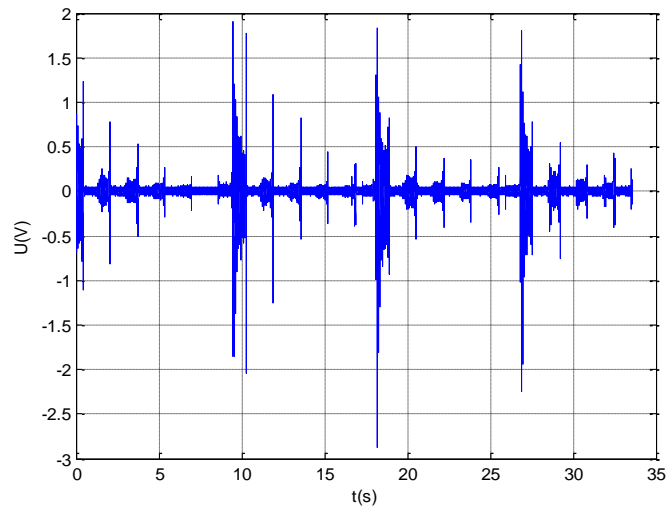




21 pav. Išmatuotas akustinis signalas: raudonų (a), juodų (c), pilkų (e) dažų, signalo gaubtinė: raudonų (b), juodų (d), pilkų dažų (f).

Išmatuotų signalų dažninė charakteristika stipriai įtakojama keitiklio dažninės charakteristikos. Apskaičiuoti impulsinių reakcijų spektrai rodo energijos sugertį dažnio srityje. Matyti, kad iki 100 kHz dažnio ruože turimas keitiklis matavo minimalią dažų sugertį. Raudonų ir pilkų dažų sugerties spektruose pastebima žymi sugertis dažnio ruožuose nuo 150 kHz iki 170 kHz. Juodiems dažams sugerties energija šiame dažnio ruože sumažėja.

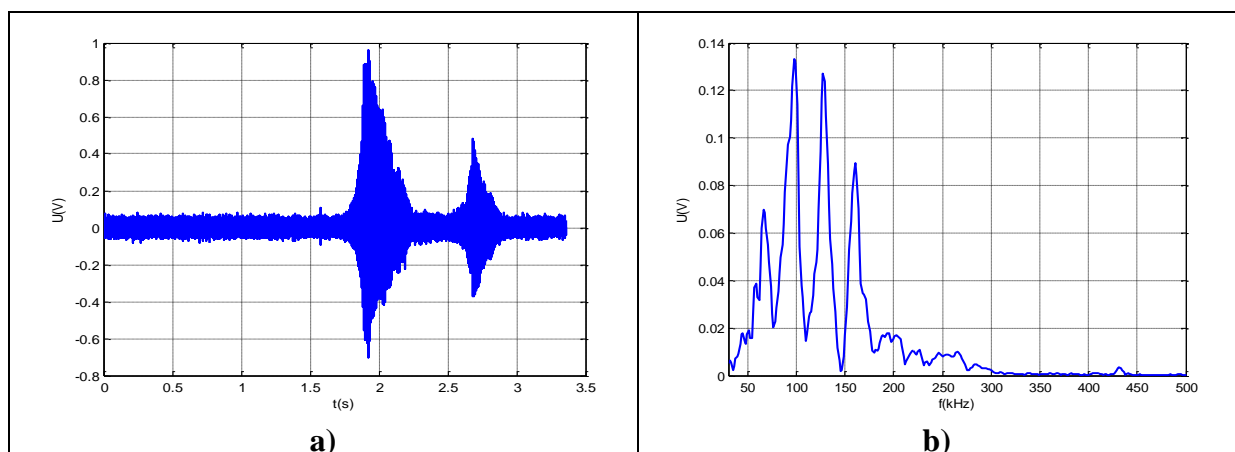
Papildomai buvo įrašyta akustinių signalų eilė, kai lazeriniais impulsais skenuojama raudonų dažų tatuiruotė penkis kartus toje pačioje vietoje (energijos srautas 1 mJ/cm^2 , impulsų pasikartojimo dažnis 100 kHz), tada pasislenka per žingsnį į dešinę ir vėl kartojami penki skenavimai toje pačioje vietoje ir t.t. Rezultatai parodė, kad maksimalus signalas gaunamas po pirmojo skenavimo, tačiau po antrojo ir visų likusių akustinio signalo amplitudės yra ženkliai mažesnės ir mažėja su kiekvienu skenavimu. Tai galima paaiškinti dažų pigmentų blyškumu, t.y. degradacija veikiant lazerio spinduliuotei kiekvieno skenavimo metu ir vis mažesne spinduliuotės sugertimi ir su tuo susijusiu vis mažesniu AK signalu žr. 22 pav.



22 pav. Akustinių signalų seka lazerinei spinduliutei (prie 100 kHz) skenuojant raudoną dažą penkis kartus

7.3. Matavimai naudojant ultragarsinį mikrofoną

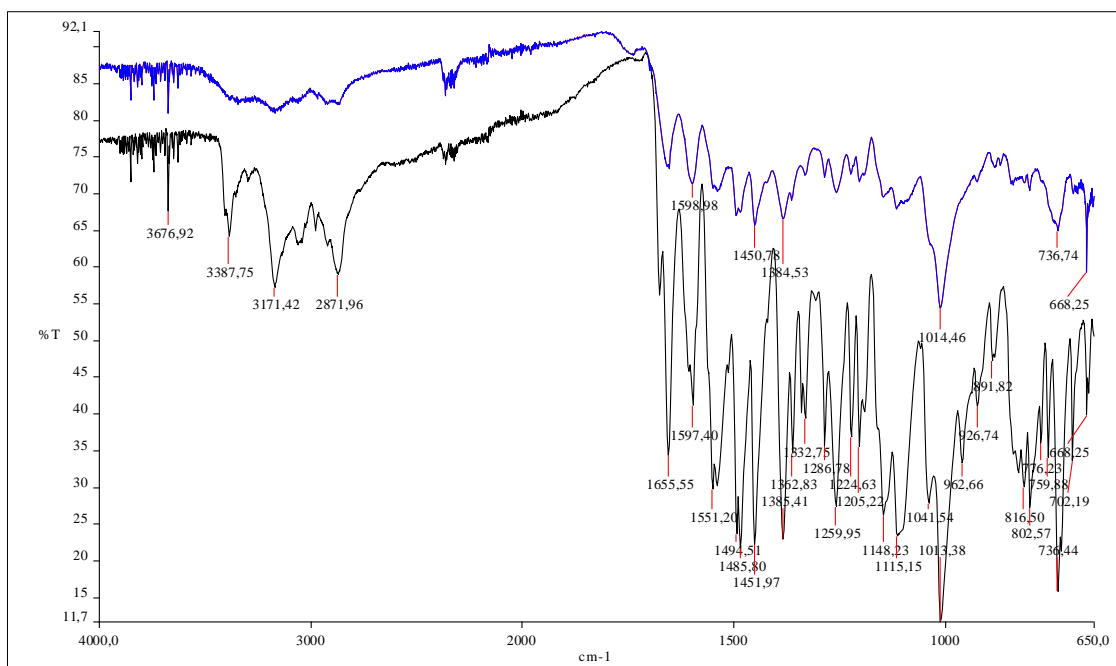
Ultragarsinio mikrofono panaudojimas sugerčiai nustatyti leidžia įvertinti sugertį bekontakčiu metodu. Tai galėtų būti efektyvu taikant technologiją praktikoje. Atlikti matavimai rodo, kad metodas leidžia matuoti lazerio pluošto sugertį. Taip pat iš impulsinės reakcijos spektro matoma, kad sugertis vyksta ir žemuose dažniuose nuo 10 – 20 kHz. Skirtingos išmatuoto signalo amplitudės bei dažninė charakteristika yra įtakojama keitiklio jutiklio jautrumo bei jo dažninė charakteristika, žr. 23 pav.



23 pav. Išmatuotas akustinis signalas (a), signalo gaubtinė (b)

7.4. Tatuiruočių dažų ATR ir FTIR spektro tyrimas

Raudono dažo ir veikto lazeriu dažo pavyzdžiai buvo išdžiovinti ir atlikta FT infraraudonosios spinduliuotės spektroskopijos analizė, naudojant atspindžio nuo paviršiaus priedą ATR ir FTIR Perkin Elmer spektrometrą. Medžiagų spektrų IR sugerties juostos buvo fiksuojamos 4000 – 600 cm^{-1} intervale, atlikti 8 skenavimai, rezoliucijos skyra 1 cm^{-1} , spektrai buvo normalizuoti iki 1 s.v., žr. 24 pav. [38]

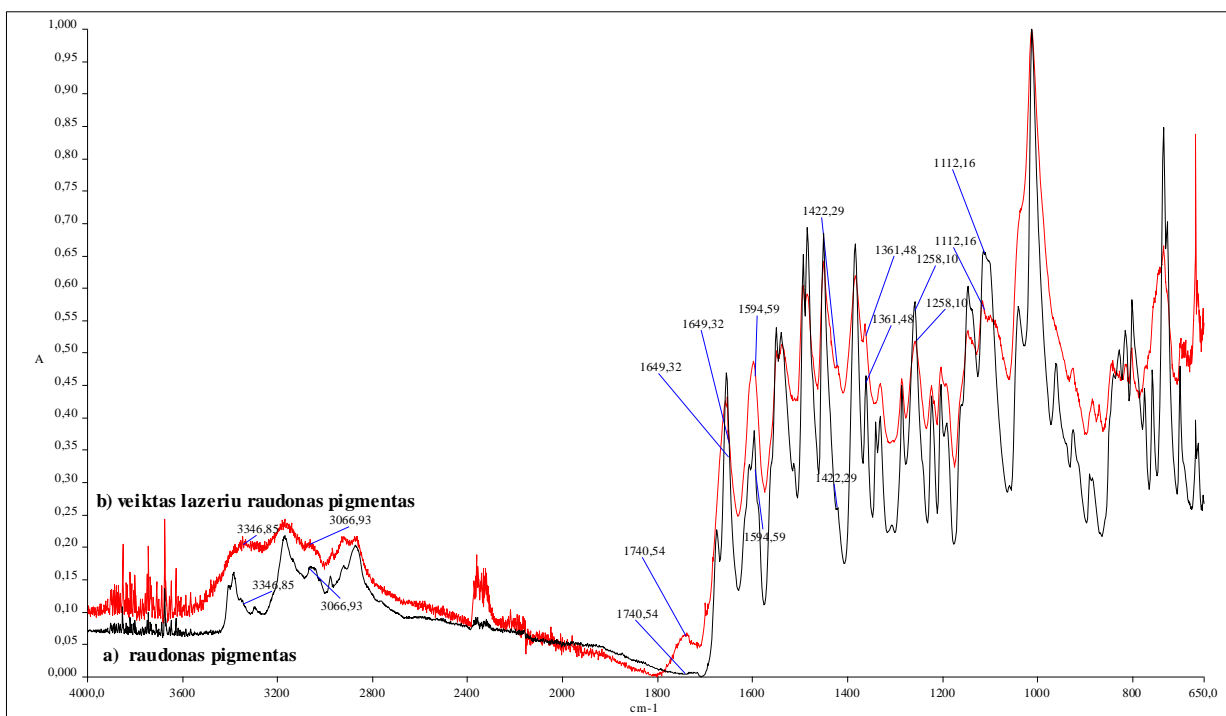


24 pav. Raudonų taturuočių dažų prieš ir po lazerinio švytinimo ATR spektrai. Melyna kreivė – po lazerinio švytinimo, juoda – prieš.

Raudonojo dažo spektre stebimos sugerties juostos atitinkančios aromatinių junginių jungtis. C-H valentinius virpesius atitinkančius sugerties juostos ties 3070-3066 cm^{-1} , benzeno žiedo C-C jungčių valentiniai virpesiai 1649 cm^{-1} , intensyvios sugerties juostos 900-650 cm^{-1} rodo, kad medžiagos sudėtyje yra skirtingi aromatiniai junginiai arba molekulėje yra skirtingi aromatiniai žiedai su para-, orto padėtyje esančiais pakaitais. Pavyzdžio spektre taip pat stebimos funkcinėms amino $-\text{NH}_2$ ir amido $-\text{CONH}_2$ grupėms būdingos virpesių sugertiems juostos ties 3400-330 cm^{-1} , bei intensyvi amido keto grupės $-\text{C}=\text{O}$ juosta ties 1655 cm^{-1} . Alkoholams – OH būdingi valentiniai virpesiai stebimi 3500-3200 cm^{-1} intervale, o deformaciniai virpesiai ties 1258 cm^{-1} , žr. 24 pav. [38].

Lazeriu paveikto raudono dažo spektre galime pastebėti kelis ryškius skirtumus lyginant su nepaveikto lazerio spinduliuote dažo spektro juostomis. Lazeriu veikto pavyzdžio spektre stebimos didesnio intensyvumo juostos ties 1740 cm^{-1} , kad medžiagoje vyko ryškūs oksidaciniai

procesai ir susidarė aldehido, karboksirūgšties funkcinės grupės iš alkoholio (1258 cm^{-1} intensyvumas sumažėjo) ar nesočių junginių. Taip pat didesnio intensyvumo sugerties juostos stebimos ties 1594 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} , tai rodo, kad medžiagoje esančios amino ar skilusios azo grupės ($-\text{N}=\text{N}-$) fragmentas galėjo oksiduotis iki nitro grupės ($-\text{NO}_2$), žr. 25 pav. [38].



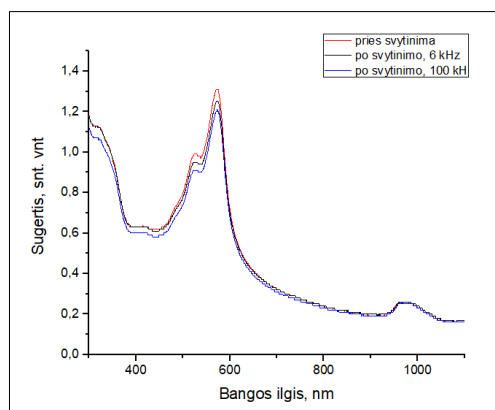
25 pav. Raudonojo dažo prieš ir po lazerinės spinduliuotės poveikio IR spektrai

Atlikus juodų tatuiruočių dažų prieš ir po lazerinio švytinimo ATR analizę, gauti rezultatai parodė, kad šis metodas nėra tikslus, nes pralaidumas tesiekė vos 30 proc. Juodi tatuiruočių dažai – tai anglies pagrindu modifikuotas rašalas, veikiant lazeriu turėtų paviršiuje susidaryti funkcinės OH, COH COOH grupės, kurios padeda „tirpinti“ ir taip pašalinti anglies turintį dažą [38].

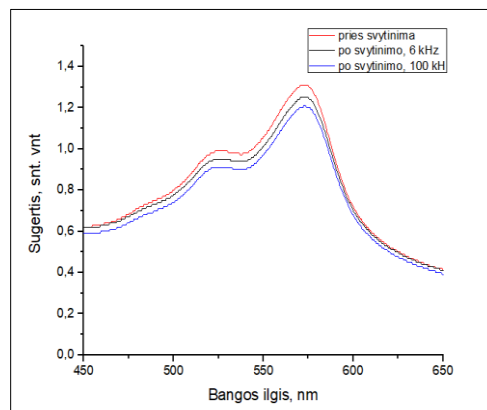
7.5. Papildomai atliktų tyrimų rezultatai

Sugeriančių pigmentų koncentracijos sumažėjimą po sąveikos su lazerine spinduliuote patvirtino ir kiti papildomai atlikti tyrimai. Shimadzu UV – 3101 PC spektrofotometru pamatavus tatuiruočių dažų tirpalų (0,1 ml dažo sumaišyta su 5 ml distiliuoto vandens kvarco kiuvetėse) sugerties spektrus prieš lazerinės spinduliuotės poveikį ir po jo (energijos srauto $13\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ir $1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ impulsų pasikartojimo dažnis 6 kHz ir 100 kHz), gauti raudonų ir juodų dažų tirpalų grafikai parodė, kad sugerties spektras mažėjo didinant spinduliuotės galios tankį, o juodų dažų, atvirkščiai, išaugo. Tai būtų galima paaiškinti remiantis Bugerio– Lamberto – Bero šviesos

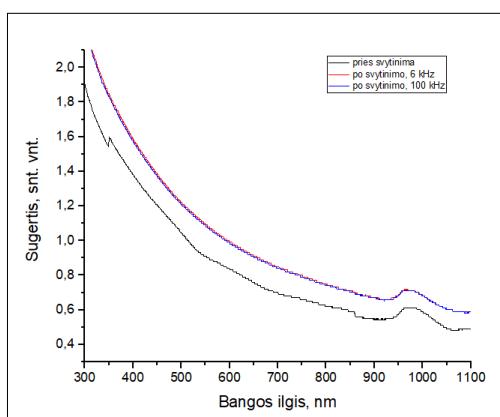
sugerties silpnai sugeriančiuose pigmentų tirpaluose dėsnium. Po saveikos su spinduliuote sumažėjus raudono dažo koncentracijos kiekiui tirpale, atitinkamai mažėjo ir sugerties spektro smailė didinant spinduliuotės energijos tankį, žr. 26 pav. a) ir b).



a)



b)

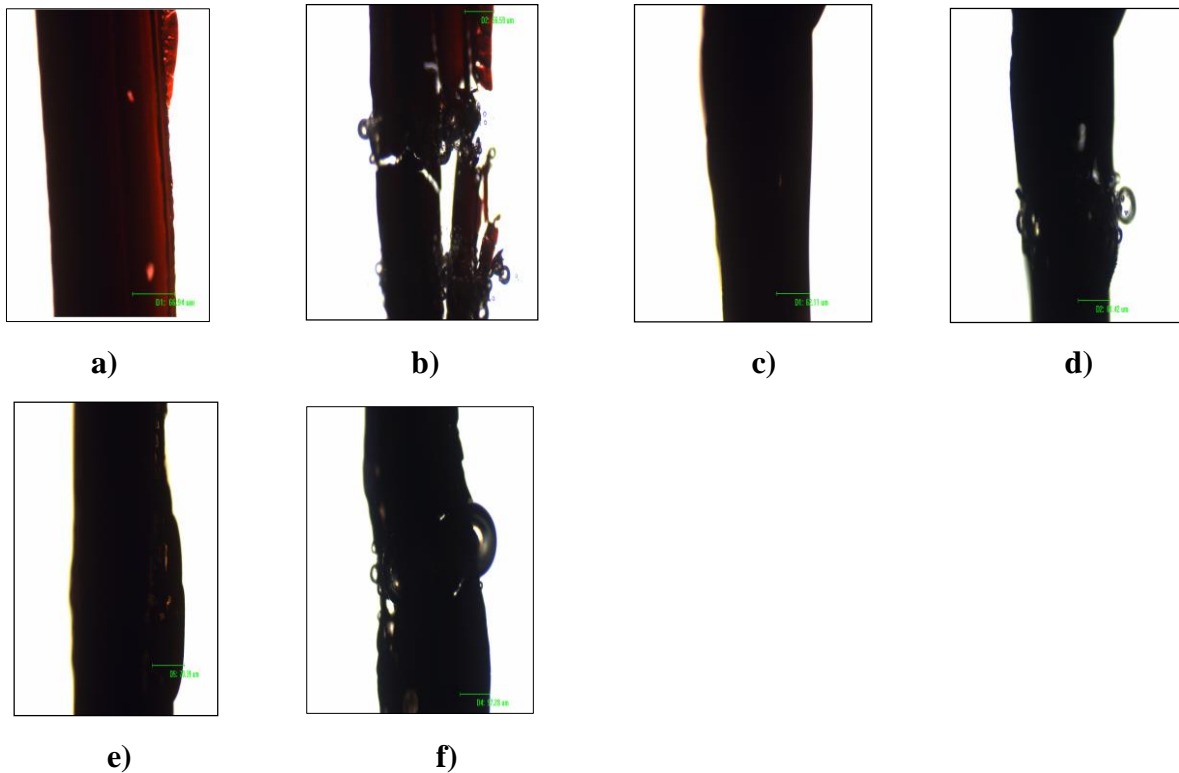


c)

26 pav. a) Raudonų dažų tirpalo sugerties spektras prieš ir po lazerinės spinduliuotės; b) išdidintas grafikas raudonų dažų tirpalo sugerties spektras prieš ir po lazerinės spinduliuotės; c) juodų dažų tirpalo sugerties grafikas prieš ir po spinduliuotės.

Juodi tatuiruočių dažai – tai anglies pagrindu modifikuotas rašalas, veikiant lazeriu susidarė naujos funkcinės OH, COH COOH grupės, kurios ir lėmė sugerties padidėjimą [38].

Femtosekundinių impulsų poveikis bandinių fotoakustinio pažeidimo zonoje buvo analizuojamas mikroskopu iškart po to, kai tatuiruočių dažai buvo paveikti femtosekundinio lazerio spinduliuote (energijos srautas $13 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ bangos ilgis 515 nm, impulsų pasikartojimo dažnis 6 kHz). Aukšto didinimo laipsnio fluorescenciniu mikroskopu BX51 Olympus (su Qimaging CCD kamera, optine sistema UIS2 bei objektyvu, kuris didina 5 kartus), fazinio kontrasto stebėjimo metodu buvo užfiksuotas spinduliuotės poveikis raudonų, juodų bei pilkų dažų juostelėse, žr. 27 pav.



27 pav. a) raudoni dažai prieš lazerinį švytinimą, b) raudoni dažai po lazerinio švytinimo, c) juodi dažai prieš ir d) juodi dažai po švytinimo, e) pilki dažai prieš švytinimą, f) – pilki dažai po švytinimo

Tyrimo rezultatai parodė, kad spinduliuotei sąveikaujant su tatuiruočių dažais modelinėse sistemose (želatinoje), dėl cheminės pigmento dekompozicijos susiformavo burbulai. Tatuiruočių dažų išblyškimas buvo matomas iš karto ir po vieno lazerinės spinduliuotės impulso. Kaip ir buvo tikėtasi, nuotraukos atspindėjo fotoakustiniu sugerties matavimo metodu gautus rezultatus ir patvirtino, kad stipriausias poveikis prie tokios energijos buvo raudoniems dažams, silpnesnis juodiems bei pilkiems dažams. Iš ankstesnių tyrimų nustatyta, kad juodiems dažams stipresnis poveikis yra kai impulsų pasikartojimo dažnis 100 kHz.

Išvados

1. Raudonų dažų su azo grupe ir juodų dažų su anglies priedais blyškimas buvo stebėtas esant 515 nm femtosekundinių impulsų energijos srautams didesniems atitinkamai nei $0,13 \text{ J/cm}^2$, esant 6 kHz pasikartojimo dažniui ir $0,1 \text{ J/cm}^2$, esant 100 kHz impulsų pasikartojimo dažniui.
2. Raudonus, juodus ir pilkus tatuiruočių dažus, veikiant femtosekundinio lazerio 515 nm bangos ilgio impulsais, kurie juose yra sugeriami vienfotoniškai, yra stebimas ryškus fotoakustinis efektas, kai tuo tarpu femtosekundinių impulsų netiesinė sugertis želatinoje, esant tiems pat energijos srautams ($0,13 \text{ J/cm}^2$) tokio efekto nesukelia. Fotoakustinis metodas gali būti tinkamas atliekant tatuiruotės blyškinimo monitoringą tiek akustinės emisijos keitikliu, tiek bekontakčiu ultragarsiniu mikrofonu.
3. Atlikus raudonų dažų su azo grupe infraraudonosios spinduliuotės spektroskopijos analizę, prieš lazerinį švitinimą ir po jo, gauti rezultatai parodė, kad apšvitinimo femtosekundiniais impulsais metu vyksta ryškūs cheminiai pokyčiai dažo struktūroje. Dėl oksidacinių procesų susidaro aldehido, karboksirūgšties funkcinės grupės iš alkoholio ar nesočiųjų junginių. Medžiagoje esančios amino ar skilusios azo grupės ($-\text{N}=\text{N}-$) fragmentas gali oksiduotis iki nitro grupės ($-\text{NO}_2$).
4. Fotoakustiniu metodu registruojamas signalo mažėjimas, pakartotinai apšvitinant dažais prisotintą sritį femtosekundiniais impulsais, rodo dažų degradaciją, esant energijos srautams pakankamiems degradacijos temperatūrai pasiekti dažų įterpimo vietoje.
4. Stebint tatuiruočių dažų blyškinimo femtosekundiniais impulsais procesus stebėta ne tik įterptų dažų degradacija, bet ir jų degradacijos produktų perstūmimas nuo pradinės dažų įterpimo vietos per 200 – 300 mikrometrų.
5. Femtosekundinių impulsų spinduliuotė, atliekanti tatuiruočių blyškinimą integruojant daugelio mažos energijos impulsų poveikį, gali būti perspektyvi mažinant odos pažaidas ir liekamuosius neigiamus reiškinius.

Literatūros sąrašas

1. Schreiber, I., Hutzler, C., Andree, S., Laux, P., & Luch, A. (2016). *Identification and hazard prediction of tattoo pigments by means of pyrolysis—gas chromatography/mass spectrometry*. *Archives of Toxicology*, 90(7), 1639–1650. doi:10.1007/s00204-016-1739-2
2. Hans-Peter Berlien, Gerhard J. Muller *Applied laser medicine* (Springer – Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 2003) doi:10.1007/978-3-642-18979-1
3. Markolf H. Niemz *Laser Tissue Interactions* (Springer - Verlag Berlin Heidelberg, 2002) doi:10.1007/978-3-662-04717-0
4. Goldman, L. *Biomedical Aspects of the Laser: The Introduction of Laser Applications into Biology and Medicine* (Springer - Verlag, Berlin Heidelberg, 1967) doi:10.1007/978-3-642-85797-3
5. Goldman, L., Blaney, D. J., Kindel, D. J. and E. K. Franke *Effects of the laser beam on the skin*. *J. Invest. Dermatol.* 40:121–2, 1963
6. Bäumlner, W. (2017). *Laser Treatment of Tattoos: Basic Principles. Current Problems in Dermatology*, 94–104. doi:10.1159/000450809
7. Jadhav, S. S., Meeks, C. J., Mordwinkin, N. M., Espinoza, T. B., Louie, S. G., diZerega, G. S., & Rodgers, K. E. (2015). *Effect of combined radiation injury on cell death and inflammation in skin*. *Apoptosis*, 20(7), 892–906. doi:10.1007/s10495-015-1116-2
8. Wang L.V. and Wu H.-I., *Biomedical Optics: Principles and Imaging*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2007.
9. Smith, Andrew M.; Mancini, Michael C.; Nie, Shuming *Bioimaging: Second window for in vivo imaging* (2009) <https://dailab.stanford.edu/news/nnano.2009.326.pdf>
10. Ho, D. D.-M., London, R., Zimmerman, G. B., & Young, D. A. (2002). *Laser-tattoo removal? a study of the mechanism and the optimal treatment strategy via computer simulations*. *Lasers in Surgery and Medicine*, 30(5), 389–397. doi:10.1002/lsm.10065
11. Luebberding, S., & Alexiades-Armenakas, M. (2014). *New Tattoo Approaches in Dermatology*. *Dermatologic Clinics*, 32(1), 91–96. doi:10.1016/j.det.2013.09.002
12. Jelínková, H. *Lasers for Medical Applications*, Woodhead Publishing, 2013
13. Sean W. Lanigan *Lasers in Dermatology*, Springer, 49-54, 2000
14. F. Dausinger, F. Lichtner, H. Lubatschowski (Edc.) *Femtosecond Technology for Technical and Medical Applications*, Springer, 211-221, 2004
15. Maini, A. K. 2013. *Lasers and Optoelectronics: Fundamentals and Applications*. John

Wiley and Sons Ltd.

16. Keyvan Nouri *Handbook of Lasers in Dermatology*, Springer, 115-135, 2014
17. Farid, M., & Steinert, R. F. (2010). *Femtosecond laser-assisted corneal surgery*. *Current Opinion in Ophthalmology*, 1. doi:10.1097/icu.0b013e32833a8dbc
18. David J. Goldberg *Laser Dermatology: Pearls and Problems*, Blackwell Publishing, 35-71, 2006
19. Olivi G., Olivi M. *Laser–Hard Tissue Interaction*. In: Olivi G., Olivi M. (eds) *Lasers in Restorative Dentistry* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2015)
20. Choi, M. S., Seo, H. S., Kim, J. G., Choe, S. J., Park, B. C., Kim, M. H., & Hong, S. P. (2018). *Effects of picosecond laser on the multi-colored tattoo removal using Hartley guinea pig: A preliminary study*. *PLOS ONE*, 13(9), e0203370. doi:10.1371/journal.pone.0203370
21. Shah, S., & Aurangabadkar, S. (2015). *Newer trends in laser tattoo removal*. *Journal of Cutaneous and Aesthetic Surgery*, 8(1), 25. doi:10.4103/0974-2077.155070
22. Murphy, M. J. (2014). *A novel, simple and efficacious technique for tattoo removal resulting in less pain using the Q-switched Nd:YAG laser*. *Lasers in Medical Science*, 29(4), 1445–1447. doi:10.1007/s10103-014-1542-3
23. Kupermanbeade, M., Levine, V. J., & Ashinoff, R. (2001). *Laser Removal of Tattoos*. *American Journal of Clinical Dermatology*, 2(1), 21–25. doi:10.2165/00128071-200102010-00004
24. Brauer, J. A., Reddy, K. K., Anolik, R., Weiss, E. T., Karen, J. K., Hale, E. K., ... Geronemus, R. G. (2012). *Successful and Rapid Treatment of Blue and Green Tattoo Pigment With a Novel Picosecond Laser*. *Archives of Dermatology*, 148(7). doi:10.1001/archdermatol.2012.901
25. Marini L, Kozarev J, Grad L, Jezersek M, Cencic B. Fractional Er: YAG skin conditioning for enhanced efficacy for Nd: YAG Q switched laser tattoo removal. *J Laser Health Acad*. 2012;1:35–40
26. Dr. Shyamanta Barua, *Laser-Tissue Interaction in Tattoo Removal by Q-Switched Lasers*, *J Cutan Aesthet Surg*. 2015 Jan-Mar; 8(1): 5–8
27. Ho, D. D.-M., London, R., Zimmerman, G. B., & Young, D. A. (2002). *Laser-tattoo removal? a study of the mechanism and the optimal treatment strategy via computer simulations*. *Lasers in Surgery and Medicine*, 30(5), 389–397. doi:10.1002/lsm.10065
28. Gaspard, S., Oujja, M., de Nalda, R., Abrusci, C., Catalina, F., Bañares, L., & Castillejo, M. (2007). *Submicron foaming in gelatine by nanosecond and femtosecond pulsed laser irradiation*. *Applied Surface Science*, 253(15), 6420–6424.
29. Vogel, A. and V. Venugopalan. 2003. Mechanism of pulse laser ablation of biological tissues. *Chem. Rev*. 103:577–644.

30. Cencic, Boris & Gregorčič, Peter & Mozina, Janez & Jezeršek, Matija. (2013). Laser tattoo removal as an ablation process monitored by acoustical and optical methods. *Applied Physics A*. 112. 10.1007/s00339-012-7203-0.
31. Ahn, Keunjae & Zheng, Zhenlong & Kwon, Tae-Rin & Joon Kim, Beom & Sun Lee, Hye & Cho, Sung Bin. (2017). Pattern analysis of laser-tattoo interactions for picosecond- and nanosecond-domain 1,064-nm neodymium-doped yttrium-aluminum-garnet lasers in tissue-mimicking phantom. *Scientific Reports*. 7. 10.1038/s41598-017-01724-1.
32. Genina, Elina & Bashkatov, Alexey & Tuchin, Valery & Altshuler, Gregory & Yaroslavsky, Ilya. (2008). Possibility of increasing the efficiency of laser-induced tattoo removal by optical skin clearing. *Quantum Electronics*. 38. 580. 10.1070/QE2008v038n06ABEH013940.
33. Schreiber, Ines. (2018). Tattoo Pigments: Biodistribution and Toxicity of Corresponding Laser Induced Decomposition Products <https://refubium.fu-berlin.de/handle/fub188/10161>.
34. Ahn, K. J., Zheng, Z., Kwon, T. R., Kim, B. J., Lee, H. S., & Cho, S. B. (2017). *Pattern analysis of laser-tattoo interactions for picosecond- and nanosecond-domain 1,064-nm neodymium-doped yttrium-aluminum-garnet lasers in tissue-mimicking phantom. Scientific Reports*, 7(1). doi:10.1038/s41598-017-01724-1
35. O.Balachinaitė, A.Bargelis, A.Dementjev, R.Jonušas, G.Račiukaitis, V.Sirutkaitis „Lazerinė technologija, Vilniaus universiteto leidykla, 56-63, 2008
36. Lüscher, E., Korpiun, P., Coufal, H.-J., & Tilgner, R. (Eds.). (1984). *Photoacoustic Effect Principles and Applications*. doi:10.1007/978-3-663-06820-4
37. Konsultantas – prof. habil. dr. Stasys Vygantas Augutis
38. Konsultantas – prof. dr. Aldona Beganskienė
39. Gaspard, S., Oujja, M., de Nalda, R., Abrusci, C., Catalina, F., Bañares, L., ... Castillejo, M. (2007). *Nanofoaming in the surface of biopolymers by femtosecond pulsed laser irradiation. Applied Surface Science*, 254(4), 1179–1184. doi:10.1016/j.apsusc.2007.09.099

SANTRAUKA

Vis labiau populiarėjant lazeriniam tatuiruočių gydymui, ieškoma naujesnių ir efektyvesnių metodų, leisiančių pašalinti įvairiaspalves tatuiruotes su kuo mažesniu terminiu poveikiu aplinkiniams audiniams, siekiant išvengti kitų galimų šalutinių poveikių. Nors moduluotos kokybės lazeriai, veikiantys nanosekundžių srityje, gali paveikti tatuiruotes selektyvios fototermolizės būdu, gydymas dažnai reikalauja daug procedūrų ir vis dar gali būti nepilnas, ypač bandant pašalinti įvairiaspalves tatuiruotes.

Grupės mokslininkų iš JAV atlikta kompiuterinė simuliacija parodė, kad tatuiruočių dalelių skilimas yra fotoakustinis efektas ir kad trumpesnis impulsas yra efektyvesnis su tuo pačiu spinduliuotės energijos tankiu. Tempimo įtempis yra pakankamai stiprus, kad įvyktų dalelių fragmentacija. Taip pat rezultatai parodė, kad lazerinės spinduliuotės impulso trukmė turėtų būti trumpesnė, nei kad šilumos išsisklaidymo laikas pigmento dalelėje. Pagal medicininę literatūrą, ultratrumpi impulsai tikslingai paveikia norimas struktūras, nepažeisdami aplinkinio audinio dėl terminio šoko, nes impulsas užgęsta nespėjęs išplisti.

Šiame darbe buvo siekiama ištirti tatuiruočių, įterptų į modulines sistemas, blyškinimą femtosekundiniais impulsais. Tatuiruotės buvo veikiamos lazerine spinduliuote prie energijos srauto 13 mJ/cm^2 bei 1 mJ/cm^2 ir poveikis fiksuojamas fotoakustiniu sugerties metodu. Raudono bei juodo dažo ir veikto lazeriu dažo pavyzdžiai buvo išdžiovinti ir atlikta FT infraraudonosios spektroskopijos analizė, naudojant atspindžio nuo paviršiaus priedą ATR ir FTIR Perkin Elmer spektrometrą. Papildomai buvo pamatuoti dažų vandeninių tirpalų sugerties spektrai prieš ir po lazerinės spinduliuotės poveikio bei po mikroskopu užfiksuotos nuotraukos bandinių iškart po sąveikos su spinduliuote.

Tatuiruotę paveikus femtosekundiniu lazeriu, buvo pastebėtas ryškus fotoakustinio efekto poveikis tatuiruotėms modelinėse sistemose. Fotoakustinis sugerties matavimo metodas yra tinkamas atliekant tatuiruotės blyškinimo monitoringą tiek akustinės emisijos keitikliu, tiek bekontakčiu ultragarsiniu mikrofonu. Atlikus raudonų tatuiruočių dažų prieš ir po lazerinio švytinimo ATR analizę, gauti rezultatai parodė, kad vyksta ryškūs pokyčiai dažo viduje, kad raudonų dažų koncentracija ir kiekis mažėja po lazerinio apdirbimo. Tai reiškia, kad organinė molekulė skyla ir galimai difunduoja giliau arba ištirpsta audiniuose. Apie raudono dažo koncentracijos mažėjimą paveikus lazerine spinduliuote patvirtino sugerties matavimo, prieš ir po spinduliuotės poveikio, rezultatai bei iliustravo mikroskopu darytos nuotraukos.

SUMMARY

With the increasing popularity of laser tattoo treatment, newer and more effective techniques are being explored to eliminate multicolored tattoos with minimal thermal effects on surrounding tissues to avoid other possible side effects. Although Q - switched lasers operating in the field of nanoseconds can affect tattoos by selective photothermolysis, treatment often requires a lot of procedures and may still be incomplete, especially when trying to remove multicolored tattoos.

A computer simulation conducted by a group of scientists from the US showed that the decomposition of tattoo particles is photoacoustic and that a shorter pulse is more effective with the same radiation energy density. Tensile stress is strong enough to fragment the particles. The results also showed that the duration of the laser pulse should be shorter than that of the heat dissipation in the pigment particle. According to medical literature, ultra-short pulses purposefully affect the desired structures without damaging the surrounding tissue due to thermal shock, as the impulse extinguishes without being able to spread.

The aim of this work was to investigate the bleaching of tattoos embedded in modular systems with femtosecond pulses. The tattoos were exposed to laser radiation at a fluence of 13 mJ/cm^2 and 1 mJ/cm^2 and the effect was recorded by the photo-acoustic absorption method. Examples of red dye and laser dye were dried and analyzed by FT infrared spectroscopy using a surface-reflection additive ATR and FTIR Perkin Elmer spectrometer. In addition, the absorption spectra of the aqueous paint solutions were measured before and after the laser exposure and after the microscope image samples immediately after the interaction with the radiation.

After the tattoo was exposed to a femtosecond laser, a pronounced effect of the photo-acoustic effect on tattoos in model systems was observed. The acoustic absorption measurement method is suitable for monitoring tattoo bleaching with both an acoustic emission converter and a non-contact ultrasonic microphone. The results of the red tattoo dye before and after the laser ATR analysis showed that there was a marked change in the color inside the paint to reduce the concentration and amount of red dye after laser treatment. This means that the organic molecule breaks down and possibly diffuses deeper or dissolves in the tissues. The reduction in red dye concentration after exposure to laser radiation was confirmed by the results of absorption measurements before and after exposure to radiation, and illustrated by microscopic images.