

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ЕГО ЛАЗЕРНОМ РАЗРУШЕНИИ

С.В.Васильев, А.Ю.Иванов, В.А.Лиопо

*Гродненский государственный университет им. Я. Купалы
230023, Беларусь, г.Гродно, ул.Ожешко, 22
E-mail: ignat@grsu.grodno.by*

Методами рентгеновской дифрактометрии исследованы изменения молекулярной структуры полиметилметакрилата после облучения лазерными импульсами различной мощности. Анализировались положения и полуширины гало на рентгеновских дифрактограммах. Определены области когерентного рассеяния и распределения модулей межатомных векторов. Установлено, что под действием лазерного излучения в исследуемом прозрачном диэлектрике происходят изменения молекулярной структуры, связанные как с увеличением молекулярного упорядочения в аморфной матрице, так и с образованием кластеров при определенных энергиях лазерного излучения. При этом зависимость степени изменения микроструктуры от E_0 не является монотонной: наиболее резкие изменения зон упорядочения, степени молекулярного упорядочения и средней плотности вещества наблюдаются при вполне определенных значениях поглощенной энергии. Показано, что указанные явления могут быть связаны с возбуждением в облучаемом образце стоячих акустических волн.

Физические свойства веществ зависят от большого числа различных факторов, которые можно разделить на четыре группы: состав, структура, дефекты, внешние воздействия. Последняя группа оказывает влияние на все остальные, т. е. может изменять и состав, и структуру, и дефектность. Среди различных внешних воздействий следует указать нагрев и охлаждение, деформации, физико-химические обработки, радиационные воздействия и другие. В наше время большой интерес вызывают процессы, протекающие в твердых телах под действием лазерных импульсов большой мощности. Достаточно подробно исследовано изменение макроструктуры облучаемого образца и формирование в нем ударных и акустических волн [1-2].

Целью настоящей работы является исследование зависимости изменений атомно-молекулярной структуры полиметилметакрилата (ПММА) от энергии миллисекундных лазерных импульсов и толщины образца.

Излучение рубинового лазера ГОР-100М, работавшего в режиме свободной генерации (длительность импульса $\tau \approx 1,2$ мс, $\lambda_0 = 0,69342$ мкм), пройдя через фокусирующую систему, направлялось на исследуемый образец. Пятно фокусировки имело диаметр 2 мм. Экспериментально определенный размер фокальной области (области каустики) системы, при использовании указанного лазера не превышал 2 мм. Часть лазерного излучения ($\sim 4\%$) направлялась передней гранью стеклянного клина в измеритель энергии ИМО-2Н, входной зрачок которого был расположен в фокальной плоскости линзы. Энергия лазерных импульсов E_0 варьировалась от 4 до 60 Дж. Часть прошедшего через исследуемый образец излучения ($\sim 4\%$) при помощи второго клина

и линзы направлялась на второй измеритель энергии ИМО-2Н. В рассматриваемых условиях можно пренебречь энергией переизлучения за счет тормозных и рекомбинационных процессов [3], а также энергией, рассеянной областью поглощения [1]. По разности показаний обоих ИМО-2Н определялась поглощенная энергия E_a .

Для определения полей плотности и температуры образца в ходе воздействия на него лазерного излучения использовалась методика скоростной голографической кино съемки [2]. Пространственное разрешение по полю объекта составляло примерно 25 мкм, временное – 1 мкс. Погрешность измерений показателя преломления и связанных с ним величин определялась точностью регистрации смещения полос на восстановленных интерференционных картинах и не превышала 10 %.

Плотность вещества рассчитывалась в соответствии с формулой Лорентца – Лоренца [4]. Необходимый для расчетов показатель преломления определялся по интерферограммам при помощи преобразований Абеля [5]. Для определения температур использовались справочные данные [6] и стандартные методы интерполяции [7].

При действии лазерного излучения на мишень толщиной 1 мм кратеры образовывались как на передней, так и на тыльной стороне образца, что вполне объяснимо, т.к. размеры фокальной области (области каустики) фокусирующей системы 2 превышали 1 мм.

Для определения структурных изменений в ПММА под действием лазерного облучения нами исследовались рентгенограммы, полученные на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-2.0. В дифрактометре использовалось излучение линии $K\alpha$ от трубки с медным антикатодом, фильтрованное на длине волны 154,050 пм.

Проведенные исследования показали, что рентгенограммы от образцов ПММА толщиной $\ell \geq 3$ мм и более до и после воздействия на них лазерных импульсов практически одинаковы. Для образцов толщиной $\ell = 1$ мм наблюдается изменение положения максимума гало θ , интенсивности I , полуширины Δ и параметра асимметрии A ($A = I_1 / I_2$ – отношение интенсивностей рассеянного излучения на углах $\phi + 4^\circ$ (I_1) и $\phi - 4^\circ$ (I_2)). Зависимости указанных параметров от энергии поглощенного лазерного излучения E_a приведены в таблице 1.

Отметим, что на рентгенограммах облученных образцов иногда появляются достаточно выраженные селективные (полуширина $\Delta \approx 0,1^\circ$) рефлекссы, что говорит о возникновении областей с молекулярным упорядочением в ПММА под действием лазерного излучения, причем появление этой упорядоченной фазы (или этих фаз) зафиксировано только для $E_a = 10$ и 30 Дж. Для других энергий лазерного излучения появление резких максимумов на дифрактограммах не зафиксировано.

Для некристаллических однородных изотропных объектов степень молекулярного упорядочения можно оценить радиусом сферы [8,9], в которой радиус-вектор атома отклоняется от соответствующего вектора решетки не больше, чем на среднее межатомное расстояние. При этом средний модуль межатомного вектора связан с угловым положением дифракционного максимума соотношением [10,11]: $4R \sin(\theta / \lambda) = 1,4303$, где λ – длина волны рентгеновского излучения; θ – угловое положение максимума. Полуширина максимума D позволяет рассчитать эффективный размер области локального упорядочения по формуле Шеррера [9]

$$L = \lambda / D \cos \theta.$$

Для более детального изучения структурных изменений в ПММА под действием лазерного излучения нами строились корреляционные функции $W(r)$, связанные с функциями радиального распределения атомной плотности $4\pi r^2 \rho(r)$ условием, вытекающим из формулы Цернике-Принса [9,11]:

$$W(r) = 4\pi r^2 \rho(r) - 4\pi r^2 \rho_{av} = 8\pi r \int \frac{I_0(S) - S f_k^2(S)}{\sum_k f_k^2(S)} S \sin(2\pi S r) dS,$$

где $I_0(S)$ – нормированная интенсивность рассеянного рентгеновского излучения; f_k^2 – структурный фактор k -того атома (см. [12]); ρ_{av} – средняя атомная плотность; r – модуль межатомного вектора (радиус координационной сферы).

Т а б л и ц а 1. Характеристики рассеяния рентгеновского излучения образцом ПММА толщиной 1 мм после лазерного облучения (q – угловое положение максимума; I_n – относительная интенсивность n -го максимума ($I_1 + I_2 = 100$); D – полуширина; A – параметр асимметрии).

N	№ образца	E_a	q (°)	I_n (%)	D (°)	A	L (нм)
1	1	0	7,2	70	6,2	0,72	2,87
	2	5	6,9	71	5,8	0,56	3,07
	3	10	6,7	71	5,6	0,62	3,17
	4	15	6,6	70	5,6	0,57	3,17
	5	20	6,8	70	5,8	0,58	3,06
	6	30	6,5	72	5,5	0,52	3,23
	7	40	6,8	71	5,6	0,51	3,15
	8	50	6,7	70	5,6	0,57	3,17
2	1	0	15,5	30	6,2	1,3	—
	2	5	15,4	29	6,1	0,84	—
	3	10	15,1	29	5,7	0,90	—
	4	15	15,2	30	5,8	1,12	—
	5	20	15,3	30	5,9	0,75	—
	6	30	14,9	28	5,6	0,81	—
	7	40	15,0	29	5,7	0,78	—
	8	50	14,9	30	5,6	0,83	—

Интенсивность рентгеновского излучения и угловое положение точки измерения определялись с погрешностью не более 3% и 10' соответственно. Функция $W(r)$ была рассчитана для значений $r \leq 1,5$ нм. Так как изменения $W(r)$ для $r > 0,5$ нм не наблюдаются, нами анализировались только ближайшее и последующее атомные окружения, т. е. две первые координационные сферы. Для оценки изменений атомных координат были использованы относительные координационные числа (ОКЧ) (число атомов в первых двух координационных сферах принято за 100%, т. е. ОКЧ соответствующей координационной сферы – это процентное содержание на ней атомов от числа атомов в сфере с радиусом равным радиусу второй координационной сферы (см. табл. 2)). Погрешности измерения радиусов координационных сфер равны ± 5 пм погрешности ОКЧ: для первой координационной сферы равны $\pm 3\%$, для второй – $\pm 5\%$. Максимум для $r \approx 0,26$ нм соответствует внутримолекулярной связи C – O [12].

Приведенные в табл. 1 и 2 результаты свидетельствуют о том, что при поглощении лазерного излучения полиметилметакрилатом с толщиной 1 мм в нем происходят изменения молекулярной структуры, которые фиксируются на рентгеновских дифрактограммах.

Т а б л и ц а 2. Параметры корреляционных функций образца ПММА толщиной 1 мм после лазерного облучения (r – радиус координационной сферы, K – ОКЧ).

n	№ образца	E_a (Дж)	r (пм)	K (%)
1	1	0	2,58	72,2
	2	5	2,61	73,6
	3	10	2,63	68,5
	4	15	2,72	64,1
	5	20	2,61	70,9
	6	30	2,62	62,8
	7	40	2,60	72,7
	8	50	2,60	72,8
2	1	0	4,48	27,8
	2	5	4,50	26,4
	3	10	4,50	31,5
	4	15	4,50	35,9
	5	20	4,48	29,1
	6	30	4,50	37,2
	7	40	4,48	27,3
	8	50	4,51	27,2

В аморфной матрице возможны появления значительных по размерам областей локального молекулярного упорядочения, что приводит к появлению достаточно выраженных брэгговских максимумов. В большинстве случаев изменения структуры связаны с изменениями взаиморасположения молекул в аморфной фазе. Эти изменения уверенно фиксируются на кривых корреляционных функций в образцах до и после лазерного воздействия. Основные изменения наблюдаются в пределах первой и второй атомных координационных сфер. Следовательно, лазерное воздействие не только изменяет взаиморасположение молекул, но и затрагивает их внутреннюю структуру. Как следует из теории рассеяния рентгеновских лучей на некристаллических объектах [8-11], увеличение интенсивностей гало и уменьшение их полуширины говорит о том, что степень молекулярного упорядочения увеличивается.

Изменение профиля максимума на рентгенограмме (см. табл. 1) свидетельствует о том, что молекулярная структура аморфного вещества перестает быть однородной, т. е. в ней начинают образовываться области, в которых степень молекулярного упорядочения в целом выше, чем в среднем по объему образца, иначе говоря начинается образование молекулярных кластеров. Это, в частности проявляется в росте размеров областей локального упорядочения на 7-16%, что существенно превышает экспериментальные погрешности (см. табл. 1). Немонотонная зависимость указанных экспериментальных параметров ПММА от величины энергии при почти постоянном и однородном нагреве для образцов с $l \approx 1$ мм и слабые структурные изменения для образцов большей толщины говорят, на наш взгляд, о том, что изменения молекулярной структуры при воздействии на вещество импульсами длительностью ~ 1200 мкс имеют нетепловой характер.

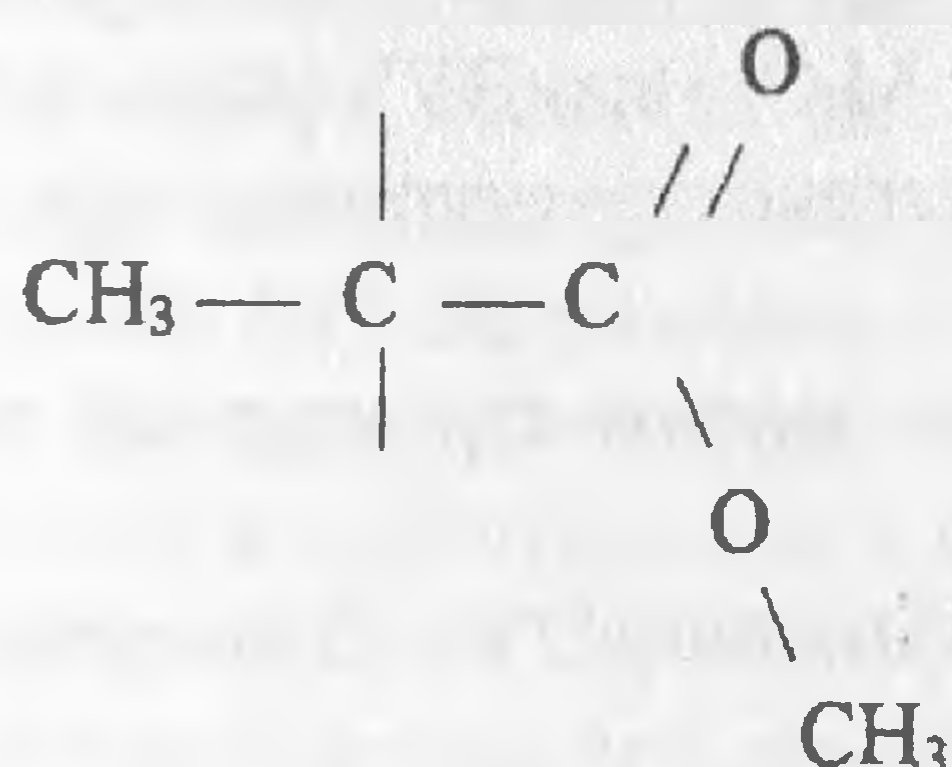
Рассматриваемый эффект не может объясняться и локальным разогревом вещества за счет поглощения на примесях и свилях, так как в этом случае он наблюдался бы и в толстых ($l \geq 3$ мм) образцах. Изменения молекулярной структуры ПММА под действием мощных световых импульсов, на наш взгляд, обусловлено возбужденным акустическим колебанием. Известно [14], что формирование акустических колебаний при

действию лазерного импульса на поверхность твердого тела может быть описано в рамках модели нагруженной области, излучающей волны в упругую среду (в рассматриваемом случае [2] размеры и формы подобных областей близки к размерам и формам кратеров, образующихся на передней, а в тонких ($\ell \approx 1$ мм) — и на задней поверхности облучаемого образца). При этом длины формирующихся упругих волн пропорциональны радиусам кривизны образующихся на поверхностях мишени кратеров: $l_{\text{ов}} \sim aR = ad^2/h$. Здесь h — глубина кратера; d — диаметр его основания. Коэффициент пропорциональности a зависит от параметров среды при соответствующей температуре на границе зоны неупругих деформаций и может быть рассчитан по методике [14].

Так как при действии световыми импульсами с энергиями $E_0 = 4 - 60$ Дж на поверхность образца из ПММА рост кратера продолжается только в течение первых 100 мкс, то параметры h и d для $t = 100$ мкс, можно считать постоянными. При $E_a = 10$ Дж $h \approx 0,3$ мм, $d \approx 3,0$ мм, а для $E_a = 30$ Дж $h \approx 0,4$ мм, $d \approx 4,2$ мм.

Итак, при $E_a = 10$ Дж в образце формируется упругая волна с $\lambda_1 = 0,44$ мм, а при $E_a = 30$ Дж — с $\lambda_2 = 0,56$ мм. Напомним, что в описываемых экспериментах размеры фокальной области фокусирующей системы превышали 1 мм, вследствие чего при фокусировке излучения на обрабатываемой внешней поверхности образца с $\ell = 1$ мм кратер образовывался и на его тыльной поверхности. В толстых образцах ($\ell > 3$ мм) второй кратер не формируется. Таким образом, при $E_a = 10$ Дж реальная толщина мишени в зоне кратера составляла $\ell_1 = \ell - 2h_1 = 0,4$ мм, т.е. примерно равна λ_1 , при $E_a = 30$ Дж $\ell_2 = \ell - 2h_2 = 0,3$ мм или примерно $\lambda_2/2$. Поскольку в обоих рассматриваемых случаях на реальной толщине мишени укладывалось целое число полуволн акустических колебаний, в облучаемых образцах должны были возникать стоячие упругие волны, существовавшие, по крайней мере, не менее 1,4 мс. Практически неизменное положение максимумов упругих волн наблюдалось и на интерферограммах. При других E_a (отличных от 10 и 30 Дж) на реальной толщине мишени целое число полуволн не укладывалось и, следовательно, стоячие волны образовываться не могли.

Есть сведения [15,16], что в интенсивных упругих полях в кристаллах происходит образование структурных дефектов. Можно предположить, что и в аморфных веществах также возможны изменения молекулярной структуры, в том числе и ее кластеризация. В облучаемой зоне ПММА в акустических волнах возникают напряжения, близкие к пределу упругости при создаваемой лазерным пучком температуре, то есть вещество находится в “предтекучем” состоянии. Нелинейно-упругие эффекты могут привести к изменениям межатомных связей в цепочках, показанных на рисунке.



В то же время мономеры могут разворачиваться под действием волнового фронта. Следовательно, в ПММА могут образовываться молекулярные кластеры и происходить изменения в молекулярном упорядочении в аморфной матрице, что и наблюдается экспериментально. Если E_a отличается от 10 и 30 Дж, то стоячие волны в образце не возбуждаются, вследствие чего микроструктура ПММА изменяется значительно слабее. В “толстых” образцах ($\ell > 3$ мм) при сложении волны, непосредственно излученной областью разрушения, и волны, отраженной от тыльной стороны, стоячие волны образовываться могут. Однако амплитуда отраженной волны A_r как в силу геометриче-

ских факторов (излученная волна близка к сферической), так и из-за рассеяния на шероховатостях отражающей поверхности, характерные размеры которых равнялись 100-200 мкм (т.е. были одного порядка с длинами возбуждаемых упругих волн), значительно меньше амплитуды исходной волны A_0 . Следовательно, амплитуда образовавшейся стоячей волны $A_s = 2A_1 \ll A_0$. Отметим, что и размеры области существования стоячей волны из-за почти сферической геометрии фронтов A_0 и A_s значительно меньше, чем в образцах с $l \cong 1$ мм. Наконец, и область возникновения напряжений, близких к пределу упругости при рассматриваемых температурах, в которой только и возможны изменения микроструктуры под действием акустических колебаний, в "толстом" образце занимает значительно меньшую часть объема, чем в "тонком". Все эти факторы и приводят к незначительному изменению молекулярной структуры в "толстом" образце.

Отметим также, что облученные участки образцов, в которых наблюдалось существенное изменение структуры, через несколько месяцев после проведения экспериментов самопроизвольно раскрашивались. Следовательно, стимулированные лазерными импульсами процессы в ПММА продолжались и после завершения обработки материалов.

Список литературы

1. Ашмарин И.И., Быковский Ю.А., Зысин Я.Ю. и др. // Квантовая электроника, 15, 393 (1988).
2. Васильев С.В., Иванов А.Ю., Недолугов В.И. // Квантовая электроника, 21, 324 (1994).
3. Беликова Ю.А., Савченко А.Н., Свириденков Э.А. // ЖЭТФ, 54, 37 (1968)
4. Абруков С.А. Теневые и интерференционные методы исследования оптических неоднородностей. (Казань, Госуниверситет, 1962).
5. Вест Ч. Голографическая интерферометрия. (М., Мир, 1982).
6. Бабичев А.П., Бабушкина А.Н., Братковский А.М. и др. / Физические величины: Справочник. (М., Энергоатомиздат, 1991).
7. Демидович Б.П., Марон И.А. Основы вычислительной математики. (М.: Наука, 1970).
8. Гинье А. Рентгенография кристаллов (М., ИФМЛ., 1962).
9. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел, (М., Высшая школа, 1995).
10. Ванштейн Б.К. Современная кристаллография. (М., Наука, 1978)
11. Киселев А.Б., Лиупо В.А., Мецик М.С. Изв. ВУЗ (Физика), №6, 158 (1971).
12. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. (М., ИФМЛ., 1961).
13. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. (М., Изд. стандартов, 1986).
14. Быковский Ю.А., Иванов А.Ю., Манькин Э.А. //Поверхность: Физика, химия, механика, № 12, 147, (1987).
15. Емельянов В.И. // Квантовая электроника, 22, 99 (1995).
16. Альшиц В.И., Демченко В.В., Струк Я.А. и др. // Изв. АН, сер. физич. 59, 8 (1995).