Письма в ЖЭТФ, том 124, вып. 6, с. 441 – 449 © 2026 г. 25 сентября

Изменение показателя преломления ПММА и ПДМС ультракороткими лазерными импульсами с варьируемой длительностью

Ю. С. Гулина[+1)], *Ц. Чжу*[+], *А. В. Горевой*[+], *Н. И. Долженко*[*], *Е. Н. Римская*[+], *С. И. Кудряшов*[+]

[+]*Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

[*]*Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана, 105005 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 15 июля 2026 г.
После переработки 15 июля 2026 г.
Принята к публикации 7 августа 2026 г.

Проведено систематическое исследование влияния длительности фемтосекундных лазерных импульсов (250–2500 фс) с длинами волн 1030 и 515 нм на локальную модификацию оптических свойств биосовместимых полимеров – полиметилметакрилата и полидиметилсилоксана. Установлено, что для длины волны 1030 нм положительное изменение показателя преломления наблюдается при длительностях 250 и 500 фс, а отрицательное – при длительностях 750 фс и более; для 515 нм смена знака с положительного на отрицательный происходит при длительностях 2000 фс и более, что связано с конкуренцией фотохимических и плазменно-тепловых процессов, определяемых доминирующим механизмом фотоионизации.

DOI: 10.7868/S3034576626090156

1. Введение. Обработка полимерных материалов при помощи импульсных лазеров в последние десятилетия привлекает все большее внимание исследователей благодаря уникальным возможностям, которые открывает использование сверхкоротких импульсов [1, 2]. В отличие от нано/пикосекундных импульсов, фемтосекундное лазерное воздействие реализовывает режим "холодной" абляции, при котором энергия лазерного излучения передается электронной подсистеме за временные интервалы, значительно меньшие характерного времени электрон-фононной релаксации (1–100 пс), что позволяет минимизировать зону теплового повреждения обрабатываемого материала и достигать субмикронного пространственного разрешения [3, 4]. Эти преимущества делают фемтосекундные лазеры особенно перспективными для работы с биосовместимыми полимерами, среди которых особое место занимают полиметилметакрилат (ПММА) и полидиметилсилоксан (ПДМС). ПММА находит широкое применение для решения ряда задач в различных областях фотоники и оптоэлектроники – создания волноводных структур и дифракционных решеток [5–8], фото- и электронной нанолитографии – в качестве резиста [9, 10], офтальмологии – изготовления и коррекции оптической силы интраокулярных и контактных линз [11–13], медицине и стоматологии – создания имплантируемых микрофлюидных устройств [14], костного цемента [15] и зубных протезов [16] благодаря высокой оптической прозрачности, биосовместимости и химической стойкости. ПДМС, в свою очередь, является одним из наиболее распространенных материалов для разработки нового поколения имплантируемых фотонных устройств – интраокулярных линз с регулируемым фокусом [17], биосенсоров, микрофлюидных чипов и биомедицинских имплантатов, отличаясь высокой эластичностью, газопроницаемостью и биосовместимостью [18–22].

Ключевым параметром, определяющим характер взаимодействия фемтосекундного излучения с диэлектрическими материалами, к которым относятся и полимеры, является длительность импульса. При варьировании этого параметра в диапазоне от десятков фемтосекунд до единиц пикосекунд существенно изменяются механизмы вложения энергии – от преобладания многофотонного поглощения при сверхкоротких импульсах к нарастанию роли свободных носителей и лавинной ионизации при увеличении длительности [23, 24]. Так, например, для абляции диэлектриков хорошо известно, что пороговая плотность энергии F_{th} монотонно возрастает с увеличением длительности импульса τ (от фемто- до пикосекунд) [25, 26], однако при внутриобъемной модификации эта зависимость является не такой однозначной из-за эффектов самофокусировки и расфокусировки на плазме. Так, в работах по иссле-

[1)]e-mail: gulinays@lebedev.ru

дованию оптического пробоя в объеме плавленого кварца, было показано, что при длительностях до 600–800 фс пороговая плотность энергии уменьшается согласно $F_{\text{th}} \propto \tau^{-1}$, а при больших – начинает расти, демонстрируя классическую зависимость $F_{\text{th}} \propto \tau^{0.5}$ [27, 28]. Такое снижение порога повреждения при увеличении длительности импульса с 130 до 230 фс приводило к сокращению рабочего диапазона энергий для контролируемого изменения показателя преломления [29].

Эффективность и характер воздействия импульсов на оптические свойства полимеров зависят от их химического строения и термомеханических свойств, что требует систематического сопоставления результатов. Вместе с тем влияние длительности сверхкоротких импульсов для ПММА и ПДМС остается слабо освещенным, так как большинство данных в опубликованных работах получены при длительностях менее 300 фс. Это ограничивает понимание переходов между механизмами энерговклада и не позволяет определить оптимальные параметры для контролируемой модификации. В работах Baum et al. было показано, что при облучении ПММА фемтосекундными импульсами с длительностью 45–210 фс наблюдается сложная зависимость величины индуцированного изменения показателя преломления от пары "длительность–длина волны" [30]. Так, в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне (800 нм) модификация наиболее выражена при длительности импульса порядка 45 фс с преобладанием процесса трехфотонной ионизации, но ослабевает с ростом длительности и становится несущественной при превышении 200 фс. В ультрафиолетовом диапазоне (387 нм) эффективная модификация достигается с помощью более длинных импульсов (около 180 фс), с доминированием двухфотонного поглощения. Кроме того, известен ряд работ по модификации показателя преломления в ПММА и интраокулярных линзах импульсами ИК диапазона с длинами волн 1030 и 1550 нм, однако они выполнены при фиксированных длительностях 250 и 300 фс [31–33]. Для ПДМС анализ влияния длительности фемтосекундных импульсов на внутриобъемную модификацию оптических свойств практически отсутствует. Имеющиеся данные о создании волноводов и дифракционных решеток на основе локального изменения показателя преломления $\Delta n \sim 10^{-3}$ были получены при длине волны 800 нм и фиксированной длительности 130 или 150 фс [34, 35]. Единственное известное исследование влияния длительности на процесс нелинейно-оптического взаимодействия сверхкоротких импульсов с биосовместимыми полимерами показало, что зависимость поглощения от длительности импульса как в ПММА, так и в ПДМС имеет нелинейный характер с ростом в области 250–500 фс, спадом от 500 до 1500 фс и незначительными изменениями после 1500 фс, однако вопрос о модификации оптических свойств не был затронут [36, 37].

Таким образом, несмотря на высокое практическое значение, вопрос о влиянии длительности сверхкоротких импульсов на характер и эффективность модификации оптических свойств ПММА и, в особенности, ПДМС остается малоизученным. Данная работа направлена на восполнение этого пробела посредством систематического исследования воздействия фемтосекундных импульсов (в диапазоне от 250 до 2500 фс) на оптические характеристики указанных полимеров. В работе представлены результаты комплексного анализа на основе цифровой голографической микроскопии (ЦГМ) локальных изменений показателя преломления и спектроскопических исследований структурных изменений полимерных матриц материалов. Полученные результаты имеют важное значение для оптимизации режимов фемтосекундной лазерной обработки биосовместимых полимеров при создании фотонных устройств нового поколения.

2. Материалы и методы. При проведении экспериментальных исследований в качестве источника излучения был использован твердотельный иттербиевый лазер (ТЕТА-20, Авеста-Проект) с основной длиной волны $\lambda = 1030$ нм (TEM_{00}) и второй гармоникой $\lambda = 515$ нм, максимальной энергией в импульсе $E = 500$ мкДж, длительностью импульсов $\tau = 250$–2500 фс (по уровню 0.5, FWHM) и частотой следования импульсов до $\nu = 10$ кГц. Фокусировка излучения в объеме исследуемых образцов в виде плоскопараллельных пластинок, выполненных из коммерчески доступного листового экструзионного бесцветного ПММА толщиной 1 мм и прозрачного эластомерного листа ПДМС толщиной 3.2 мм, выполнялась на глубину порядка 300 мкм микрообъективом (МО) с числовой апертурой NA = 0.25 в пятно радиусом $w_0 \approx 2.4$ мкм по уровню энергии e^{-2} для $\lambda = 1030$ нм и $w_0 \approx 1.5$ мкм для $\lambda = 515$ нм. Для записи модифицированных областей в виде массивов тестовых линий образцы были закреплены на трехкоординатной подвижной платформе (Prior, Великобритания), перемещающейся в плоскости, перпендикулярной лазерному пучку, со скоростью $V = 500$ мкм/с при частоте $\nu = 100$ Гц. Энергия импульса E варьировалась от 0.1 до 6 мкДж, что соответствовало пиковым интенсивностям в фокальной области порядка $I = 1.5$–125 ТВт/см^2 для

$\lambda = 1030$ нм и $I = 5$–600 ТВт/см^2 для $\lambda = 515$ нм; значения контролировались при помощи пироэлектрического приемника излучения 3A-P (Ophir Optronics Solutions, Израиль).

Оценка ширины запрещенной зоны E_g для исследуемых образцов производилась по их спектрам пропускания, измеренным на спектрофотометре СФ-2000 (ЛОМО, Россия), на основе анализа по методике Таука [38, 39], в предположении, что зависящий от энергии линейный коэффициент поглощения α_{lin} может быть выражен как $(\alpha_{\text{lin}} h\nu)^S = B(h\nu - E_g)$, где $h\nu$ – энергия фотона, B – константа, коэффициент $S = 2$ для прямых межзонных переходов. Для образца ПММА было получено значение $E_g = 4.7$ эВ, а для ПДМС – $E_g = 5.2$ эВ. Оптическая визуализация записанных массивов линий осуществлялась с помощью оптического микроскопа Altami (Россия) с МО $10\times - 100\times$. Трехмерное картирование спектров фотолюминесценции (ФЛ) и комбинационного рассеяния света (КРС) было выполнено при помощи конфокального сканирующего микроскопа-спектрометра (Confotec MR520, SOL Instruments) при возбуждении непрерывным лазерным излучением с длиной волны 532 нм и использовании МО ($40\times$, NA = 0.75), что обеспечило пространственное разрешение около 1 мкм (поперечное) и 10 мкм (продольное) при спектральном разрешении около 3 см$^{-1}$ (< 0.1 нм). Разделение сигналов ФЛ и КРС производилось с использованием итеративной аппроксимации базовой линии полиномом пятой степени (Vancouver Raman Algorithm) [40], далее для декомпозиции массивов спектров КРС на отдельные компоненты применялся метод разрешения многомерных кривых (Multivariate Curve Resolution – MCR) [41] и проводился анализ пространственных распределений весовых коэффициентов (концентраций) компонент для определения границ областей с измененными свойствами [32]. Фазовые характеристики модифицированных областей (в проходящем свете) были получены с помощью стенда для ЦГМ на основе интерферометра Маха–Цендера с МО (NA = 0.25–0.55, $10\times - 50\times$), ПЗС-камерой и гелий-неоновым лазером ($\lambda = 633$ нм) [31]. Для получения амплитудных и фазовых карт интерферограммы, зарегистрированные ПЗС-камерой, подвергались оптимальной фильтрации в пространственно-частотной области, цифровой перефокусировке методом углового спектра для работы с модифицированными областями на различной глубине и вычитанию фазовой карты немодифицированного участка для компенсации остаточных аберраций оптической системы [42, 43]. Для обработки и анализа экспериментальных данных использовалось разработанное авторами программное обеспечение в среде MATLAB (MathWorks, США).

3. Результаты и обсуждение. Оптические изображения модифицированных областей, записанных в ПММА и ПДМС импульсами с длиной волны $\lambda = 1030$ нм и варьируемой в диапазоне $\tau = 250$–2500 фс длительностью, приведены на рис. 1. Каждая линия была записана при фиксированной энергии E, направление возрастания которой от линии к линии указано стрелкой, и состояла из слабо перекрывающихся точек (см. увеличенный фрагмент на рис. 1a). Диапазон энергий E выбирался из условия формирования оптически прозрачных линий от порога их появления до возникновения оптического пробоя, характеризуемого резким ростом светорассеяния и снижением пропускания. Для $\lambda = 515$ нм формирование массивов линий осуществлялось аналогичным образом. При $\tau = 250$ фс и $\lambda = 1030$ нм была реализована устойчивая модификация материала с образованием прозрачных линий в широких рабочих диапазонах энергий импульса: $E \approx 0.4$–1.9 мкДж для ПММА и $E \approx 0.8$–3 мкДж для ПДМС. С увеличением длительности τ рабочее окно энергий существенно сужалось и пробой возникал при меньших значениях E.

На основе анализа карт фазовых задержек, полученных методом ЦГМ, были рассчитаны зависимости экстремума изменения фазы $\Delta\varphi_{\text{m}}$ в модифицированных областях ПММА и ПДМС (как правило, соответствует центру поперечного фазового профиля, усредненная величина вдоль линии) от энергии E для различных длительностей τ при $\lambda = 1030$ нм (рис. 2a, c) и $\lambda = 515$ нм (рис. 2b, d). В обоих материалах при $\lambda = 1030$ нм для $\tau = 250$ фс и $\tau = 500$ фс наведенная фазовая задержка была положительной и достигала $\Delta\varphi_{\text{m}} = 1.8$ рад для ПММА и $\Delta\varphi_{\text{m}} = 1.5$ рад для ПДМС. Однако при увеличении длительности до $\tau = 750$ фс и выше знак фазы менялся на отрицательный с максимальной величиной $|\Delta\varphi_{\text{m}}| = 0.75$ рад для ПММА и $|\Delta\varphi_{\text{m}}| = 0.5$ рад для ПДМС, при этом рабочий диапазон энергий E значительно сократился. Вследствие этого для $\tau = 1000$ фс и $\tau = 2500$ фс в ПММА лишь несколько линий были оптически прозрачными, а для ПДМС при $\tau \geq 1000$ фс во всех модифицированных линиях наблюдались признаки оптического пробоя, так что фазовая задержка не была оценена. При модификации материалов импульсами с $\lambda = 515$ нм картина менялась: отрицательное изменение фазы было получено лишь при $\tau \geq 2000$ фс, а при меньших значениях имела место положительная

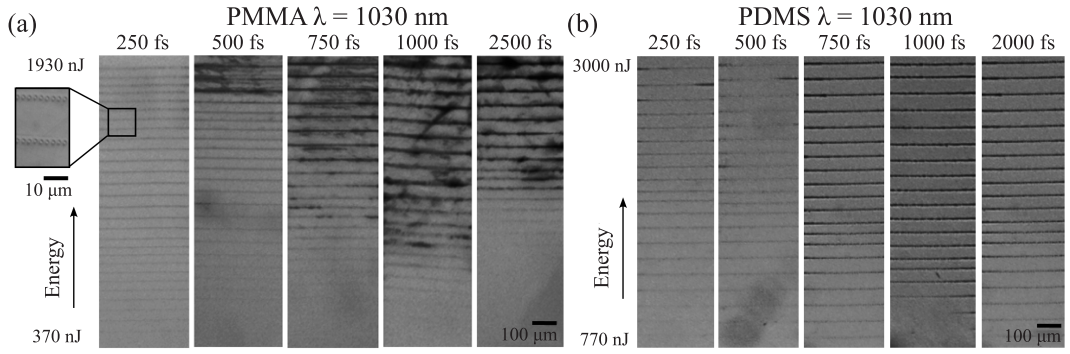

Рис. 1. Примеры оптических изображений модифицированных областей (линий) в ПММА (a) и ПДМС (b), записанных лазерными импульсами с длительностями 250–2500 фс с длиной волны 1030 нм с различной энергией (направление возрастания указано стрелкой)

фазовая задержка в достаточно широком диапазоне энергий E при относительно небольшом его сужении для $\tau = 1000$ фс в ПДМС. В соответствии с оценкой продольных размеров области с измененными оптическими свойствами по боковой визуализации (30–150 мкм) среднее изменение показателя преломления на оси записанной линии при $\lambda = 1030$ нм составило $(3\text{–}12)\times10^{-4}$ ($\tau = 250$ фс), $(2\text{–}8)\times10^{-4}$ ($\tau = 500$ фс) и $(-10...-2)\times10^{-4}$ ($\tau \geq 750$ фс) для ПММА, в то время как для ПДМС было получено $(4\text{–}15)\times10^{-4}$ ($\tau \leq 500$ фс) и $(-6...-3)\times10^{-4}$ ($\tau \geq 750$ фс). Учитывая наблюдаемый в данном исследовании и ранее [32, 33] рост величины изменения показателя преломления в модифицированных областях в течение двух недель после лазерного воздействия с последующей стабилизацией, оценки изменения фазы и показателя преломления приведены для 21-го дня с момента записи.

Данные трехмерного картирования спектров ФЛ и КРС указывают на то, что в модифицированных областях ПММА наблюдаются признаки фотоиндуцированного отщепления карбонильных боковых цепей и образования ненасыщенных связей. В частности, разложение массива спектров с помощью MCR анализа выявило наличие двух компонентов (рис. 3a), первый из которых соответствует исходному материалу, а второй – пространственно локализован в области модификации и имеет характерные для мономера и олигомеров полосы 835, 1405 и 1640 $см^{-1}$ (колебания =CH2 и C=C групп) [44–46]. Положительное изменение фазы при $\tau = 250$ фс и $\tau = 500$ фс коррелирует с интенсивностью второго компонента и наличием слабой широкополосной ФЛ с максимумом в области 650 нм (см. поперечные профили на рис. 3c), которая резко усиливается при оптическом пробое, что соответствует полученным ранее результатам [31, 32]. Оценка продольного размера модифицированной области по трехмерной карте ФЛ аналогично [32] совпадает с приведенной выше оценкой по боковой визуализации с учетом разрешения конфокального микроскопа-спектрометра. В областях с отрицательной фазовой задержкой ($\tau \geq 750$ фс при $\lambda = 1030$ нм) интенсивность ФЛ значительно слабее, а полоса 1640 $см^{-1}$ в спектре КРС едва заметна. В ПДМС запись оптически прозрачных линий с положительной фазовой задержкой при $\tau = 250$ фс и $\tau = 500$ фс не сопровождалась надежно определяемыми спектральными признаками. При больших длительностях ($\tau = 750$ фс, $\lambda = 1030$ нм) в спектрах КРС становится возможным выделить два компонента (рис. 3b) и появляется схожая с наблюдаемой для ПММА широкополосная ФЛ. По сравнению с первым компонентом (исходный материал) в спектре второго компонента (модифицированные области) ослаблены или практически отсутствуют полосы, соответствующие колебаниям CH3 и Si–CH3 групп, и ярко выраженными остаются только полосы Si–O–Si (488 $см^{-1}$) и Si–C (616 и 709 $см^{-1}$) [47]. Вклад второго компонента и сигнал ФЛ становятся заметными для записанных линий с отрицательным изменением фазы (левая часть рис. 3d), и их величина существенно возрастает при возникновении оптического пробоя для больших значений энергии E (правая часть рис. 3d). Аналогичные признаки декомпозиции ПДМС проявляются при оптическом пробое для длительностей $\tau = 1000$ фс и $\tau = 2000$ фс.

Наблюдаемая смена знака лазерно-индуцированного изменения показателя преломления с положительного на отрицательное при увеличении длительности модифицирующих фемтосекундных импульсов может быть объяснена в рамках фотохимических и плазменно-тепловых процессов, определяемых доминирующим механизмом фотоионизации. Процесс ионизации может быть рассмотрен на основе обоб-

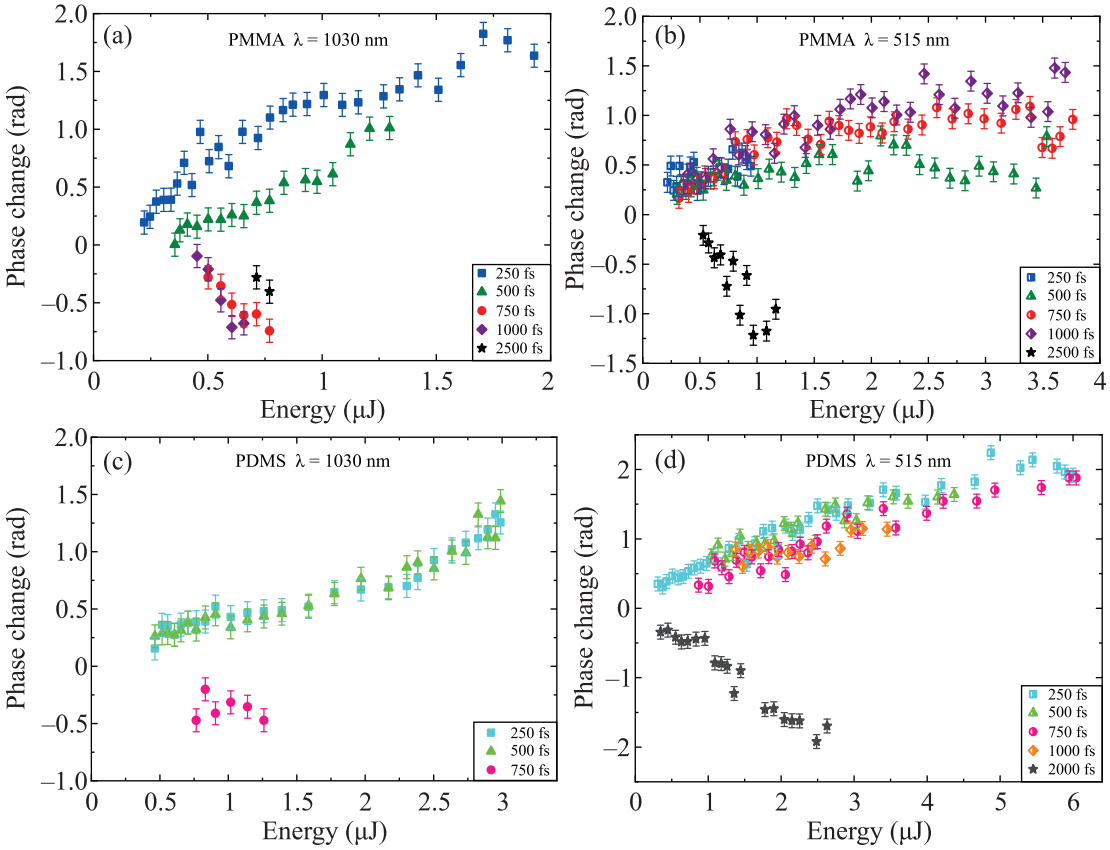

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимости максимальной фазовой задержки модифицированных областей в ПММА (a), (b) и в ПДМС (c), (d) от энергии лазерных импульсов варьируемой длительности с длинами волн 1030 нм (a), (c) и 515 нм (b), (d)

щенного кинетического уравнения изменения плотности носителей заряда $\rho(t)$ [48]

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = W_{PI}\left(E(t)\right) + W_{AV}\left(E(t), \rho(t)\right) - W_R\left(\rho(t), t\right), \tag{1}$$

где W_{PI} – скорость фотоионизации, W_{AV} – скорость лавинной ионизации, W_R – скорость рекомбинации электронов. Как известно, режим начальной стадии взаимодействия фемтосекундных лазерных импульсов с прозрачным диэлектрическим материалом может быть определен в рамках теории Келдыша на основе анализа параметра γ, определяемого как

$$\gamma = \frac{\omega}{e}\sqrt{\frac{m_e^* c n_0 \epsilon_0 E_g}{I}}, \tag{2}$$

где e – заряд электрона, m_e^* – эффективная масса электрона, ω – частота электромагнитного излучения, n_0 – линейный показатель преломления материала, c – скорость света в вакууме, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума. Для всех длительностей τ и соответствующих пиковых интенсивностей I в наших экспериментах его оценка дает величины $\gamma \geq 1$, что подтверждает основной вклад многофотонной, а не туннельной ионизации [49]. При воздействии фемтосекундного импульса многофотонное поглощение в полимерах происходит на уровне электронных переходов (например, C–C или C–H), избирательно возбуждая валентные электроны конкретных химических связей, что приводит к их прямому немедленному разрыву с образованием свободных радикалов – высокоактивных частиц с неспаренными электронами, которые вступают в фотохимические реакции за время менее 100–200 фс, значительно меньшее, чем время электрон-фононной релаксации (единицы–десятки пикосекунд) [50, 51]. В нашем исследовании признаки такой сверхбыстрой деполимеризации были обнаружены в ПММА в виде характерных полос в спектре КРС при $\tau = 250$–500 фс и пропадали с увеличением длительности импульсов. Возникающее перманентное положительное изменение показателя преломления в облученной области ПММА и ПДМС определяется комбинацией процессов сшивки или деполимеризации с уплотне-

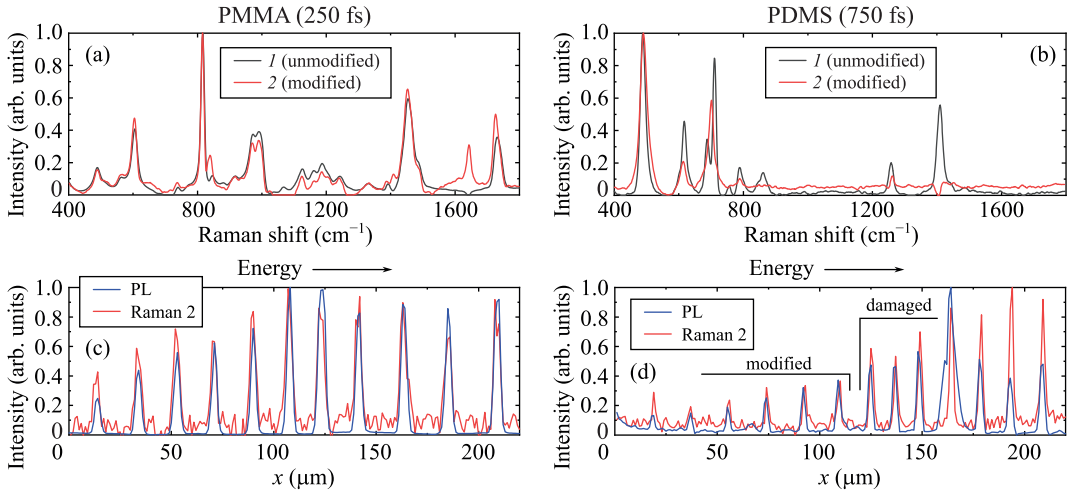

Рис. 3. (Цветной онлайн) Разложение спектров комбинационного рассеяния, измеренных в окрестности модифицированных областей в ПММА (a) и в ПДМС (b), на два компонента, соответствующие исходному (*1*) и измененному (*2*) материалу. Поперечные профили сигнала ФЛ и компонента (*2*) для ПММА (c) и ПДМС (d), с указанием прозрачных линий (modified) и оптического пробоя (damaged). Данные приведены для модификации излучением с длиной волны 1030 нм и длительностью 250 фс (ПММА) и 750 фс (ПДМС); направление возрастания энергии импульса от линии к линии для поперечных профилей (c), (d) показано стрелкой

нием структуры [30, 52] и длительной механической релаксации со стягиванием материала к центру после фотоиндуцированного расширения [53].

С повышением длительности созданные многофотонной ионизацией "затравочные" электроны в зоне проводимости получают достаточно времени, чтобы разогнаться в поле лазерного импульса и ионизировать другие атомы/молекулы ударом – запустить процесс лавинной ионизации. Увеличение τ снижает влияние расфокусировки, вызванной уже образованным плазменным облаком, так что насыщение роста ρ происходит при больших плотностях энергии F, а также увеличивается максимально достигаемая величина плотности ρ_{m} [28]. В результате критическая величина плотности ρ_{th}, приводящая к повреждению полимера, может быть достигнута при меньших значениях F_{th} для больших τ [27, 28], следствием чего является наблюдаемое в нашей работе сокращение рабочего диапазона энергий импульса E для формирования оптически прозрачных структур аналогично работам [29, 30]. Модификация материала определяется последующей передачей энергии от плазмы полимерным цепям посредством электрон-фононной релаксации, что вызывает локальный нагрев и уменьшение плотности материала, производя отрицательное изменение показателя преломления. Экспериментально наблюдаемый переход между режимами для 1030 нм ($\tau \geq 750$ фс) и для 515 нм ($\tau \geq 2000$ фс) определяется вероятностью многофотонной фотоионизации, которая пропорциональна требуемому числу фотонов N. При увеличении длительности импульса интенсивность снижается, и падение вероятности для $\lambda = 515$ нм ($N = 2$) идет медленнее ($\propto I^2$), чем для $\lambda = 1030$ нм ($N = 4$, $\propto I^4$), сходным образом для ПММА и ПДМС из-за близкой ширины запрещенной зоны E_g. Кроме того, коэффициент лавинной ионизации возрастает с увеличением λ^2, а друдевское поглощение в плазме усиливается пропорционально λ^2 [31], поэтому при модификации материалов импульсами с длиной волны 515 нм их нагрев происходит менее эффективно. Вследствие этого для $\lambda = 515$ нм накопленные плазма и нагрев начинают преобладать лишь при $\tau \geq 2000$ фс, и изменение показателя преломления становится отрицательным. Таким образом, смена знака индуцированного показателя преломления является результатом конкуренции механизмов многофотонной и лавинной ионизации, а также теплового расширения, что хорошо согласуется с результатами исследования нелинейного поглощения в ПММА и ПДМС при различных длительностях [36, 37] наряду с работами по лазерному пробою в объеме диэлектриков [27, 28], и с исследованиями электронной динамики в полимерах [51], демонстрирующими сложную динамику захвата электронов в масштабе 200 фс.

4. Заключение. В данной работе было впервые проведено детальное и практически ориентированное исследование влияния длительности ультракоротких лазерных импульсов (от 250 до 2500 фс) с

длинами волн 1030 нм и 515 нм на локальное изменение показателя преломления в объеме биосовместимых полимеров – ПММА и ПДМС. С использованием ЦГМ было установлено, что при модификации импульсами с $\lambda = 1030$ нм и длительностями 250 и 500 фс лазерно-индуцированное изменение показателя преломления положительно, тогда как при $\tau \geq 750$ фс оно становится отрицательным. Для длины волны $\lambda = 515$ нм положительное изменение показателя преломления сохраняется вплоть до $\tau = 2000$ фс, и лишь при большей длительности происходит смена знака. Полученные результаты объясняются конкуренцией фотохимических процессов (сшивка или деполимеризация с уплотнением материала), доминирующих при коротких импульсах, и плазменно-тепловых механизмов, включающих лавинную ионизацию и нагрев материала, которые преобладают при увеличении длительности. На основе спектроскопии ФЛ и КРС было показано, что положительное изменение показателя преломления коррелирует с образованием ненасыщенных связей и олигомерных фрагментов в ПММА, а для ПДМС спектральные изменения проявляются лишь при отрицательной фазе и оптическом пробое. Наблюдаемая смена знака для 1030 нм ($\tau \geq 750$ фс) и для 515 нм ($\tau \geq 2000$ фс) количественно согласуется с разной кратностью многофотонного поглощения (4 и 2 фотона соответственно) и с меньшей эффективностью нагрева на более короткой длине волны. Отметим, что предложенное объяснение конкуренции фотохимических и плазменно-тепловых механизмов остается качественным, количественные соотношения между скоростями многофотонной и лавинной ионизации, а также механизмы переноса энергии от электронной подсистемы к молекулярным колебаниям и последующей релаксации напряжений в полимерной матрице требуют дальнейшего уточнения с привлечением более детального моделирования электронной динамики и методов *in situ* диагностики с субпикосекундным временным разрешением. Полученные результаты имеют важное практическое значение для оптимизации режимов фемтосекундной лазерной обработки биосовместимых полимеров, позволяя целенаправленно создавать как области с положительным приращением показателя преломления (для волноводов и дифракционных решеток), так и с отрицательным (оболочек оптических волноводов, планарных линз, фотонных кристаллов). Кроме того, выявленные закономерности вносят вклад в фундаментальное понимание физико-химических процессов взаимодействия сверхкоротких импульсов с полимерными матрицами, дополняя известные модели лазерного пробоя диэлектриков данными для материалов, чувствительных к фотохимическим и термическим воздействиям. Дальнейшие исследования могут быть направлены на расширение спектра исследуемых полимеров для разработки новых фотонных и биоинтегрируемых устройств.

Финансирование работы. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект # 25-22-00488), https://rscf.ru/en/project/25-22-00488/.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. S. Baudach, J. Bonse, J. Krüger, and W. Kautek, "Ultrashort pulse laser ablation of polycarbonate and polymethylmethacrylate", Applied Surface Science **154**, 555 (2000).
2. K. Sugioka and Y. Cheng, "Ultrafast lasers-reliable tools for advanced materials processing", Light Sci. Appl. **3**, e149 (2014).
3. J. Krüger and W. Kautek, *Polymers and Light* (Springer, Berlin, Germany, 2004), p. 247.
4. I. Mirza, N. M. Bulgakova, J. Tomáštík, V. Michálek, O. Haderka, L. Fekete, and T. Mocek, "Ultrashort pulse laser ablation of dielectrics: Thresholds, mechanisms, role of breakdown", Sci. Rep. **6**, 39133 (2016).
5. D. Bosc, A. Maalouf, F. Henrio, and S. Haesaert, "Strengthened poly (methacrylate) materials for optical waveguides and integrated functions", Opt. Mater. **30**, 1514 (2008).
6. C. Vannahme, S. Klinkhammer, A. Kolew, P.-J. Jakobs, M. Guttmann, S. Dehm, U. Lemmer, and T. Mappes, "Integration of organic semiconductor lasers and singlemode passive waveguides into a PMMA substrate", Microelectronic Engineering **87**, 693 (2010).
7. P. Scully, D. Jones, and D. Jaroszynski, "Femtosecond laser irradiation of polymethylmethacrylate for refractive index gratings", Journal of Optics A: Pure and Applied Optics **5**, S92 (2003).
8. E. Tel'minov, S. T. Berdybaeva, T. Solodova, R. Gadirov, and M. Fedotkin, "Laser generation of chromene-3 in active planar waveguides based on polymethylmethacrylate", Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. **88**, S201 (2024).
9. A. I. Arzhanov, V. Shulga, A. S. Shelkovnikov, K. Aleksashin, A. Y. Neliubov, A. O. Kolesnikov, M. D. Logachev, A. N. Shatokhin, E. A. Vishnyakov, E. N. Ragozin, and A. V. Naumov, "Vls grating for x-ray optics as fabricated by e-beam nanolithography with optically confirmed exponential line-density variation", JETP Lett. **123**, 367 (2026).
10. M. Aparin, T. Baluyan, M. Sharipova, M. Sirotin, E. Lyubin, I. Soboleva, V. Bessonov, and A. Fedyanin, "Fabrication of optical microstructures with gradient

refractive index by two-photon laser lithography", Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. **87**, 710 (2023).

11. H. B. Dick and R. D. Gerste, "Future Intraocular Lens Technologies", Ophthalmology **128**, e206 (2021).
12. R. Sahler, J. F. Bille, S. Enright, S. Chhoeung, and K. Chan, "Creation of a refractive lens within an existing intraocular lens using a femtosecond laser", Journal of Cataract and Refractive Surgery **42**, 1207 (2016).
13. F. Vega, M. Valentino, F. Rigato, and M. S. Millán, "Optical design and performance of a trifocal sinusoidal diffractive intraocular lens", Biomed. Opt. Express **12**, 3338 (2021).
14. T. Luo, L. Zheng, D. Chen, C. Zhang, S. Liu, C. Jiang, Y. Xie, D. Du, and W. Zhou, "Implantable microfluidics: methods and applications", Analyst **148**, 4637 (2023).
15. V. S. Seesala, L. Sheikh, B. Basu, and S. Mukherjee, "Mechanical and bioactive properties of PMMA bone cement: A review", ACS Biomaterials Science & Engineering **10**, 5939 (2024).
16. A. Y. Alqutaibi, A. Baik, S. A. Almuzaini, A. E. Farghal, A. A. Alnazzawi, S. Borzangy, A. N. Aboalrejal, M. H. AbdElaziz, I. I. Mahmoud, and M. S. Zafar, "Polymeric denture base materials: A review", Polymers **15**, 3258 (2023).
17. C. Luo, H. Wang, X. Chen, J. Xu, H. Yin, and K. Yao, "Recent advances of intraocular lens materials and surface modification in cataract surgery", Frontiers in Bioengineering and Biotechnology **10**, 913383 (2022).
18. J. C. McDonald and G. M. Whitesides, "Poly (dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices", Acc. Chem. Res. **35**, 491 (2002).
19. A. Mata, A. J. Fleischman, and S. Roy, "Characterization of polydimethylsiloxane (pdms) properties for biomedical micro/nanosystems", Biomed. Microdevices **7**, 281 (2005).
20. F. Alghannam, M. Alayed, S. Alfihed, M. A. Sakr, D. Almutairi, N. Alshamrani, and N. Al Fayez, "Recent progress in PDMS-based microfluidics toward integrated organ-on-a-chip biosensors and personalized medicine", Biosensors **15**, 76 (2025).
21. N. L. Kazanskiy, P. A. Khorin, and S. N. Khonina, "Biochips on the move: Emerging trends in wearable and implantable lab-on-chip health monitors", Electronics **14**, 3224 (2025).
22. S. Xu, Y. Liu, Y. Yang, K. Zhang, W. Liang, Z. Xu, Y. Wu, J. Luo, C. Zhuang, and X. Cai, "Recent progress and perspectives on neural chip platforms integrating pdms-based microfluidic devices and microelectrode arrays", Micromachines **14**, 709 (2023).
23. R. R. Gattass and E. Mazur, "Femtosecond laser micromachining in transparent materials", Nat. Photonics **2**, 219 (2008).
24. P. B. Corkum, "Plasma perspective on strong field multiphoton ionization", Phys. Rev. Lett. **71**, 1994 (1993).
25. B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. Rubenchik, B. Shore, and M. Perry, "Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics", Phys. Rev. B **53**, 1749 (1996).
26. M. Mero, J. Liu, W. Rudolph, D. Ristau, and K. Starke, "Scaling laws of femtosecond laser pulse induced breakdown in oxide films", Phys. Rev. B **71**, 115109 (2005).
27. D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, and G. Mourou, "Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO2 with pulse widths from 7 ns to 150 fs", Appl. Phys. Lett. **64**, 3071 (1994).
28. Y. Liu, H. Jiang, Q. Sun, Z. Wu, H. Yang, and Q. Gong, "Different tendencies of breakdown threshold on pulse duration in the subpicosecond regime in fused silica", Journal of Optics A: Pure and Applied Optics **7**, 198 (2005).
29. H. Guo, H. Jiang, Y. Fang, C. Peng, H. Yang, Y. Li, and Q. Gong, "The pulse duration dependence of femtosecond laser induced refractive index modulation in fused silica", Journal of Optics A: Pure and Applied Optics **6**, 787 (2004).
30. A. Baum, P. J. Scully, W. Perrie, D. Jones, R. Issac, and D. A. Jaroszynski, "Pulse-duration dependency of femtosecond laser refractive index modification in poly (methyl methacrylate)", Opt. Lett. **33**, 651 (2008).
31. S. Kudryashov, Y. Gulina, P. Danilov, N. Smirnov, E. Rimskaya, G. Krasin, I. Saraeva, S. Shelygina, A. Rupasov, K. Pershin, A. Tsygankov, and A. Gorevoy, "Photo-physical mechanism of near-Ir femtosecond laser-induced refractive-index change in PMMA", Opt. Lett. **50**, 129 (2024).
32. S. Kudryashov, A. Gorevoy, Y. Gulina, E. Rimskaya, N. Smirnov, P. Danilov, G. Krasin, I. Saraeva, S. Shelygina, A. Rupasov, J. Zhu, K. Pershin, A. Tsygankov, M. Kovalev, and S. Sazonkin, "Accumulation crossover and aging of local pmma refractive-index change by 1030-nm femtosecond laser pulses", Opt. Laser Technol. **190**, 113265 (2025).
33. Ю. С. Гулина, А. В. Горевой, Н. А. Смирнов, П. П. Пахольчук, Е. Н. Римская, Ц. Чжу, С. Н. Шелыгина, К. Б. Першин, А. Ю. Цыганков, С. И. Кудряшов, "Модификация оптических свойств биосовместимых полимеров ультракороткими лазерными импульсами ближнего ИК диапазона", Квантовая электроника **55**(11), 723 (2025) [Y. S. Gulina, A. V. Gorevoy, N. A. Smirnov, P. P. Pakholchuk, E. N. Rimskaya, J. Zhu, S. N. Shelygina, K. B. Pershin, A. Y. Tsygankov, and S. I. Kudryashov, "Modifying the optical properties of biocompatible polymers with ultrashort near-infrared laser pulses", Bull. Lebedev Phys. Inst. **52**, Suppl. 15, S1368 (2025)].
34. S.-H. Cho, W.-S. Chang, K.-R. Kim, and J. W. Hong, "Femtosecond laser embedded grating micromachining of flexible pdms plates", Opt. Commun. **282**, 1317 (2009).

35. J.-K. Park and S.-H. Cho, "Flexible gratings fabricated in polymeric plate using femtosecond laser irradiation", Optics and Lasers in Engineering **49**, 589 (2011).
36. Ю. С. Гулина, Ц. Чжу, А. В. Горевой, Н. И. Долженко, П. А. Данилов, "Влияние длительности ультракоротких лазерных импульсов с длиной волны 1030 нм на их нелинейное поглощение в полиметилметакрилате", Краткие сообщения по физике ФИАН **52**(12), 82 (2025) [Y. S. Gulina, J. Zhu, A. V. Gorevoy, N. I. Dolzhenko, and P. A. Danilov, "Pulsewidth-dependent nonlinear absorption of 1030-nm ultrashort laser pulses in polymethylmethacrylate", Bull. Lebedev Phys. Inst. **52**, 629 (2025)].
37. Ц. Чжу, Ю. С. Гулина, А. В. Горевой, Н. И. Долженко, "Исследование нелинейно-оптических свойств полидиметилсилоксана при взаимодействии с фемтосекундными лазерными импульсами с длиной волны 1030 нм", Квантовая электроника **56**, 22 (2026), [J. Zhu, Yu. S. Gulina, A. V. Gorevoy, and N. I. Dolzhenko, "Issledovanie nelineino-opticheskikh svoistv polidimetilsiloksana pri vzaimodeistvii s femtosekundnymi lazernymi impul'sami s dlinoi volny 1030 nm", Kvantovaya electronika **56**, 22 (2026)] [in Russian].
38. A. Alshehri and V. Bhardwaj, "Transmission based measurements of femtosecond laser induced nonlinear absorption inside polymers", Opt. Mater. **62**, 512 (2016).
39. J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium", Physica Status Solidi (B) **15**, 627 (1966).
40. J. Zhao, H. Lui, D. I.McLean, and H. Zeng, "Automated autofluorescence background subtraction algorithm for biomedical Raman spectroscopy", Appl. Spectrosc. **61**, 1225 (2007).
41. A. De Juan and R. Tauler, "Multivariate Curve Resolution: 50 years addressing the mixture analysis problem – A review", Analytica Chimica Acta **1145**, 59 (2021).
42. M. Lyu, C. Yuan, D. Li, and G. Situ, "Fast autofocusing in digital holography using the magnitude differential", Appl. Opt. **56**, F152 (2017).
43. O. Polschikova, A. Machikhin, A. Gorevoy, and E. Stoykova, "Single-shot multiwavelength digital holography using Bragg diffraction of light by several ultrasound waves", J. Opt. Soc. Am. A **39**, A79 (2022).
44. A. Bertoluzza, C. Fagnano, P. Monti, G. Semerano, J. V. Garcia-Ramos, R. Caramazza, and M. Cellini, "Raman spectra of intraocular lenses before and after implantation in relation to their biocompatibility", J. Raman Spectrosc. **18**, 151 (1987).
45. F. Pallikari, G. Chondrokoukis, M. Rebelakis, and Y. Kotsalas, "Raman spectroscopy: A technique for estimating extent of polymerization in PMMA", Mater. Res. Innov. **4**, 89 (2001).
46. S. J. Richardson, I. Blakey, K. J. Thurecht, D. J. Irvine, and A. K. Whittaker, "Spectral normalisation by error minimisation for prediction of conversion in solvent-free catalytic chain transfer polymerisations", RSC Adv. **6**, 69484 (2016).
47. D. T. Rathnayake, N. Malik, S. Milone, S. A. Morin, and Y. Guo, "Interference effects in micro-Raman spectroscopy enable mapping of chemical gradients on an elastomer surface", J. Phys. Chem. Lett. **15**, 8467 (2024).
48. S. Mao, F. Quéré, S. Guizard, X. Mao, R. Russo, G. Petite, and P. Martin, "Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics", Appl. Phys. A **79**, 1695 (2004).
49. C. B. Schaffer, A. Brodeur, and E. Mazur, "Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses", Meas. Sci. Technol. **12**, 1784 (2001).
50. M. Malinauskas, A. Žukauskas, G. Bičkauskaitė, R. Gadonas, and S. Juodkazis, "Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polymers by tightly focussed femtosecond laser pulses", Opt. Express **18**, 10209 (2010).
51. D. G. Papazoglou, D. Abdollahpour, and S. Tzortzakis, "Ultrafast electron and material dynamics following femtosecond filamentation induced excitation of transparent solids", Appl. Phys. A **114**, 161 (2014).
52. A. Baum, P. J. Scully, M. Basanta, C. Paul Thomas, P. R. Fielden, N. J. Goddard, W. Perrie, and P. R. Chalker, "Photochemistry of refractive index structures in poly (methyl methacrylate) by femtosecond laser irradiation", Opt. Lett. **32**, 190 (2006).
53. W. Watanabe, S. Sowa, T. Tamaki, K. Itoh, and J. Nishii, "Three-dimensional waveguides fabricated in poly(methyl methacrylate) by a femtosecond laser", Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L765 (2006).