

ЖЕЛАТИН-ГЛИЦЕРИНОВЫЕ «КРАСНЫЕ» РЕГИСТРИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ С МЕТИЛЕНОВЫМ ГОЛУБЫМ

Ю.Н. Выговский, П.А. Драбатурин, А.Г. Коноп, С.П. Коноп, А.Н. Малов.

1. Введение

Органический краситель метиленовый голубой используется для формирования высокоэффективных амплитудных и фазовых голограмм с He-Ne лазером как источником света с 1968 года [1-4]. Основным механизмом образования дифракционной решетки является фотоотбеливание Метиленового голубого (МГ). В чистом виде МГ не может фотоотбеливаться, для этого необходимо разместить молекулы МГ в пригодную оптическую систему. Такой системой, обычно используемой в голографии, является дихромированный желатин [1-4]. Использование этой системы дает дифракционную эффективность около 80% при уровне экспозиции 800 мДж/см² [4]. Однако получение такого типа голограмм предполагает наличие трех довольно трудоемких этапов: приготовление светочувствительного слоя (Сложность связана с тем, что МГ малорастворим в растворе солей бихромата), экспонирование, проявление. Кроме этого, записать голограмму на таких слоях в реальном режиме времени практически невозможно.

В данной статье мы предлагаем новую, самопроявляющуюся систему: желатин-глицериновые слои, очувствленные МГ. По нашему мнению, данная система открывает потенциальные возможности для простого и быстрого изготовления голограмм в реальном режиме времени.

Следует отметить, что в литературе не было данных об исследовании голографических свойств самопроявляющихся слоев безбихроматного желатина, сенсibilизированных к красной области спектра.

2. Зависимость фотографических и голографических свойств слоев желатина, сенсibilизированных МГ в реальном режиме времени, от влагосодержания

В состав эмульсионного раствора, который подавался на стеклянные пластинки, входили следующие компоненты: на 100мл дистиллированной воды - 5г желатина, 5г глицерина и МГ 0,0003%. Полученные методом формирования слои сушились в сушильном шкафу с противопылевой системой при комнатной температуре. В зависимости от времени

сушки толщина политого светочувствительного слоя изменялся согласно рис. 1

Из полученного графика легко получить зависимость влагосодержания политого слоя W (%) от времени высушивания слоя (см. Рис.2).

Чувствительность полученного слоя определялась при трех различных временах сушки: 48 часов (2 суток), 10 часов, 2 часа, или, что то же самое, при трех различных влагосодержаниях слоя: 9%, 13%, 55%.

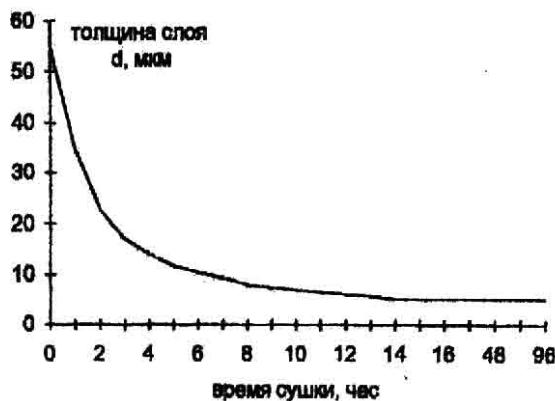


Рис. 1. Зависимость толщины политого эмульсионного слоя d от времени сушки



Рис. 2. Зависимость влагосодержания эмульсионного слоя от времени сушки

3. Отбеливание слоев при влагосодержании слоя 9%

Общезвестно, что когда слои желатина, очувствленного МГ освещают красным светом, их цвет изменяется во время экспозиции. В наших пластинках материал имеет вначале голубой цвет, который затем обесцвечивается.

Рассмотрим сначала чувствительность слоя после 2 суток сушки. Схема экспериментальной установки представлена на рис.3.

Не расширенный луч (диаметр $\approx 1,8$ мм) He-Ne лазера с длиной волны $\lambda = 633$ нм освещал пластинку под прямым углом. Временное изменение интенсивности прошедшего луча измерялось каждые 3 се-

кунды. Необходимо отметить, что в течение эксперимента изменился мощности лазера было порядка $\sim 0,1\%$.

Схемы экспериментальных графиков представлены на рис.4-8. Как видно и графиков, при большой интенсивности падающего света кривая интенсивности света, проходящего через эмульсионный слой, вначале экспоненциально растет, а затем наступает область насыщения, как описывалось в [5], и хорошо описывается двухкомпонентной поглощающей моделью. Из этого следует, что экспозиция обуславливает резкое снижение показателя поглощения до постоянного значения. Так как интенсивность пучка падает с расстоянием при прохождении через желатиновый слой, то это влияние на постоянную поглощения должно также падать с расстоянием. Следовательно, мы должны разработать такую модель, в которой интенсивность I и постоянная поглощения α зависят от времени t и пространственной координаты x .

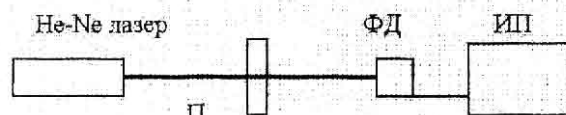


Рис. 3. Схема экспериментальной установки.

П – пластинка с нанесенным светочувствительным слоем, ФД – фотодиод, ИП – измерительный прибор

Для объяснения полученных результатов будем постулировать модель с двумя частями поглощающих агентов. В начальный момент времени $t=0$ только части 1 (молекулы метиленового голубого в основном состоянии) присутствуют в слое и равномерно распределены с плотностью n_0 . В течение экспозиции падающий свет обуславливает переход от частей 1 в части 2 (молекулы метиленового голубого в лейкоформе). Обозначая плотности этих частей, как $n_1(x,t)$ и $n_2(x,t)$ соответственно, мы получаем первое соотношение:

$$n_1(x,t) + n_2(x,t) = n_0 \quad (1)$$

Подключая дальше обозначения σ_1 и σ_2 для соответствующих поглощающих компонент, мы можем записать:

$$\alpha_i = g n_0 \sigma_i \quad \alpha_f = g n_0 \sigma_2 \quad (2)$$

$$\alpha(x,t) = g [n_1(x,t) \sigma_1 + n_2(x,t) \sigma_2]$$

где g – коэффициент пропорциональности, α_i – начальное значение постоянной поглощения при $t=0$, α_f – конечное значение постоянной поглощения, когда все молекулы 1 превратились в молекулы 2.

Временная степень изменения n_2 предполагается пропорциональной интенсивности света $I(x,t)$ и количеству еще не превращенных молекул $n_1(x,t) = n_0 - n_2(x,t)$. Следовательно, наше дифференциальное уравнение принимает вид:

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = \frac{\partial n_1}{t} = \gamma I(x, t) [n_0 - n(x, t)] \quad (3)$$

где γ - коэффициент пропорциональности.

Сейчас удобнее выразить уравнение (3) в терминах постоянной поглощения. Используя (1) и (2) для (3) получаем:

$$\frac{\partial \alpha(x, t)}{\partial t} = \gamma I(x, t) [\alpha_f - \alpha(x, t)] \quad (4)$$

Наше второе дифференциальное уравнение может быть вычислено, из обычного предположения, что степень изменения интенсивности в пространстве пропорциональна как степени постоянной поглощения, так и начальной интенсивности:

$$\frac{\partial I(x, t)}{\partial t} = -\alpha(x, t) I(x, t) \quad (5)$$

Считая входную поверхность совпадающей с плоскостью $x=0$, начальные и граничные условия могут быть записаны в виде:

$$\alpha(x, 0) = \alpha_0, \quad I(0, t) = I_0 \quad (6)$$

где I_0 - начальная интенсивность света.

Эти дифференциальные уравнения не могут быть решены аналитически, однако описана возможность простого численного метода. При $t=0$, постоянная поглощения α_0 есть везде (т.е. $0 < x < d$, где d - толщина слоя) и интенсивность падает экспоненциально, как:

$$I(x, 0) = I_0 \exp[-\alpha_0 x] \quad (7)$$

Предполагая, что $I(x, 0)$ из (7) постоянна в течение малого промежутка времени Δt мы можем рассчитать изменение α за Δt из уравнения (4) в каждой точке материала. Имея определенную $\alpha(x, \Delta t)$, мы можем подставить ее в уравнение (2) и найти $I(x, \Delta t)$ численным интегрированием. Функция $I(x, \Delta t)$ может быть затем использована в (4) для нахождения $\alpha(x, \Delta t)$ и т.д. Таким образом, мы разбили материал на большое число тонких ломтиков и общее время экспозиции на большое число интервалов Δt , и предположили, что одна из переменных α и I , одна из них может быть отнесена к независимым от времени.

Значения неизвестных коэффициентов α , α_f и γ подбирались сравнением теоретических и экспериментальных кривых.

Чтобы удостовериться, что предложенная теоретическая модель справедлива для данного процесса необходимо сравнить коэффициенты α , α_f и γ при различных интенсивностях падающего луча и одинаковой концентрации красителя (C_{Mf}) в слое. Для этого рассмотрим ряд графиков (Рис. 4-8).

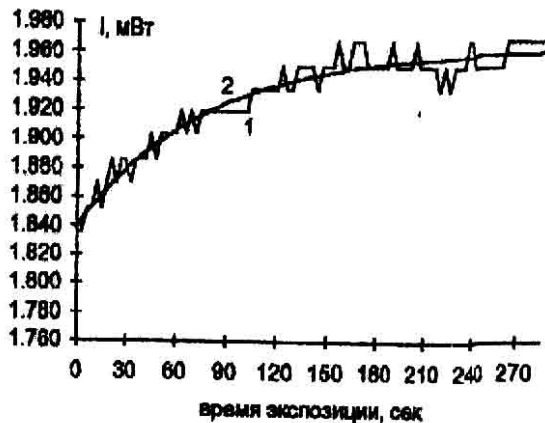


Рис. 4. Зависимость интенсивности прошедшего луча от времени экспозиции при $I_0=2,6$ мВт, $C_{Mf}=0,0003\%$ и $d=5,1$ мкм. 1 - экспериментальная, 2 - теоретическая кривая с параметрами: $\alpha_f=0,0201$ мкм $^{-1}$, $\alpha_f=0,0162$ мкм $^{-1}$, $\gamma=0,0019$

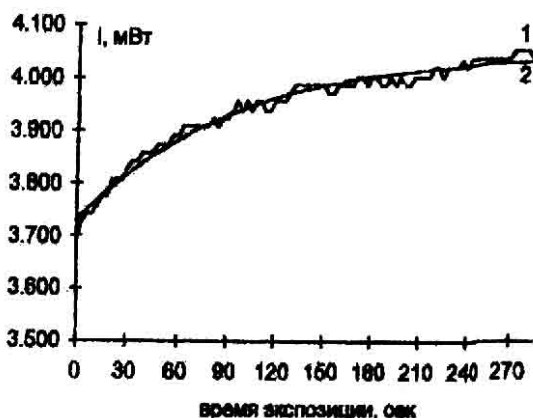


Рис. 5. Зависимость интенсивности от времени экспозиции при $I_0=5,6$ мВт, $C_{Mf}=0,0003\%$ и $d=5,1$ мкм. 1 - экспериментальная, 2 - теоретическая кривая с параметрами: $\alpha_f=0,0234$ мкм $^{-1}$, $\alpha_f=0,0184$ мкм $^{-1}$, $\gamma=0,0031$

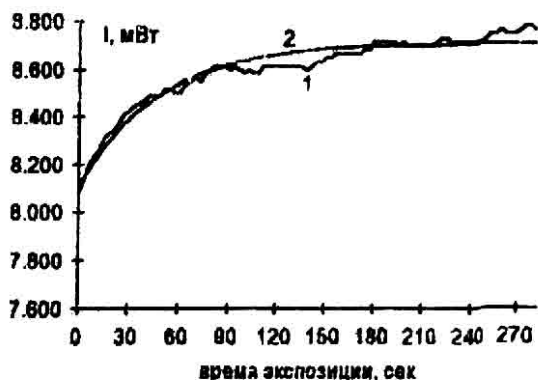


Рис. 6. Зависимость интенсивности прошедшего луча от времени экспозиции при $I_0=10,9$ мВт, $C_{Mf}=0,0003\%$ и $d=5,1$ мкм. 1 - экспериментальная, 2 - теоретическая кривая с параметрами: $\alpha_f=0,0171$ мкм $^{-1}$, $\alpha_f=0,0125$ мкм $^{-1}$, $\gamma=0,0039$

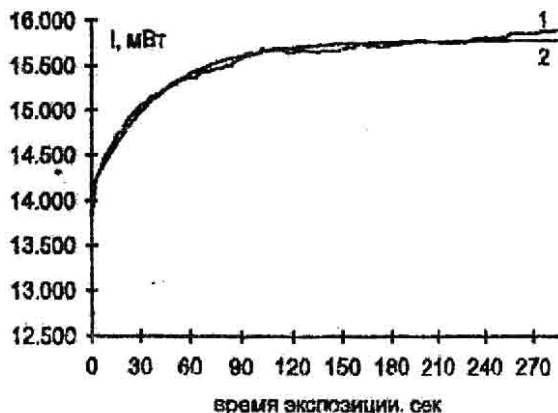


Рис. 7. Зависимость интенсивности прошедшего луча от времени экспозиции при $I_0=21,1 \text{ мВт}$, $C_{\text{МГ}}=0,0003\%$ и $d=5,1 \text{ мкм}$. 1-экспериментальная, 2-теоретическая кривая с параметрами: $\alpha_f=0,0232 \text{ мкм}^{-1}$, $\alpha_f=0,01658 \text{ мкм}^{-1}$, $\gamma=0,00417$

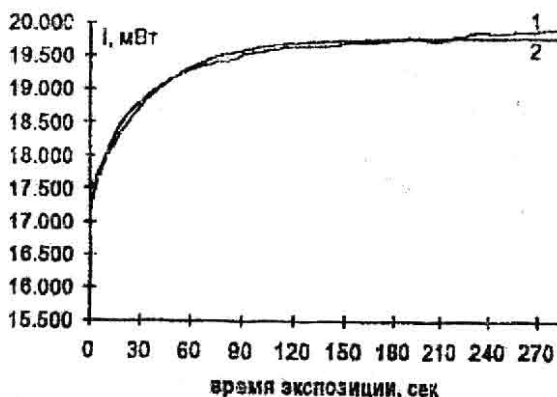


Рис. 8. Зависимость интенсивности прошедшего луча от времени экспозиции при $I_0=23,9 \text{ мВт}$, $C_{\text{МГ}}=0,0003\%$ и $d=5,1 \text{ мкм}$. 1-экспериментальная, 2-теоретическая кривая с параметрами: $\alpha_f=0,019 \text{ мкм}^{-1}$, $\alpha_f=0,011 \text{ мкм}^{-1}$, $\gamma=0,00517$

Из графиков видно, что значения коэффициентов α_f и α_f незначительно отличаются друг от друга (при одной и той же концентрации МГ в слое), чего нельзя сказать о γ (с увеличением интенсивности падающего луча γ возрастает (см. рис.9)). Полученная кривая зависимости $\gamma(I)$ хорошо приближается уравнением $\gamma(I) = \gamma(I)^{1,45}$. Т.е. уравнение (4) должно быть записано в следующем виде:

$$\frac{\partial \alpha(x, t)}{\partial t} = \gamma^n [\alpha_f - \alpha(x, t)]$$

где $n=1,45$ – порядок реакции – число квантов, необходимых для отбеливания одной молекулы МГ.

Т.е. для отбеливания одной молекулы красителя необходимо несколько фотонов.

4. Отбеливание при влагосодержании 13%

Схемы экспериментальных графиков представлены на рис. 10-14.



Рис. 9. Зависимость параметра γ от интенсивности падающего излучения 1-экспериментально вычисленная кривая 2-график кривой $\gamma = \gamma I^{0,45}$

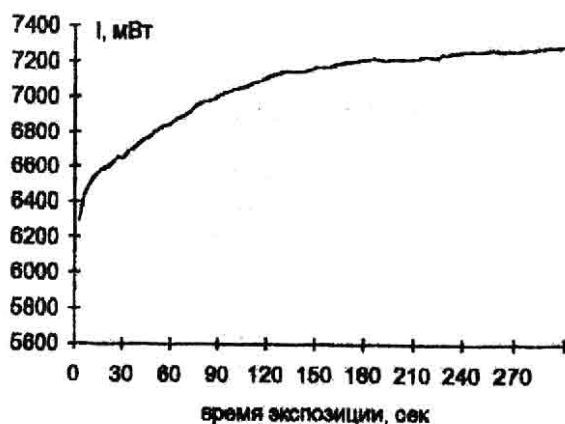


Рис. 10. Зависимость интенсивности прошедшего луча от времени экспозиции при $I_0=11,2 \text{ мВт}$, $C_{\text{МГ}}=0,0003\%$ и $d=8,2 \text{ мкм}$

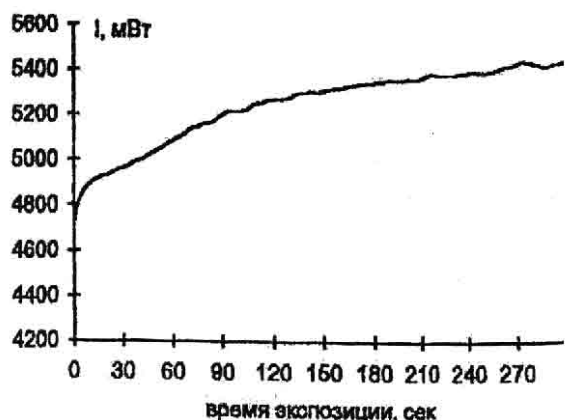


Рис. 11. Зависимость интенсивности прошедшего луча от времени экспозиции при $I_0=7,2 \text{ мВт}$, $C_{\text{МГ}}=0,0003\%$ и $d=8,2 \text{ мкм}$

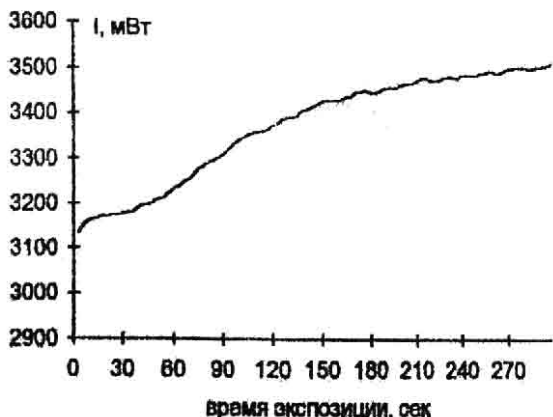


Рис. 12. Зависимость интенсивности прошедшего луча от времени экспозиции при $I_0=4,2\text{ мВт}$, $C_{M1}=0,0003\%$ и $d=8,2\text{ мкм}$

Как видно из рис.10, при высокой интенсивности падающего излучения кривая отбеливания практически не отличается от приведенных выше графиков отбеливания. При уменьшении интенсивности падающего излучения на графиках временной зависимости интенсивности появляется промежуточное плато, которое постепенно увеличивается с уменьшением падающего излучения (см. рис.10-13).

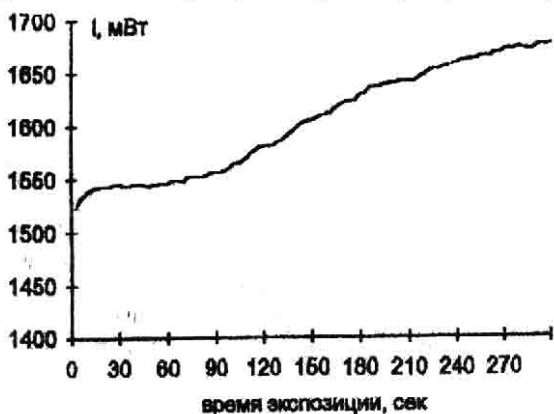


Рис. 13. Зависимость интенсивности прошедшего луча от времени экспозиции при $I_0=3,6\text{ мВт}$, $C_{M1}=0,0003\%$ и $d=8,2\text{ мкм}$

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что появление плато на графиках обусловлено более высоким содержанием воды в слое. Одной из возможных причин появления этого плато может быть следующее. Получение конечного продукта – лейкоформы метиленового голубого является многостадийным химическим процессом, использующим молекулы воды. При изменении интенсивности падающего излучения время выхода конечного продукта увеличивается. Поэтому появляющееся на графиках плато будет соответствовать промежуточной стадии.

При уменьшении времени сушки наблюдались структурные изменения в эмульсионном слое, что выражалось в изменении поверхностного рельефа в месте засветки. При попадании нерасширенного ла-

зерного луча на эмульсионный слой происходит усадка слоя в этом месте и некоторое набухание вокруг места засветки (см. рис.14). На таком слое удалось записать дифракционную решетку с пространственной частотой 100лин/мм. Следует отметить тот факт, что пока не произошла полная усадка слоя в месте засветки, отбеливания не происходит (рис.14,б,в). Отбеливания практически не происходит также в том случае, если эмульсионный слой находится между двумя стеклянными пластинами, хотя в кювете с точно таким же эмульсионным раствором происходит отбеливание.

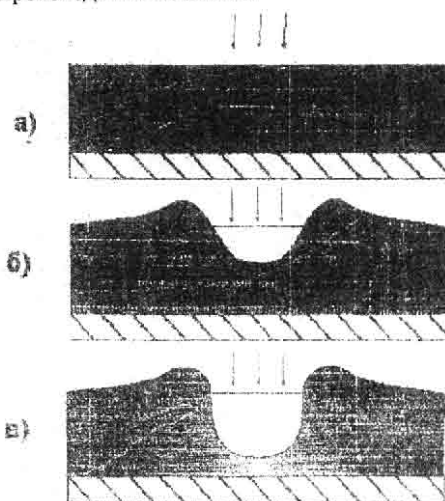


Рис. 14. Схема структурных изменений поверхностного рельефа под действием излучения: а) в начальный момент времени $t=0$; б) начала происходит усадка в области облучения, однако отбеливания в этой области еще не происходит; в) усадка слоя в области засветки уже закончилась, началось отбеливание красителя метиленового голубого.

5. Отбеливание при влагосодержании более 50%

Для объяснения полученных результатов необходимо выяснить, на какой стадии гелеобразования политого слоя производилась запись оптической информации. Как уже описывалось выше, процесс образования гелей в желатиновых растворах начинается с конформационных изменений макромолекул, то есть с зарождения коллагеноподобной спирали.

Как было показано в [6], структурообразование – длительный процесс и составляет десятки часов. Вместе с тем, признаки твердого геля, нетекучести для гелей, которые обычно используются для производства голографических материалов, проявляются через минуты. Таким образом, в зависимости от времени выдерживания наблюдается разная прочность студней, зависящая от глубины конформационных переходов, выделения частиц новой фазы и контактов сцепления между ними.

На не полностью высушенных слоях сетка геля уже образовалась, однако сцепление между частицами спиральной фазы еще достаточно слабое. Поэтому во время экспозиции может происходить следующее: Метиленовый голубой фотозовозбуждается и за счет электростатических сил может связывать отдельные сегменты макромолекул желатина. За счет этих кулоновских сил происходит сближение макромолекул друг к другу, то есть происходит усадка на месте засветки. Сблизившиеся молекулы в свою очередь выдавливают молекулы воды в прилегающие к месту экспозиции области, в результате чего образуется поверхностный фазовый рельеф.

Плохая светочувствительность материала по сравнению с самопроявляющимися слоями дихромованного желатина при записи на He-Cd лазере, очевидно, связана с довольно слабой способностью метиленового голубого сшивать соседние участки макромолекул желатина.

Литература

1. T.A.Shankoff. Phase holograms in dichromated gelatin, *App. Opt.*, 7, 2101-2105 (1968)
2. T.Cubota, T.Ose, M.Sasaki, K.Honda. Hologram formed with red light in methylene blue sensitized dechromated gelatin, *App. Opt.*, 15, 556-558 (1976)
3. C.Solano, R.A.Lessard, and P.C.Roberge. Methylene blue sensitized gelatin as a photosensitive medium for conventional and polarizing holography, *App. Opt.*, 29, 1989-1997 (1976)
4. T.Mizuno, T.Goto, M.Matsui, and T.Kubota. Methylene blue sensitized dichromated gelatin holograms: influence of the moisture on their exposure and diffraction efficiency, *App. Opt.*, 29, 4757-4760 (1990)
5. N.Capolla, R.Lessard. Real time bleaching of methylene blue or trionine sensitized gelatin, *App. Opt.*, Vol.30, N10, pp.1196-1200
6. В.Н.Измайлова, Г.А.Соболев, С.Б.Соболева, Г.П.Ямпольская, З.Д.Туловская. Процесс структурообразования в слоях бихромированной желатины для голографии. В кн. «Материалы и устройства для регистрации голограмм», под ред. Барачевского, Л. ФТИ АН СССР, 1986, с.47-67.