

СИНТЕЗ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ГОЛОГРАММ И ОПТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИНФОРМАЦИИ

А.В. Неупокоева¹, А.Н. Малов¹

¹Иркутское высшее военное авиационное инженерное училище (военный институт), Иркутск, Россия

Аннотация

Рассматривается технология синтеза наноструктурированных слоев самопроявляющегося дихромированного желатина, механизмы записи оптической информации в нем и способы управления голографическими характеристиками. В качестве управляющих воздействий рассмотрены изменение состава слоя путем введения изопропилового спирта и применение прерывистого экспонирования. Выявлено, что результат управляющих воздействий зависит от соотношения процессов записи и деградации изображения.

Ключевые слова: дихромированный желатин, голография, изопропиловый спирт, прерывистое освещение, запись с накоплением энергии.

В последние годы особый интерес для исследований в области молекулярной физики полимеров представляют высокомолекулярные материалы для регистрации оптической и голографической информации - самопроявляющиеся слои дихромированного желатина (СПДЖ), аморфные и стеклообразные полупроводники, полимеры и другие. Это обусловлено как развитием физики полимерных систем, так и широким практическим применением этих материалов в оптической обработке информации, голографии, микроэлектронике и других областях науки и техники.

Одним из наиболее широко применяемых и перспективных материалов для регистрации оптической и голографической информации, оптической обработки информации являются слои ДЖ, в которых первичным процессом является фотоперенос электрона. Достоинствами этого носителя являются высокая разрешающая способность, низкий уровень шумов, высокая дифракционная эффективность и др. Но наряду с достоинствами имеется и ряд недостатков - плохая воспроизводимость результатов, трудоёмкий процесс получения высококачественных голограмм и др.

Строго говоря, желатин не является веществом в химическом смысле, он продукт разложения (дегидратации) коллагена - белка, состоящего из аминокислот (характерный размер 0,6 нм), свитого в тройную спираль (диаметром около 2 нм) [2]. Основным свойством желатина является его способность образовывать гели, а после высыхания - пористые слои, способные к сильному набуханию в воде. Степень набухания желатина может легко регулироваться посредством так называемого химического дублирования за счет образования прочных «мостичных» химических связей между молекулами желатина (бывшими нитями коллагена). Возможность пространственного селективного дублирования желатиновой пленки продуктами фотохимической реакции соединений хрома, введенных в их состав, обусловила широкое применение хромированных коллоидов в качестве форм для глубокой печати в полиграфии и для изготовления печатных плат в электронике.

Таким образом, дихромированный желатин (ДЖ) как среда для записи оптической информации соот-

ветствует определению наносистемы, если под последней, согласно [1], понимать «материальный объект в виде упорядоченных или самоупорядоченных, связанных между собой элементов с нанометрическими характеристическими размерами, кооперация которых обеспечивает возникновение новых свойств, проявляющихся в виде синергетически-кооперативных, «гигантских» эффектов и других явлений и процессов».

В целом, понимая под нанотехнологией, согласно [1], «совокупность методов и способов синтеза, сборки, структуро- и формообразования и модифицирования веществ, направленных на создание материалов и систем с новыми свойствами», можно рассматривать весь процесс записи голограмм на ДЖ - от синтеза слоя до восстановления голографического изображения - как нанотехнологический. В отличие от способов синтеза новых веществ при помощи, например, лазерного манипулирования отдельными атомами и молекулами, в случае ДЖ используются именно кооперативные самоорганизующиеся свойства динамически меняющихся при синтезе и записи конформаций цепей коллагена, стремящихся принять пружиноподобную форму, а управляющим фактором этого процесса полагается электромагнитное - световое - воздействие. Поэтому нанотехнологический процесс в этом случае осуществляется как супрамолекулярный дизайн (конструирование) на наноструктурном уровне (участков макромолекул желатина и связей между ними) голографической структуры.

Слой ДЖ имеет сложную микроструктуру, в частности, макромолекулы желатина на уровне вторичной конформации могут быть в клубковом состоянии или в виде спирали. При укладке макромолекул желатина в процессе синтеза слоя между спиральными участками возникают полости, где удерживается свободная вода, локализуются ионы Cr^{6+} и молекулы красителя метиленового голубого.

Нужно отметить, что вода играет важнейшую роль в формировании структуры желатинового слоя. Дело в том, что молекулы воды связаны между собой множеством водородных связей и вода, даже в жидком состоянии, представляет собой ги-

гантскую сеть связанных молекул. Для сравнения скажем, что упорядоченная кристаллическая структура льда определяется водородными связями, причем при переходе в жидкое состояние рвется только 12% водородных связей, а 88% сохраняется и в жидкой воде [2].

Молекула желатина имеет полярные группы, которые образуют водородные связи между собой и с молекулами воды. Таким образом, часть водородных связей служит для поддержания спиральной конформации макромолекул желатина, а часть – вплетает желатиновую макромолекулу в общую водную сетку (рис. 1).

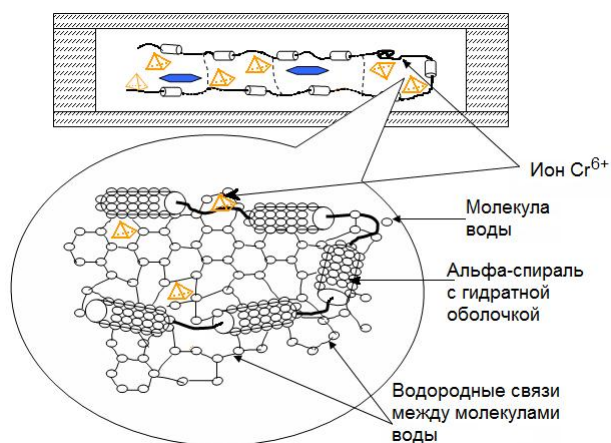


Рис. 1. Микроструктура слоя ДЖ и роль воды в ее формировании

При экспонировании слоя ДЖ происходит следующее. Под действием света и при участии красителя происходит перенос фотозлектрона от молекулы желатина, являющейся электронным донором, к иону хрома, который меняет зарядовое состояние с Cr^{6+} на Cr^{5+} . Далее ионы хрома в присутствии воды способны изменять свое зарядовое состояние до Cr^{3+} . При этом комплексы «хром – лиганды» меняют свою структуру с тетраэдрической на октаэдрическую, что вызывает расплетание спиральных участков макромолекулы желатина. Ионы «хром 3+» способны образовывать очень прочные химические мостичные связи, сшивая расплетенные участки макромолекул желатина. Изменение структуры экспонированных участков приводит к изменению их показателя преломления, т.е. информация в слой дихромированного желатина записывается в виде модуляции его физических свойств.

Нами изучалась возможность управлять голографическими свойствами эмульсии путем добавления в состав СПДЖ эмульсии пластификаторов: глицерина и изопропилового спирта.

Общепринятый численный параметр качества записи – дифракционная эффективность (ДЭ) – имеет ряд недостатков, в частности, этот параметр сильно зависит от частоты записанной решетки, от скорости диффузии компонент эмульсии. Поэтому для исключения влияния этих факторов был выбран коллимированный коэффициент пропускания.

В месте записи показатель преломления СПДЖ уменьшается под действием излучения, т.е. формируется рассеивающая линза, поэтому излучение, проходя через эту область, будет дефокусироваться. Коллимированный коэффициент пропускания измерялся как интенсивность излучения, прошедшего через образец и попадающего на фотоприемник через диафрагму. Отверстие диафрагмы было равно диаметру исходного лазерного луча, так что излучение, рассеянное при прохождении через образец, не попадало на фотоприемник.

Характерные графики зависимости коллимированного коэффициента пропускания от энергии экспозиции представлены на рис. 2. На графиках четко выделяется три участка: горизонтальный участок, когда энергия поступает в слой, но изменений оптических параметров не происходит, участок быстрого падения коллимированного коэффициента пропускания и участок, на котором коэффициент пропускания медленно уменьшается.

Поэтому для сравнения временных параметров реакции в зависимости от состава эмульсии было выбрано два критерия: длительность горизонтального участка и максимальный уровень изменений коллимированного коэффициента пропускания.

Горизонтальный участок соответствует подготовительному этапу, когда вся поглощаемая слоем энергия тратится на структурные изменения внутри слоя, но образование сшивок при этом еще не происходит, и поэтому коэффициент пропускания не меняется. Время, которое занимает этот горизонтальный участок, характеризует подвижность компонентов эмульсии, стабильность водородных связей, удерживающих молекулы в определенном (спиральном) состоянии, а также эффективность использования поступающей в слой энергии. Чем короче горизонтальный участок, тем ниже энергетический порог фотохимической реакции и тем быстрее эмульсия откликается на воздействие.

При сравнении времен, которые приходится на горизонтальный участок, в слоях с различным составом видно следующее: для слоев ДЖ без пластификаторов характерное время горизонтального участка составляет 20-30 сек и практически не зависит ни от толщины слоя, ни от концентрации желатина. При добавлении в эмульсию глицерина, время, приходящееся на горизонтальный участок, резко сокращается до нескольких секунд вне зависимости от толщины слоя и содержания желатина. Введение в эмульсию ИПС увеличивает характерное время горизонтального участка до 30-80 сек.

Максимальное изменение коллимированного коэффициента пропускания характеризует фотографическую чувствительность слоя (рис. 3). Видно, что добавление глицерина стабилизирует характеристики слоя, но чувствительность возрастает незначительно. При добавлении ИПС максимальное изменение коллимированного коэффициента пропускания возрастает в 2-4 раза по сравнению с желатиновыми и желатин-глицериновыми слоями.

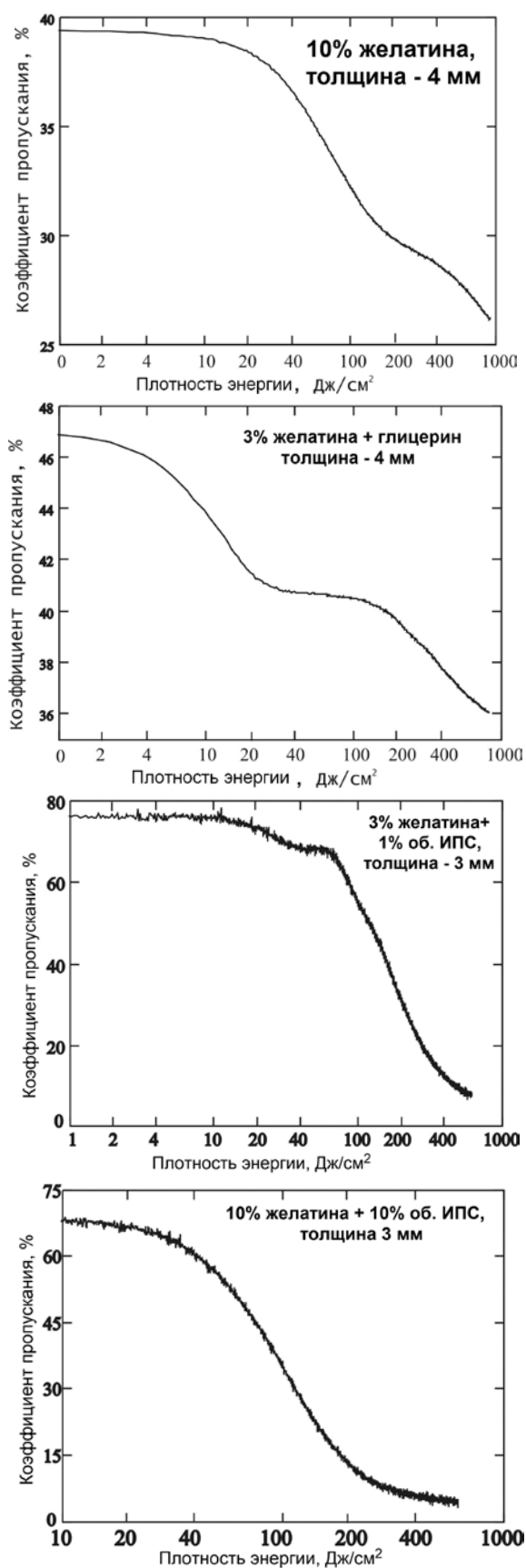


Рис. 2. Характерные графики зависимости коллимированного коэффициента пропускания от плотности энергии экспозиции

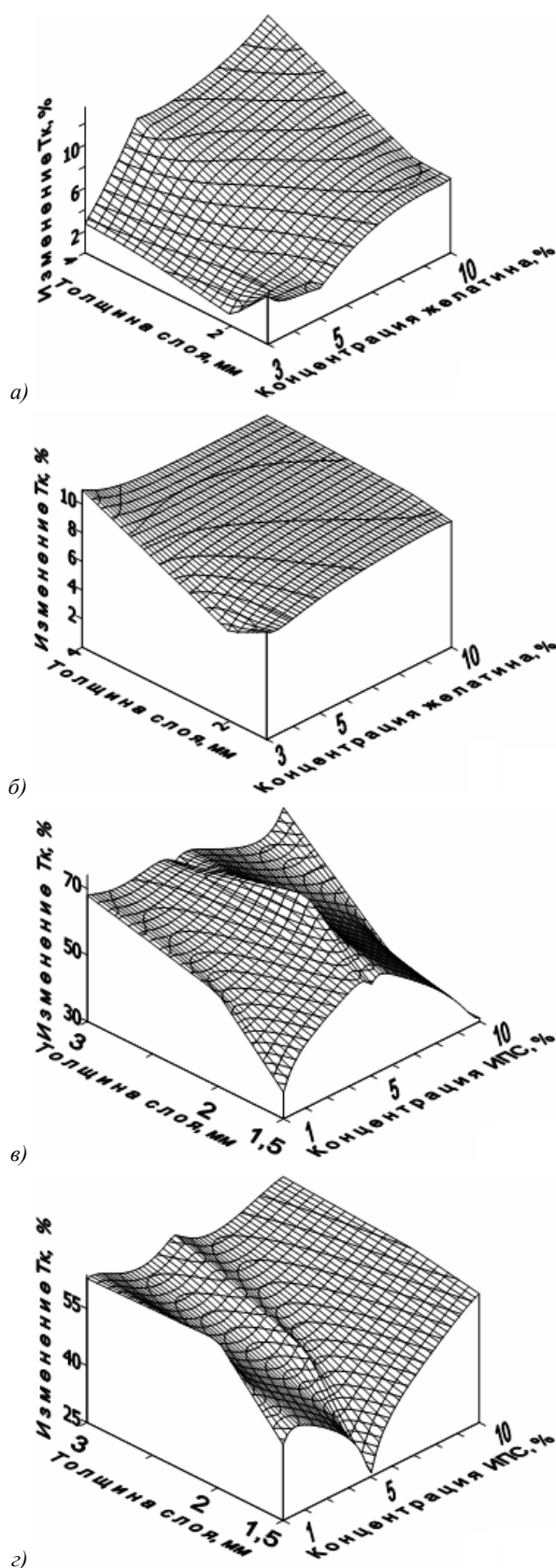


Рис. 3. Зависимость максимального изменения коллимированного коэффициента пропускания от толщины слоя для эмульсии без глицерина (а), с глицерином (б) и с ИПС (в – 3% желатина, г – 10% желатина)

Из данных по коллимированному коэффициенту пропускания можно сделать вывод, что добавление в желатиновую эмульсию изопропилового спирта увеличивает фотографическую чувствительность в 2-4 раза.

Нами также исследовалась реакция системы на эффект прерывистого освещения, или на фракционирование экспозиции. Голографические свойства слоев ДЖ уникальны: они позволяют записывать до 1000 наложенных голограмм на одном участке среды, что используется при изготовлении фильтров для систем распознавания изображений. Но запись голографической информации в этом случае ведется в режиме прерывистого освещения, или фракционирования экспозиции, что ставит задачу оптимизации воздействия по времени и интенсивности для достижения максимальной ДЭ.

При фракционировании слой экспонировался малое время τ , затем делался перерыв на время в 5-10 раз большее времени экспозиции, затем слой снова экспонировался то же время τ . Число последовательных экспозиций – 6-15 в зависимости от длительности. Так как время между экспозициями t_0 значительно больше времени экспозиции τ , на всех графиках промежутки времени, когда слой не экспонировался, вырезаны таким образом, чтобы момент окончания n -ой экспозиции и момент начала $(n+1)$ -ой экспозиции стояли вплотную друг к другу (совпадали). Таким образом, по оси абсцисс отложено суммарное время экспозиции. Моменты, соответствующие границам между экспозициями, помечены стрелками (рис. 4).

Было выявлено, что коэффициент пропускания изменяется в перерывах между экспозициями. Это приводит к появлению на графике кинетики коэффициента пропускания характерных ступенек. Величина и направление ступеньки зависят от наличия или отсутствия в слое глицерина, а также от суммарного времени экспозиции, что связано со структурными изменениями в толще слоя. Дело в том, что изменение коллимированного коэффициента пропускания отражает изменение показателя преломления, которое происходит вследствие изменения зарядового состояния хрома и образования химических связей – сшивок.

Однако, химическая сшивка на начальном этапе «конкурирует» с многочисленными водородными связями, стабилизирующими спиральную конформацию макромолекул желатина. Кроме того, сшивка макромолекул приводит к выдавливанию «свободной» воды из экспонированной области, а так как слой не имеет свободной поверхности, то увеличивается давление в областях, прилегающих к экспонированной области. Поэтому при прекращении действия излучения под действием избыточного давления часть молекул воды может возвращаться в экспонированную область, восстанавливая спиральную конформацию и разрушая химическую сшивку – происходит процесс «размывания» записанного изображения.

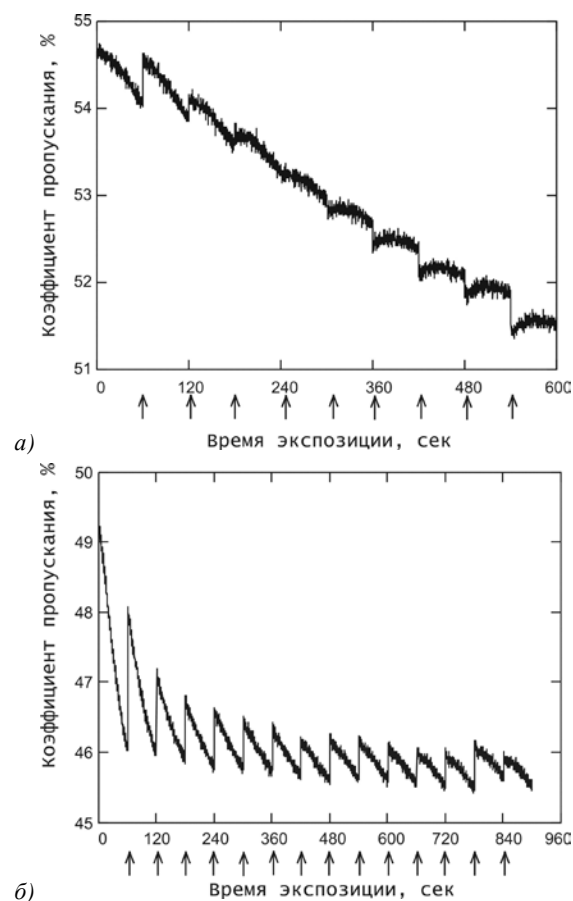


Рис. 4. Динамика коэффициента пропускания в коллимированной компоненте для 10% слоя толщиной 2 мм без глицерина (а) и с глицерином (б) при режиме фракционирования экспозиции $\tau=60$ сек, $t_0=300$ сек

Таким образом, увеличение коллимированного коэффициента пропускания вызвано диффузией компонентов слоя между экспонированной и неэкспонированной областями, что приводит к «размыванию» ранее записанного изображения. Уменьшение коэффициента пропускания наблюдается только при общем времени экспозиции более 120-240 сек. К этому времени между молекулами желатина образуется достаточно поперечных химических связей, чтобы выдавить из области экспозиции излишки воды и образовать достаточно прочную молекулярную сетку сшивок. В этом случае диффузия становится односторонней: из неэкспонированных областей в области экспозиции диффундируют ионы Cr^{6+} , а диффузия в обратном направлении каких-либо компонентов отсутствует. Тогда «размывание» отсутствует, и вместе с тем лазерное излучение инициирует структурный переход, который, начавшись, идет до полной перестройки взаимного положения молекул вне зависимости от того, продолжается экспонирование или нет.

Итак, выводы можно сформулировать следующим образом:

1. Добавление изопропилового спирта в состав дихромированной желатиновой эмульсии в количе-

стве 1-10 объемных процентов увеличивает светочувствительность эмульсии в 2-4 раза.

2. Фракционирование экспозиции (прерывистое освещение, или запись с накоплением энергии) при записи голограмм на самопроявляющихся слоях дихромированного желатина сопровождается изменением коллимированного коэффициента пропускания в перерывах между экспозициями. Величина и направление изменения зависят от наличия или отсутствия в слое пластификатора (глицерина, изопропилового спирта), а также от накопленной плотности энергии экспози-

ции. Формирование устойчивого изображения достигается за время порядка 120-240 сек и требует плотности энергии порядка 60-120 Дж/см², в зависимости от состава и толщины слоя.

Литература

1. Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс - М.: Техносфера, 2005. - 134с.
2. Финкельштейн А.В. Физика белка / А.В. Финкельштейн, О.Б. Птицын - М.: Книжный дом «Университет», 2002. - 376 с.

SYNTHESIS OF SUPRAMOLECULAR NANOMATERIAL FOR HOLOGRAM RECORDING AND OPTICAL INFORMATION PROCESSING

A.V. Neupokoeva¹, A.N. Malov¹

¹Irkutsk High Airforce Engineering School (Military Institute), Irkutsk, Russia

Abstract

Synthesis method of nanostructured self-developed layers of dichromated gelatin, optical information recording mechanisms in it and control of holographic characteristics is considered. Control influences is follow: change of layer structure by means of isopropanol introduction and application of interrupted exposures. It is revealed, that the result of control influences depends on a ratio of image record and image degradation processes.

Key words: dichromated gelatin, holography, isopropanol, interrupted exposures.

Citation: Neupokoeva VN, Malov AN. Synthesis of supramolecular nanomaterial for hologram recording and optical information processing. *Computer Optics* 2008; 32(4): 348-52.

References

- [1] Poole Ch, Owens F. Introduction to nanotechnology [In Russian]. Moscow: "Technosphere" Publisher 2005; 134 p.
- [2] Finkelstein AV, Ptitsyn OB. Protein physics [In Russian]. Moscow: "University" Book House 2002; 376 p.