

ЛАЗЕРНЫЙ ОТЖИГ КОЛЛОИДНЫХ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ РЕГИСТРИРУЮЩИХ СРЕД

Ю.Н. Выговский, Л.Е. Кручинин, А.Н. Малов, С.Н. Малов, А.А. Петров
Иркутский филиал Института Лазерной Физики СО РАН,
Иркутский государственный университет
E-mail: cohol@irk.ru

Введение

Разработка новых голографических систем памяти и высокоэффективных голографических оптических элементов требуют голографических регистрирующих сред с толщиной слоя свыше 2 мм. Голограммы, зарегистрированные в светочувствительных слоях толщиной порядка миллиметров, имеют ряд свойств, которые могут быть широко использованы в разработке оптических элементов современных устройств оптических информационных процессоров, в системах оптической памяти с мультиплексной записью информации и т.д. [1]. Для получения таких голограмм оказываются непригодными известные регистрирующие среды, поскольку при их обработке, как правило, происходит изменение структуры слоев по толщине за счет, например, усадки в фотоэмульсиях.

Подходящие регистрирующие среды могут быть реализованы на основе недавно разработанных самопроявляющихся коллоидных систем- эмульсий самопроявляющегося дихромированного желатина (СП ДЖ) [2]. Однако при синтезе сверхтолстых – более 0,5 мм - слоев возникает проблема их «сушки», протекающая значительное время (более трех суток) и сопровождающаяся студением или “дозреванием” коллоидной среды. Эта проблема возникает на последней стадии фототехнологического процесса и не может быть решена традиционными способами типа обдува горячим воздухом или спиртовой дегидратации, которые приводят к возникновению сильного градиента оптических свойств по толщине слоя. Обработка коллоидных слоев микроволновым излучением приводит к их отслаиванию от подложки и к неконтролируемому изменению конформационного состояния макромолекул желатина.

В настоящей работе рассматриваются голографические характеристики СП ДЖ при синтезе эмульсии по технологии самопроявления с применением мощного инфракрасного (ИК) излучения с длиной волны 1,06 мкм для лазерного отжига – «сушки» и студения - коллоидных слоев миллиметровой толщины. Целью работы было изучение возможности управления свойствами материала при использовании операции отжига излучением ИК лазером. Следует заметить, что исследование подобных коллоидных систем позволит достичь большего понимания процессов взаимодействия лазерного излучения с биологическими объектами и, в частности, механизма лазерной биостимуляции.

1. Управление структурой желатинового слоя.

С макроскопической точки зрения желатин как полимерная система при приготовлении слоя ДЖ проходит последовательность различных агрегатных состояний. Исходным состоянием является разбавленный раствор желатина в воде, в котором мак-

ромолекулы находятся в состоянии гауссова клубка или глобулы. В процессе формирования, после полива раствора на подложку, за счет взаимодействия цепных макромолекул происходит образование геля, который может иметь свойства жидкого кристалла, если молекулы являются жесткоцепными, либо свойства концентрированного раствора, имеющего одинаковые объемные доли растворителя и полимера [3].

Испарение из политой эмульсии растворителя (воды) сопровождается процессом возвращения макромолекул в нативное состояние - типа коллагеноподобной трехтяжной спиральной структуры, в той или иной степени деформированной условиями пленкообразования. При студении под действием сил со стороны подложки и условий сушки происходит разворачивание макромолекул в линейные структуры с одновременным закручиванием сегментов в спиральные образования. Такая ренатурация осуществляется при студнеобразовании статистически и локально за счет сочетания сегментов и обуславливает, в свою очередь, наличие в желатиновой пленке хорошо развитого ближнего порядка без свойственного коллагену дальнего порядка [4]. В зависимости от толщины политой эмульсии пленки, получаемые с формированием через студение на твердых подложках, имеют плоскостную ориентацию своих структурных элементов. Состояние структурных элементов в пленке зависит, естественно, от их состояния в эмульсионном растворе. Так, желатин в пленке, полученной из раствора при температуре выше 35⁰С, находится в конформации гауссова клубка [3, 5, 6] без признаков какой-либо упорядоченности и плоскостной ориентации структурных элементов. Степень адгезии эмульсии к подложке может регулироваться с помощью желатинового подслоя толщиной 0,5 – 1 мкм, имеющего различную степень задубленности, или подслоя из 5–10 % раствора кремнекислого натрия или калия (жидкое стекло). Таким образом, управлять структурой желатинового слоя можно при синтезе и поливе слоев ДЖ.

2. Структура воды и действие ИК излучения.

В системе СП ДЖ содержится очень большое количество воды, и, поэтому ее можно считать почти водным раствором, для которого существенна роль квазикристаллической структуры всей жидкости в целом [7]. Связность молекул воды в единую трехмерную сетку ставит вопрос о строении кинетических единиц в воде, то есть о составе и строении участков сетки, в смещении (трансляционном движении) которых принимает участие данная (меченая) молекула.

Коллективный характер движения молекул в воде подтвержден работами по молекулярной динамике [8]. Под действием ИК излучения происходит

рост энергии структуры, ослабевают водородные связи, возрастают амплитуды колебаний, увеличивается концентрация дефектов, образующихся при трансляциях молекул из узла кристаллической решетки в соседнюю потенциальную яму. Поэтому молекулярным механизмом перестройки при воздействии ИК электромагнитного излучения является потеря координатной устойчивости колебаний: у части молекул – они не возвращаются в положение с исходными координатами.

Молекулы воды образуют *коллективный модуль* и поэтому считается, что частицей более или менее адекватно отражающей реальные свойства воды является объединение 5-ти молекул [7]. Взаимодействие воды с растворенными веществами описывается при этом через понятие *аквакомплекса* – объединение молекулы вещества с несколькими молекулами воды. Молекулы воды, входящие в состав комплекса, в свою очередь связаны с соседними молекулами воды, то есть аквакомплексы можно рассматривать как участки сетки водородных связей в воде [7, 8].

Воздействовать на структуру СП ДЖ эмульсии по всему объему слоя можно с помощью лазерного ИК излучения. Конкретную длину волны излучения, оптимального для такого отжига, указать, естественно, невозможно из-за сложного состава эмульсии. Поэтому, исходя из известных данных по спектрам поглощения воды и из доступности источника излучения в виде лазера на двуокиси углерода, было целесообразно использовать излучение с длиной волны около 1 мкм. Кроме того, излучение ближнего ИК диапазона проходит через стеклянную подложку и поэтому в толще слоя отсутствуют нежелательные эффекты интерференции ИК излучения.

Степень энергетического воздействия ИК излучения на СП ДЖ слой определяется следующими соображениями:

- не должна происходить засветка или потеря светочувствительности системы;
- не должна происходить тепловая деструкция желатина;
- нельзя допускать значительного нагрева системы, приводящего к разворачиванию спиральных участков макромолекул и падению светочувствительности [5].

Таким образом, закачка энергии должна быть очень селективной – она должна менять только третичные и четвертичные структуры желатина – расположение молекул и их “вытянутость”. Поэтому и целесообразно использовать лазерное излучение с малой энергией кванта, которое не поглощается белками и одиночными молекулами воды.

Действие ИК электромагнитного поля на водный раствор макромолекул желатина приводит к нарушению равновесного состояния системы. После прекращения облучения происходит диэлектрическая релаксация. Релаксация любая, в том числе и диэлектрическая это процесс возвращения системы к равновесию после того, как она с помощью внешнего воздействия из равновесия была выведена (или процесс перехода системы в новое состояние после

того, как на нее было наложено какое-то внешнее воздействие).

Попав под действие электрического поля ИК излучения, молекулы воды начинают перестраиваться в соответствии с принципом Ле-Шателье. Будучи связанными в единую сетку водородных связей, молекулы могут перестраиваться только с помощью предпочтительных перемещений. Это означает, что время этой перестройки (дебаевское время) должно быть существенно больше, чем время одного перемещения. Перемещение молекулы в трехмерной пространственной сетке водородных связей происходит чаще, чем разрывы ее связей с соседними молекулами. При этом частоту поглощения 1000 обратных см (длина волны 1 мкм) можно интерпретировать как сумму двух частот – 200 обр.см – это частота индивидуальных вращательных осцилляций и ~ 800 обр.см – частота либраций молекул воды в составе коллективного модуля или аквакомплекса [7].

3. Методика эксперимента

Синтез слоев СП ДЖ. Образцы готовились по следующей методике: Желатин растворялся в течение 1ч в воде (1г желатина на 5мл дистиллированной воды) при температуре 50°C, затем добавлялся глицерин (0,8мл на 5мл воды) и раствор выдерживался при температуре 40°C в течение 2 часов. Затем в полученный гомогенный раствор добавлялся бихромат аммония (БХА) необходимой концентрации (20% по массе сухого желатина или 0,2г на 5мл воды), аммиак для достижения pH=9.0, затем добавлялся краситель метиленовый голубой (МГ) в виде раствора 10мг красителя в 100мл воды. Приготовленный эмульсионный раствор заливался в прозрачную кювету с боковыми стенками необходимой высоты (от 0,5 до 3 мм), накрывался покровным стеклом, затем студенился при температуре 25°C в течение 24 часов. В результате получался слой заданной толщины

Методика лазерного отжига. После выдерживания политого эмульсионного слоя в течении суток в нем формировалась первичная «квазикристаллическая» структура СП ДЖ системы [5]. Затем пластинки облучали лазерным ИК излучением с длиной волны 1 мкм и с известными значениями мощности в импульсе.

Измерение голографических характеристик. Результат лазерного отжига определялся по изменениям дифракционной эффективности (ДЭ) голограмм, записываемых на отожженных и однотипных контрольных слоях в результате интерференции двух плоских волн излучения гелий-неонового лазера ($\lambda=633$ нм). Частота записываемой дифракционной решетки составляла около 500 лин/мм. Мощность двух пучков, падающих на пластинку, составляла 6 мвт. ДЭ измерялась как отношение величин дифрагировавшего и падающего пучков.

На графиках приведены экспериментальные данные по измерению ДЭ в зависимости: от энергии импульса отжига (рис.1), энергии отжига (рис. 2), мощности отжига и энергии записи (рис. 3), числа импульсов и времени экспозиции (рис. 4), и длительности импульсов (рис 5). Наилучшие резуль-

таты получались при отжиге импульсами длительностью 4 мс при энергии отжига $E_{отж.} = 39,48$ Дж.

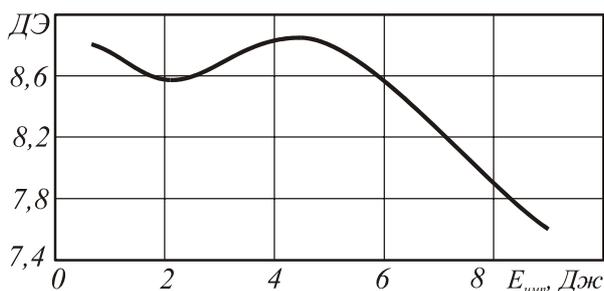


Рис. 1 Зависимость ДЭ от энергии импульса отжига

4. Экспериментальные результаты и их обсуждение.

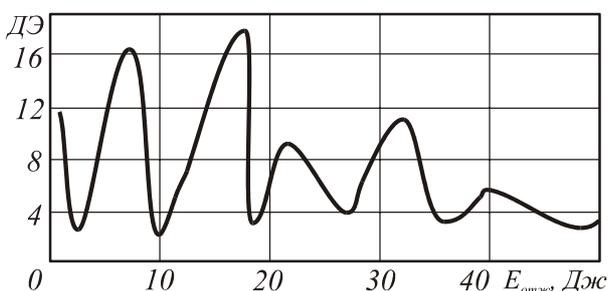


Рис. 2 Зависимость ДЭ от энергии отжига

Таким образом, под действием ИК электромагнитного поля происходит (в первом приближении) импульсное возмущение структуры воды на уровне коллективных модулей, поскольку одиночные молекулы воды и белка не поглощают излучение с длиной волны 1 мкм [7]. Перестройка квазикристаллической структуры воды ведет к изменению поля (или, что тоже самое, взаимодействию вода – желатин), в котором находятся макромолекулы желатина. Последние “шевелиются” под действием этого поля и меняют поэтому свое конформационное третичное и четвертичное состояния, чтобы достичь минимума энергии в новой квазикристаллической структуре. При этом спиральные участки не расплетаются – т.е. светочувствительные свойства всей СП ДЖ системы могут не изменяться.

Импульсно-периодический режим облучения при лазерном отжиге предпочтительнее, поскольку позволяет оценить точную энергию воздействия на структуру слоя. Импульсно-периодическое облучение до некоторой степени подобно резкому “встряхиванию” системы, а нужная укладка макромолекул достигается за счет релаксационных процессов.

5. Выводы и заключение.

Экспериментально подтверждена возможность улучшения свойств СП ДЖ под действием ИК лазерного излучения. Согласно предложенной в [5, 7] модели, коллективные модули молекул воды могут перестраиваться под влиянием поля излучения, что дает вклад в изменение структуры ДЖ, и как следствие, – улучшение его свойств. Применение лазерного отжига для структурирования СП ДЖ, кроме сокращения времени синтеза слоя, приводит к

повышению значения ДЭ, улучшению однородности свойств по всему объему системы, что очень важно для слоев 1-5 мм толщиной. И, в целом, лазерный отжиг выступает в качестве дополнительного параметра управления технологическим процессом. Преимущества именно лазерного воздействия (в отличие от теплового и СВЧ) состоит в регулируемой пространственно-временной локальности действия, возможности селективной закачки энергии в макромолекулярную систему.

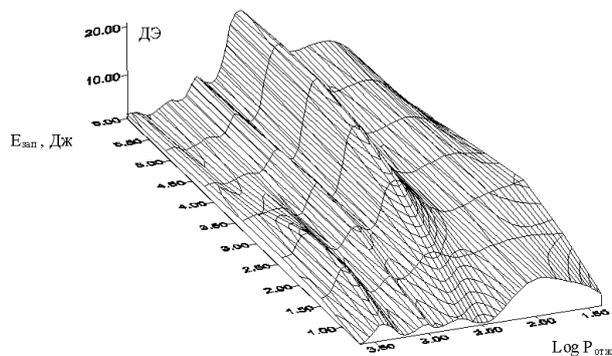


Рис. 3 Зависимость ДЭ от энергии записи и мощности отжига

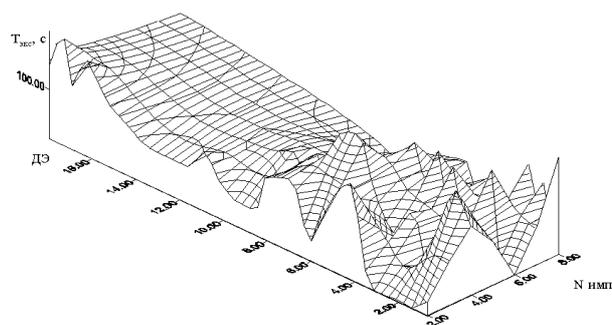


Рис. 4 Зависимость ДЭ от времени экспозиции и количества импульсов отжига

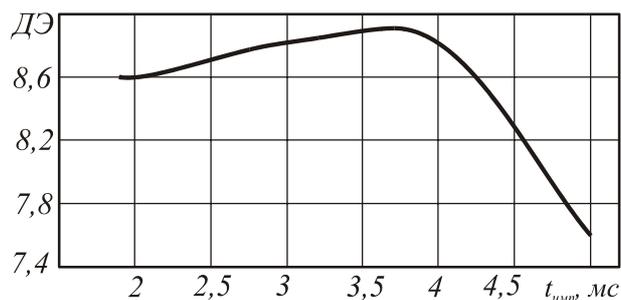


Рис. 5 Зависимость ДЭ от времени импульса отжига

Литература.

1. Denisyuk Yu.N., Ganzherli N.M. et al., 1997, Intern. Symposium Optical Information Science and Technology – OIST-97, SPIE, - report C3-03.
2. Выговский Ю.Н., Дработорин П.А., Коноп А.Г., Коноп С.П., Малов А.Н. Желатин-глицериновые “красные” регистрирующие системы с метиленовым голубым.// Компьютерная оптика, 1998, вып. 18, стр. 133 – 138.
3. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. –М.: Наука, 1989.

4. Hermel H., Soebboth A., 1993, Thin Solid Films, 223, 371.
5. Vigovsky Yu.N., Konop S.P., Malov A.N., Malov S.N. Photoinduced phase transitions in layers of dichromated gelatin / Laser Physics, 1998, vol. 8, N 4, pp. 901 - 915.
6. Выговский Ю.Н., Малов А.Н., Фещенко В.С. Управление формированием фазового рельефа в слоях дихромированного желатина. / Компьютерная оптика, 1997, вып. 17, стр.75 – 85.
7. Яшкичев В.И. Вода, движение молекул, структура, межфазные процессы и отклик на внешнее воздействие. 1996, М.-“АГАР”.
8. Метод молекулярной динамики в физической химии.- 1996, М.: “Наука”.

Laser annealing of colloidal holographic recording media

Y.N. Vygovsky, L.E. Kruchinin, A.N. Malov, S.N. Malov, A.A. Petrov

*Irkutsk Branch of the Institute of Laser Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Irkutsk State University*

Abstract

This work considers the holographic characteristics of self-developing dichromated gelatin in the process of preparing the emulsion with the self-development technology using powerful infrared (IR) radiation with a wavelength of 1.06 μm for laser annealing - "drying" and gelation - of colloidal layers of a millimeter thickness. The aim of this work was to study the possibility to control the properties of the material when annealing by IR laser radiation. It should be noted that the study of such colloidal systems will allow to achieve a greater understanding of the processes of interaction of laser radiation with biological objects and, in particular, the mechanism of laser biostimulation.

Citation: Vygovsky YN, Kruchinin LE, Malov AN, Malov SN, Petrov AA. Laser annealing of colloidal holographic recording media. *Computer Optics* 1999; 19: 125 - 128.

References

- [1] Denisyuk Yu.N., Ganzherli N.M. et al., 1997, Intern. Symposium Optical Information Science and Technology – OIST-97, SPIE, - report C3-03.
- [2] Vygovsky YN, Draboturin PA, Konop AG, Konop SP, Malov AN. Gelatin-glycerol "red" recording systems with methylene blue. *Computer Optics* 1998; Vol. 18: 133-138.
- [3] Grosberg AY, Khokhlov AR. Statistical physics of macromolecules. Moscow: Nauka Publisher; 1989: 128.
- [4] Hermel H., Soeboth A., 1993, *Thin Solid Films*, 223, 371.
- [5] Vygovsky Yu.N., Konop S.P., Malov A.N., Malov S.N. Photoinduced phase transitions in layers of dichromated gelatin / *Laser Physics*, 1998, vol. 8, N 4, pp. 901 - 915.
- [6] Vygovsky YN, Malov AN, Feshchenko VS. Managing the formation of phase relief in dichromated gelatin layers. *Computer Optics* 1997; Vol. 17: 75-85.
- [7] Yashkichev VI. Water, motion of molecules, structure, interphase processes, and response to external actions. Moscow: Agar; 1996.
- [8] Method of molecular dynamics in physical chemistry. Moscow: Nauka Publisher; 1996.