

КОНТРОЛЬ ЦВЕТА ОТРАЖАЮЩИХ ГОЛОГРАММ
НА БИХРОМИРОВАННОЙ ЖЕЛАТИНЕ

СТЕФАН Р. М. ГРЕЙ

Перевод статьи *Stephen P. McGrew, "Color control in dichromated gelatin reflection holograms"*

SPIE v 215 p. 24-31, 1980

Аннотация

Бихромированная желатина – наиболее универсальный материал для записи изобразительных отражающих голограмм. Кроме таких хорошо известных свойств, как низкое светорассеяние и высокая дифракционная эффективность, она дает возможность независимого контроля положения максимума спектра восстановленного излучения и его ширины в пределах всего видимого диапазона. В статье обсуждаются соотношения между цветом восстановленного изображения и длиной волны и энергией экспонирования, а так же предлагается новая модель для объяснения механизма формирования голограммы в бихромированной желатине.

Введение

Большинство опубликованных работ по бихромированной желатине касаются изготовления голографических оптических элементов / ГОЭ / (1,2,3). Типичные ГОЭ должны обладать узкой шириной спектра восстановленного излучения, определенной длиной волны в максимуме спектра и низким шумом. Многие работы в этом направлении показывают, что положение спектра, восстановленного ГОЭ, контролируется набуханием или усадкой желатины либо до экспонирования либо после проявления.

Требования к изобразительным голограммам несколько отличаются от требований к ГОЭ. Изобразительные голограммы конкурируют с другими видами графического искусства. Картины, например, имеют два измерения, но их цвет создает ощущение объема, что легко достигается с помощью тонких трехмерных монохроматических голограмм.

Бихромированная желатина / БХЖ / обладает уникальными свойствами для получения цветных голограмм, которые конкурируют по своим возможностям с другими разделами графического искусства. В статье излагается технология обработки, созданная автором в течении последних шести лет, позволяющая контролировать цвет изображения отражающих голограмм на БХЖ. Рассмотрены процессы очувствления, экспонирования и обработки. Предложена новая модель механизма формирования голограмм на БХЖ, основанная на эмпирических соотношениях между условиями восстановления, геометрией записи и ус-

ловиями обработки, Все голограммы, приводимые в обсуждении, являются голограммами отражающего типа.

Характеристики отражающих голограмм
записанных на БХЖ

Практически вся литература по БХЖ касается использования фотопластинок *Kodak 649F* (1,3,4). Эксперименты, тем не менее, быстро показали, что результаты, получаемые на *Kodak 649F* сильно отличаются от партии к партии по уровню светорассеяния, цвету и чувствительности. После многих проб и ошибок при изучении изменения чувствительности, экспозиции и процессов обработки, были получены результаты, которые стабильно повторялись от партии к партии. Задача получения последовательных результатов сильно усложнялась невозможностью нахождения однозначной связи между параметрами процесса восстановления и условиями, контролируемые при эксперименте. Перечислим основные условия, которые могут влиять на качество голограмм и условия восстановления:

1. Исходная толщина желатинового слоя.
2. Исходная задубленность желатины.
3. Концентрация очувствляющей бихроматной ванны.
4. Условия сушки - температура, влажность, время.
5. Экспозиция - длина волны и энергия.
6. Время между экспонированием и обработкой.
7. Щелочность и температура обрабатывающих ванн.
8. Состав обрабатывающих ванн.
9. Время обработки.
10. Геометрия записи.

Параметры процесса восстановления, определяемые этими факторами следующие:

1. Степень затуманивания изображения и светорассеяния, SNR .
2. Отношение между длиной волны записи и максимумом в спектре восстановления, λ_R / λ_c . $\Delta \lambda$
3. Полоса спектра восстановления / спектральная селективность.
4. Дифракционная эффективность, η .

Соотношения между этими условиями и параметрами ориентировочно представлены в табл. 1, в которой знаки "+" соответствуют положительной связи, "-" - отрицательной связи, "A" - показывают на противоположное соотношение и "o" - на необычное или полное отсутствие соотношения.

Табл. 1

Качественное поведение БХЖ

	Чувствительность (ρ)	SNR	λ_p/λ_c	$\Delta\lambda$
Исходная задубленность	-	-	+	-
Исходная толщина	A	+	-	A
Концентрация бихромата	+	A	+	A
Время предэксп. сушки	-	-	+	-
Длина волны экспониров.	-	0	-	A
Энергия экспонирования	0	-	+	0
После эксп. созревание	+	-	0	0

Процессы обработки и их разновидности

Пластинки *649F* и некоторые другие фотопластинки могут использоваться как источник однородного желатинового слоя. Галоидное серебро удаляется фиксированием и последующей промывкой в воде. На этой стадии закладывается исходная задубленность желатинового слоя. Задубленность пластинок *649F* значительно изменяется от ванны к ванне а степень задубленности при фиксировании зависит от дубителя, входящего в фиксаж и времени нахождения в фиксирующей ванне. Фиксаж *Kodak Rapid Fix* с дубителем наиболее подходит, так как позволяет легко изменять количество дубителя.

Kodak Rapid Fix не удаляет весь краситель из эмульсии, поэтому после промывки требуется обработка в метаноле и последующая промывка в воде для удаления остатков красителя.

Очувствление

Берутся пластинки с чистым слоем желатины. Они погружаются в водный раствор бихромата аммония, концентрация которого колеблется от одного до двенадцати процентов по весу. С увеличением концентрации увеличивается чувствительность, но так же увеличивается воздействие на цвет голограммы. Причины этого воздействия будут рассмотрены ниже.

Бихромированная желатина чувствительна в основном к ультрафиолетовому излучению и захватывает голубой и эеленый цвета. Подбирая краситель можно повысить чувствительность во всем видимом диапазоне спектра (3,5,6). Краситель вводится в пластинки *649F* после фиксирования в одной ванне с бихроматом

аммония. Применение метаноловой ванны для введения красителя в эмульсию примерно удваивает чувствительность к зеленому излучению.

После пропитки в ванне с бихроматом аммония, излишки жидкости должны быть удалены с поверхности желатины. Любая неравномерность при сушке может дать сильное цветовое изменение по поверхности голограммы. Сушка производится в темноте и в теплом месте, с циркуляцией воздуха.

Несколько замечаний

1. После обработки голограмму можно перепроявить. Уровень шумов имеет тенденцию увеличиваться после нескольких перепроявлений.
2. Точно установлено, что после водной ванны степень набухания различна на площадках с разной величиной экспонирования.
3. Если исходная степень задубленности желатины низкая, имеется тенденция разрушающего набухания в очувствляющей ванне и даже растворения желатины в очувствляющей ванне высокой концентрации, в то время как набухание в воде может быть относительно низким.
4. Желатина не набухает и не растворяется скольконибудь значительно в чистом изопропанолe.
5. Растворимость желатины в воде увеличивается, с увеличением ее щелочности.
6. Желатина, упругая в воде, теряет упругость и сушится в спирте.
7. При постоянной щелочности существует температурный порог, при котором растворимость желатины резко возрастает до высокого уровня.
8. Желатина состоит из длинных спиральных молекул.
9. Задубленность желатины увеличивается с увеличением экспозиции.
10. В пределах определенного температурного диапазона имеется тенденция образования цветowych пятен с резкими краями, площадь которых увеличивается с увеличением температуры до тех пор пока цветовое изменение не займет всю площадь голограммы.
11. Желатина обработанной и высушенной голограммы визуальнo деформируется при прикосновении влажного пальца, когда на нее дышат ее цвет быстро смещается в сторону коротких длин волн и изображение быстро исчезает. ?

12. Нет ничего удивительного в том, что значительные количества желатины накапливаются в обрабатывающих ваннах, содержащих теплую воду.

Новая модель формирования голограмм
в бихромированной желатине

Чистый слой желатины на стекле, высушенный от растворов, будет иметь постоянную плотность. При погружении в раствор бихромата аммония, степень набухания определяется растворимостью в растворе. Растворимость желатины в водном растворе бихромата определяется исходной задубленностью желатины, pH раствора и температурой раствора.

Набухшая желатина поглощает воду и она заносит растворенный бихромат в желатину. Приход и уход воды с бихроматом в желатину примерно равны, поэтому количество бихромата внутри желатинового слоя зависит от концентрации раствора и степени набухания желатины. Когда желатиновый слой высыхает, бихромат остается в желатине и желатина усаживается. Концентрация бихромата в сухом слое может быть большой - до 25% по весу. Объем оставшегося бихромата существенно увеличивает толщину слоя желатины и, следовательно, непосредственно влияет на цвет изображения.

Во время экспозиции желатина локально дубится путем фотохимического преобразования бихромата в трехвалентный хром, в результате чего в желатине появляются поперечные сшивки. (3). Желатина формируется в войлочнообразные спиральные молекулы, поперечные сшивки образуются как между молекулами, так и между сегментами внутри молекул.

В водной ванне после экспозиции бихромат вымывается. Желатина набухает снова. Степень набухания в основном определяется исходной задубленностью и дополнительно задубленностью вследствие темновых реакций, задубливанием в ваннах при обработке и средним уровнем экспозиции. Набухание определяется так же pH и температурой. Величина набухания локализована в соответствии с модуляцией задубленности при экспонировании.

В зависимости от pH , температуры и задубленности, некоторые эмульсии будут растворяться на всех стадиях обработки, первоначально с поверхности, затем изнутри в местах соответствующих экспозиций.

В последующих ваннах пластинки обрабатываются при различных температурах и различных соотношениях воды и спирта.

Если концентрация и температура изменяются ступенчато и если пластинка находится в ванне достаточно долго для достижения равновесия, степень набухания изменяется ступенчато в соответствии с изменением условий обработки. Толщина эмульсии на каждой стадии определяется в первую очередь температурой ванны и содержанием воды, а во вторую очередь - задубленностью и pH раствора. Локальное набухание желатины зависит от локальной модуляции задубленности. При ступенчатом увеличении температуры ванн, когда содержание воды уменьшается, среднее набухание можно поддерживать постоянным до последней ванны с 100% изопропанолом.

Оптимальная обработка отражающих голограмм на БХЖ включает пропитку теплой водой для максимизации коэффициента модуляции и достижения общего набухания, последующей серии ванн с меняющейся температурой и концентрацией спирта для получения нужной толщины и контроль различий в изменении толщины желатинового слоя.

- | | |
|--|---------|
| 1. Обработка пластинок 649F в фиксаже Kodak Rapid Fix с 1/4 дубителем - | 5 мин. |
| 2. Промывка в водопроводной воде - | 10 мин. |
| 3. Обработка 7% раствором бихромата аммония - | 2 мин. |
| 4. Прокатка валиком, сушка в темноте - | 1 час. |
| 5. Экспонирование = 514 нм, 400 мДж/см ² , опорный пучок падает на стеклянную подложку. | |
| 6. Обработка в фиксаже Kodak Rapid Fix, 1/4 дубитель - | 2 мин. |
| 7. Обработка в воде, 43°C - | 5 мин. |
| 8. Обработка в 70% изопропанолe, 53°C - | 5 мин. |
| 9. Обработка в 100% изопропанолe, 70°C - | 5 мин. |
| 10. Быстрая сушка в теплом воздухе - | 5 мин. |

Табл. 2 Методика получения отражающих голограмм на БХЖ с узкой полосой спектра восстановления.

- | | |
|--|---------|
| 1. Обработка пластинок 649F в фиксаже Kodak Rapid Fix с 1/4 дубителем - | 5 мин. |
| 2. Промывка в водопроводной воде - | 10 мин. |
| 3. Обработка в 10% растворе бихромата аммония - | 2 мин. |
| 4. Промокание валиком, сушка в темноте - | 1 час. |
| 5. Экспонирование = 442 нм, 2 мДж/см ² , опорный пучок падает со стороны желатины . | |
| 6. Обработка в фиксаже Kodak Rapid Fix, 1/4 дубитель - | 20 сек. |
| 7. Обработка в воде, 43°C - | 20 сек. |

- | | |
|--|--------|
| 8. Быстрое погружение в 100% изопропанол, 75°C
с интенсивным покачиванием - | 1 мин. |
| 9. Быстрая сушка в теплом воздухе. | |

Табл. 3 Методика изготовления широкополосных
отражающих голограмм на БХЖ.

Несколько полезных советов

Реакция желатины на ощущение, экспонирование и проявление сложная, но некоторые советы полезны, особенно для представления рабочей модели процесса.

Ширина полосы спектра восстановления

Отражающие голограммы на БХЖ ведут себя на так, как предсказывает классический анализ толстых голограмм. В частности, я обнаружил, что спектральную селективность можно легко сделать значительно меньше, чем предсказываемую теорией. Изобразительные голограммы, записанные с одинаковой энергией экспонирования в эмульсии с одинаковой первоначальной толщиной можно восстановить в цветовом диапазоне от монохроматического до черно-белого изменяя геометрию записи и процедуру обработки. Факторы, влияющие на ширину спектра, следующие:

1. Направление падения опорного пучка по отношению к пластинке.
2. Длина волны записи.
3. Энергия экспонирования.
4. Толщина желатины.

Максимальная длина волны в спектре восстановления

Факторы, влияющие на λ_{max} записаны в порядке уменьшения важности.

1. Концентрация бихромата.
2. Длина волны записи.
3. Энергия экспонирования.
4. Исходная толщина желатины.
5. Температура обработки.
6. pH обрабатывающих растворов.
7. Концентрация спирта в ваннах.
8. Соотношение операций.

Шумы желатины

Факторы, влияющие на шумы в желатине записаны в порядке уменьшения важности.

1. Задубленность желатины.
2. Температура обработки.
3. pH ванн, содержащих воду.

Экспозиция

Величина энергии экспонирования, необходимая для получения ярких голограмм на БХЖ зависит от многих факторов. Как правило, количество бихромата в желатине достаточно для поглощения большей части света, проходящего через желатину. Поэтому, неизбежен градиент экспозиции, который может существенно повлиять на голограмму. Кроме того, в отражающей голограмме градиент экспозиции опорного пучка противоположен градиенту экспозиции объектного пучка, поэтому имеют место большие вариации соотношения этих пучков по толщине желатины. Экспозиция и градиент соотношения пучков зависят от углов падения опорного и объектного пучков.

Если понятие "чувствительность" рассматривать как зависимость яркости голограммы от энергии экспонирования, то концентрация бихромата, толщина желатины, геометрия записи и длина волны могут влиять на чувствительность. Тем не менее, первичный фактор, влияющий на чувствительность, это исходная задубленность желатины. Энергия экспонирования требуемая для достижения оптимальной яркости / 50÷70% дифракционной эффективности / при использовании различных длин волн, приведены в табл. 4.

Табл. 4

Зависимость энергии экспонирования
от длины волны

Длина волны, нм	Энергия эксп., мДж/см ²
514	200-400
438	40-80
442	3-6

Типичное соотношение пучков для изобразительных голограмм находится в пределах от 10:1 до 20:1. Тем не менее, очень высокое значение ДЭ может быть получено при соотношении пучков 100:1. Существенно разные результаты получаются, когда эмульсионная

сторона фотопластинки обращена к объектному или опорному пучку. Это обстоятельство будет рассмотрено ниже.

Промывка и задубливание

После экспонирования бихромат аммония удаляется из желатины промывкой в воде или в фиксирующей ванне с последующей промывкой в воде. Задубленность желатины может быть повышена на этой стадии использованием дубящего фиксажа или специальной дубящей ванны. Температура, pH и длительность обработки могут оказать влияние на яркость, цвет и шумы голограммы.

Проявление в спиртах

Пластинки погружаются в спирт вслед за удалением бихромата в водной ванне. Спирт удаляет воду из массы желатины, образуя строгое соответствие ^{модуляции} значения показателя преломления интерференционным полосам, образованными при записи голограммы.

Может быть использовано несколько спиртовых ванн с разной концентрацией спирта и температурой, или пластинка может быть погружена в спирт сразу после водной ванны. Способ перехода от 100% воды к 100% спирту и температура растворов сильно влияют на яркость, цвет и ширину спектра голограммы. Из спиртов лучше всего подходит изопропанол, но так же используются этанол, метанол и ацетон. При использовании этанола и метанола, как правило, получаются тусклые, очень малозумящие голограммы, которые восстанавливают изображение на более короткой длине волны, чем длина волны записи. При использовании изопропанола длина волны и ширина спектра восстановления могут изменяться в широкой области подбором температуры, концентрации и способа перехода от воды к спирту.

В представленной здесь модели изменение толщины желатинового слоя и показателя преломления являются результатом совместного процесса межмолекулярной перестройки и деформации молекул под влиянием осмотических сил, действующих на войлочноподобный клубок спиральных молекул желатины. Реакция желатины встречным потокам спирта и воды соответственно в желатину и из желатины ограничивается межмолекулярными и внутримолекулярными связями, вызванными дубящими агентами и фотовосстановленными ионами бихромата. Средняя толщина желатины определяет длину волны восстановления, различия в толщине определяют ширину полосы восстановленного спектра. Толщина изменяется в зависимости от температуры и pH водных растворов, в то же время реакция желатины на изменение температуры и ограничивается "густотой" желатины, определяемой концентрацией спирта в водном растворе.

При погружении желатины в ванну со спиртом она сушится. Во влажной атмосфере желатина гибкая и легко деформируется. Волокна легко скользят друг по другу и легко изгибаются. В сухой атмосфере желатина жесткая, негибкая и сохраняет форму. Участки желатины, получившие большую экспозицию менее способны удерживать воду и достигнут сухого состояния раньше, чем области с меньшей экспозицией. В промежуточном состоянии, когда сильно экспонированные участки уже "сухие", а менее экспонированные области еще "мокрые", желатина будет переструктурироваться. Плотность желатины вблизи сильно экспонированных участков увеличится, в то время как плотность слабо экспонированных участков уменьшится.

Силы, действующие при перестройке желатины очень велики. Однородно задубленный желатиновый слой может легко изогнуть прочную стеклянную пластинку при высыхании.

При ступенчатой обработке голограмм на БХЖ обеспечивается оптимальная толщина слоя, из-за однородности процесса проявления по всей толщине голограммы. Высокая спектральная селективность и длина волны восстановления определяются непосредственно окончательной толщиной желатины и только ей.

Если процесс обработки изменить так, что оставить только воду и 100% спирт без промежуточных стадий и спирт нагреть, чтобы дегидратация прошла очень быстро, толщина голограммы будет катастрофически отличаться от идеальной. Полоса восстановления резко возрастет. При такой ^{быстрой} обработке дегидратация желатины различна по глубине. На поверхности желатина/спирт дегидратация происходит мгновенно. Горячий спирт закупоривает воду, находящуюся в глубине желатины и вызывает движение части этой воды по направлению к подложке, создавая дополнительное набухание глубинных областей желатины перед высушиванием.

Быстрый процесс вызывает различное набухание желатинового слоя, так, что области, расположенные вблизи подложки восстанавливают излучение с большей длиной волны, а области, расположенные вблизи поверхности, восстанавливают излучение с более короткой длиной волны. Коэффициент модуляции в БХЖ такой высокий, что на каждом относительно тонком слое в желатине может дифрагировать волна с определенной длиной и очень высокой эффективностью. Простая отражающая дифракционная решетка может быть проявлена так, что будет работать или как узкополосный интерференционный фильтр, или как ахроматическое серебряное зеркало.

Имеется один особенно интересный режим обработки, Когда го-

логограмма обрабатывается последовательно, так, что проходит через ванны с определенным диапазоном температур и концентрацией спиртов, появляется внезапный скачок длины волны восстановления. Когда температура в ваннах с ~~низкой~~ ^{высокой} концентрацией спирта сначала медленно, а затем быстро увеличивается, цвет голограммы может быть зеленым, например. Когда голограмма перепроявляется с быстрым увеличением температуры в первых ваннах, голограмма восстанавливает изображение желтого цвета. Когда температура и концентрация спиртов имеют промежуточное значение, на голограмме появляются области зеленых и желтых пятен, причем размеры пятен увеличиваются при приближении к исходному режиму. Это показано на рис. 1.

Такое поведение можно объяснить наличием в желатине ^{одновременно} двух типов набухания в нестабильной области, возможно относительное набухание разгибание длинных спиралей в областях с низкой задубленностью и вытягиванием спиралей в областях с высокой степенью набухания. В верхней части рис. 1 растворимость желатины достаточна для возможности повреждения желатины, ведущей к искажениям и светорассеянию.

Результирующий средний, или пиковый цвет голограммы зависит от отношения доэкспозиционной толщины желатины к конечной толщине. Ширина спектра определяется отчасти изменением коэффициента модуляции по толщине, но в основном различиями набухания и усадки в толще слоя желатины. В зависимости от того, как падает опорный пучок — на желатину или на подложку, градиент экспозиции в желатине соответственно положительный или отрицательный по направлению от поверхности желатины к границе желатины-стекло.

Степень набухания под влиянием большинства факторов выше в области низких экспозиций, где желатина мягче. Поэтому когда голограмма быстро дегидратируется в горячем спирте, тенденция к различной усадке увеличивается, когда опорный пучок падает со стороны желатины и уменьшается, когда опорный пучок падает на стеклянную подложку. Можно убедиться, что увеличение концентрации бихромата в желатине увеличивает градиент экспозиции и, следовательно, увеличивает ширину спектра восстановления, в случае, когда опорный пучок падает со стороны желатины. И наоборот, увеличение концентрации бихромата уменьшает полосу, когда опорный пучок падает со стороны стеклянной подложки. Увеличение исходной толщины желатинового слоя дает эффект, аналогичный увеличению концентрации бихромата в желатине.

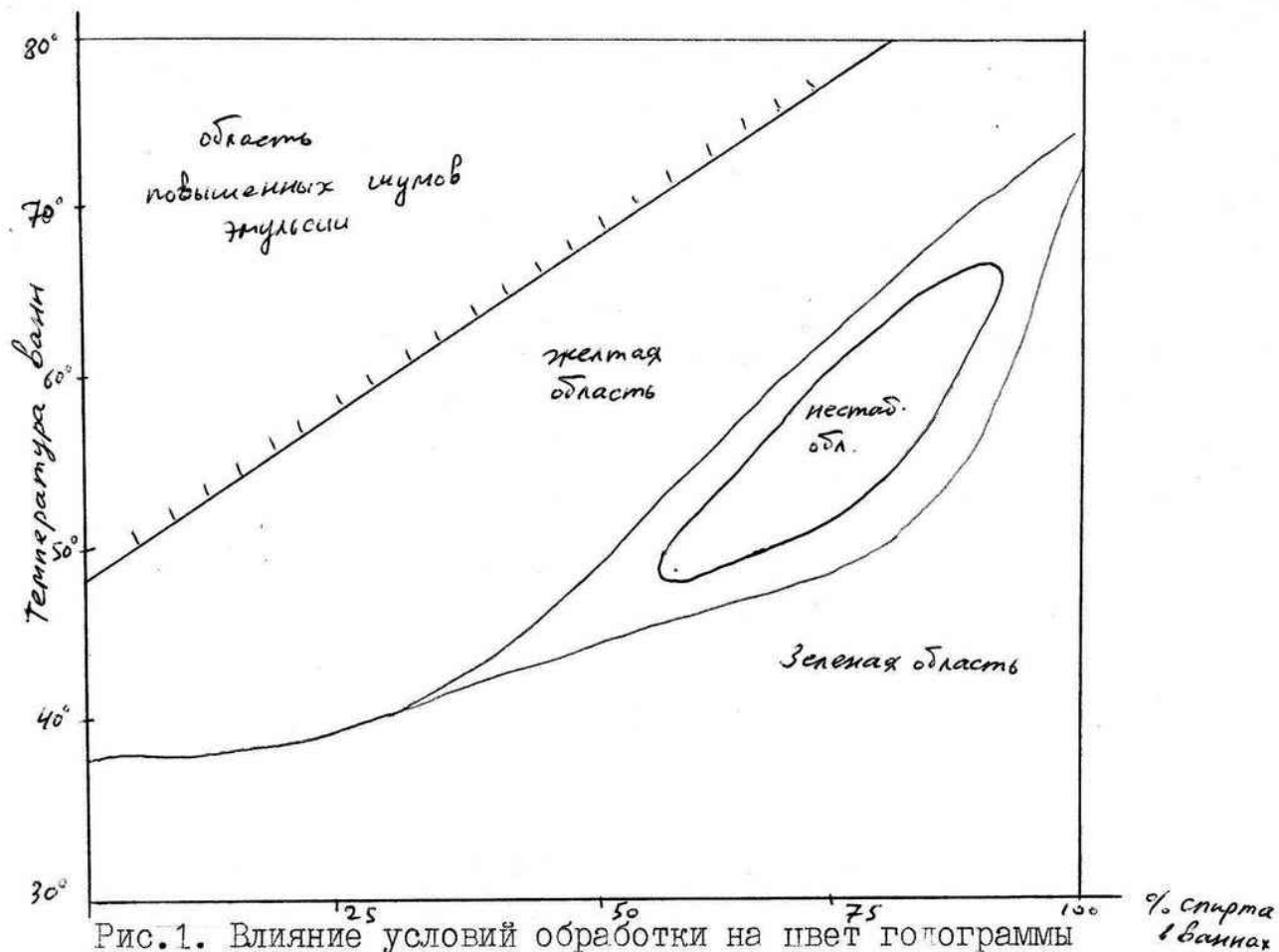


Рис.1. Влияние условий обработки на цвет голограммы

Обсуждение

Модель, изложенная в статье, основана на исследованиях, проведенных в течении нескольких лет с бихромированной желатиной в форме экспериментов и при коммерческом производстве. Эксперименты проводились по разным направлениям, как бы слепым человеком с тростью и позволили наметить топографию главных областей без конкретных деталей.

Тем не менее, модель работала. В результате применения найденных принципов необычайно возросла степень контроля цвета отражающих голограмм на БХЖ, резко уменьшилось количество безрезультатных проб и ошибок при появлении различных неконтролируемых свойств желатины или условий обработки.

Определенные аспекты этой модели нуждаются в более тщательном исследовании. В частности, многие свойства желатины объединены под одним названием "задубленность". Задубленность определяется несколькими характеристиками желатины, включающими сжимаемость, предел прочности на разрыв, эластичность, и растворимость. Вполне естественно, что различные виды задубленности влияют на эти свойства по-разному. Если свойства желатины можно контролировать, обеспечивая большое число стабильных состояний внутри нестабиль-

ной области / см. рис.1 /, и если эти состояния воспроизводятся с достаточной точностью, можно получить график возможных состояний.

Другой аспект, нуждающийся в дополнительном исследовании - это шумы рассеяния в желатине. Шумы могут быть нескольких типов, некоторые из которых не имеют ничего общего с растворимостью желатины, ю могут определяться задубленностью.

Используя только He-Cd лазер с $\lambda_R = 442$ нм и используя принципы предложенной модели, можно записывать голограммы на БХЖ, которые восстанавливают различные цвета - от монохроматического зеленого до темнокрасного и черно-белые изображения. Аргонный лазер с линиями 514 нм и 488 нм позволяет записывать голограммы, восстанавливающие изображение в любом участке спектра от ультрафиолета до инфракраса. Это позволяет надеяться, что достигнутый уровень контроля цвета будет использован в различных областях применения БХЖ, особенно в изобразительной голографии.

Литература

1. Chang B.T. *Appl. Opt*, 18, 2417 (1979)
2. McCaulcy D.G., Simpson C.E., Murbach W.J.
Appl. Opt, 12, 232 (1973)
3. Graube A, *Phot, Sci and Eng*, 22, 39 (1978)
4. Collier, Burchhart, Lin, *Optical Holography*
Academic, NY, 1971
5. Sasaki M et al. *Proc. SPSE Symposium Sept, 1977*
6. Kubota, T et al. *Appl. Opt* 15, 556 (1976)