

Поляризационная память в фотоанизотропных средах для голографии на базе битуминозных материалов

© В.И. Тарасашвили, С.С. Петрова, А.Л. Пурцеладзе, В.Г. Шавердова, Н.З. Оболашвили

Лаборатория голографической записи и обработки информации, Институт Кибернетики, Грузинский технический университет, 0186 Тбилиси, Грузия
e-mail: v_tarasashvili@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2018 г.

В окончательной редакции 04.06.2018 г.

Исследованы фотоанизотропные свойства поляризационно-чувствительных люминесцентных сред для голографии на базе битуминозных материалов. Обнаружен эффект памяти фотолюминесценции к линейной поляризации возбуждения в грузинских сырых нефтях и в автомобильных бензинах с различным октановым числом. Получены спектры фотолюминесценции, поляризационные спектры и измерены поляризационные характеристики сред в зависимости от их химической структуры и состава. Получена отражательная голограмма Денисюка в люминесцентном фотоанизотропно-гиротропном материале с использованием линейно поляризованного когерентного света и исследована ее поляризационная характеристика.

DOI: 10.21883/OS.2018.10.46707.18-18

Введение

Ф. Вейгертом было открыто два поляризационных эффекта в fotocувствительных средах: 1) возникновение частично поляризованной люминесценции, испускаемой раствором красителя при возбуждении его поляризованным излучением (поляризационная память фотолюминесценции) и 2) фотоиндуцированная анизотропия поглощения света в химических системах галогенидов серебра под действием актиничного поляризованного света [1,2]. Поляризационные эффекты поглощения света легли в основу работ Ш.Д. Какичашвили, создавшего в 70-е годы новый поляризационно-голографический метод записи и реконструкции волнового фронта анизотропно-гиротропного объекта [3]. Основная сущность метода заключается в том, что в качестве голограммных сред используются светочувствительные материалы, приобретающие под действием поляризованного излучения анизотропию и гиротропию, которая моделирует состояние поляризации суммарной волны; зарегистрированная в подобной среде голограмма оказывается способной однозначно реконструировать векторное поле объекта. Таким образом, вопрос о регистрирующей среде в поляризационной голографии является центральным, что определяет особый интерес и требования к регистрирующим материалам [4–6].

В работе [7] нами впервые было предложено использовать в качестве голограммных сред светочувствительные материалы, в которых под действием поляризованного света возникает частично-поляризованная люминесценция (эффект Вейгера). К преимуществам поляризационно-чувствительных сред для голографии, базирующихся на феномене люминесценции, можно отнести:

– сверхвысокую светочувствительность;

– высокую скорость отклика — процесс люминесценции происходит в наносекундной шкале времени, его очень выгодно использовать для динамической поляризационной голографии;

– совместимость с живыми организмами — исследования с использованием видимого люминесцентного света не влияют на процессы, происходящие в клетке;

– высокое пространственное разрешение, имеющее решающее значение в исследованиях разных систем на микроскопическом уровне.

Особый интерес представляет возможность мультиплексной записи и наблюдения за несколькими анизотропно-гиротропными объектами одновременно, если они закодированы разными частотами эмиссии и состоянием поляризации. Это открывает возможность варьирования спектральным составом излучения как на стадии записи, так и на стадии считывания информации.

В настоящее время нами проводятся работы по получению и исследованию фотоанизотропных люминесцентных сред для голографии на базе различных материалов с выраженными эффектами векторных реакций. Весьма перспективным материалом для записи поляризационно-люминесцентных голограмм оказались среды на базе битуминозных материалов, проявляющих заметную поляризованную фотолюминесценцию в широком спектральном диапазоне. Физические и химические свойства сред на базе битуминозных материалов, в том числе грузинской нефти и нефтепродуктов (NP), подробно исследованы в ряде работ, имеющих как научное, так и практическое значение [8–10].

Целью данной работы является детальное исследование поляризационных характеристик битуминозных фотоанизотропных голограммных сред полученных на базе грузинской сырой нефти и нефтепродуктов (NP) а также проведение экспериментов по записи отражательной

голограммы Денисюка в битуминозных фотоанизотропных голограммных средах с использованием линейно поляризованного когерентного света и исследование их поляризационных свойств.

Материалы и методика измерений

Объектом нашего исследования являлась грузинская сырая нефть Сацхенисского месторождения из различных буровых, а также автомобильные бензины марок: АИ-92, АИ-95 и АИ-98 с октановым числом соответственно 92, 95, 98.

В качестве метода исследования фотоанизотропных люминесцентных сред на базе различных битуминозных веществ использован метод поляризационных спектров. С его помощью удается определять взаимное расположение поглощающих и излучающих осцилляторов в молекулах, а также устанавливать связь между симметрией молекул и степенью поляризации индуцированной фотолюминесценции.

Исследования поглощения и поляризованной люминесценции проб образцов проводились в кварцевых кюветках толщиной 4 мм. Спектры поглощения получены на спектрофотометре „Specord UV-VIZ“, модифицированном для поляризационных измерений. Количественные измерения фотоанизотропных характеристик индуцированной поляризованной фотолюминесценции проводились на спектрофлуориметре, собранном нами на основе монохроматора UM-2 и снабженном поляризационными призмами Глана, что давало возможность измерять поляризационные и люминесцентные характеристики исследуемых сред.

Схема спектрофлуориметра приводится на рис. 1. Образцы засвечивались излучением лазера — LSR 405 NL-50, длина волны возбуждающего излучения 405 nm. На пути возбуждающего луча устанавливался линейный поляризатор P_1 (призма Глана). Световой луч лазера фокусируется линзой O_1 на исследуемый образец F . Точка пересечения луча с поверхностью образца проецируется объективом O_2 на входную щель спектрофлуориметра M , откалиброванного по пропусканию и по длинам волн с точностью ± 1 nm. Угол установки образца выбирается таким, чтобы возбуждающий свет, зеркально отраженный от образца, не попадал в объектив O_2 и, следовательно, в монохроматор. Таким образом, на входную щель монохроматора проецируется спектр люминесценции образца и диффузно рассеянного возбуждающего света. После прохождения линейного поляризатора P_2 (анализатора), имеющего возможность поворачиваться относительно электрического вектора возбуждающего излучения, люминесценция попадает на чувствительный фотоприемник PEM — РМТ-62, откалиброванный по спектральной чувствительности и скомпенсированный по темновому току. Спектрофлуориметр обеспечивал корректировку спектров флуоресценции на

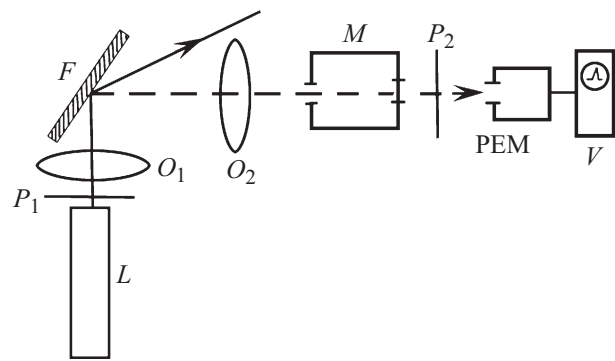


Рис. 1. Оптическая схема спектрофлуориметра для измерения параметров поляризованной люминесценции. F — образец; L — лазер; O_1, O_2 — объективы; M — монохроматор; P_1 — линейный поляризатор (призма Глана); P_2 — анализатор; PEM — РМТ-62; V — измерительное устройство.

интенсивность возбуждающего излучения и на чувствительность PMT . Электрический сигнал с PMT поступает на измерительное устройство V . Снимая показания измерительного устройства при различных положениях барабана UM-2 и при ориентациях анализатора P_2 (0° и 90°) относительно электрического вектора возбуждающего излучения, получаем данные для построения поляризационных спектров люминесценции. Поворот поляризации лазерного излучения приводил к повороту плоскости поляризации FL , что вызывало модуляцию интенсивности FL после прохождения через анализатор P_2 ; влияние поляризации света возбуждения на параметры FL может трактоваться как поляризационная память люминесценции [11].

Получены спектры индуцированной фотолюминесценции (FL) и поляризационные спектры исследуемых образцов. Степень поляризации люминесценции P измерялась по формуле

$$P = \frac{I_0 - I_{90^\circ}}{I_0 + I_{90^\circ}},$$

здесь I_0 и I_{90° — интенсивности взаимно перпендикулярно поляризованных компонент люминесценции.

На исследуемых образцах сырой нефти и образцах автомобильных бензинов проведена серия экспериментов по поляризационной записи люминесцентных голограмм с использованием линейно поляризованного когерентного света. Голограммы записывались по классической оптической схеме, предложенной Ю.Н. Денисюком [12]. Оптическая схема установки, приведенная на рис. 1, при несложной модификации позволяет осуществить запись и реконструкцию динамических поляризационных люминесцентных отражательных голограмм Денисюка. В качестве анизотропно-гиротропного объекта служило плоское зеркало с внешним алюминированием — поляризующий оптический элемент, удовлетворяющий теоретическим условиям, необходимым для адекватной реконструкции векторного поля объекта [13]. Объект

располагается непосредственно за кварцевой кюветой с пробами образца на базе битуминозных материалов и освещается линейно поляризованным излучением лазера через слой голограммной среды. Отраженные от объекта волны распространяются назад к этому же слою. В результате наложения падающего и отраженного излучения возникает система стоячих волн — интерференционное поле во встречных пучках, передающее все особенности волнового фронта объекта, т.е. динамическая поляризационная люминесцентная голограмма [14,15].

Для поляризационного анализа пучков, соответствующий восстановленному мнимому изображению объекта, проецировался объективом O_2 на блок эмиссионных фильтров. После прохождения фильтра, где происходит отбор длин волн из требуемого интервала спектра люминесценции и блокирование возбуждающих длин волн, сигнал падал на поляризационно-голографическую дифракционную решетку анизотропного профиля, затем на фазовую пластинку $\lambda/4$, на линейный поляризатор P_2 (анализатор), и на фотокамеру. Эмиссионный фильтр, решетка анизотропного профиля, пластинка $\lambda/4$ и фотокамера на рис. 1 не показаны.

Как известно, запись дифракционной решетки анизотропного профиля осуществляется двумя когерентными пучками равной интенсивности со взаимно ортогональными произвольными состояниями поляризации на поляризационно-чувствительной среде [16]. При записи в фотоанизотропном материале возникает поле анизотропного профиля, соответствующее суммарному полю с периодически изменяющейся по направлению осью комплексного двулучепреломления. Подобные решетки способны разлагать поступающее на них излучение на ортогональную (линейную и циркулярную) компоненты, размещая их, соответственно, в положительные и отрицательные порядки, что позволяет использовать решетку в оптических системах в качестве анализирующего элемента поляризации. В нашем случае дифракционная решетка анизотропного профиля также получена на высокочувствительном фотоанизотропно-гиротропном материале на базе органического красителя ПЧЖ, введенного в желатиновую матрицу. Запись решетки осуществлялась пучками циркулярной поляризации (правая и левая) на длине волны 488 nm.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 изображены экспериментально полученные поляризационные спектры (а) и спектры люминесценции (b) исследуемых образцов сырой нефти из различных буровых. При одинаковых условиях наведения анизотропии фотолюминесценции (405 nm, 30 mW), пробы из буровой № 2 имеют наибольшие значения абсолютных величин степени поляризации FL (параметр P), в то время как пробы из буровой № 1 имеют минимальные значения этого параметра. Максимальные значения ин-

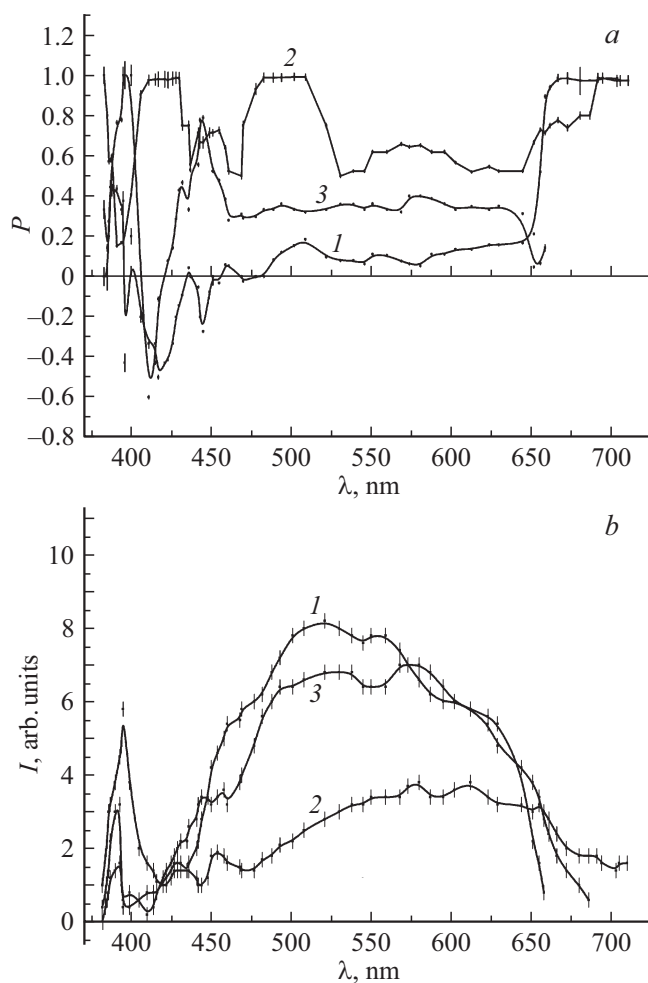


Рис. 2. Поляризационные спектры (а) и спектры люминесценции (b) исследуемых образцов сырой нефти из буровых 1 (красная 1), 2 (зеленая 2), 3 (синяя 3).

тенсивности люминесценции I имеют нефтяные пробы из буровой № 1.

Как известно, сырая нефть — многокомпонентная система, состоящая в основном из различных типов углеводородов. В нее входят предельные парафиновые углеводороды (C_nH_{2n+2}), нафтены — алифатические углеводороды предельного характера (C_nH_{2n}), ароматические углеводороды (бензол и его высшие гомологи), непредельные углеводороды ряда этилена (C_nH_{2n}), сложные высокомолекулярные углеводороды и некоторые другие вещества. Наблюдаемая люминесценция нефти представляет суммарное свечение всех ее многочисленных люминесцирующих компонентов, поэтому спектр люминесценции проб образцов зависит не только от качественного, но и от количественного состава нефти. Из теории известно, что степень поляризации свечения уменьшается с увеличением симметрии молекул. Молекулы нефтеносных битумов более симметричны, чем молекулы битумов, образованных органическими веществами в приповерхностных слоях почвы, поэтому

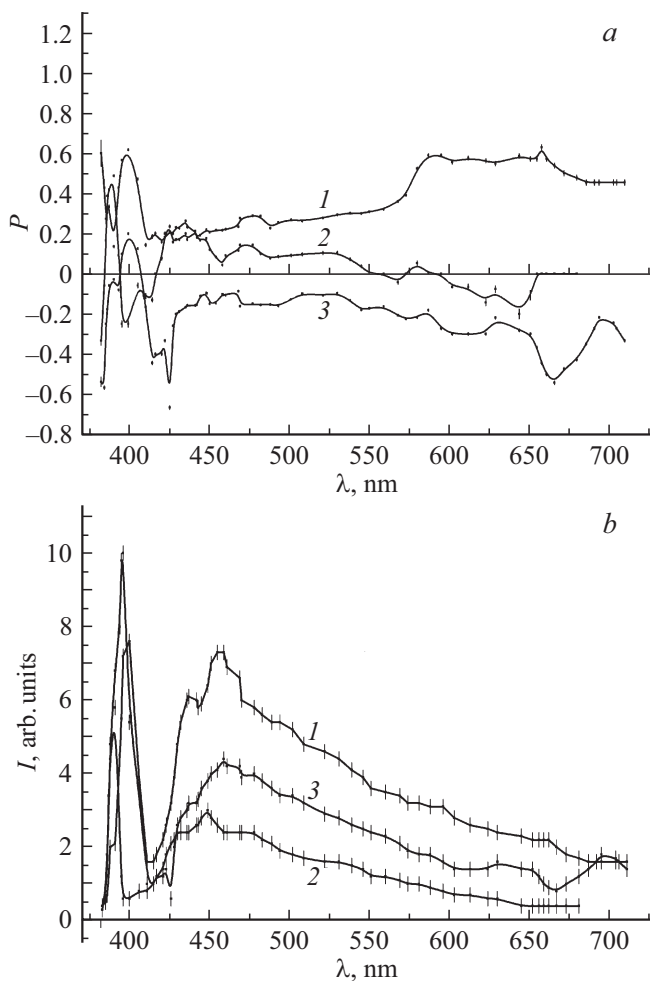


Рис. 3. Поляризационные спектры (а) и спектры люминесценции (б) образцов автомобильных бензинов: кривая 1 — AI-92, кривая 2 — AI-95, кривая 3 — AI-98.

по величине степени поляризации люминесценции образца можно судить о природе молекул, находящихся в пробе [17]. Полученные значения параметров P и I дают основание предположить, что в нефтяных пробах из буровой № 1 Сацхениского месторождения, объемное содержание молекул нефтеносных углеводородов больше, чем у проб из остальных буровых (2, 3).

На рис. 3. изображены экспериментально полученные поляризационные спектры (а) и спектры люминесценции (б) образцов автомобильных бензинов марок: AI-92, AI-95 и AI-98.

Особый интерес представляет тот факт, что под действием возбуждающего линейно-поляризованного излучения (405 nm, 30 mW), при изменении значения октанового числа бензина, наблюдается не только изменение абсолютной величины степени поляризации фотолюминесценции, но и изменение знака параметра P . Для пробы бензина марки: AI-92 с октановым числом 92 параметр P положительный во всем спектральном диапазоне поляризованной люминесценции. Для пробы бен-

зина марки AI-95 параметр P знакопеременный: в спектральном диапазоне 420–550 nm $P > 0$, а в спектральном диапазоне 560–650 nm $P < 0$. Для пробы бензина марки AI-98 $P < 0$ во всем спектральном диапазоне индуцированной анизотропии FL .

Максимальное значение интенсивности люминесценции наблюдается у пробы бензина марки AI-92, а у пробы бензина марки AI-95 значение интенсивности люминесценции минимально.

Наблюдаемые особенности характера наведенной поляризованным светом анизотропии FL образцов автомобильных бензинов различных марок (с различными октановыми числами) могут быть интерпретированы с помощью модели анизотропного осциллятора [18]. Перемена знака (поворот плоскости преимущественных колебаний на 90°) поляризации свидетельствует о том, что анизотропные излучающие осцилляторы, при фиксированной длине волны возбуждающего света, имеют пространственную ориентацию, отличающуюся от ориентации поглощающего осциллятора. Это изменение направления осцилляторов может быть истолковано либо динамически — как поворот осциллятора за время существования возбужденного состояния на некоторый угол α , определяемый величиной поглощенного кванта, либо статически — с точки зрения отдельных осцилляторов поглощения и излучения.

Современные автомобильные бензины представляют собой смесь компонентов, получаемых в результате различных технологических процессов переработки нефти. В зависимости от марки, автомобильные бензины готовят на основе бензинов прямой перегонки, каталитического крекинга и каталитического риформинга. Люминесценция автомобильных бензинов может быть связана с содержанием в их составе конденсированных ароматических соединений. Люминесценция высокооктановых бензинов (AI-95, AI-98) может определяться наличием в их составе различных присадок, в ряду которых используются металлоорганические соединения, дающие люминесценцию в видимой области спектра. Состав и соотношение компонентов бензинов зависит от требуемых свойств углеводородных топлив [19].

Как следует из анализа экспериментально полученных нами поляризационных спектров, с изменением марок (AI-92, AI-95 и AI-98) образцов автомобильных бензинов наблюдаются характерные изменения степени поляризации, в частности, изменение абсолютной величины и перемена знака. Отметим также, что поляризационные спектры тесно связаны с химической структурой исследуемых веществ и в некоторых случаях могут быть более характерными, чем спектры поглощения и люминесценции.

На рис. 4. представлена картина дифракции восстановленного изображения волнового поля объекта на решетке анизотропного профиля (при регистрации фотографии анализатор P_2 параллелен поляризатору P_1). В центре видно недифрагированное частично линейно поляризованное изображение объекта (нулевой порядок



Рис. 4. Картина дифракции восстановленного изображения волнового поля объекта на решетке анизотропного профиля (при регистрации фотографии, анализатор P_2 параллелен поляризатору P_1).

дифракции). Слева и справа от него право- и левоциркулярно поляризованные пучки, дифрагированные соответственно в $+1$ -й и -1 -й порядки. В случае, когда картина дифракции восстановленного изображения регистрируется положением анализатора P_2 , перпендикулярного поляризатору P_1 , интенсивность нулевого порядка минимальна, но не равна нулю. Это показывает, что состояние поляризации восстановленного поля объекта частично линейно поляризовано.

В качестве голограммной среды служили образцы сырой нефти из буровой № 2, имеющие наибольшие значения абсолютных величин степени поляризации фотолюминесценции (параметр P) в интервале длин волн (470–540 нм). После прохождения фильтра, выделяющего требуемый интервал длин волн (450–520 нм) и блокирующего остальные длины волн, сигнал поступает на поляризационно-голографическую дифракционную решетку анизотропного профиля для дальнейшего анализа.

Картина дифракции восстановленного изображения на поляризационно-голографическую дифракционную решетку анизотропного профиля для образцов автомобильных бензинов аналогична, только в этом случае на решетку для анализа сигнал поступал из интервала длин волн, в котором сравнительно велика степень поляризации фотолюминесценции образцов (параметр P). Полученные результаты хорошо согласуются с теорией [13,15].

Отметим, что когда на поляризационно-голографическую дифракционную решетку анизотропного профиля падает полный спектр люминесценции восстановленного изображения волнового поля объекта, в положительном и отрицательном порядках дифракции можно наблюдать несколько изображений анизотропно-гиротропного объекта, одновременно с разными частотами эмиссии и состоянием поляризации. Мультиплексное детектирование затрудняется, так как спектры эмиссии люминофоров сильно перекрываются.

Заключение

Получены образцы люминесцентных фотоанизотропных голограммных сред на базе грузинской сырой нефти Сацхенисского месторождения из различных буровых, а также образцов автомобильных бензинов различных марок.

Получены спектры люминесценции и поляризационные спектры сред, в зависимости от их состава и химической структуры.

Показано, что при одинаковых условиях наведения анизотропии, в пробах сырой нефти из различных буровых, наблюдаются различия величин степени поляризации фотолюминесценции и интенсивности поляризованной люминесценции (параметров P и I), что позволяет судить о природе молекул различных углеводородов находящихся в пробе, следовательно, о качестве сырой нефти.

Показано, что под действием возбуждающего линейно-поляризованного излучения с длиной волны 405 нм, в автомобильных бензинах с различным октановым числом наблюдаются характерные изменения степени поляризации абсолютной величины и перемены знака, что дает возможность рассматривать поляризационные спектры в качестве дополнительной аналитической характеристики люминесцирующего битуминозного топлива.

Обнаружен эффект поляризационной памяти фотолюминесценции к линейной поляризации возбуждения в исследуемых битуминозных голограммных средах — поворот поляризации возбуждающего лазерного излучения приводил к повороту плоскости поляризации FL ; влияние поляризации возбуждающего излучения на параметры FL может трактоваться как поляризационная память люминесценции исследуемых битуминозных голограммных сред.

Проведено экспериментальное исследование поляризационных свойств люминесцентной отражательной голограммы Денисюка, полученной в фотоанизотропно-гиротропном материале с использованием линейно-поляризованного когерентного света. Показано, что состояние поляризации восстановленного поля объекта частично линейно поляризовано.

В дальнейшем предполагается проведение исследований других битуминозных материалов при различных длинах волн засветки и состоянии поляризации активного излучения. Это даст возможность создания сред для задач поляризационно-люминесцентной голографии с управляемыми параметрами фотоиндуцированной люминесценции, проведение исследований пропускающей поляризационной люминесцентной голограммы, полученной по методу Лейта-Упатниекса.

В заключение отметим, что метод исследования поляризационно-люминесцентных характеристик битуминозных материалов, примененный в данной работе, также может представлять интерес для использования его при диагностике нефтяных загрязнений, контроля качества углеводородных топлив и их идентификации.

Список литературы

- [1] *Weigert F.* // Verh. Dtsch. Phys. Ges. 1919. V. 21. P. 479.
- [2] *Weigert F.* // Ann. Phys. 1920. V. 63. P. 682.
- [3] *Какичашвили Ш.Д.* // Открытия, изобретения. 1979. № 38.
- [4] *Nikolova L., Todorov T., Ivanov M., Andruzzi F., Hvilsted S., Ramaniyam P.S.* // Appl. Opt. 1996. V. 35. P. 3835.
- [5] *Tsutsumi N., Yabuhara Y., Kinashi K., Sakai W.* // Optical Mater. Express. 2017. V. 7. P. 1647.
- [6] *Какичашвили Ш.Д., Тарасашвили В.И.* // Опт. и спектр. 1986. Т. 60. № 5. С. 1071.
- [7] *Шавердова В.Г., Петрова С.С., Пурцеладзе А.Л., Тарасашвили В.И., Оболашвили Н.З.* // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. № 3. С. 458.
- [8] *Obukhov A.E.* // Laser Physics. 1997. V. 7. N 5. P. 1102.
- [9] *Туранова О.А., Шарыпова А.Р., Суханов А.А. и др.* // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 6. С. 472.
- [10] *Хундадзе М.А.* // Труды ТГУ Т. 1968. Т. 126. С. 11.
- [11] *Компан М.Е., Шабанов И.Ю., Хилев Ю.В.* // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. № 6. С. 1009.
- [12] *Денисюк Ю.Н.* // Опт. и спектр. 1963. Т. 15. № 4. С. 522.
- [13] *Пурцеладзе А.Л., Тарасашвили В.И., Шавердова В.Г., Петрова С.С.* // ЖПС. 2014. Т. 81. № 1. С. 65.
- [14] *Танин Л.В., Танин В.А.* // Мир Голографии. 2017. Т. 3. № 1. С. 4.
- [15] *Толстик А.Л.* // Мир Голографии. 2017. Т. 3. № 1. С. 24.
- [16] *Какичашвили Ш.Д., Шаталин И.Д.* Поляризационные решетки анизотропного профиля на основе протравных азокрасителей. Фотоанизотропные и фотогиротропные явления в конденсированных средах и поляризационная голография, Тбилиси: Мецниереба, 1987, С. 72.
- [17] *Бабушкин А.А., и др.* Методы спектрального анализа. М.: МГУ, 1962. 509 с.
- [18] *Вавилов С.И.* Собр. соч. М.: 1952. 129 с.
- [19] *Архипов М.И.* // Проблемы обеспечения безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций — материалы конференции. 2013. Т. 1. № 1. С. 225.