

О.Я. Корчемська, Д.А. Степанчиков

ДВА МЕТОДИ НАВЕДЕННЯ ФОТОІНДУКОВАНОЇ АНІЗОТРОПІЇ У ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВКАХ НА ОСНОВІ БАКТЕРІОРОДОПСИНУ

Розглянуто два різних методи наведення фотоіндукованої анізотропії (дихроїзму та подвійного променезаломлення) у полімерних плівках з бактеріородопсином. Перший метод базується на фотоанізотропних властивостях вихідної форми фотоциклу bR570 (анізотропія В-типу). У другому методі використовуються анізотропні властивості найбільш довгоживучого інтермедіата фотоциклу M412 (анізотропія М-типу). Розглянуто утворення змішаної анізотропії В-М-типу, використання якої може бути найбільш перспективним у пристроях для оптичної обробки інформації. Запропоноване теоретичне пояснення одержаних результатів у рамках електродипольної взаємодії.

Полімерні плівки з бактеріородопсином (БР) відносяться до групи реверсивних фотохромних середовищ. Вони вміщують у собі біологічний фотохром БР як світлочутливий компонент. Висока fotocутливість середовища дозволяє для збудження використовувати низькоінтенсивні оптичні сигнали (декілька міліват неперервного випромінювання у видимій області спектра). При цьому забезпечується просторова роздільна здатність більша ніж 5000 ліній/мм та не потрібна додаткова обробка fotocутливого матеріалу. Висока стабільність дозволяє здійснювати більше мільйона циклів запису-стирання без руйнування середовища. Тому плівки з БР знаходять практичне застосування у голографічній інтерферометрії [7], Фур'є-фільтрації зображень [8], перетворенні некогерентних оптичних сигналів у когерентні [4], для створення оптичних нейронних сітей [3].

Бактеріородопсин є біологічним фотохромним білком, який вміщується у фрагментах мембран галофільних бактерій *Halobacterium halobium* (так звані, пурпурні мембрани). Молекули БР всередині пурпурної мембрани об'єднані в тримери, які упорядковані у двовимірній гексагональній кристалічній решітці. Поглинання кванта світла молекулою БР призводить до різних оборотних фізичних, хімічних та конформаційних процесів, які супроводжуються оборотними спектральними змінами. При цьому відбувається перенос протона через мембрану. Схема фотохімічного циклу БР представлена на рис. 1,а. На ній різні інтермедіати фотоциклу позначені різними літерами, біля яких вказано положення максимуму спектра поглинання. У незбудженому стані всі молекули БР знаходяться в основній формі bR570, максимум спектра поглинання якої лежить на 570 нм. Після збудження молекули квантом світла і появи першого інтермедіата (форма K590), всі інші утворюються за рахунок темнових процесів. Усі форми фотоциклу є фотоактивними, тому можливе повернення у вихідний стан під дією світла.

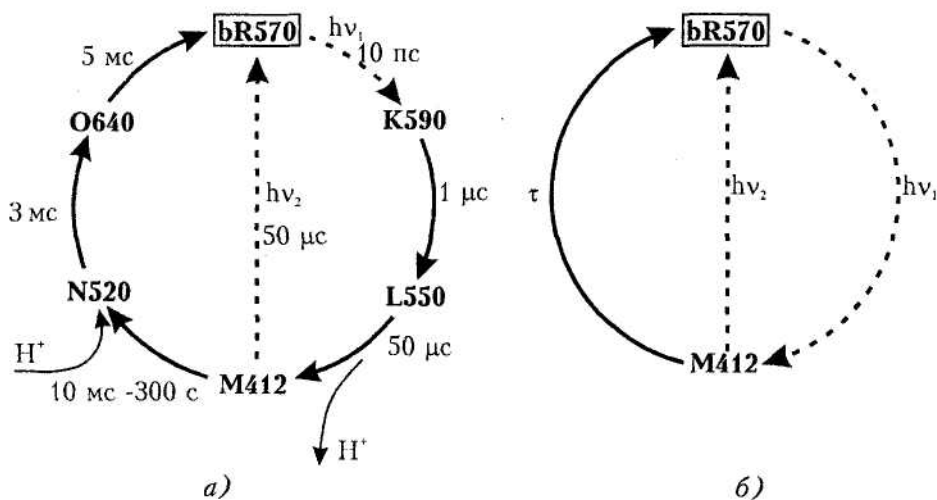


Рис. 1. а) схема фотохімічного циклу БР; б) спрощена дворівнева модель фотоциклу

Найбільш довгоживучим інтермедіатом фотоциклу є M412 (максимум поглинання на 412 нм). В залежності від зовнішнього оточення час життя форми M412 може змінюватися в широких межах від 10 мс у водній суспензії до 300 с у полімерній плівці з пластичними домішками. При поглинанні синього світла відбувається фотостимульована релаксація в незбуджений стан bR570 за час 50 μ s. Завдяки тому, що час життя інших інтермедіатів у полімерних плівках значно менший ніж M412, при використанні неперервного випромінювання фотоцикл можна наближено звести до дворівневої схеми, зображеної на рис. 1,б.

Зсув максимуму спектра поглинання найбільш довгоживучого інтермедіата M412 на 160 нм у бік коротких довжин хвиль дозволяє проводити одночасне збудження на двох довжинах хвиль, одна з яких потрапляє в полосу поглинання основної форми bR570, а друга – M412. Такий підхід виявився плодотворним при використанні плівок з БР у голографічних схемах [2]. В даній роботі досліджуються стаціонарні інтенсивнісні характеристики наведеної анізотропії при одночасному збудженні на двох довжинах хвиль. Одержані результати аналізуються в рамках моделі оборотного анізотропного фотообезбарвлювання плівки з БР.

Методика експерименту. Схема експериментальної установки по дослідженню світлоіндукованої анізотропії у плівках з БР представлена на рис. 2. Для наведення анізотропії використовувалося випромінювання He-Ne лазера на довжині хвилі $\lambda_1 = 633$ нм, що відповідає полосі поглинання форми bR570, та лінійно поляризоване випромінювання He-Cd лазера на довжині хвилі $\lambda_2 = 442$ нм, що відповідає переважному поглинанню форми M412. Поляризація He-Ne лазера могла перетворюватися з лінійної в кругову за допомогою пластинки $\lambda/4$. Інтенсивності He-Ne і He-Cd лазерів змінювалися в широких межах за допомогою систем з двох поляризаційних призм Глана, одна з яких могла вільно обертатися, і контролювалися фотодіодами ФД₂ і ФД₃, відповідно. Плівка з БР розміщувалася між схрещеними поляризатором (П) та аналізатором (А). Площина поляризації випромінювання He-Cd лазера розташовувалася під кутом 45° до площин пропускання поляризатора та аналізатора. Тестування проводилося променем з інтенсивністю $I_{вх} = 5 \mu\text{Вт}/\text{см}^2$ на довжині хвилі $\lambda = 633$ нм. Вихідний сигнал інтенсивністю $I_{вих}$, який проходив крізь аналізатор, реєструвався фотодіодом ФД₁.

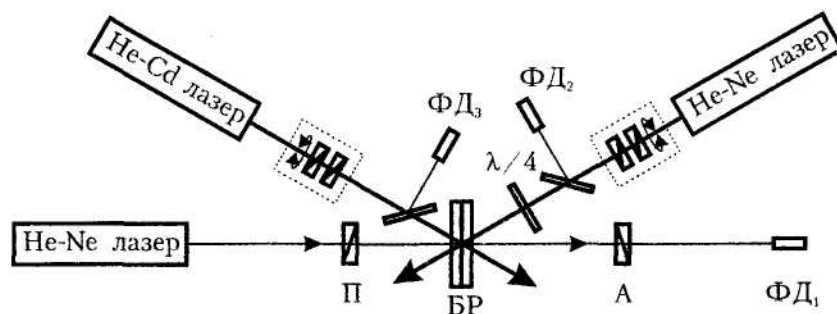


Рис. 2. Принципова схема експериментальної установки для дослідження фотоіндукованої анізотропії В-типу, М-типу та В-М-типу

Товщина досліджуваних полімерних плівок з БР становила 100 μ m, оптична густина – $D_0 = 2,5$ на довжині хвилі 570 нм. Як полімер використовувався желатин. Всі зразки перед експериментом були попередньо світлоадаптовані.

Полімерна плівка з БР у незбудженому стані є ізотропною. Всі молекули БР знаходяться в основній формі bR570 та ізотропно розподілені за всіма напрямками у площині плівки. Збудження лінійно поляризованим світлом, довжина хвилі якого потрапляє в полосу поглинання bR570, призводить до того, що плівка стає анізотропною та в ній наводиться лінійний дихроїзм та лінійне подвійне променезаломлення (при тестуванні на $\lambda = 633$ нм наводиться переважно подвійне променезаломлення [5]). Тільки ті молекули, напрямок дипольного моменту переходу яких лежить поблизу напрямку поляризації збуджуючого світла, будуть переважно фотообезбарвлюватися і переходити у найбільш довгоживучий стан M412. Таким чином, у цьому випадку фотоіндукована анізотропія утворюється завдяки фотоанізотропним властивостям молекули БР у стані bR570. За аналогією з класифікацією голограм [2], таку анізотропію можна назвати анізотропією В-типу. На рис. 3 (крива 1) наведена залежність вихідного сигналу $I_{вих}$ від інтенсивності збудження для полімерної плівки з

звичайним wild-БР. Існує оптимальна інтенсивність збудження $I_{\text{опт}}$, при якій вихідний сигнал максимальний. Зменшення $I_{\text{опт}}$ і збільшення вихідного сигналу можна досягти, використовуючи замість wild-БР його генетичні мутанти D96E (рис. 3, крива 2) і D96N (рис. 3, крива 3) та вносячи у полімерну матрицю пластичні домішки [5] (рис. 3, криві 4-6).

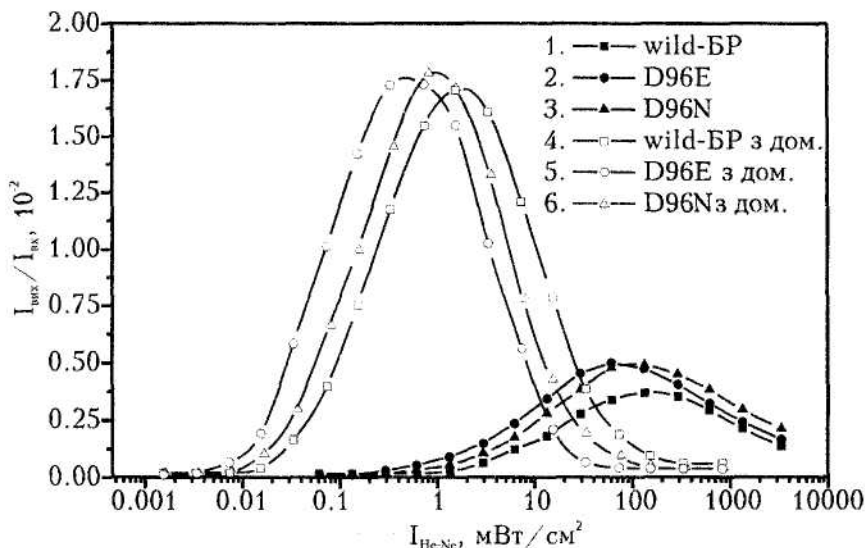


Рис. 3. Залежність величини фотоанізотропного відгуку В-типу від інтенсивності збуджуючого He-Ne лазера для полімерних плівок з звичайним БР (1), генетичними мутантами D96E (2) і D96N (3) та для плівок з пластичними домішками у полімерній матриці (4-6)

Другий метод утворення фотоіндукованої анізотропії, який раніше не був описаний, полягає у використанні фотоіндукованого анізотропного переходу $M412 \Rightarrow bR570$ під дією синього лінійно поляризованого світла. Однак, у незбудженому стані всі молекули БР знаходяться у формі bR570. Тому, щоб ізотропно переводити їх у стан M412, треба одночасно з цим опромінювати їх природно або циркулярно поляризованим світлом, довжина хвилі якого попадає в полосу поглинання основної форми bR570. Анізотропію, яка індукується при цьому у плівці з БР, можна назвати анізотропією М-типу, оскільки вона з'являється завдяки анізотропним властивостям інтермедіата M412. Для того, щоб навести у плівці значну за величиною анізотропію, треба якнайбільше молекул перевести у стан M412. Тому для дослідження фотоанізотропного відгуку М-типу була використана плівка з найменшою інтенсивністю насичення на основі мутанта БР D96E з пластичними домішками у полімерній матриці. Інтенсивність циркулярно поляризованого червоного світла дорівнювала $I_{\text{He-Ne}} = 35 \text{ мВт/см}^2$ і відповідала стану повного насичення. На рис. 4 зображена залежність вихідного сигналу $I_{\text{вих}}$ від інтенсивності світла He-Cd лазера. Як і для анізотропії В-типу, існує оптимальна інтенсивність збуджуючого пучка He-Cd лазера $I_{\text{опт}}$, при якій величина $I_{\text{вих}}$ максимальна. Однак, на відміну від анізотропії В-типу, $I_{\text{опт}}$ не є сталою величиною для зразка і визначається інтенсивністю накачки He-Ne лазера $I_{\text{He-Ne}}$.

Для переведення молекул у форму M412 не обов'язково використовувати циркулярно поляризоване випромінювання He-Ne лазера. Лінійно поляризоване червоне світло великої інтенсивності внаслідок насичення також переводить практично усі молекули у форму M412. Так при інтенсивності лінійно поляризованого випромінювання $I_{\text{He-Ne}} = 35 \text{ мВт/см}^2$ досліджувана плівка перебуває у стані насичення, анізотропія В-типу майже не реєструється. Під дією лінійно поляризованого синього світла у плівці наводиться анізотропія. Але величина фотоанізотропного відгуку сильно залежить від кута між площинами поляризації червоної та синьої накачок. Якщо поляризації випромінювання He-Ne та He-Cd лазерів співпадають, фотоанізотропія практично не наводиться (рис. 4, крива 2). Максимальне значення інтенсивності вихідного сигналу $I_{\text{вих}}$ досягається за ортогональної поляризації випромінювання червоного і синього світла (рис. 4, крива 3). При цьому воно приблизно в три рази більше значення, яке досягається для анізотропії М-типу. Збільшення фотоанізотропного відгуку пов'язане з тим, що при такому збудженні використовуються як анізотропні властивості

молекули БР у формі М412, так і в основному стані bR570. Тому, в строгому розумінні, таку анізотропію можна назвати змішаною анізотропією В-М-типу. Як і у випадку з анізотропією М-типу, інтенсивність синього випромінювання $I_{\text{опт}}$, при якій наводиться максимальна анізотропія, не є сталою величиною і визначається інтенсивністю червоної накачки $I_{\text{He-Ne}}$.

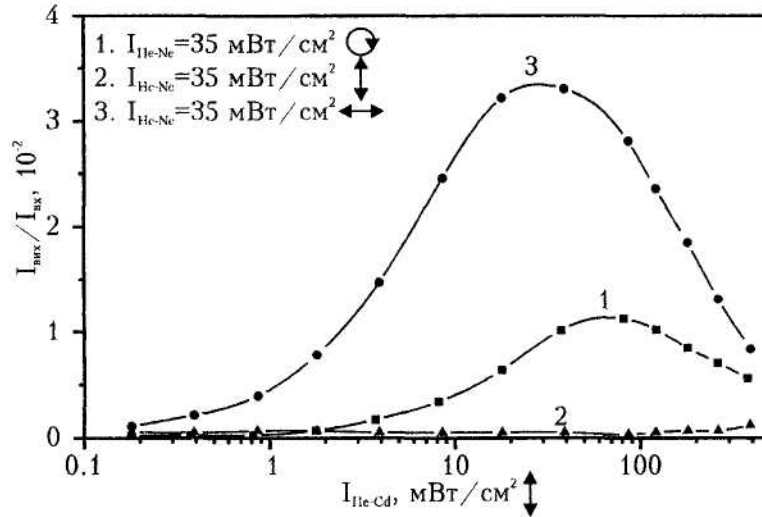


Рис. 4. Залежність величини фотоанізотропного відгуку від інтенсивності випромінювання He-Cd лазера при трьох різних поляризаціях випромінювання He-Ne лазера

Теоретичний аналіз. Поява анізотропії при збудженні лінійно поляризованим випромінюванням, довжина хвилі якого потрапляє в полосу поглинання вихідної форми bR570 (анізотропія В-типу), знайшла пояснення у рамках електродипольної взаємодії поляризованого світла з молекулами БР [1, 5]. Використаємо такий же підхід при розгляді утворення та інтенсивнісної залежності анізотропії М-типу та В-М-типу.

Нехай на зразок падають два промені, які характеризуються різними інтенсивностями I_1 та I_2 , станом поляризації та довжинами хвиль λ_1 та λ_2 . Розглянемо найпростіший випадок, в якому довжина хвилі першого променя λ_1 попадає тільки в полосу поглинання bR570 (поглинання у формі М412 відсутнє), а другого – тільки в полосу поглинання форми М412 (поглинання у формі bR570 відсутнє). Спрощене балансне рівняння, яке описує швидкість зміни концентрації молекул БР у вихідній формі bR570 N^B та формі М412 N^M , має вигляд:

$$\frac{dN^B}{dt} = \sigma_2^M A^M \frac{I_2}{h\nu_2} N^M - \sigma_1^B A^B \frac{I_1}{h\nu_1} N^B + \frac{N^M}{\tau}, \quad (1)$$

де σ_1^B і σ_2^M – перерізи поглинання молекули БР у формі bR570 на довжині хвилі λ_1 та у формі М412 на довжині хвилі λ_2 ; A^B і A^M – квантові виходи фотоіндукованих переходів bR570 \Rightarrow М412 і М412 \Rightarrow bR570; $I_1/h\nu_1$ та $I_2/h\nu_2$ – густини потоку фотонів для першого та другого збуджуючих променів; τ – середній час спонтанного переходу М412 \Rightarrow bR570. Вважається, що у довільний момент часу $N^B + N^M = N_0$, де N_0 – загальна концентрація молекул БР, які приймають участь у фотоциклі.

Хоча молекули БР анізотропно поглинають світло, за відсутності освітлення плівка є ізотропною, оскільки молекули ізотропно розподілені за всіма можливими напрямками у площині зразка. Питома кутова концентрація молекул у стані bR570, орієнтованих під деяким кутом φ , рівна $N_0/2\pi$. Імовірність поглинання залежить від орієнтації молекул БР відносно напрямків осей еліпсу поляризації та еліптичності збуджуючого світла. Переріз поглинання молекули, довга вісь якої орієнтована під кутом φ до осі ОУ у декартовій системі координат ХУ у площині плівки, матиме вигляд:

$$\sigma_{1,2}^{B,M}(\varphi) = \frac{1}{1 + \xi_{1,2}^2} \left(\sigma_{||1,2}^{B,M} (\cos^2(\varphi - \chi_{1,2}) + \xi_{1,2}^2 \sin^2(\varphi - \chi_{1,2})) + \sigma_{\perp 1,2}^{B,M} (\sin^2(\varphi - \chi_{1,2}) + \xi_{1,2}^2 \cos^2(\varphi - \chi_{1,2})) \right), \quad (2)$$

де індекси В і М відповідають формам bR570 і M412; індекси 1 та 2 – першому та другому променям; σ_{\parallel} і σ_{\perp} – перерізи поглинання молекулою світла, поляризованого вздовж та перпендикулярно довгій осі молекули; χ – кут, який задає орієнтацію напрямку великої осі еліпсу поляризації відносно осі ОУ; ξ – еліптичність збуджуючого променя.

Анізотропію поглинання молекули у формі bR570 на довжині хвилі λ_1 та у формі M412 на довжині хвилі λ_2 можна характеризувати за допомогою молекулярного дихроїзму k_1^B та k_2^M , де:

$$k_1^B = \frac{\sigma_{\parallel 1}^B}{\sigma_{\perp 1}^B}, \quad k_2^M = \frac{\sigma_{\parallel 2}^M}{\sigma_{\perp 2}^M}. \quad (3)$$

У стаціонарному випадку встановлюється нерівномірний за кутом φ розподіл питомої концентрації молекул БР, який з урахуванням (1) і (2) приймає вигляд:

$$\left(\frac{\partial N^B}{\partial \varphi}\right)_{\text{стац}} = \frac{1 + \sigma_2^M(\varphi) A^M \frac{I_2}{h\nu_2} \tau}{1 + \sigma_2^M(\varphi) A^M \frac{I_2}{h\nu_2} \tau + \sigma_1^B(\varphi) A^B \frac{I_1}{h\nu_1} \tau} \cdot \frac{N_0}{2\pi}. \quad (4)$$

Розглянемо три часткові випадки, які відповідають трьом різним поляризаціям збуджуючих променів.

1. Перший промінь поляризований циркулярно, другий – лінійно вздовж осі ОУ (анізотропія М-типу).

2. Обидва збуджуючі промені мають однакову лінійну поляризацію вздовж осі ОУ.

3. Перший промінь поляризований лінійно вздовж осі ОХ, другий поляризований ортогонально до першого вздовж осі ОУ (анізотропія В-М-типу).

При цьому у плівці в усіх трьох випадках наводиться подвійне променезаломлення, напрямок осі якого співпадає з напрямком поляризації другого променя і яке визначається наступним інтегралом:

$$n_y - n_x \sim \frac{1 - k_{\text{месм}}^B}{1 + k_{\text{месм}}^B} \int_0^{2\pi} \left(\frac{\partial N^B}{\partial \varphi}\right)_{\text{стац}} (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) d\varphi, \quad (5)$$

де $k_{\text{месм}}^B$ – молекулярний дихроїзм форми bR570 для тестуючого променя. Оптична густина плівки також змінюється завдяки фотохромному ефекту і визначається як:

$$D = D_0 \int_0^{2\pi} \left(\frac{\partial N^B}{\partial \varphi}\right)_{\text{стац}} d\varphi. \quad (6)$$

Після інтегрування (5) і (6) одержуємо:

$$n_y - n_x \sim -2 \frac{1 - k_{\text{месм}}^B}{1 + k_{\text{месм}}^B} \frac{EH - FG}{H^2} \left(\frac{G}{\sqrt{G^2 - H^2}} - 1 \right), \quad (7)$$

$$D = D_0 \left(\frac{F}{H} + \left(\frac{E}{G} - \frac{F}{H} \right) \frac{G}{\sqrt{G^2 - H^2}} \right), \quad (8)$$

де величини E , F та G однакові для всіх трьох випадків:

$$E = 2 + a_2(1 + k_2^M), \quad F = a_2(1 - k_2^M), \quad G = 2 + a_1(1 + k_1^B) + a_2(1 + k_2^M), \quad (9)$$

а змінна H для випадків 1, 2 та 3 рівна:

$$1. \quad H = a_2(1 - k_2^M); \quad (10)$$

$$2. \quad H = a_2(1 - k_2^M) + a_1(1 - k_1^B); \quad (11)$$

$$3. \quad H = a_2(1 - k_2^M) - a_1(1 - k_1^B). \quad (12)$$

Параметри a_1 та a_2 пропорційні інтенсивностям першого та другого променів, відповідно, та рівні:

$$a_1 = \sigma_{\parallel 1}^B A^B \frac{I_1}{h\nu_1} \tau, \quad a_2 = \sigma_{\parallel 2}^M A^M \frac{I_2}{h\nu_2} \tau. \quad (13)$$

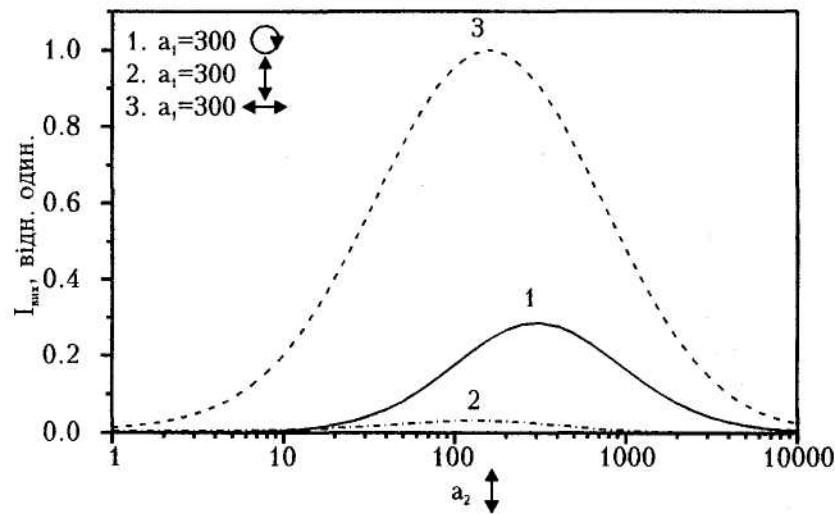


Рис. 5. Розрахункова величина фотоанізотропного відгуку при одночасному збудженні двома променями, довжина хвилі одного з яких потрапляє в полосу поглинання форми bR570 (параметр a_1 пропорційний його інтенсивності I_1), а другого – в полосу поглинання форми M412 (a_2 - I_2). Поляризації збуджуючих променів вказані на рисунку

Інтенсивність сигналу, який пройде при цьому через схрещені поляризатор та аналізатор, які розташовані під кутом 45° до осі OY, при малих модуляціях показника заломлення буде визначатися як:

$$I_{\text{вих}} \sim 10^{-D} (n_y - n_x)^2 I_{\text{вх}}. \quad (14)$$

На рис. 5 представлений результат розрахунку залежності інтенсивності вихідного сигналу від параметра a_2 , пропорційного інтенсивності другого збуджуючого променя для випадків 1, 2 та 3 при $a_1 = 300$. Молекулярний дихроїзм форми bR570 для першого збуджуючого променя k_1^B та для тестування $k_{\text{тест}}^B$ приймався рівним 0.04 згідно з [1]. Молекулярний дихроїзм форми M412 k_2^M був визначений шляхом підбору для найкращого збігу результатів експерименту та розрахунку і становив 0.1.

З формул (7–12) можна бачити, що коли виконується умова $a_1 \gg 1$ (інтенсивність накачки достатня для того, щоб за відсутності другого променя перевести практично всі молекули у збуджений стан M412), максимальна анізотропія наводиться при деякій оптимальній інтенсивності другого променя $a_{2\text{опт}}$, яка пропорційна a_1 . Це дає додаткові можливості для керування величиною фотоанізотропного відгуку, змінюючи як інтенсивність першого, так і другого променів. Одночасне збільшення інтенсивностей обох променів призводить до збільшення швидкості запису/стирання анізотропії. Тому використання фотоіндукованої анізотропії В-М-типу стає перспективним у пристроях для оптичної обробки інформації, які працюють в реальному масштабі часу [6].

ЛІТЕРАТУРА:

1. Всеволодов Н.Н., Дюкова Т.В., Корчемская Е.Я. и др. Нелинейный Вейгерт-эффект в пленках "Биохром" на основе бактериородопсина // Украинский физический журнал, 1984. – Т. 29. – С. 1120–1122.

2. *Hampp N., Brauchle C. and Oesterhelt D.* Bacteriorhodopsin wildtype and variant aspartate⁹⁶→asparagine as reversible holographic media // *Biophysical Journal*, 1990. – V. 58. – P. 83–93.
3. *Haronian D., Lewis A.* Elements of a unique bacteriorhodopsin neural network architecture // *Applied Optics*, 1991. – V. 30. – № 5. – P. 597–608.
4. *Imam H., Lindvold L.R. and Ramanujam P.S.* // Photoanisotropic incoherent-to-coherent converter using a bacteriorhodopsin thin film // *Optics Letters*, 1995. – V. 20. – № 2. – P. 225–227.
5. *Korchemskaya E., Soskin M., Stepanchikov D.* Nonlinear polarization interaction in bacteriorhodopsin films with anisotropically saturating absorption // *SPIE Proceedings*, 1995. – V. 2802. – P. 200–210.
6. *Korchemskaya E., Stepanchikov D.* Real-time selective image processing using photoinduced anisotropy of bacteriorhodopsin polymer films // *SPIE Proceedings* (in press).
7. *Renner T., Hampp N.* Bacteriorhodopsin-films for dynamic time average interferometry // *Optics Communications*, 1993. – V. 96. – P. 142–149.
8. *Thoma R., Hampp N., Brauchle C. and Oesterhelt D.* Bacteriorhodopsin films as spatial light modulators for nonlinear-optical filtering // *Optics Letters*, 1991. – V. 16. – № 9. – P. 651–653.

КОРЧЕМСЬКА Олена Яківна – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник відділу оптичної квантової електроніки Інституту фізики НАН України, Київ.

Наукові інтереси:

- нелінійна оптика;
- поляризаційна голографія;
- оптична обробка інформації.

СТЕПАНЧИКОВ Дмитро Абрамович – асистент кафедри фізики Житомирського державного педагогічного інституту ім. І. Франка.

Наукові інтереси:

- нелінійна оптика;
- поляризаційна голографія;
- оптична обробка інформації.