

**Н. Н. ВСЕВОЛОДОВ, Г. Р. ИВАНИЦКИЙ,
М. С. СОСКИН, В. Б. ТАРАНЕНКО**
(Киев — Москва)

ПЛЕНКИ БИОХРОМ — РЕВЕРСИВНАЯ СРЕДА ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ

Введение. Биохром — биологический фотохромный материал на основе светочувствительных биологических комплексов природного происхождения*. Практически все процессы поглощения и трансформации света в живой природе реверсивны: одна и та же молекула или комплекс молекул многократно трансформируют энергию квантов солнечного света в энергию жизнедеятельности. Механизмы фотохромных процессов живой природы наиболее хорошо изучены в хлорофилл-белковых и ретиналь-белковых светочувствительных биологических комплексах (СБК). Первые природа использует в растениях, водорослях и фотосинтезирующих микроорганизмах для фотосинтеза, вторые — в глазах животных и человека (как элемент зрительных органов) и в некоторых микроорганизмах (для ориентации и фотосинтеза). Указанные СБК в принципе можно использовать для создания светочувствительных сред технического назначения [1].

Цель статьи — показать на примере одного из ретиналь-белковых СБК микробного происхождения — бактериородопсина (БР), способного к реверсивным фотохимическим превращениям как в живой клетке, так и вне ее, — возможность использования СБК в качестве фоторегистрирующего материала. Предварительные исследования сенситометрических характеристик фотохромных пленок на основе природного БР показали их конкурентоспособность в ряду известных органических и неорганических фотохромов и стимулировали дальнейшую работу в создании и исследовании свойств таких биологических фотохромов, названных позже биохромами [2—5]. Необходимо отметить, что создание технических устройств и систем на основе биологических материалов природы планеты — новое направление науки, делающее первые шаги [6], и СБК занимают в нем не последнее место [7].

Структура и фотохимический цикл пленок биохрома. СБК БР выделяется из оболочки галофильных микроорганизмов в виде фрагментов толщиной 5 нм и размером 0,5—1,5 мкм в поперечнике. Каждый такой фрагмент содержит десятки и сотни тысяч молекул БР, «уложенных» природой в монослой и упорядоченных в виде гексагональной двумерной кристаллической решетки. Такие фрагменты названы пурпурными мембранами, и именно из них состоит светочувствительная матрица биохрома на основе БР (в дальнейшем биохром — БР). На рис. 1 показан один из вариантов биохрома — БР пленочного типа.

Диапазон светочувствительности пленок биохрома — БР лежит в области 400—700 нм с максимумом при 570 нм. Освещение в пределах полосы поглощения (импульсное или непрерывное) приводит к ее исчезновению и появлению фотоиндуцированной полосы в фиолетовой области спектра с максимумом при 410 нм (рис. 2), причем скорость этого процесса тем больше, чем больше интенсивность возбуждающего света. Время темнового возврата этой формы в исходную зависит от способа приготовления пленки, от экспозиции и спектрального состава возбуждающего света (табл. 1), и, по существу, определяет время хранения оптической информации. Это связано с особенностями фотохимического цикла

* Впервые разработан в 1978 г. в Институте биологической физики АН СССР на основе бактериального родопсина и его аналогов в рамках программы «Родопсин», руководитель академик Ю. А. Овчинников.

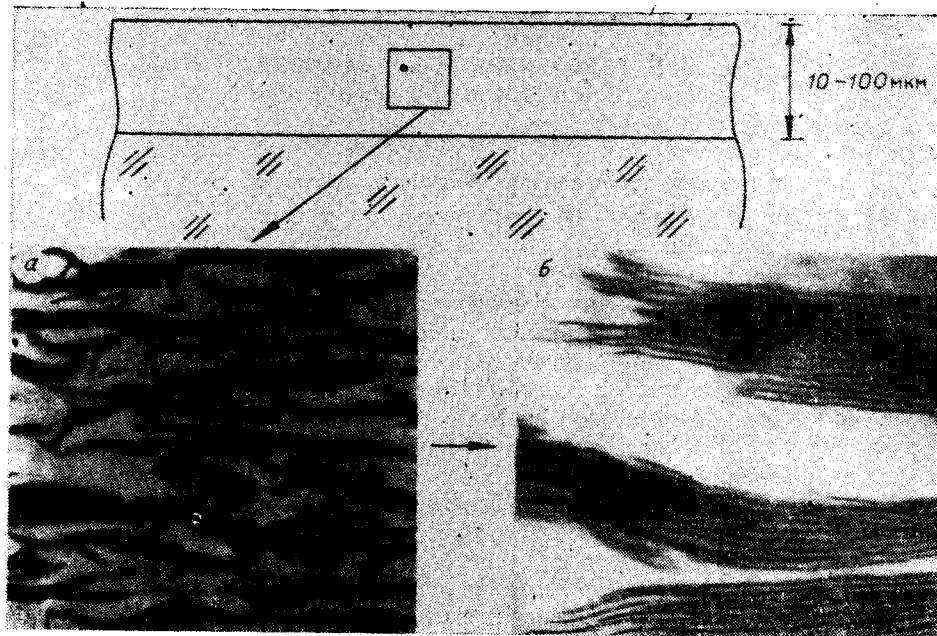


Рис. 1. Структура пленки биохрома — БР:
 а — ориентация и б — упаковка фрагментов пурпурных мембран в полимерной матрице.

БР, имеющего в своем составе несколько фотоинтермедиагов, с различными спектральными и временными характеристиками. Подсветка синим светом с максимумом при 410 нм резко ускоряет возврат в исходное состояние и является одним из простых способов стирания записанной информации. Число циклов запись — стирание — запись, вероятно, много более 100 000, так как даже после такого количества циклов или непрерывного облучения лазерным излучением 514 нм мощностью 100—200 Вт/см² в течение многих часов никаких заметных деструктивных изменений в пленках биохрома — БР не наблюдалось. Это обусловлено чрезвычайно высокой однородностью пленки по молекулярному составу. Чувствительность некоторых образцов достигает теоретического предела для фотохромов — $5 \cdot 10^{-4}$ Дж/см². Большинство же образцов имеет чувствительность порядка 10^{-3} Дж/см² (изменение оптической плотности на 0,5 отн. ед. в максимуме

полосы поглощения при исходной оптической плотности, равной 1 отн. ед.).

Разрешающая способность материала определяется размером фоточувствительного элемента, в данном случае молекулой БР, имеющей размер 3—4 нм. Таким образом, разрешение пленок биохрома — БР заведомо больше $10\,000\text{ мм}^{-1}$, что достаточно для любого типа оптической записи, особенно для голографической.

К достоинствам биохромов вообще и БР в

Таблица 1

Спектральный состав света: лампа накалывания через светофильтр	Время экспонирования 3 с Освещение 5000 лк		Время экспонирования 60 с Освещение 500 лк	
	П/время хранения, с	Чувствительность, Дж/см ² × 10 ³	П/время хранения, с	Чувствительность, Дж/см ² × 10 ³
Зеленый ЗС10	7	2	80	7
Сине-желтый ЖЭС18	8	2	65	3
Желтый ЖС17	7	2,5	50	7
Оранжевый ОС12	6	3	60	6

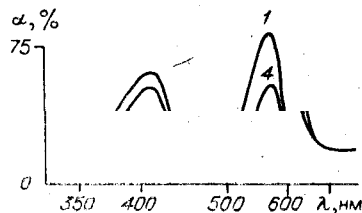


Рис. 2. Спектр поглощения пленки биохрома — БР:

в исходном состоянии (1), после возбуждения лампой накаливания через фильтр ЖС17, 10^5 эрг/см² (2), темновой возврат в исходное состояние через 60 с после выключения возбуждающего света (3) и через 180 с (4).

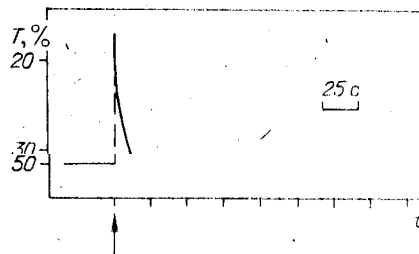


Рис. 3. Кинетика восстановления фотоиндуцированной формы при 410 нм после действия импульса света (показана стрелкой) длительностью ~ 1 мс.

частности нужно отнести простоту и экологическую чистоту производства, так как все препараты водорастворимы. Для изготовления пленок используется стандартная технология. В перспективе использование биохимических методов модификации белков, геной инженерии для получения более производительных микроорганизмов позволит управлять свойствами биохромов. Уже сейчас первый метод дал возможность получить серию цветных биохромов на основе аналогов БР [1]. В таких пленках, наряду со смещением спектрального положения максимума полосы поглощения, изменяются также временные и некоторые другие характеристики.

Добавим, что пленки биохрома — БР не требуют специальных условий хранения. Пленка, изготовленная в 1978 г., прекрасно работает и до сих пор в пределах тех характеристик, которыми она обладала при «рождении». Фотохимические свойства биохромов — БР зависят от влажности матрицы, но методы защиты от влаги желатиновых и других водорастворимых полимерных матриц в пленочной технологии разработаны хорошо. Кроме того, предварительные работы по использованию неводорастворимых матриц для получения биохромов дали положительные результаты.

Динамическая фоторегистрация. Высокие чувствительность и разрешение пленок биохрома делают возможным их использование для временного хранения побитовой информации, например, на оптических дисках или фишках в системах оперативной обработки оптической информации. Характеристики биохромов, рассчитанные природой на видимый спектр излучения солнца, позволяют использовать простые источники света типа лампы накаливания и дешевые He—Ne-лазеры. Показано, что обычной фотовспышкой можно за 1 мс контактным способом записать изображение, штриховое или полутоновое, а затем с помощью той же лампы-вспышки, но с ослабленной интенсивностью перенести его на обычную фотопленку, например «Микрат-300». При этом за время существования изображения (даже если это секунды, рис. 3) можно сделать несколько десятков копий. Таким образом, биохром используют в качестве промежуточного носителя в репрографии для получения микрофиш с материалов большого размера.

В области дальнего ультрафиолета чувствительность пленок биохрома — БР крайне мала и только при больших интенсивностях наступает необратимое обесцвечивание. Возможно, специальная сенсibiliза-

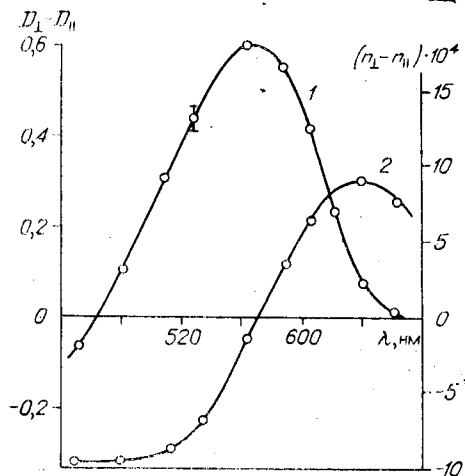


Рис. 4. Дисперсия наведенного дихроизма ($D_{\perp} - D_{\parallel}$) (1) и двулучепреломления ($n_{\perp} - n_{\parallel}$) (2) при возбуждении светом с $\lambda = 633$ нм и $I = 15$ мВт/см².

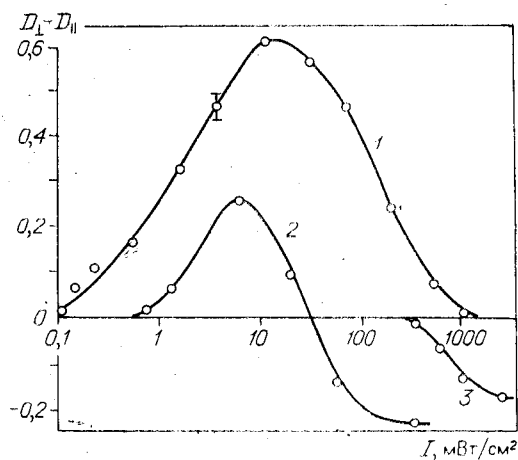


Рис. 5. Зависимость наведенного дихроизма от интенсивности возбуждающего излучения на длине волны 633 (1), 458 (2), 442 нм (3) (длина волны тестирующего излучения 570 нм).

ция биохрома к УФ-излучению даст возможность сделать его фотоматериалом для необратимой регистрации оптической информации.

Динамический вейгерт-эффект. Если поместить пленку биохрома — БР между скрещенными поляризаторами, то на выходе наблюдается темное поле при любом угле поворота пленки относительно ее нормали. Это свидетельствует об отсутствии выделенных направлений в плоскости пленки. Под действием же линейно поляризованного излучения, длина волны которого попадает в полосу поглощения исходной формы, называемой БР570, в пленке наводится оптическая ось, параллельная поляризации излучения, т. е. пленка биохрома становится оптически анизотропной. После отключения возбуждающего излучения пленка возвращается в исходное изотропное состояние за время порядка времени перехода из фотоиндуцированной формы, называемой *M*, в форму БР570. Именно в этом и состоит существенное отличие динамического вейгерт-эффекта от классического, для которого анизотропия пленок сохраняется сколь угодно долго после отключения записывающего излучения.

Стационарные и кинетические характеристики динамического вейгерт-эффекта в пленках биохрома — БР исследованы в работах [8—12]. На рис. 4, 5 приведены результаты измерений стационарных значений дихроизма и двулучепреломления. Отметим, что наведенный дихроизм принимает максимальное значение при 570 нм, что соответствует максимуму поглощения формы БР570, а двулучепреломление при этом равно нулю независимо от длины волны возбуждающего излучения и его интенсивности. В то же время знак наведенного дихроизма, а значит и двулучепреломления, зависит от длины волны как возбуждающего, так и тестирующего света. Так, при возбуждении на длинах волн 633, 515, 488 нм и тестировании на длине волны 570 нм дихроизм положителен, а при возбуждении на 442 нм — отрицателен, и, наконец, при возбуждении в изобестической точке на 458 нм знак дихроизма зависит от плотности мощности возбуждающего света.

Полученные результаты нашли качественное объяснение в рамках модели обратимого анизотропного фотообесцвечивания БР. Стационарная концентрация молекул в форме БР570 определяется исходя из балансового уравнения

$$\sigma A (I/h\nu) N = (N_0 - N) / \tau, \quad (1)$$

где σ — сечение поглощения молекул в форме БР570; A — квантовый

выход формы M ; $I/h\nu$ — плотность потока фотонов; N — концентрация молекул в форме БР570; τ — время релаксации. В (1) необходимо учесть, что молекулярное поглощение зависит от угла между векторами дипольного момента молекулы БР и электрического поля световой волны в соответствии с формулой

$$\sigma = \sigma_{\parallel} \cos^2 \theta, \quad (2)$$

где σ_{\parallel} — поглощение вдоль структурной оси молекулы БР.

Максимальное значение наведенной анизотропии зависит от степени молекулярного дихроизма БР570 и от вида исходной функции распределения молекул БР570 по ориентациям. Рассмотрим два предельных случая распределения линейных диполей: сферу, т. е. истинно изотропное распределение, и круг, когда молекулы равномерно распределены по углам в плоскости пленки. В первом случае фотостационарное распределение молекул БР570, устанавливающееся под действием линейно поляризованного света, дает следующие выражения для поглощения вдоль и перпендикулярно наведенной оси:

$$\alpha_{\parallel} = \frac{3\alpha_0}{a} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{a}} \operatorname{arctg} \sqrt{a} \right);$$

$$\alpha_{\perp} = \frac{3\alpha_0}{a} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1+a}{a}} \ln \left| \frac{\sqrt{\frac{1+a}{a}} + 1}{\sqrt{\frac{1+a}{a}} - 1} \right| - 1 \right), \quad (3)$$

где $\alpha_0 = (\sigma_{\parallel} N_0)/3$, $a = (\sigma_{\parallel} A \tau)/h\nu$. Во втором случае наведенный дихроизм определяется выражениями

$$\alpha_{\parallel} = \frac{2\alpha_0}{a} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1+a}} \right);$$

$$\alpha_{\perp} = \frac{2\alpha_0}{a} (\sqrt{1+a} - 1). \quad (4)$$

Здесь $\alpha_0 = (\sigma_{\parallel} N_0)/2$. Анализ этих выражений показывает, что в обоих случаях наведенный дихроизм как функция интенсивности возбуждающего излучения имеет вид кривой с максимумом, спадающей до нуля при высоких уровнях возбуждения, что качественно согласуется с экспериментом (см. рис. 5, кривая 1). В то же время во втором случае максимальный дихроизм примерно в 2 раза больше, чем в первом, а экспериментально измеренное значение максимального дихроизма соответствует промежуточному случаю исходного распределения молекул БР570, причем ближе к случаю ориентации молекул в плоскости. О частичной ориентации молекул БР570 в плоскости пленки свидетельствует и прямое измерение собственного дихроизма пленок при их тестировании линейно поляризованным светом, падающим под некоторым углом по отношению к нормали пленки.

Смена знака наведенной анизотропии связана со светочувствительностью молекул в форме M : свет, длина волны которого приходится на полосу поглощения формы M , ускоряет возврат молекул в исходную форму и тем самым сдвигает равновесное распределение молекул БР570 по ориентации.

Голографическая запись. Принципиальная возможность использования пленок биохрома — БР для импульсной голографической записи рассматривалась в [13]. Как было показано в [8, 14], пленки пригодны и для непрерывной записи по двух- и четырехлучковым голографическим схемам с дифракционной эффективностью до 5%. Голографическое изображение предметов легко наблюдается визуально [15]. Высокая спектральная (во всем видимом диапазоне спектра) и энергетическая чувствительность даст возможность использовать биохром — БР для полихроматической голографической записи [16].

Таблица 2

Состояние поляризации пучков				Дифракционная эффективность, отн. ед.
Запись		Считывание		
Опорный	Сигнальный	Восстанавливающий	Дифрагированный	
↑	↑	↑	↑	2,7
		↔	↔	1,1
↑	↔	↑	↔	1,0
		↔	↑	
○	○	○	○	2,5
		○	○	
○	○	○	○	2,5
		○		0

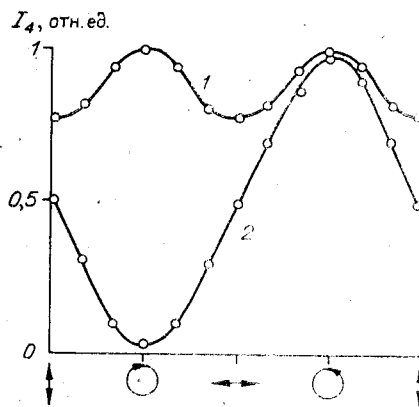


Рис. 6. Зависимость интенсивности отраженной волны I_4 от эллиптичности сигнальной волны:

волны накачки циркулярно поляризованы и вращаются в плоскости пленки навстречу друг другу (1) или в одном и том же направлении (2).

Благодаря анизотропным свойствам фотоотклика (динамический вейгер-эффект), в пленках биохрома — БР возможна запись поляризационных голограмм, в частности, при интерференции двух взаимно ортогональных (линейных или циркулярных) пучков [8, 10, 11]. Важно знать, как изменяется состояние поляризации при считывании поляризационных голограмм и как соотносятся между собой дифракционные эффективности различных поляризационных голограмм. Эти основные характеристики для четырех базисных поляризационных решеток представлены в табл. 2. Запись решеток осуществлялась двумя когерентными пучками на длине волны 633 нм, угол между которыми составлял $5-10^\circ$, а их интенсивность примерно соответствовала линейному участку кривой фотоотклика. Считывание производилось непосредственно в процессе записи с помощью дополнительного пучка, распространяющегося по направлению опорного пучка. Измерялся дифрагированный пучок, распространяющийся по направлению сигнального пучка. Состояние поляризации и относительная эффективность дифрагированного пучка представлены в последних двух графах табл. 2. Дифракционная эффективность решеток нормирована на эффективность решетки, записанной двумя взаимно перпендикулярными пучками с линейной поляризацией. Видно, что эффективности различных поляризационных решеток в пленках биохрома — БР близки друг к другу. В то же время в других известных средах с анизотропным фотооткликом (протравной чисто желтый, метиловый оранжевый и др.) различие в эффективностях указанных поляризационных решеток превышает 30 раз.

Такое сочетание эффективностей поляризационных голографических решеток в совокупности с большой разрешающей способностью биохрома — БР (не менее 6000 мм^{-1}) позволили реализовать высококачественное пространственно-поляризационное обращение волнового фронта, не пользуясь схемой встречного четырехпучкового взаимодействия [17]. На рис. 6 представлена зависимость интенсивности отраженной волны от эллиптичности сигнального пучка. Накачка осуществлялась двумя распространяющимися навстречу друг другу пучками, поляризованными циркулярно и вращающимися в плоскости пленки биохрома либо в разных (кривая 1), либо в одном и том же направлении (кривая 2). В первом случае наблюдалось полное пространственно-поляризационное обращение волнового фронта, качество которого составляло не менее 99% (поляри-

зационное качество обращенной волны характеризуется отношением интенсивности на «своей» поляризации к полной интенсивности обращенной волны). Качество поляризационного обращения волнового фронта оставалось высоким в широком диапазоне интенсивности взаимодействующих волн вплоть до насыщения среды, а также при некотором рассогласовании пучков накачки как по интенсивности, так и по поляризации. В случае же когда циркулярные волны накачки вращаются в одну и ту же сторону (рис. 6, кривая 2), обращенная волна не является поляризационно-сопряженной по отношению к сигнальной волне, а ее интенсивность изменяется в широких пределах, спадая до нуля, что соответствует случаю записи и считывания поляризационной голограммы, представленному в нижней строке табл. 2.

Поляризационное самовоздействие и оптическая бистабильность. Поскольку фотохимический цикл БР протекает при чрезвычайно низких интенсивностях света и характеризуется практически полным отсутствием необратимых превращений, весьма привлекательным представляется использование биохрома в качестве оптически нелинейной среды для исследования эффектов самовоздействия и оптической бистабильности [18, 19].

Благодаря анизотропии фотоотклика биохрома — БР наблюдается поляризационное самовоздействие: при прохождении эллиптически поляризованного света наводимый в среде дихроизм приводит к деформации эллипса поляризации, а двулучепреломление — к развороту азимута поляризации. После прохождения излучения (633 нм) через пленку биохрома — БР наблюдались незначительное изменение эллиптичности и заметный поворот азимута, что свидетельствует о преимущественно фазовом характере нелинейности на этой длине волны. Для пленок толщиной около 100 мкм поворот азимута составлял $\sim 20^\circ$ при интенсивности падающего пучка ~ 10 мВт/см², что соответствует огромной величине удельного коэффициента самовращения, равной $\sim 2,5$ см/мВт. Следует отметить, что величина эффекта самовращения зависит от эллиптичности и интенсивности падающего излучения, однако совершенно не чувствительна к ориентации азимута поляризации падающего излучения.

Поляризационные эффекты наблюдаются также в нелинейном интерферометре Фабри — Перо с пленкой биохрома — БР. При перестройке длины интерферометра Фабри — Перо с помощью пьезокерамики осуществлены преобразование эллипса поляризации и поворот его азимута [19]. Такая система позволяет преобразовывать изменение интенсивности падающего света в изменение состояния его поляризации (от линейной до круговой).

Если пленка биохрома — БР находится в пассивном плече трехзеркального резонатора аргонового лазера, то наблюдается гистерезис зависимости выходной мощности лазера от тока накачки [18]. При установлении тока в пределах петли гистерезиса производилось чисто оптическое управление генерацией лазера от внешнего источника света. Излучение в желто-зеленой области спектра (фотообесцвечивание пленки) вызывало включение генерации, а выключение генерации осуществлялось при воздействии излучения в синей области спектра (фотоокрашивание пленки). Время переключения ограничивается временем образования формы M и составляет ~ 50 мкс. Возникновение оптической бистабильности в данной системе обусловлено наличием положительной обратной связи по величине потерь в составном резонаторе лазера: возникновение генерации приводит к просветлению пленки биохрома, а следовательно, к снижению потерь в резонаторе, что, в свою очередь, вызывает дальнейшее нарастание мощности излучения.

Заключение. В природе обнаружены десятки типов различных СБК, сотни их аналогов и производных синтезированы биохимиками. На сегодня исследована лишь ничтожная часть их, но первые примеры, приведенные в данной статье, вселяют оптимизм. Перспективной представляется более совершенная ориентация фрагментов в пленках биохрома —

только биохромы на хлорофилл-белковых комплексах обеспечат «прорыв» в ИК-диапазон спектра. Работы в этом направлении только начинаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Светочувствительные биологические комплексы и оптическая регистрация информации/Под ред. Г. Р. Иваницкого. Пуццино: ИБФ АН СССР, 1985.
2. Всеволодов Н. Н., Дружко А. Б. О возможности использования биологических комплексов в качестве фотосред.— В кн.: Тезисы I Всесоюз. конф. по оптическому изображению и регистрирующим средам. Л.: ФТИ АН СССР, 1982, с. 256.
3. Всеволодов Н. Н. и др. Изменение показателя преломления в пленке на основе бактериородопсина.— В кн.: Тезисы I Биофизического съезда. М.: МГУ, 1982, ч. II, с. 2214.
4. Всеволодов Н. Н. и др. Использование пленок биохром в качестве среды для оптической регистрации информации.— В кн.: Тезисы IV Всесоюз. школы по оптической обработке информации. Минск: ИФ АН БССР, 1982, с. 240.
5. Всеволодов Н. Н. Биологические комплексы как фоторегистрирующие материалы.— В кн.: Тезисы IV Всесоюз. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам. Черногоровка: ИОХФ АН СССР, 1984, с. 118.
6. Иваницкий Г. Р. Биологические микроустройства.— Вестн. АН СССР, 1984, № 3, с. 118.
7. Всеволодов Н. Н., Иваницкий Г. Р. Биологические светочувствительные комплексы как технические фотоносители информации.— Биофизика, 1985, т. 30, с. 1.
8. Бурыкин Н. М. и др. Светоиндуцированная анизотропия бактериородопсина.— УФЖ, 1983, т. 28, с. 1269.
9. Всеволодов Н. Н. и др. Нелинейный вейгерт-эффект в пленках биохром на основе бактериородопсина.— УФЖ, 1984, т. 29, с. 1107.
10. Всеволодов Н. Н. и др. Фотоиндуцированный обратимый эффект двулучепреломления в пленках биохром.— В кн.: Тезисы IV Всесоюз. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам. Черногоровка: ИОХФ АН СССР, 1984, с. 111.
11. Burykin N. M. et al. Photoinduced anisotropy in biochrom films.— Opt. Commun., 1985, v. 54, P. 2, p. 68.
12. Всеволодов Н. Н. и др. Светоиндуцированная анизотропия в пленках биохром.— В кн.: Светочувствительные биологические комплексы и оптическая регистрация информации. Пуццино: ИБФ АН СССР, 1985, с. 115.
13. Бункин Ф. В. и др. Дифракционная эффективность бактериородопсина и его аналогов.— Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 7, № 24, с. 1471.
14. Всеволодов Н. Н. и др. Попутное четырехпучковое взаимодействие в пленках биохром.— В кн.: Светочувствительные биологические комплексы и оптическая регистрация информации. Пуццино: ИБФ АН СССР, 1985, с. 125.
15. Всеволодов Н. Н., Полторацкий В. А. Голограммы на биологическом фотохромном материале биохром.— ЖТФ, т. 55, вып. 10, с. 2093.
16. Костылев Г. Д., Всеволодов Н. Н. Полихроматическая запись голограмм на пленках биохром.— В кн.: Светочувствительные биологические комплексы и оптическая регистрация информации. Пуццино: ИБФ АН СССР, 1985, с. 149.
17. Зельдович Б. Я., Шкунов В. В. Пространственно-поляризационное обращение волнового фронта при четырехфотонном взаимодействии.— Квант. электроника, 1979, т. 6, с. 629.
18. Баженов В. Ю. и др. Гигантская нелинейность и оптическая бистабильность на основе обратимых фотопревращений бактериородопсина в пленках биохром.— В кн.: Тезисы XII Всесоюз. конференции по когерентной и нелинейной оптике. М.: МГУ, 1985, ч. 1, с. 325.
19. Баженов В. Ю. и др. Амплитудно-поляризационное самовоздействие в нелинейном интерферометре Фабри—Перо с пленкой биохром.— В кн.: Светочувствительные биологические комплексы и оптическая регистрация информации. Пуццино: ИБФ АН СССР, 1985, с. 130.

Поступила в редакцию 25 октября 1985 г.