

ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМ. Ю. ФЕДЬКОВИЧА

На правах рукопису

КУЛІКОВСЬКА Ольга Андріївна

**НЕЛІНІЙНА МОДУЛЯЦІЙНО-ПОЛЯРИЗАЦІЙНА
СПЕКТРОСКОПІЯ СЕРЕДОВИЩ НА ОСНОВІ
БАКТЕРІОРОДОПСИНУ**

01.04.05 - оптика, лазерна фізика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Чернівці-1996



00743875 (Y)

Диссертация

Робота виконана в Інституті фізики НАН України

Науковий керівник

кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Тараненко Віктор Борисович

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, завідуючий відділом
Тарасов Георгій Григоровичкандидат фізико-математичних наук, доцент
Підкамінь Леонід Йосипович

Провідна організація:

Ужгородський державний університет,
м. Ужгород

Захист відбудеться "26" срудня 1996 р. о 14 годині
на засіданні спеціалізованої Вченої ради К07. 01. 05 при
Чернівецькому державному Університеті ім. Ю. Федьковича
за адресою: 274012, м. Чернівці, вул. Кошобинського, 2.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Чернівецького державного
університету.

Автореферат розісланий "25" листоп. 1996 р.

Вчений секретар
спеціалізованої Вченої ради

Полянський П. В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дана робота належить до розділу нелінійної поляризаційної оптики [1] найважливіших фотоактивних біополімерів [2-4], що на протязі останніх десяти років є сферою інтенсивних наукових досліджень в усьому світі. Вже самі перші дослідження показали, що гігантська анізотропна нелінійність таких біополімерів як бактеріородопсин надзвичайно приваблива для вирішення цілого ряду актуальних завдань прикладної оптики, а саме: оптичної обробки інформації, створення оптичної пам'яті великої місткості, тощо.

Проте подальший розвиток цього напрямку потребує ефективних методів дослідження нелінійних світлоіндукованих процесів у бактеріородопсині, механізму його функціонування, що є досить складними і, не зважаючи на значну кількість робіт, остаточно не з'ясованими. Поряд з такими нелінійно-оптичними явищами і методами на їх основі, як генерація 2-ї гармоніки, одно- та двофотонне поглинання, виводжена чотиреххвильова взаємодія, невиводжена по частоті двопучкова взаємодія, заслуговує на увагу і векторна двопучкова взаємодія (ДПВ). Поляризаційний аспект ДПВ залишився поза увагою, проте він обіцяє стати достатньо універсальним, точним і простим інструментом дослідження нелінійних середовищ.

Тому вивчення векторної ДПВ та створення на її основі нового методу дослідження оптичної нелінійності є актуальною задачею. З іншого боку актуальним є також його використання для дослідження БР і його аналогів, як нелінійно-оптичних середовищ, та вивчення фізичних процесів, які лежать в основі функціонування цього унікального світлочутливого білка.

Метою роботи було дослідити перетворення оптичної поляризації при векторній двопучковій взаємодії в ізотропних (центросиметричних) нелінійних середовищах з комплексною тензорною нелінійністю та розробити на його основі прецизійний метод нелінійної модуляційно-поляризаційної спектроскопії, а також одержати з його допомогою нові відомості про стаціонарні та нестаціонарні світлоіндуковані процеси в середовищах, що містять бактеріородопсин.

Для досягнення цієї мети вирішувались такі конкретні завдання:

- проведено теоретичний аналіз ДПВ з врахуванням поляризації взаємодіючих хвиль у загальному випадку для ізотропних середовищ, що мають комплексну тензорну

нелінійність; в результаті проведеного аналізу встановлено залежність нелінійної зміни параметрів поляризації від амплітудної та фазової частин комплексних компонент тензора нелінійності;

- розроблено метод нелінійної модуляційно-поляризаційної спектроскопії, який дозволяє за станом поляризації двох взаємодіючих пучків визначати комплексні компоненти тензора нелінійності, вивчати процеси збудження та релаксації нелінійності; створено експериментальну установку - прецизійний нелінійний поляризаційно-модуляційний спектрометр;
- розроблений метод застосовано для дослідження суспензій та полімерних плівок природного BR_{IT} та генетично модифікованого BR_{D396N} : визначено фази і модулі комплексних компонент тензора нелінійності, час релаксації, коефіцієнт дифузії.

Методи дослідження. У роботі розроблено і застосовано оригінальний метод нелінійної модуляційно-поляризаційної спектроскопії.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що в ній вперше:

- показано, що при взаємодії двох пучків однакової частоти, але різної поляризації, в ізотропних середовищах з комплексною нелінійністю (як ізотропною, так і анізотропною) в загальному випадку відбувається перетворення поляризації взаємодіючих пучків, яке визначається параметрами нелінійності середовища; у випадку слабкої взаємодії встановлено простий зв'язок між зміною стану поляризації пучків та дійсною і уявною частинами компонент тензора нелінійності;
- запропоновано використати векторну ДПВ для дослідження комплексної нелінійності та створено на її основі новий метод нелінійної модуляційно-поляризаційної спектроскопії;
- одержано нові відомості про фотовідгук бактеріородопсину, зокрема: для BR_{D96N} визначено модулі і фази комплексних компонент тензора нелінійності, час релаксації нелінійності, коефіцієнт дифузії, виявлено нові складові у кінетиці дійсної частини комплексної нелінійності, відсутні в уявній частині, обумовлені поглинанням інтермедіатів, відмінність фазових частин нелінійності BR_{IT} і BR_{D396N} .

Практична цінність роботи полягає в тому, що в ній:

розроблено новий метод точного вимірювання комплексних компонент тензора нелінійності, який базується на векторній взаємодії двох пучків: одного - з

фіксованою поляризацією і фазою, іншого - з промодульованою у часі поляризацією і(або) фазою, що призводить до модуляції поляризації обох пучків на виході, яка вимірюється за сигналом биття ортогональних компонент поляризації;

у межах методу нелінійної модуляційно-поляризаційної спектроскопії запропоновано новий спосіб точного вимірювання поляризації оптичних хвиль при їх векторній взаємодії в нелінійних середовищах (0.1-0.3% для амплітуд поля, 2-6" для фаз), який має самостійне практичне значення;

за допомогою розробленого методу виміряно стаціонарні значення комплексних компонент тензора нелінійності, а також часову динаміку їх нелінійного збудження і багатоступеневої релаксації, коефіцієнт дифузії, час релаксації.

Положення, що виносяться на захист:

1. При когерентній та некогерентній векторній двопучковій взаємодії у центросиметричних середовищах з комплексною тензорною нелінійністю в загальному випадку відбувається перетворення оптичної поляризації пучків внаслідок взаємодії ортогональних компонент поляризації на динамічних ґратках та анізотропії. У наближенні слабкої взаємодії існує аналітичний зв'язок параметрів поляризації пучків (еліптичності і азимута еліпса поляризації та інтенсивності) з параметрами нелінійності середовища.

2. Визначення стаціонарних значень комплексних компонент тензора нелінійності досягається при когерентній векторній двопучковій взаємодії шляхом часової модуляції поляризації одного з пучків на вході, яка призводить до модуляції поляризації обох пучків на виході, та порівняння вихідних і вхідних сигналів биття ортогональних компонент поляризації.

3. Визначення динаміки комплексних компонент тензора нелінійності досягається при некогерентній двопучковій взаємодії у нелінійному інтерферометрі шляхом модуляції фази опорного пучка і порівняння вихідних сигналів биття, виміряних у стробоскопічному режимі.

4. Одержані для суспензій і полімерних плівок природного та генетично модифікованого (*D96N*) бактеріородопсину експериментальні результати містять нову інформацію про молекулярні процеси функціонування бактеріородопсину, зокрема, засвідчують наявність прямо не пов'язаних з хромофором структурних змін білка

впродовж фоточиклу, наявність у хромофору молекули в основному стані відмінної від нуля поперечної компоненти в поглинанні і зміни його орієнтації в процесі світлоіндукованого переходу з основного стану до інтермедиату М.

Вірогідність наукових результатів забезпечена використанням сучасних вимірювальних приладів та обладнання з відомими характеристиками, керування режимами вимірювань та збору даних за допомогою персонального комп'ютера, а також числової обробки одержаних експериментальних даних.

Особистий внесок автора полягає в проведенні більшості експериментальних досліджень та обробки результатів, участі в теоретичних розрахунках і інтерпретації одержаних даних.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на 1-й і 2-й Міжнародних конференціях з голографії та кореляційної оптики (Чернівці, 1993р., 1995р.), Міжнародній конференції з нелінійно-оптичних властивостей органічних матеріалів (Сан Дієго, США, 1993), Міжнародному семінарі з оптичної діагностики матеріалів та елементів для опто-, мікро- і квантової електроніки (Київ, 1993р., 1995р.), Польсько-Українському семінарі з оптоелектронної метрології (Ланцут, Польща, 1994р.), Міжнародній конференції з фотоактивних органічних матеріалів (Авіньон, Франція, 1995р.), Міжнародній конференції з матеріалів для нелінійної оптики (Валь Торенс, Франція, 1996р.), а також на семінарах Інституту фізики НАН України.

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано 9 робіт, перелік яких дається наприкінці автореферату.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність проведених в дисертаційній роботі досліджень, сформульовано мету роботи, визначена наукова новизна а також викладені положення, що виносяться до захисту.

Перший розділ містить відомості про структуру бактеріородопсину та механізм його функціонування, огляд літературних джерел по ДПВ у центросиметричних середовищах. Подано ідею векторної ДПВ та проведено аналіз когерентної взаємодії для випадку ізотропної нелінійності.

Виявлений близько двадцяти років тому у так званих пурпурних мембранах галобактерій, бактеріородопсин являє собою білок, що складається з 248 амінокислотних залишків, до одного з яких у якості хромофору приєднаний ретиналь [5]. Під дією світла відбувається ізомеризація ретиналю і замкнутий цикл хімічних перетворень, який супроводжується переносом протону через мембрану. Спектральні інтермедіати циклу мають різні спектри поглинання у всій видимій області спектру і різний час життя. Тому у збудженому стані таке середовище являє собою суміш спектральних інтермедіатів, представлених зі своєю вагою, а збудження і релаксація є складним багатоступеневим процесом.

Матеріали на основі бактеріородопсину є здебільшого макроскопічно ізотропними середовищами з нелінійними заломленням та поглинанням, які можуть бути як ізотропними, так і анізотропними. Ізотропну нелінійність мають суспензії пурпурних мембран, оскільки досить висока оберտальна рухливість пурпурних мембран усереднює анізотропні молекули по орієнтаціях. З іншого боку, трансляційна рухливість має бути невеликою, щоб не зашкоджати запису динамічних ґраток. Полімерні плівки, у яких молекули бактеріородопсину фіксовані в полімерній матриці і тому позбавлені оберտальної рухливості, мають анізотропний нелінійний відгук. Проте лінійний показник заломлення залишається статистично ізотропним [2]. В загальному випадку нелінійність таких середовищ описується тензором кубічної сприйнятливості 4-го рангу, який налічує чотири ненульових комплексних компоненти, три з яких - незалежні: $\hat{\chi}_{1111} = \hat{\chi}_{1122} + \hat{\chi}_{1221} + \hat{\chi}_{1212}$ [6], комплексний характер $\hat{\chi}$ враховує нелінійні поглинання і заломлення $\hat{\chi}_{ijkl} = \text{Re}(\hat{\chi}_{ijkl}) + i \text{Im}(\hat{\chi}_{ijkl}) = |\hat{\chi}| \exp(i\phi)$.

Як добре відомо, вироджена когерентна ДПВ в середовищах такого типу не призводить до перекачки енергії з одного пучка в інший, якщо наведена світлом ґратка показника заломлення збігається по фазі з інтерференційною картиною, що її записує. Щоб уникнути цього, необхідно забезпечити їх розбіжність у просторі, що найчастіше досягається зняттям виродження по частоті або фазі [7,8]. На цей час невироджена ДПВ вивчена теоретично і реалізована експериментально, більш того, використовується для дослідження комплексної нелінійності, як то Керівської чи

резонансних середовищ з насиченням. Проведений аналіз стосується випадку, коли оба пучки мають однакову поляризацію, а нелінійність середовища ізотропна. Для середовищ з анізотропним фотовідгуком реалізована некогерентна взаємодія двох пучків з різною поляризацією, коли оптична анізотропія, індукована помпуюванням, змінює поляризацію пробного пучка. Можна припустити, що вироджена по частоті, але не вироджена по поляризації ДПВ, призводить до перетворення поляризації пучків без перекачки енергії між ними. Проте подібного аналізу ДПВ з врахуванням векторної природи взаємодіючих хвиль досі проведено не було.

Взаємодія двох пучків, що мають однакову частоту, але різну поляризацію, описується системою зв'язаних рівнянь, подібною за формою до рівнянь для чотирихвильової взаємодії [9], коли роль хвиль накачки і сигнальних хвиль відіграють ортогональні компоненти поляризації пучків. Розв'язати таку систему рівнянь у загальному випадку можна лише числовими методами. Аналітичний розв'язок одержано в наближенні слабкої взаємодії [1*]. Розглянемо його для найпростішого випадку, коли середовище має ізотропну нелінійність, а один з пучків на вході поляризований лінійно, наприклад у площині x , інший - довільно. Позначимо їх r та m , відповідно. Тоді в наближенні слабкої взаємодії і за умови $A_{my}(0) \ll A_{rx}(0), A_{mx}(0), A_{ry}(0) = 0$ на виході середовища маємо амплітуди ортогональних компонент поляризації r -пучка $A_{rx}(L), A_{ry}(L)$ та різниці фаз між ними ϕ_r :

$$\frac{A_{rx}(L)}{A_{rx}(0)} = \left[1 + k \operatorname{Im}(\hat{\chi}) \tilde{L} (1 + p c_{mx}) I_0 \right] \exp(-\alpha L/2),$$

$$\frac{A_{ry}(L)}{A_{my}(0)} = k |\hat{\chi}| \tilde{L} p \sqrt{c_{rx} c_{mx}} I_0 \exp(-\alpha L/2), \quad (1)$$

$$\phi_r = \phi - \frac{\pi}{2} + \frac{1}{2} k \operatorname{Re}(\hat{\chi}) \tilde{L} p (c_{rx} + c_{mx} - c_{my}) I_0.$$

Тут і далі: $\phi = \arctan[\operatorname{Im}(\hat{\chi})/\operatorname{Re}(\hat{\chi})] \pm (\pi/2)(1 - \operatorname{Re}(\hat{\chi})/|\operatorname{Re}(\hat{\chi})|)$ - аргумент комплексної нелінійності, $\tilde{L} = [1 - \exp(-2k\alpha L)]/2k\alpha$ - нормована товщина нелінійного

середовища, $c_{rx} = A_{rx}^2(0)/I_0(0)$ та $c_{mx,y} = A_{mx,y}^2(0)/I_0(0)$ - нормовані інтенсивності ортогональних компонент на вході, I_0 - повна інтенсивність пучків, α - інтенсивнісний коефіцієнт поглинання, k - хвильове число. Ці рівняння описують еліпс поляризації. Пучок r , поляризований лінійно на вході, має еліптичну поляризацію на виході. Це нелінійне перетворення поляризації визначається нелінійністю середовища та взаємодією усіх 4-х ортогональних компонент поляризації пучків.

У другому розділі запропоновано і реалізовано метод виміру стану поляризації пучків та визначення на його основі таких параметрів нелінійності як модулі і фази комплексних компонент тензора нелінійності, час релаксації нелінійності, коефіцієнт дифузії. Приведено експериментальні дані, одержані за допомогою цього методу, для суспензій та полімерних плівок пурпурних мембран.

Проведений аналіз невідродженої по поляризації ДПВ виявив досить простий аналітичний зв'язок зміни поляризації пучків з дійсною і уявною частинами $\hat{\chi}$, що дозволяє використати векторну ДПВ для визначення параметрів нелінійності середовищ. Як видно з (1) вклади амплітудної і фазової частин $\hat{\chi}$ розділилися, і для їх визначення достатньо порівняти поляризації пучків на вході і виході. Для цього придатний стандартний компенсаційний кутомірний спосіб, проте точність його невелика. Ми запропонували об'єднати переваги високочутливого інтерференційного та модуляційного методів: промодулювати поляризацію m -пучка на вході, змінюючи різницю фаз між його ортогональними компонентами $\delta_{m0}(t)$ [1*,5*]. При повільній, порівняно з часом релаксації нелінійності, модуляції можемо скористатися стаціонарними розв'язками (1), врахувавши, що на виході будуть промодульовані поляризації обох пучків, в тому числі і r : різниця фаз між його ортогональними компонентами $\Delta_r(t) = \delta_{m0}(t) + \varphi_r$. Ідею цього методу пояснює Рис.1. Якщо пучок r з промодульованою поляризацією пропустити через аналізатор, вісь якого нахилена під невеликим кутом Ψ до осі u , то одержимо сигнал биття, обумовлений інтерференцією ортогональних компонент поляризації:

$$I_r(t, \Psi) = A_{rx}^2(L) \sin^2 \Psi + A_{ry}^2(L) \cos^2 \Psi + A_{rx}(L) A_{ry}(L) \sin 2\Psi \cos[\Delta_r(t)] \quad (2)$$

Його амплітуда визначається амплітудами $A_{rx}(L)$ і $A_{ry}(L)$, а фаза - різницею фаз

між ними $\Delta_r(t)$. Отже, за сигналом биття, можна визначити поляризацію пучка, а, значить, і комплексну нелінійність середовища.

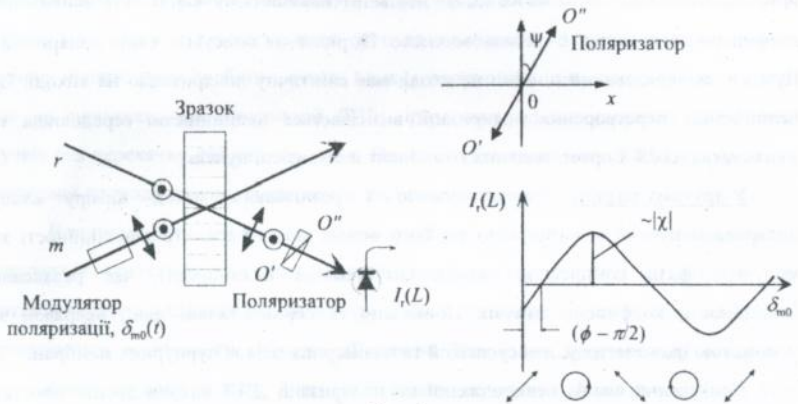


Рис. 1.

Позитивною якістю такого методу є можливість пригнічення сильної хвилі нульового порядку при відповідному повороті осі аналізатора, що дозволяє досліджувати малоефективні динамічні ґратки [2*].

Експериментальна апробація методу проводилась для дослідження нелінійності BR_{HT} і $BR_{D3\%N}$ [10]. В якості зразків використовувались водно-гліцеринові суспензії пурпурних мембран, як джерело випромінювання - неперервний He-Ne лазер (633нм). Один із взаємодіючих пучків (m) проходить через поляризаційний інтерферометр. Його поляризація задавалась положенням дзеркала, встановленого на п'єзокераміку в одному з плеч інтерферометра. Період модуляції поляризації становив бсек. і значно перевищував час релаксації нелінійності. Поляризація пучка r була лінійною. Керування вимірами, збір та обробка експериментальних даних здійснювались за допомогою персонального комп'ютера, з використанням програмного забезпечення, розробленого В.Ю.Баженовим. Виміряні таким чином сигнали биття є результатом усереднення 100 вимірів і при апроксимації їх функцією (2) дають значення амплітуд x - і y -компонент поляризації та різниці фаз між ними. Проводилась серія вимірів для різних значень інтенсивності падаючих пучків. Апроксимація одержаних залежностей параметрів поляризації від інтенсивності виразами (1) дає змогу визначити модуль і

фазу комплексної нелінійності. Для прикладу, на Рис.2 зображені експериментальні та апроксимаційні (пунктир) криві для BR_{D96N} .

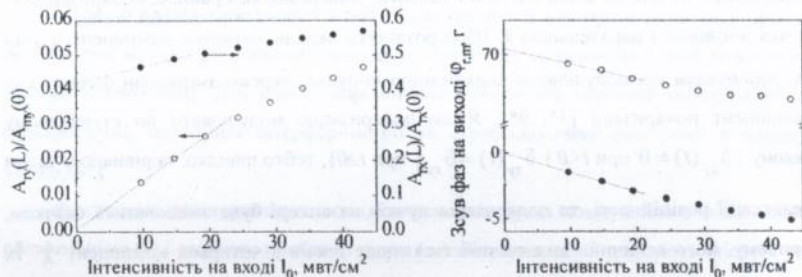


Рис. 2.

Результати обчислень модуля комплексної нелінійності $|\hat{n}_2|$ і її фази ϕ для BR_{WT} та

BR_{D96N} подані в таблиці [1*,2*,5*,9*].

Когерентна векторна ДПВ дозволяє також вивчати процеси дифузії у нелінійних

	BR_{WT}	BR_{D96N}
$\phi, \text{г}$	170.8 ± 0.3	160.4 ± 0.2
$ \hat{n}_2 , \text{см}^2/\text{мвт}$	$(3.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$
$\text{Im}(\hat{n}_2) / \text{Re}(\hat{n}_2)$	-0.162 ± 0.05	-0.356 ± 0.04
$D, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$8 \cdot 10^{-9} + 5 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-10} + 4 \cdot 10^{-9}$

матеріалах. Оскільки дифузія призводить до стирання динамічних ґраток, то ефективність когерентної нелінійної взаємодії визначається, крім коефіцієнту нелінійності, коефіцієнтом дифузії D та просторовим періодом ґратки Λ . Змінюючи кут між падаючими пучками і вимірюючи залежності стаціонарного фотовідгуку від періоду ґратки Λ , можна визначити коефіцієнт дифузії. У таблиці приведені значення D для водно-гліцеролових суспензій в залежності від концентрації гліцеролу.

Наголосимо, що одержані для суспензій дані - це усереднені по орієнтаціях молекул характеристики, які не дають відомостей про анізотропію самих молекул. Щоб мати таку інформацію, необхідно дослідити анізотропну нелінійність. Рівняння, що описують векторну ДПВ в середовищі з анізотропною нелінійністю, значно складніші, ніж у випадку ізотропної нелінійності, оскільки включають в себе вже всі чотири комплексних компоненти тензора нелінійності, і враховують взаємодію як на динамічних ґратках, так і на наведеній анізотропії. На поляризацію пучків накладаються додаткові умови, пов'язані з тим, що при так званих власних

поляризаціях пучки проходять через нелінійне середовище без змін. Тому таких поляризацій пучків на вході потрібно уникати. Виберемо, як і раніше, поляризацію r -пучка лінійною і паралельною x . Щоб розділити вклади чотирьох компонент $\hat{\chi}$, ми запропонували промодулювати поляризацію m -пучка, окремо змінюючи фази x - і y -компонент поляризації [3*, 9*]. Якщо поляризацію модулювати по ступеневому закону $\{\delta_{xy}(t) = 0 \text{ при } t < 0 \text{ і } \delta_{xy}(t) = \delta_{xy0} \text{ при } t \geq 0\}$, тобто швидко, порівняно з часом релаксації нелінійності, то поляризація пучків на виході буде змінюватись скачком, причому, його величина визначатиметься лише двома з чотирьох компонент $\hat{\chi}$. Їх вклад можна розділити, якщо здійснити вимірювання в двох конфігураціях поляризатора: відкритій (паралельно x) та майже закритій (під невеликим кутом до осі y). При цьому ми одержимо чотири сигнали биття, утворені інтерференцією ортогональних компонент поляризації пучка, кожний з яких визначається лише однією комплексною компонентою тензора $\hat{\chi}$, причому, фаза сигналу биття визначається фазою відповідної комплексної компоненти, а амплітуда - відповідним модулем. Отже, вимірюючи чотири сигнали биття, ми можемо визначити модулі і фази чотирьох комплексних компонент тензора нелінійності.

Описаний вище метод дослідження середовищ з анізотропною нелінійністю продемонстровано для полімерних плівок BR_{D96N} . Визначено фази та співвідношення дійсних і уявних частин компонент тензора нелінійної сприйнятливості: $\phi_{1111} = -110.3^\circ \pm 0.2^\circ$, $\phi_{1221} = -108.5^\circ \pm 0.2^\circ$, $|\hat{\chi}_{1111}|/|\hat{\chi}_{1221}| = 2.82 \pm 0.02$. Відповідно маємо: $\text{Re}(\hat{\chi}_{1111})/\text{Re}(\hat{\chi}_{1221}) = 2.76 \pm 0.05$ і $\text{Im}(\hat{\chi}_{1111})/\text{Im}(\hat{\chi}_{1221}) = 3.11 \pm 0.05$. Ці значення дещо відрізняються від розрахованих в рамках моделі "випалювання дірок" у кутовому розподілі фіксованих у жорсткій матриці ідеальних лінійних диполів ($\text{Re}(\hat{\chi}_{1111})/\text{Re}(\hat{\chi}_{1221}) = \text{Im}(\hat{\chi}_{1111})/\text{Im}(\hat{\chi}_{1221}) = 3$). Різницю можна пояснити тим, що хромофор молекули БР в основному стані має відмінну від нуля поперечну компоненту в поглинанні, а в процесі світлоіндукованого переходу з основного стану до інтермедіату М змінює свою орієнтацію.

Підкреслимо, що одержані результати стосуються фотостационарного стану середовища. Однак, для такого складного середовища як бактеріородопсин важливо

знати не тільки стаціонарні характеристики, а й прослідкувати динаміку збудження та релаксації нелінійності.

Третій розділ присвячено аналізу некогерентної векторної ДПВ та розробці на її основі методу дослідження динаміки збудження та релаксації усіх компонент тензора нелінійності. Для цього запропоновано об'єднати переваги поляризаційної спектроскопії, нелінійної інтерферометрії та стробоскопічної ресстрації в одному методі [8*].

Розглянемо некогерентну взаємодію сильного пучка помпування з фіксованою поляризацією (p) і слабого пробного пучка (m). Рівняння, що її описують, містять усі чотири комплексних компоненти тензора нелінійності, проте відсутні члени, які відповідають за взаємодію на динамічних ґратках. Аналітичні розв'язки знайдено у наближенні слабкої взаємодії для випадків лінійно і циркулярно поляризованого помпування: залежність амплітуд компонент поляризації від інтенсивності помпування задається уявними частинами $\hat{\chi}_{ijkl}$, а фаз - дійсними. Таким чином, для визначення дійсних і уявних частин комплексних компонент тензора нелінійності достатньо виміряти зміни амплітуд і фаз компонент поляризації пробного пучка, індуковані хвилею помпування.

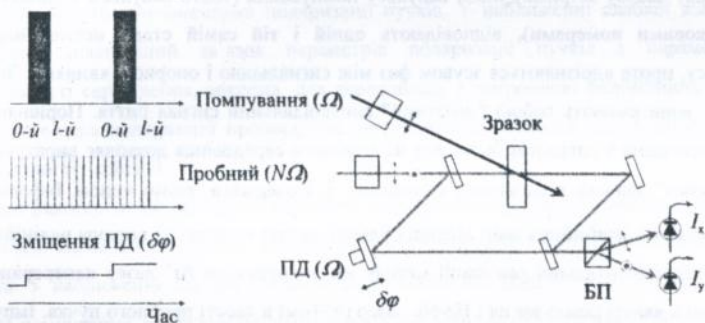


Рис. 3.

Для цього ми запропонували метод, принципова схема якого зображена на Рис.3. У нелінійному інтерферометрі Маха-Цендера пробний пучок розділяється на дві частини: одна (сигнальна) проходить через плече із зразком нелінійного матеріалу, інша (опорна) - через пусте плече із п'єзодзеркалом ПД, що дозволяє змінювати

різницю фаз між ними. На виході вони інтерферують, утворюючи після біпризми БП синусоїдальні сигнали биття I_x , та I_y . Вимірюючи зміни амплітуд і фаз цих сигналів, індуковані помпуванням, можна визначити зміни компонент поляризації пробного пучка, а, отже, і комплексні компоненти тензора нелінійності.

Цей аналіз, строго проведений для стаціонарної взаємодії, можна застосувати і для дослідження динаміки, якщо врахувати співвідношення, які описують збудження і релаксацію нелінійності. У найпростішому випадку, коли імпульс помпування має прямокутну форму, а нелінійність характеризується однією постійною часу τ , збудження нелінійних поглинання і заломлення пропорційне $[1 - \exp(-t / \tau)]$, а релаксація - $[\exp(-t / \tau)]$.

Щоб точно виміряти динаміку нелінійних змін, ми використали стробоскопічний принцип реєстрації: імпульси помпування періодично (з частотою Ω) індукують у середовищі нелінійні зміни, які тестуються значно коротшими за час релаксації пробними імпульсами з частотою $N\Omega$. Від одного імпульсу помпування до іншого п'єзодзеркало трохи зміщується, вносячи додаткову невелику різницю фаз $\delta\varphi$ між лінійним і нелінійним плечами інтерферометра. Усі пробні імпульси, що мають однакову часову затримку після імпульсу помпування (тобто імпульси з однаковими порядковими номерами), відповідають одній і тій самій стадії нестационарного процесу, проте вдрізняються зсувом фаз між сигнальною і опорною хвилями. Зібрані разом, вони являють собою "миттєвий" синусоїдальний сигнал биття. Порівняння N таких сигналів з сигналом биття для незбуреного середовища дозволяє вирахувати N "миттєвих" значень відповідних компонент $\hat{\chi}$ і одержати, таким чином, інформацію про динаміку нелінійних змін дійсної і уявної частин компонент тензора нелінійності. Для експериментальної реалізації методу ми використали Ag^+ лазер неперервної дії (515нм) в якості помпування і He-Ne лазер (633нм) в якості пробного пучка. Імпульси утворювались за допомогою електро-оптичних та акусто-оптичних модуляторів, керованих комп'ютером. Тривалість пробних імпульсів фіксована і складала 5мкс, а імпульсів помпування - змінювалась у межах 5мкс+10с. Частота імпульсів змінювалась від 0.1 до 1000Гц. За таких умов типова процедура вимірювання

еквівалентна ~40000 поодиноких вимірів, що забезпечує високу точність: для зміни амплітуд вона складас 0.1-0.3%, а для зміни фаз - 2-6 кутових хвилин.

На Рис.4 приведені одні з перших результатів по динаміці пропускання і зсуву фаз, індукованих лінійно поляризованою хвилею помпування, одержаних для полімерних плівок BR_{HT}. Видно, що індукований фазовий зсув досягає свого максимального значення швидше,

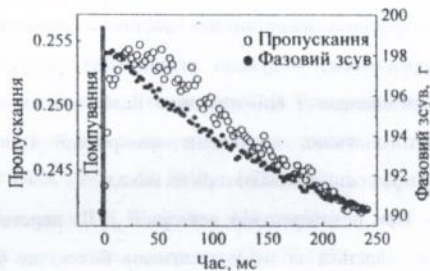


Рис. 4.

ніж індуковане пропускання. Можна припустити, що ця розбіжність обумовлена додатковим вкладом у заломлення, спричиненим структурними змінами білка, прямо не пов'язаними з хромофором.

У висновках сформульовані основні результати дисертаційної роботи:

- Показано, що при виродженій по частоті, але не виродженій по поляризації когерентній ДПВ перекачка енергії відбувається не між пучками, а між ортогональними компонентами поляризації пучків. У наближенні слабкої взаємодії знайдено аналітичний зв'язок параметрів поляризації пучків з параметрами нелінійності середовища, зокрема, для середовища з ізотропною нелінійністю зміна азимута еліпса поляризації пропорційна уявній частині комплексної нелінійності, а еліптичності - дійсній.
- При некогерентній векторній взаємодії двох пучків: сильного пучка помпування і слабого сигнального пучка, відбувається перетворення поляризації сигнального пучка. У наближенні слабкої взаємодії для лінійно або циркулярно поляризованого пучка помпування, зміна амплітуд ортогональних компонент поляризації пропорційна уявній частині $\hat{\chi}_{ijkl}$, а зміна фаз - дійсній.
- Для визначення стаціонарних значень комплексних компонент тензора нелінійності запропоновано використати когерентну ДПВ. Зміна стану поляризації визначається шляхом часової модуляції поляризації одного з пучків на вході і

порівняння вихідних та вхідних сигналів биття, утворених інтерференцією проєкцій ортогональних компонент поляризації на вісь аналізатора: в середовищах з ізотропною нелінійністю достатньо повільної (порівняно з часом фотовідгуку середовища) модуляції різниці фаз ортогональних компонент поляризації; а в середовищах з анізотропною нелінійністю необхідна швидка модуляція фаз обох ортогональних компонент поляризації і вимірювання сигналів биття у двох конфігураціях аналізатора на виході.

– При некогерентній векторній ДПВ перетворення поляризації сигнального пучка визначається за зміною сигналів биття, що утворюються при його інтерференції з опорним пучком з промодульованою фазою, виміряних до і після дії помпування. Стробоскопічний режим вимірювання та комп'ютерні збір і обробка даних дозволяють визначити динаміку всіх чотирьох комплексних компонент тензора нелінійності.

– Виявлена відмінність співвідношень амплітудної і фазової частин комплексної нелінійності $\text{Im}(\hat{\chi})/\text{Re}(\hat{\chi})$ для суспензій BR_{HT} (-0.162 ± 0.05) і BR_{D396N} (-0.356 ± 0.04) свідчить про те, що заміна амінокислоти *Asp96* на *Asn* впливає на фотовідгук через структурну зміну білка.

– Визначені для полімерних плівок BR_{D396N} співвідношення $\text{Re}(\hat{\chi}_{1111})/\text{Re}(\hat{\chi}_{1122}) = 2.76 \pm 0.05$ і $\text{Im}(\hat{\chi}_{1111})/\text{Im}(\hat{\chi}_{1221}) = 3.11 \pm 0.05$ відрізняються від розрахованих для ідеальних жорстко фіксованих лінійних диполів, що можна пояснити наявністю у хромофора молекули БР в основному стані відмінної від нуля поперечної компоненти в поглинанні і зміною його орієнтації в процесі світлоіндукованого переходу з основного стану до інтермедіату М.

– Когерентна векторна ДПВ дозволяє досліджувати також процеси дифузії у нелінійних матеріалах, які проявляються у залежності фотовідгуку від періоду наведеної ґратки. Коефіцієнти дифузії становлять $8 \cdot 10^{-9} + 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для BR_{HT} і $7 \cdot 10^{-10} + 4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для BR_{D396N} .

– Виявлена відмінність у динаміці індукованих фазового зсуву і пропускання свідчить на користь припущення про вклад у заломлення структурних змін білка, прямо не пов'язаних з хромофором.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

- 1.* Куликовська О.А., Тараненко В.Б., Шишкалова О.В. Нелінійне перетворення поляризації при виродженій двопучковій взаємодії як метод діагностики динамічних фотохромних середовищ // УФЖ. 1992. т.37. №4. с.551-557.
- 2.* Баженов В.Ю., Куликовська О.А., Тараненко В.Б., Шишкалова О.В. Вимірювання нелінійності фотохромних середовищ на основі нестационарного перетворення поляризації при двопучковій взаємодії // УФЖ 1992. т.37. №10. с.1475-1482.
- 3.* Баженов В.Ю., Куликовська О.А., Тараненко В.Б. Нелінійна модуляційна еліпсометрія анізотропних динамічних фотохромних середовищ // УФЖ 1993. т.38. №1. с.7-9.
- 4.* Taranenko V.B., Bazhenov V.Yu., Kulikovskaya O.A. Nonlinear modulated ellipsometry for characterization of biopolymers // SPIE proc. 1993. v.2853. p.206.
- 5.* Bazhenov V.Yu., Kulikovskaya O.A., Taranenko V.B. Nonlinear coherent polarimetry for measuring complex nonlinear index // Opt. Lett. 1994. v.19. №6. p.381-383.
- 6.* Taranenko V.B., Bazhenov V.Yu., Kulikovskaya O.A. Diagnostics of third-order nonlinear materials by nonlinear coherent polarimetry based on vector two-wave mixing // SPIE proc. 1994. v.2113. p.146-152.
- 7.* Taranenko V.B., Bazhenov V.Yu., Kulikovskaya O.A. Nonlinear polarization-modulated ellipsometry // Proc. Polish-Ukr. Seminar on Opto-electronics Metrology 1994. p.182-194.
- 8.* Taranenko V.B., Bazhenov V.Yu., Kulikovskaya O.A. Time-resolved nonlinear polarization spectroscopy for measuring transient absorption and refraction in isotropic materials // SPIE proc. 1995. v.2648. p.410-416.
- 9.* Taranenko V.B., Bazhenov V.Yu., Kulikovskaya O.A. Nonlinear polarization-modulated spectroscopy of bacteriorhodopsin and its analogs // Pure Appl. Opt. 1996. v.5. p.731-745.

Література, що цитувалась.

- 1.Желудев Н.И. // Усп. Физ. Наук. 1989. т.157. №4. с.683-717.
- 2.Bazhenov V.Yu., Soskin M.S., Taranenko V.B., Vasnetsov M.V. // Optical Processing and Computing / Ed. by H.H.Arsenault et al. Boston: Academic Press, 1989. p.103-143.
- 3.Oesterhelt D., Brauchle C., Hamp N. // Quarterly Rev. of Biophys. 1991. v.24. p.425-478.
- 4.Birge R.R. // Annu. Rev. Phys. Chem. 1990. v.41. p.683-733.
- 5.Oesterhelt D., Stoerkenius W. // Nature. 1971. v.233. №3852. p.149-152.

6. Бломберген Н. Нелинейная оптика.: Перевод с англ. М: Мир, 1966. 424с.
7. Kramer M.A., Tompkin W.R., Boyd R.W. // Phys.Rev.A. 1986. v.34. №3. p.2026-2031.
8. McMichael I., Yeh P., Beckwith P. // Opt. Lett. 1988. v.13. №6. p.500-502.
9. Лесник С.А., Хижняк А.И. // УФЖ. 1991. т.36. №10. с.1452-1478.
10. Soppa J., Otto J., Straub J. et al. // J. Biolog. Chem. 1989. v.264. p.13049-13056.

Kulikovska O.A.

Nonlinear polarization-modulated spectroscopy of bacteriorhodopsin-based media.

Thesis for Candidate of Science Degree in Physics and Mathematics.

01.04.05 - Optics, Laser Physics, Chernivtsy University, Chernivtsy, 1996.

The transformation of an optical polarization configuration taking place at a vector two-wave mixing (TWM) in a centrosymmetric medium with complex tensor nonlinearity is studied in this work. Novel precise nonlinear polarization-modulated spectroscopic method based on a vector TWM is proposed. The method is applied for investigation of steady-state and transient nonlinear characteristics of bacteriorhodopsin-based materials. New data on light-induced process in this retinal-protein complex are obtained and discussed.

Куликовская О.А. Нелинейная модуляционно-поляризационная спектроскопия сред на основе бактериородопсина.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 - Оптика, лазерная физика, Черновицкий госуниверситет, Черновцы, 1996.

В работе проведено исследование преобразования оптической поляризации при векторном двухпучковом взаимодействии в центросимметричных нелинейных средах с комплексной тензорной нелинейностью. Предложен прецизионный метод нелинейной модуляционно-поляризационной спектроскопии, основанный на векторном взаимодействии двух пучков. Метод применен для исследования стационарных и динамических нелинейных характеристик бактериородопсин-содержащих сред. Получены и проанализированы новые данные о светоиндуцированных процессах в этом ретиналь-белковом комплексе.

Ключові слова: векторна двопучкова взаємодія, модуляція оптичної поляризації, комплексні компоненти тензора нелінійності, бактериородопсин.

КУЛІКОВСЬКА Ольга Андріївна

НЕЛІНІЙНА МОДУЛЯЦІЙНО-ПОЛЯРИЗАЦІЙНА
СПЕКТРОСКОПІЯ СЕРЕДОВИЩ НА ОСНОВІ
БАКТЕРІОРОДОПСИНУ

Підписано до друку 07.11.1996. Формат паперу

Папір оветний 80 гр/м². Офсетний друк.

Ум.-друк. аркушів 1. Об.-вид. аркушів 0,7.

Тираж 100. Зам. **146**

Безкоштовно.

434 108

БЕЗКОШТОВНО

4 38 173
АВ 36.173