

# 叶绿素 A 和类胡萝卜素生物分子吸附膜的非线性光学效应

庄大奎 立群 王文耀 邱佩华

郁士贵

(中国科学院上海光机所)

(中国科学院上海植生所)

**摘要:** 吸附在光学表面上的叶绿素 A 和胡萝卜素生物分子膜, 在基波 ( $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ ) 激光作用下, 观察到叶绿素 A 的二次和三次谐波, 而对胡萝卜素仅观察到三次谐波信号。本文对胡萝卜素吸附分子膜只产生三次谐波而不产生二次谐波作了分析。

## Nonlinear optical effect of adsorbed layers of chlorophyll and carotenoid biological molecules

Zhuang Dakui, Li Qun, Wang Wenyao, Qiu Peihua

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai)

Yu Shigui

(Shanghai Institute of Plant Physiology, Academia Sinica, Shanghai)

**Abstract:** With the activation of fundamental laser wave ( $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ ) the biological monolayers of chlorophyll A and carotenoid molecules were adsorbed by the optical surface. The SHG and THG signals of chlorophyll A and the THG signal of carotenoid have been observed. Also discussed is that the adsorbed monolayer of carotenoid can only generate THG signal but not SHG.

### 一、引 论

本文研究了吸附于光学基质表面上的生物分子膜在基波  $1.06 \mu\text{m}$  的激光束作用下的非线性增强效应。

物质在强场作用下, 不仅能引起线性极化, 而且能引起非线性极化。其极化强度  $P$

和场强  $E$  的函数关系为:

$$P = \chi_1 E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \dots$$

式中,  $\chi_1$  为线性极化率,  $\chi_2, \chi_3 \dots$  分别为二阶、三阶非线性极化率。具有反演中心对称的晶体或多原子分子, 或是在溶液中随机取向的极性分子(如乙醇溶剂中的 Rh6G、Rh640 等), 其总的二阶极化率  $\chi_2$  等于零, 不产生二

收稿日期: 1986 年 6 月 24 日。

次谐波。对附着于基质表面的吸附分子,由于介质表面和吸附分子的相互作用,这时,将产生多种情况:若吸附分子为极性分子,则与基质表面相互作用产生有序排列;有反演对称中心的吸附分子,因与基质表面相互作用使其电子位移而失去中心对称性,从而使二阶极化率不再为零,因此可以产生二次谐波;无永久偶极矩的非极性分子在与光学基底表面作用时不一定能实现分子的有序排列,因而 $\chi_2$ 很小,不易观测到二次谐波信号。用耦合波方程可以算出从基波到二次、三次谐波的转换效率分别为<sup>[1~3]</sup>:

$$\eta_{SHG} \approx \frac{512\pi^3\omega^2}{c^3} |\chi_2|^2 \times \left[ \frac{\sin(L\Delta K/2)}{L\Delta K/2} \right]^2 I_1(\omega),$$

$$\eta_{THG} = \frac{2304\pi^4\omega^2}{c^4} |\chi_3|^2 \times \left[ \frac{\sin\left(\frac{L\Delta K}{2}\right)}{L\Delta K/2} \right]^2 I_1^2(\omega).$$

由于吸附分子膜厚度很薄, $L \rightarrow 0$ ,则相位因子项 $\left[ \frac{\sin\left(\frac{L\Delta K}{2}\right)}{L\Delta K/2} \right]^2$ 亦趋近于1,因而均处于相位匹配状态。

图1给出了叶绿素A和类胡萝卜素的化学式。从图1可知类胡萝卜素有一个多烯型的共轭双键系统的直链,两头各带一个“紫罗酮”环,为非极性分子,而叶绿素分子明显为非对称性结构,为典型极性分子。故可认为选用这两种结构性质不同的生物分子膜将产生不同的非线性光学效应。

## 二、实验

实验装置示于图2<sup>[3]</sup>。染料调Q(BDN) YAG 1.06  $\mu\text{m}$  激光经放大后,产生150 mJ的激光能量输出,脉宽11 ns。输出光束经截止滤光片 $F_1$ 滤掉低于1.06  $\mu\text{m}$ 波长的杂散光,再经分束器将其分为二束。反射光束由光电探测器接收,以监测激光光束能量,同时作为示波器的外触发信号源。另一透射光束由透镜L会聚到以直角棱镜斜面为样品基底的界面上,其单位面积光强可通过调节透镜L的位置来实现。本实验中激光方向性为1 mrad,经透镜L会聚以后,基波的发散角变为 $4^\circ \sim 5^\circ$ 。激光与吸附于基质表面上的叶绿素A和类胡萝卜素生物分子膜相互作用而产生非线性谐波效应,经组合滤光片

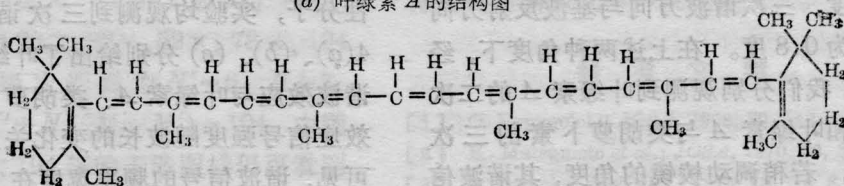
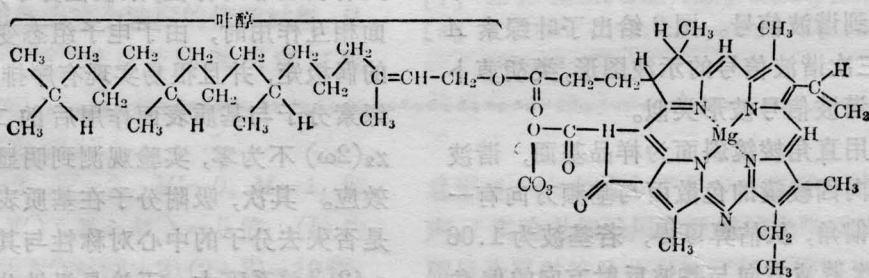


图 1

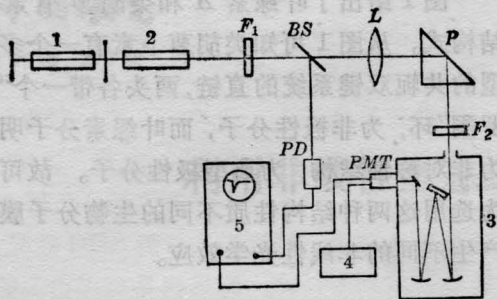


图2 测量生物分子膜的二、三次信号实验装置图

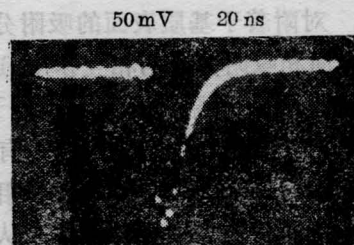
$F_1$ —短波截止滤光片;  $P$ —直角棱镜;  $PD$ —光电探测器;  $L$ —透镜;  $BS$ —光分束片; 1—YAG激光振荡器; 2—YAG放大器; 3—光栅单色仪; 4—高压电源; 5—同步示波器

$F_2$ , 滤除基波( $1.06 \mu\text{m}$ )激光。让二次或三次谐波信号通过, 经单色仪色散后由光电倍增管  $PMT$  接收, 信号由示波器观测。

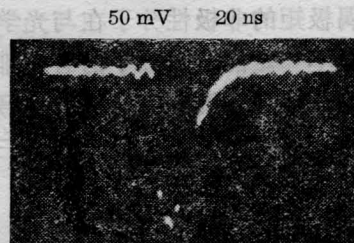
### 三、实验结果与讨论

在基波激光( $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ )束的作用下, 我们观测了叶绿素  $A$  和类胡萝卜素两种不同性质结构的生物分子膜的非线性谐波效应。获得叶绿素  $A$  的二次谐波和三次谐波脉冲信号, 但类胡萝卜素仅观察到三次谐波信号。当擦去棱镜斜面上的生物分子膜层以后, 则观测不到谐波信号。图3给出了叶绿素  $A$  的二次、三次谐波信号的示波图形, 类胡萝卜素的三次谐波信号波形类似。

由于用直角棱镜斜面为样品基面, 谐波信号的方向因棱镜的色散而与基频方向有一个较小的偏角, 从估算可得, 若基波为  $1.06 \mu\text{m}$  则二次谐波方向与基波反射方向的偏角约为  $0.6$  度, 三次谐波方向与基波反射方向的偏角约为  $0.8$  度。在上述两种角度下, 经过单色仪, 我们分别观测到叶绿素  $A$  的二次谐波信号和叶绿素  $A$  与类胡萝卜素的三次谐波信号。若稍调动棱镜的角度, 其谐波信号迅速减弱甚至观察不到。这一现象可以很好地重复, 从而证实我们所观测到的非线性



(a) 二次谐波



(b) 三次谐波

图3 叶绿素  $A$  的二次、三次谐波信号示波照片  
谐波信号是可靠的。

由于类胡萝卜素是非极性分子, 有明显的共轭对称双键系统直链式结构, 基质表面对于类胡萝卜素直链两头“紫罗酮”对称环式结构的作用几率均等。虽然与直链的作用情况不同, 但并不破坏它的结构对称性, 所以类胡萝卜素与基质表面作用后的二阶极化率  $\chi_2(2\omega)$  很小, 几乎趋近于零, 因此实验很难观察到它的二次谐波效应。叶绿素  $A$  的结构具有明显非对称性, 系极性分子, 在与基质表面相互作用时, 由于电子组态变化可产生新的偶极矩, 并且很易实现有序排列。因此叶绿素分子与基质表面作用后的二阶极化率  $\chi_2(2\omega)$  不为零, 实验观测到明显的二次谐波效应。其次, 吸附分子在基质表面作用以后是否失去分子的中心对称性与其三阶极化率  $\chi_3(3\omega)$  关系不大。无论是极性分子还是非极性分子, 实验均观测到三次谐波信号。图4(a)、(b)、(c) 分别给出了叶绿素  $A$  的二次谐波效应与叶绿素  $A$ 、类胡萝卜素三次谐波效应信号强度随波长的变化关系曲线。由图可见, 谐波信号的频率宽度在  $4 \sim 5 \text{nm}$  范围内, 图中各实验点均为  $20$  次测量结果的平均值。

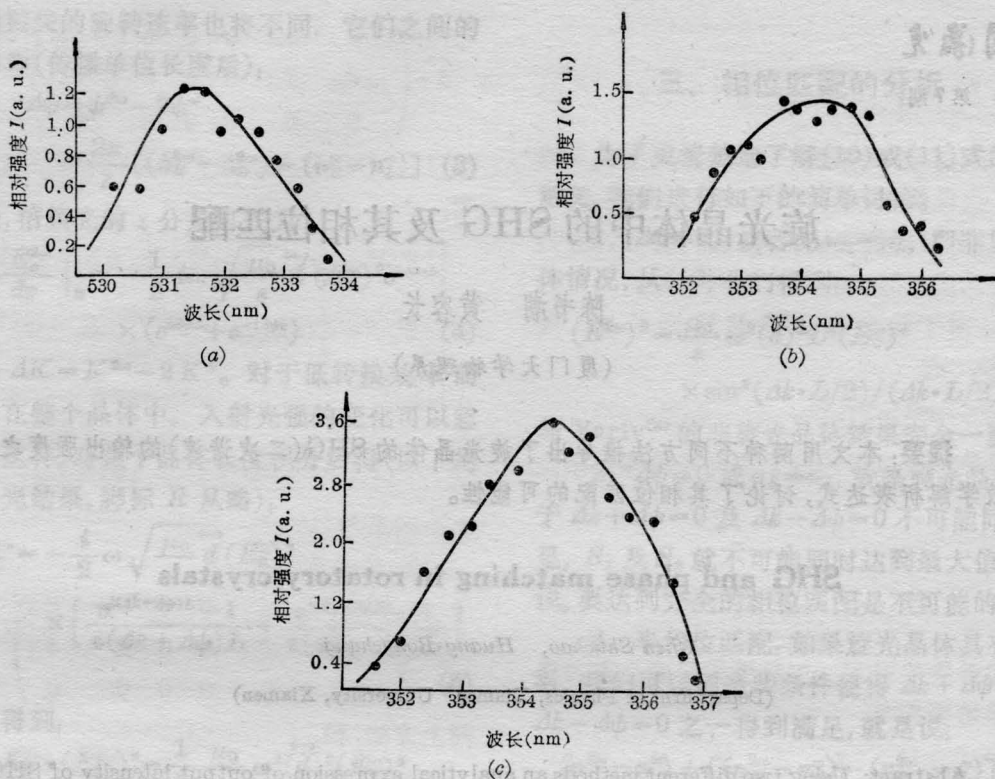


图4 叶绿素A的二次和三次谐波强度以及类胡萝卜素的三次谐波强度

如果将这两种不同结构生物分子分别置于薄的样品盒中(如比色皿),则观测不到它们的二次、三次谐波效应。由于生物分子在溶剂中的无规运动,即使是永久极性分子也将呈各向同性状态。其唯一可能是生物分子与样品池表面相互作用。然而由于液体内部生物分子等作用的影响而大大削弱,因而分子在样品池表面的非线性极化率极小,其非线性谐波效应均消失,从而从反面证明了表

面生物分子膜的非线性增强效应。

### 参 考 文 献

(上接第411页)

电流的解析式来表示,实验结果证明了这一点。这样,就可利用 $\text{CO}_2$ 的光电流效应来探测 $\text{CO}_2$ 的某些动力学参数、放电中 $\text{CO}_2$ 的生成量,以及用来调整谐振腔等。

### 参 考 文 献

[1] 王裕民, 归振兴等;《光学学报》,1984, 4, No 6, 508.  
 [2] J. D. Rigden, G. Moeller; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1966, **QE-2**, 365.

[1] F. Zernike, J. E. Midwinter; "Applied Nonlinear Optics", (John Wiley Sons, New York Sydney Toronto London).  
 [2] P. D. Marker, R. W. Terhune; *Phys. Rev (A)*, 1965, **137A**, No. 3, 801.  
 [3] 邱佩华等;《光学学报》,1986, 6, No. 3, 277.  
 [3] Fumiko O. Shimizu et al.; *Japan. J. Appl. Phys.*, 1983, **22**, No. 7, 1144.  
 [4] 赫光生, 雷仕湛;《激光器设计基础》, 第一版, 上海科学出版社, 1979年6月。  
 [5] C. K. N. Patel; *Phys. Rev. Lett.*, 1964, **12**, No. 21, 588.  
 [6] M. Brooks., A. L. S. Smith; *J. Phys. (D)*, 1984, **17**, No. 1, 59.  
 [7] W. L. Mergan et al.; *Phys. Rev (A)*, 1977, **A 16**, No. 3, 1186.