

光敏蛋白 LB 膜的高次光学非线性研究*

刘颂豪 杜卫冲

(华南师范大学激光生命科学实验室, 广州 510631)

提要 本文报道一种新型的光敏蛋白——细菌视紫红质 LB 膜, 它的饱和吸收强度为 0.42 W/cm^2 , 饱和非线性折射率高达 $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{W}$, 非线性响应的特征时间在 ms 量级, 我们首次在这种材料中采用简并双光束相互作用方法观察其中感应的吸收体布居光栅所产生的高次衍射, 并根据简化的 bR 分子光循环模型 ($\text{bR}(570) \rightleftharpoons \text{M}(410)$), 导出了高次衍射光强度和入射光强度之间的关系, 从而进一步求得这种材料的饱和吸收强度和非线性折射率等参量。

关键词 光敏蛋白, 细菌视紫红质, LB 膜, 高次光学非线性

High-order nonlinearities of photo-sensitive protein LB films

Liu Songhao, Du Weichong

(Laser & Life Science Institute, South China Normal University, Guangzhou 510631)

Abstract We report a new kind of biomolecular LB films composed of a photosensitive protein — bacteriorhodopsin. The saturated absorption intensity and nonlinear refractive index of the material are estimated to be 0.42 W/cm^2 and $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{W}$ and the typical response time of the nonlinearities is about 1 ms. High to third-order self-diffractions by population gratings in the LB films have been observed in the degenerate two-beam interaction experiment. The relation between intensity of each order diffracted beam upon the total incident intensity is deduced based on a simplified photocycle model of bacteriorhodopsin. The saturated absorption intensity and nonlinear refractive index of the material are then calculated by fitting the experimental data with the theoretical formul.

Key words photosensitive protein, bacteriorhodopsin, LB films, higher-order nonlinearity

1 引言

光通信与光学信息处理技术的发展推动了对新型非线性光学(NLO)材料的探索^[1]。其中一些光学非线性活性的生物分子体系, 象一类光敏蛋白——细菌视紫红质(bR)分子经过漫长的自然进化, 具备一些特殊的优点而逐渐被人们所认识。例如这类分子在光驱动下, 能实现不

收稿日期: 1992年11月30日; 收到修改稿日期: 1993年1月11日。

* 本课题部分得到广东省自然科学基金和国家自然科学基金资助。

同分子异构体或能态之间的可逆转换,即光致变色或光开关效应。这种奇异的超光敏特性不仅是目前光生物学中一个十分感兴趣的课题,而且它们在光学信息处理、光计算技术中有着十分重要的应用前景^[2]。

我们尝试将细菌视紫红质(bR)分子组装成一类新型的非线性光学 LB 膜,并首次在这种材料中采用简并双光束相互作用方法观察其中感应的布居光栅所产生的高次衍射,并从简化的 bR 分子光循环模型出发,采用文献[3]中非简谐布居光栅处理方法,导出了各级高次衍射光输出和总入射光强度之间的关系,从而用来进一步确定这种材料的饱和吸收强度和饱和非线性折射率等参量。

2 bR 分子 LB 膜样品

bR 是一类微生物嗜盐菌细胞质膜(被称之为紫膜)中的唯一一种蛋白分子,它的结构与动物视网膜上的感光元——视紫红质分子十分相似,含有七段 α -螺旋蛋白链(跨越紫膜两侧)和被包围在其中的发色团——视黄醛分子,视黄醛分子以席夫碱基与蛋白链相连接,当 bR 吸收光子之后启动质子作跨膜运动,自身经历一系列中间体返回到原始态,实际这一过程主要是视黄醛分子的一系列分子异构化的光循环过程^[4]。

嗜盐菌的培养和紫膜的分离,按常规的方法处理^[5],最后得到的是悬浮在水中的紫膜碎片样品,一般紫膜 LB 膜的制备借助于磷脂材料,组成紫膜与磷脂的混合膜^[5]。为了得到光学非线性高的 LB 膜,我们采用文献[6]中报道的方法制备纯紫膜 LB 膜,所得到的 LB 膜具有良好的均匀性,转移 100 层紫膜的 LB 膜总厚度约为 0.5 μm 。

3 双光束相互作用实验与结果

图 1 所示为在 bR 分子 LB 膜中双光束相互作用实验和观察到的高次衍射的示意图,所用的光源为 Ar^+ 激光,波长为 514.5 nm,光束直径为 2 mm,两相干平面光 E_0^+ , E_0^- 具有相同的偏振方向,以夹角(2θ)为 8° 入射到 bR 分子 LB 膜样品中,这里所用的样品由 100 层紫膜组成,随着入射强度的增加,可以逐渐观察到 $\pm 1, \pm 2, \pm 3$ 级的衍射,实验中用一功率计和一光电倍增管分别测试总的入射强度($I_0 = I_0^+ + I_0^-$)和其中一束衍射光的强度(I_m^+ 或 I_m^-)大小,并通过衰减法确定由光电倍增管测得的数值和由功率计测得的数值之间的关系。当两入射光的强度相当时,各级衍射光束呈现对称输入,即 $I_m^+ = I_m^-$ 。图 2 给出了实验获得的 $\pm 1, \pm 2$ 级衍射光输出强度随总入射光强度的变化。当总入射光强度约为 1.7 W/cm^2 附近时, ± 1 级衍射光输出达到最大;当 I_0 继续增大时, I_m^+ 呈现下降的趋势,而这时 I_m^- 逐渐增大。为了观察衍射光输出的时间响应行为,我们将一斩波器置于其中一束入射光路中,而用示波器观察衍射光随时间变化的波形,图 3 为在总入射强度为 1.7 W/cm^2 时, $\pm 1, \pm 2$ 级衍射光输出的时间响应曲线,相应衍射光输出的上沿时间在 1 ms 量级。为了判断各级衍射输出是否是由普通热光栅所引起的,我们在入射光功率不变的情况下将两入射光之间的夹角(2θ)由 8° 增至 32° ,其间光强度变化很小,而相

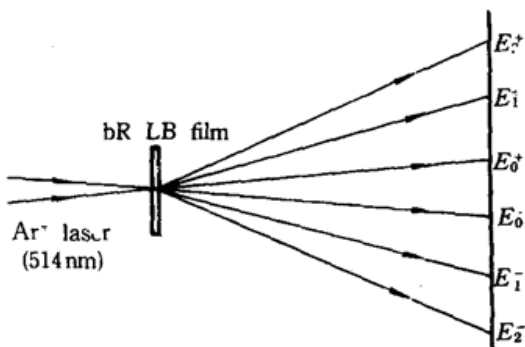


Fig. 1 High-order diffraction beams from two-beam-interaction in bR LB films

管分别测试总的入射强度($I_0 = I_0^+ + I_0^-$)和其中一束衍射光的强度(I_m^+ 或 I_m^-)大小,并通过衰减法确定由光电倍增管测得的数值和由功率计测得的数值之间的关系。当两入射光的强度相当时,各级衍射光束呈现对称输入,即 $I_m^+ = I_m^-$ 。图 2 给出了实验获得的 $\pm 1, \pm 2$ 级衍射光输出强度随总入射光强度的变化。当总入射光强度约为 1.7 W/cm^2 附近时, ± 1 级衍射光输出达到最大;当 I_0 继续增大时, I_m^+ 呈现下降的趋势,而这时 I_m^- 逐渐增大。为了观察衍射光输出的时间响应行为,我们将一斩波器置于其中一束入射光路中,而用示波器观察衍射光随时间变化的波形,图 3 为在总入射强度为 1.7 W/cm^2 时, $\pm 1, \pm 2$ 级衍射光输出的时间响应曲线,相应衍射光输出的上沿时间在 1 ms 量级。为了判断各级衍射输出是否是由普通热光栅所引起的,我们在入射光功率不变的情况下将两入射光之间的夹角(2θ)由 8° 增至 32° ,其间光强度变化很小,而相

同分子异构体或能态之间的可逆转换,即光致变色或光开关效应。这种奇异的超光敏特性不仅是目前光生物学中一个十分感兴趣的课题,而且它们在光学信息处理、光计算技术中有着十分重要的应用前景^[2]。

干条纹的空间频率增大了 3 倍,但实验测得衍射光输出的上升(或下降)沿时间常数基本保持不变.对于普通的热效应引起样品的温度升高而产生的折射率(或密度)光栅,它的响应时间与光栅的空间频率的平方成反比^[7],所以上述的结果表明普通热效应不会是这种 LB 膜光学非线性的主要因素.

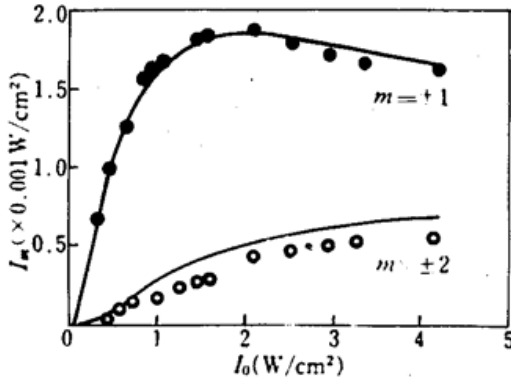


Fig. 2 Curves of the intensities of the diffracted beams versus the total incident intensity, “•” and “o” points for experimental data, solid lines for the theoretical results using Eq. (11) with the fitting parameters of $I_s = 0.42 \text{ W/cm}^2$, $|f_1(d)|^2 = 0.16$

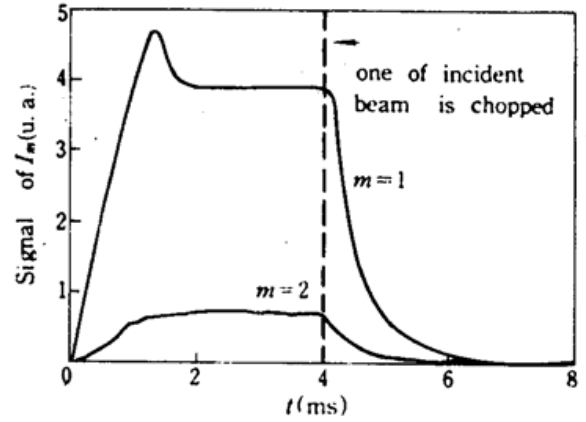
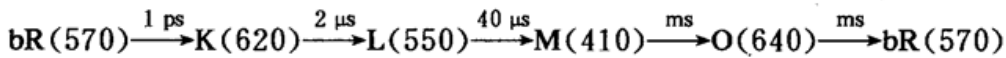


Fig. 3 Temporal response curves of the 1st and 2nd-order diffracted beams for total intensity of 1.7 W/cm^2

4 讨 论

从非线性极化理论的角度讨论上述各级衍射,可以认为这是由介质的高次非线性极化引起的,象三次非线性极化引起两入射光之间的能量转换,而五,七,……次非线性极化引起 $\pm 1, \pm 2, \dots$ 级的衍射.但对于吸收介质,则从分子处于各态几率的空间分布即布居光栅(Population grating)模型出发更能清楚地解释这种高次的非线性机制.

bR 分子在可见光区具有很宽的吸收带,吸光之后所经历的光循环过程为^[4]



式中符号表示所经历的中间体,括号内的数字代表各个中间体的中心吸收波长(单位为 nm),其中中间体 M(410)的寿命最长(ms 量级),因此在讨论 bR 分子在 ms 时域内的光敏特性,我们所感兴趣的是原初态 bR(570)和中间体 M(410)之间相互转换而忽略其它中间体的存在.由于 bR(570)和 M(410)的吸收带有一定的相交区域,bR(570)和 M(410)有可能吸收位于 570 nm 与 410 nm 之间相同波长的光子(如实验中所用的 514.5 nm 的光源),跃迁到各自的激发态上,再经过热弛豫过程分别返回 M(410)和 bR(570),同时处于 M(410)上的分子有一部分可直接弛豫到 bR(570),图 4 表示了这种简化的光循环过程,根据这个简化模型,可以解得稳态下处于 M(410)态上分子数的表达式

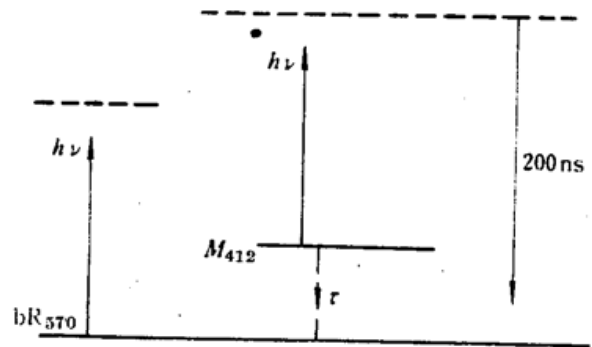


Fig. 4 Simplified schedule of bR photocycle of bR molecule

$$N_M = gNS/(1 + S) \quad (1)$$

式中 $g = \sigma_1/(\sigma_1 + \sigma_2)$, N 是样品中 bR 分子数密度, $S = I/I_s$ 是介质的饱和吸收参量, I 是入射光强度, $I_s = h\nu/[(\sigma_1 + \sigma_2)\tau]$ 是介质的饱和吸收强度, $h\nu$ 为光子能量, σ_1, σ_2 分别为 bR \rightarrow M 和 M \rightarrow bR (非辐射) 跃迁的吸收截面, 这和入射光的频率有关, τ 是 M \rightarrow bR (直接过程) 的热弛豫时间常数, 这和分子所处的环境 (温度, 湿度和 pH 值等) 有很大的关系, 如果假定分子全部处于 bR 或 M 态上, 样品所具有的极化率分别为 χ_B, χ_M , 则可得样品实际的极化率:

$$\chi(E) = \chi_0 + \chi_{NOL}/(1 + S) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{其中} \quad \chi_0 &= \chi_B + g(\chi_M - \chi_B), \\ \chi_{NOL} &= -g(\chi_M - \chi_B) \end{aligned} \quad (3)$$

两入射光相干在介质内形成强度按正弦分布的空间条纹, 相应地产生一个饱和吸收参量的正弦分布, 即

$$S(x) = S_0(1 + \cos Kx) \quad (4)$$

这里用到实验条件 $I_0^+ = I_0^-$ 且等光程, 其中 $S_0 = (I_0^+ + I_0^-)/I_s$, $K = 2\pi/\Lambda$, 这里 $\Lambda = \lambda/2\sin\theta$ 是干涉条纹 (或光栅) 的空间周期, 将 (4) 式代入 (1) 或 (2), 并将式中随空间而变化的部分按傅里叶级数展开, 即

$$\frac{1}{1 + S(x)} = \sum_{-\infty}^{+\infty} C_m \exp(imKx)$$

其中每一个谐波分量的系数为

$$C_m = \frac{(\sqrt{1 + 2S_0} - 1 - S_0)^{|m|}}{(S_0^{|m|} \sqrt{1 + 2S_0})} \quad (5)$$

由此可见在饱和吸收介质中双光束相互作用形成的布居光栅, 实际上是波矢为 $K, 2K, \dots$ 许多级正弦光栅的叠加, 随着入射光强度的增大, 高级光栅产生的作用越来越明显, 而各级光栅对两入射光的衍射就会形成 $\pm 1, \pm 2, \dots$ 的多级输出, 我们可将各级衍射光 (入射光为零级) 的场强表示为

$$E_m^\pm(r, t) = 1/2 E_0^\pm \exp[\pm i(m + 1/2)Kx] \exp[-i(\omega t - \beta_m Z)] + C \cdot C \quad (6)$$

其中 $\beta_m = \{k^2 - [(m + 1/2)K]^2\}^{1/2}$ 为各级衍射光在 z 方向上的波矢分量, $k = n_0\omega/c$, 对于 n 级衍射, 如果我们仅考虑是 n 级光栅对 $E_0^+ + 1$ 级的衍射和 $n + 1$ 级光栅对 $E_0^- - 1$ 级的衍射的贡献, 而忽略各级光栅对入射光 E_0^\pm 更高次的衍射及其它们对新产生的衍射光的再衍射的贡献, 则可得各级衍射光和入射场 E_0^\pm 之间的耦合方程:

$$(-2i\beta_m c^2/\omega^2) dE_m^\pm/dZ + \chi_0 E_m^\pm = -\chi_{NOL} \exp(-i\beta_m Z) \cdot (C_m E_0^+ + C_{m+1} E_0^-) \exp(i\beta_0 z) \quad (7)$$

如果考虑两入射场不存在抽空效应, 而且由边界条件 $E_{|m|>1}(Z=0) = 0$, 则可得上式的解:

$$E_m^\pm(Z) = f_m(Z) (C_m + C_{m+1}) e^{i\alpha_0 Z/(2\beta_m c^2)} \text{sinc}[(\beta_0 - \beta_m)Z/2] E_0^\pm \quad (8)$$

$$\text{其中} \quad f_m(Z) = -\omega^2 \chi_{NOL} Z / (2\beta_m c^2) \quad (9)$$

对应的在样品端面 $Z = d$ 处, m 级衍射的输出强度为

$$I_m^\pm(Z=d) = 1/4 |f_m(d)|^2 |C_m + C_{m+1}|^2 e^{-\alpha d} \text{sinc}^2[(\beta_0 - \beta_m)d/2] I_0 \quad (10)$$

其中 $\alpha = \text{Re}(\chi_0)\omega^2/(\beta_m c^2)$ 为样品的线性吸收系数, 对于厚度 (或作用程) $d < \lambda$ 的样品, 方程 (9) 中吸收项和项位失配项 $\text{sinc}^2[(\beta_0 - \beta_m)d/2]$ 可以忽略, 由此可得一简单的近似式:

$$I_m^\pm(Z=d) = 1/4 |f_m(d)|^2 (C_m + C_{m+1})^2 I_0 \quad (11)$$

图 2 中的实线是利用上式对 ± 1 级衍射输出的实验值进行拟合所得的结果, 其中饱和吸收功率强度 (I_s) 和系数 $|f_1(d)|^2$ 的拟合值分别为 0.42 W/cm^2 和 0.16 。我们再用这二个拟合值计算

出±2级衍射输出的曲线(这里 $|f_2(d)|^2$ 按(9)式作修正),结果和实验值相当接近。

对于饱和吸收介质,折射率可表示为

$$n = n_0 + n_2(I)I \quad (12)$$

其中非线性折射率

$$n_2 = \chi_{NOL}/[2 * n_0(1 + s)I_s] \quad (13)$$

它是入射光强度 I 的函数,因此从 I_s 和 $|f_1(d)|^2$ 的拟合值求出光入射光强度 $I = I_s$ 时,对应介质的饱和非线性极化率 n_2 ,结果为 $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{W}$ 。这里所用的其它参量为 $n_0 = 1.5, d = 0.5 \mu\text{m}$ 。由此可见 bR 分子 LB 膜具有很高的非线性极化率,因此它在光学相位共轭、实时全息记录等技术中将有一定的应用前景。

感谢复旦大学生理与生物物理系李庆国教授提供的紫膜样品。

参 考 文 献

1. P. Gunter, ed, Nonlinear Optical Materials II, *Proc. of SPIE*, 1273(1990)
2. R. R. Birge, *Annul. Rev. Phys. Chem.*, 41(2), 683~733(1990)
3. H. L. Fragnito, S. F. Pereities *et al.*, *J. Opt. Soc. Am. B*, 4(8), 1309~1314(1987)
4. R. R. Birde, *Biochem. Biophys. Acta*, 1016(1), 293~327(1990)
5. 胡坤生,王敖金 *et al.*, *科学通报*, 36(15), 1182~1184(1991)
6. T. Furuno, K. Takimoto *et al.*, *Thin Solid Films*, 160, 145~151(1988)
7. M. H. Garrett, H. J. Hoffman, *J. Opt. Soc. Am.*, 73, 617(1983)

小型风冷氩离子激光器

在众多的科学实验研究中常常使用氩离子激光器。以往我国使用的高质量氩离子激光器主要靠进口,价格高,而且维修和更换困难。此外,器件工作时还需要通冷却水,在某些场合应用时也不方便。目前由上海激光技术研究所等三家中方单位和美国离子激光技术公司(Ion laser technology)组成的上海埃恩激光技术有限公司经过九年的努力,现生产的氩离子激光器,采用风冷,使用方便,而且体积小,使用寿命长。输出功率从 5 mW~500mW,功率稳定。

(舟 冉)