

血卟啉衍生物和核黄素生物分子吸附膜的 非线性增强效应

邱佩华 立 群 王文耀

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

江寿平 连少辉

(中国科学院上海生物化学研究所)

提 要

吸附在光学表面上的血卟啉衍生物和核黄素生物分子膜层,在波长 $\lambda=1.06\mu\text{m}$ 基波激光作用下,能产生二次谐波和三次谐波信号。血卟啉衍生物分子膜产生的谐波光束,其方向性与基波相同,而核黄素则不同,谐波信号散射在较大的角度范围内。

本文研究光学表面上吸附的分子膜(血卟啉衍生物和核黄素分子)在激光作用下获得二次谐波和三次谐波的表面增强效应。

理论

非线性介质的极化强度 P 与场强 E 之间的关系为

$$P = \chi^{(1)}E + \bar{\chi}^{(2)}:EE + \bar{\chi}^{(3)}:EEE + \dots \quad (1)$$

二阶极化率 $\bar{\chi}^{(2)}$ 和三阶极化率 $\bar{\chi}^{(3)}$ 是介质产生二次和三次谐波的依据。众所周知,在电偶极近似情况下,具有反演对称性的晶体或多原子分子,由于二阶极化率 $\bar{\chi}^{(2)}$ 为零,不能产生二次谐波;一些染料分子(如 DASPI, Rb6G, ...),虽然是极性分子,但在溶液中,分子是随机取向的,其总的二阶极化率 $\bar{\chi}^{(2)}$ 为零,也不能产生二次谐波。但是吸附在固体表面上的分子膜则不同,由于吸附分子与基板材料分子之间的相互作用,使吸附分子的电子组态发生变化,从而破坏了整体分子的反演对称性;或者分子本来就具有极性,相互作用使吸附分子在基板表面上有序的按一定取向排列。这样使总的二阶极化率 $\bar{\chi}^{(2)}$ 不为零。所以,吸附分子膜在激光作用下总是可以产生二次谐波的。

耦合波方程就是描述强激光与物质相互作用关系的^[1]。这里仅考虑二次谐波和三次谐波过程。解耦合波方程获得

$$I_2(2\omega_1) \approx \frac{512\pi^3\omega_1^2}{C^3} [\chi^{(2)}]^2 \left[\frac{\sin(L\Delta k/2)}{L\Delta k/2} \right]^2 I_1^2(\omega_1), \quad (2)$$

式中 I_1 和 I_2 分别为基波和二次谐波的单位面积上的输出功率; ω_1 为基波频率; L 为分子膜的厚度; $\chi^{(2)}$ 为吸附分子膜单位面积上的二阶极化率; k_1 和 k_2 分别为基波和二次谐波的波矢, $\Delta k = 2k_1 - k_2$ 。基波到二次谐波的转换效率 η , 为

$$\eta_s = \frac{I_2(2\omega_1)}{I_1(\omega_1)} \approx \frac{512\pi^3\omega_1^2}{O^3} |\chi^{(2)}|^2 \left[\frac{\sin(L\Delta k/2)}{L\Delta k/2} \right]^2 I_1(\omega_1) \quad (3)$$

从(3)式可知,对于固定的吸附分子,在给定的基波功率 I_1 条件下,影响倍频效率 η_s 的仅是相位匹配因子 $[\sin(L\Delta k/2)/(L\Delta k/2)]^2$ 。因为光学表面上吸附分子膜厚度 L 很小,所以

$$\lim_{L \rightarrow 0} [\sin(L\Delta k/2)/(L\Delta k/2)] = 1 \quad (4)$$

于是可得出结论:在激光作用下,吸附分子膜产生二次谐波时,总是处于最佳相位匹配状态。不存在相位失配问题。

同样,对于三次谐波的产生,获得类似的结果^[2]。吸附分子膜也是自动实现最佳相位匹配的。

实验与结果讨论

实验装置示于图 1 中。激光器产生的激光脉冲(波长 $\lambda=1.06 \mu\text{m}$),首先通过截止滤光片 F_1 ,将波长短于 $1.06 \mu\text{m}$ 的氙灯杂散光全部滤掉,而让激光通过。

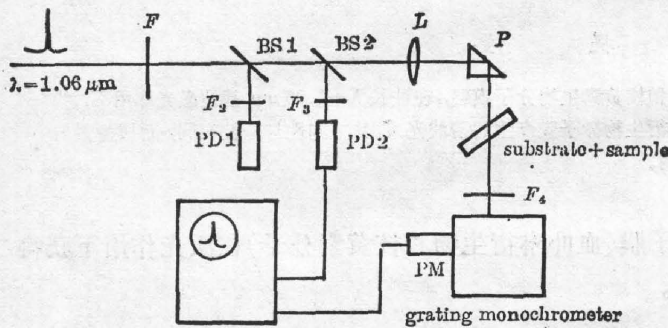


Fig. 1 Experimental setup for measuring the SHG and THG signals of biological molecules layers

分束板 BS_1 分出一小部分信号(总强度的 10%),由一光电接收器 PD_1 接收,用于监视激光输出能量。分束板 BS_2 分出一弱光束,由强流管接收,其脉冲信号对示波器进行外触发。透镜 L 将激光束会聚到样品基板 S 上。前后调整透镜 L 可以改变样品处单

位面积上的光强。基波与基板上吸附的血卟啉(或核黄素分子)相互作用,产生低转换效率的二次谐波和三次谐波。组合滤光片 F_4 将基波($\lambda=1.06 \mu\text{m}$)全部滤掉,而让二次谐波和三次谐波激光通过。部分谐波激光进入单色光计,而后用光电倍增管 PM 探测,信号由示波器显示,并对其相对值进行记录。

图 2 给出血卟啉衍生物的二次和三次谐波脉冲信号的示波图形*。如将基板上的吸附膜除掉,则二次和三次谐波信号即刻消失。

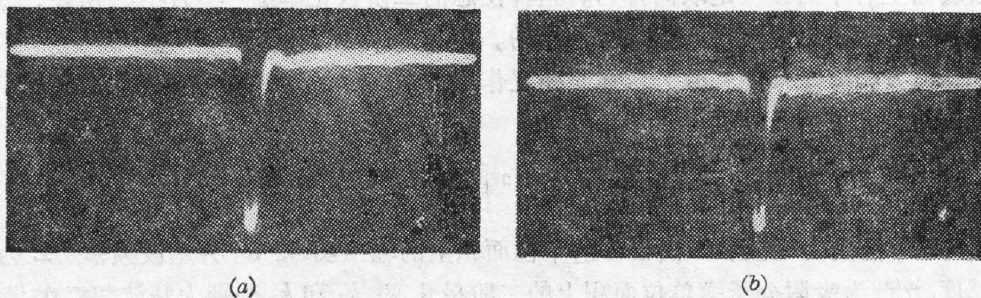


Fig. 2 Oscillograms of the SHG (a) and THG (b) signals of HPD

* 核黄素有类似的图形,这里从略。

血卟啉衍生物分子膜的谐波信号有与基波光束一样好的方向性。基波光束方向性为 1 mrad ，而透镜 L 使基波光束变成有 0.7° 的发散角*。

光栅单色光计所取的谐波信号角度对两种样品是相同的。如考虑到核黄素谐波信号的空间广阔分布，则核黄素二次和三次谐波信号将比血卟啉衍生物的信号大 2.85 倍和 2 倍。

图 3(a) 和 (b) 分别给出了二次谐波和三次谐波信号强度随波长变化的曲线。图中虚线是血卟啉衍生物的数据，而实线为核黄素的数据。从图 3 可见，二次谐波和三次谐波信号的频率宽度均在 $25\sim 30\text{ \AA}$ 的范围内。图中各个实验点皆为 20 次测量结果的平均值。

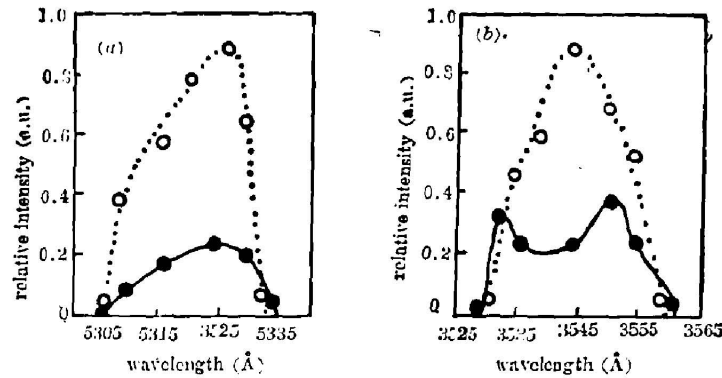


Fig. 3 Intensities of SHG (a) and THG (b) signals of HPD and riboflavin molecule layers versus wavelength (.....HPD; —riboflavin)

为了说明两种样品分子膜的表面非线性增强效应，曾将血卟啉衍生物的乙醇溶液和核黄素的甲醇溶液装入 2 mm 厚的石英(或 K. 玻璃)盒内取代分子吸附膜，在基波激光的作用下，观察不到溶液的二次和三次谐波信号。这是因为：一方面是由于所用的样品盒已足够大，血卟啉衍生物和核黄素分子在溶液中所受的外力是各向均衡的，因而在样品盒中分子呈各向同性分布。在样品盒壁处，在很小的溶液薄层范围内，血卟啉衍生物和核黄素分子所受的外力是不同的，但由于溶液的存在而使分子与样品盒表面的作用减弱，也使分子在样品盒表面排列的有序性遭到破坏。统计观察结果，血卟啉衍生物和核黄素的非线性二阶极化率 $\chi^{(2)}$ 为零。另一方面从微观角度来看，在激光作用下各个分子所产生的谐波不能产生相干增强效应，即谐波之间不能互相干涉而产生一强的谐波激光。而吸附在光学表面的血卟啉衍生物和核黄素生物分子膜则有表面增强效应，能观察到相当强的二次谐波和三次谐波信号。

参 考 文 献

- [1] F Zernike, J. E. Midwinter; *Applied Nonlinear Optics*, (John Wiley Sons New York, Sydney, Toronto, London).
- [2] P. D. Maker, E. W. Terhune; *Phys. Rev. (A)*, 1965, **137A**, No. 1~3, 801.

* 核黄素谐波信号在 6° 角的范围内分布。

Nonlinear enhancement effect of adsorbed layers of HPD and riboflavin biological molecules

QIU PEIHUA, LI QUM AND WANG WENYAO

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

JIANG SHOPING AND LIAN SHAOHUI

(Shanghai Institute of Biochemistry, Academia Sinica)

(Received 1 July 1985; revised 2 August 1985)

Abstract

Under the action of the fundamental wave of a laser with $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$, the biological monolayers of HPD and riboflavin molecules adsorbed on an optical surface can generate SH and TH signals. The beam divergence angle of SH and TH of the HPD layer is 1 mrad, equal to that of the fundamental wave. It is, however, different from that of the riboflavin layer. The harmonic light beams diffuse into a wide angle.