

光合色素分子吸附膜的非线性增强效应*

立 群 王文耀 张 拯 邱佩华

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

郁 士 贵

(中国科学院上海植物生理研究所)

提 要

吸附在光学表面上的细菌叶绿素和藻兰素生物分子膜,在基波($\lambda=1.06\mu\text{m}$)激光作用下,观察到谐波效应。文中对藻兰素只产生三次谐波而不产生二次谐波做了分析。

关键词: 光合色素分子,谐波产生。

一、引 言

本文研究了吸附于光学基质表面上的生物分子膜,在基波($\lambda=1.06\mu\text{m}$)激光作用下的非线性光学效应。这方面的研究工作,以往国内外均研究得较少。近几年来,随着光物理、光化学和分子生物学技术的飞速发展和相互渗透,作者已开始对生物大分子的选择性激发和叶绿体色素分子膜的谐波效应以及它们的分子取向等问题,做了一些重要的和有意义的研究工作,并取得了满意的实验结果。

二、原 理

众所周知,物质在场强作用下,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

$$P = \chi_1 E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \dots \quad (1)$$

式中, χ_1 为线性极化率, χ_2 、 χ_3 ……分别为二阶、三阶非线性极化率。在电偶极近似情况下,具有反演对称中心的晶体或多原子分子或是在溶剂中随机取向的极性分子,其总的二阶极化率 χ_2 等于零,不能产生二次谐波。对附着于基质表面上的吸附分子,由于吸附分子和介质材料分子的相互作用,这时,将产生多种情况:(1)如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。(2)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。(3)无永

收稿日期: 1988年7月7日; 收到修改稿日期: 1988年10月20日

* 国家自然科学基金资助的项目。

久偶极矩的非极性分子在与光学基质表面作用时, 不一定能实现分子的有序排列, 因而 χ_2 很小, 不易观察到二次谐波信号。

材料的谐波效应, 可用激光和材料的非线性耦合方程来描述^[1]。对耦合波动方程求解, 可以获得

$$I_2 \approx \frac{512\pi^3 \omega_1^2}{C^3} |\chi_2|^2 \left[\frac{\sin(L \cdot \Delta K/2)}{L \cdot \Delta K/2} \right]^2 \cdot I_1^2(\omega_1), \quad (2)$$

式中 I_1 和 I_2 分别为基波和二次谐波的单位面积上的功率; ω_1 为基波频率, L 为分子膜的厚度, χ_2 为吸附分子膜单位面积上的二阶极化率, ΔK 为基波光波矢 K_1 和二次谐波波矢 K_2 之差, 即为 $\Delta K = 2K_1 - K_2$ 。基波到二次谐波的转换效率 η_{SHG} :

$$\eta_{\text{SHG}} = \frac{I_2}{I_1} \approx \frac{512\pi^3 \omega_1^2}{C^3} |\chi_2|^2 \left[\frac{\sin(L \cdot \Delta K/2)}{L \cdot \Delta K/2} \right]^2 \cdot I_1(\omega_1). \quad (3)$$

从(3)式中看出, 在给定的基波功率 I_1 条件下, 对于固定的吸附分子来说, 影响效率 η 的仅是相位匹配因子 $\left(\frac{\sin L \cdot \Delta K/2}{L \cdot \Delta K/2} \right)^2$ 。因为光学基质表面上的吸附分子膜的厚度 L 很薄, $L \rightarrow 0$, 则相位因子项 $\left(\frac{\sin L \cdot \Delta K/2}{L \cdot \Delta K/2} \right)^2$ 亦趋于 1, 因而总是处于相位匹配状态。

同样, 对于分子膜三次谐波的产生, 亦可得到相似的结果^[2]:

$$I_3 \approx \frac{9 \cdot 2^8 \cdot \pi^4 \cdot \omega_1^2}{C^4} |\chi_3|^2 \left[\frac{\sin(L \cdot \Delta K/2)}{L \cdot \Delta K/2} \right]^2 \cdot I_1^3(\omega_1), \quad (4)$$

其中基波和三次基波波矢满足 $\Delta K = 3K_1 - K_3$, 而 χ_3 为吸附分子膜的单位面积上的三阶极化率。基波到三次谐波的转换效率 η_{THG} :

$$\eta_{\text{THG}} = \frac{2304\pi^4 \omega_1^2}{C^4} |\chi_3|^2 \times \left[\frac{\sin(L \cdot \Delta K/2)}{L \cdot \Delta K/2} \right]^2 \cdot I_1^2(\omega_1). \quad (5)$$

则光学基质表面上的吸附分子膜产生三次谐波时, 同样也是处于相位匹配状态。

作者选用细菌叶绿素和藻兰素, 这两种不同结构的光合色素做成吸附分子膜, 将产生不同的非线性增强效应。

三、实验装置

实验用的样品: 细菌叶绿素、藻兰素。这两种生物样品都是光合作用中的光合色素。样品由上海植物生理研究所光合作用室提供。

实验装置如图 1 所示^[3,4]。光源为 BDN 染料调 Q 的 Nd:YAG 激光器输出的基波 (1.06 μm) 光束, 经放大器放大后, 产生 150 mJ 的能量, 脉宽为 12 ns。输出激光束经衰减滤光片 F_1 滤掉比 1.06 μm 短的杂散光, 再经分束器 BS 将光信号分成两束。反射光束由快响应光电二极管 PD 接收, 用以监视激光器输出能量的稳定性, 并作为示波器的外触发信号源。另一束光经透镜 L 和直角棱镜 P , 把光束聚焦到样品基板上。基板是熔石英制成, 两个面皆为抛光面, 其单位面积上的光强, 可通过调节透镜 L 的距离来实现。本实验中激光方向性为 1 mrad。经透镜 L 会聚以后, 基波光的发散角为 $4^\circ \sim 5^\circ$ 。基波光作用到吸附生物分子膜的基板上, 产生了非线性光学效应, 经再截止滤光片 F_2 , 滤去波长为 1.06 μm 的余光, 而让谐波光 ($\lambda = 0.53 \mu\text{m}$ 或 $\lambda = 0.35 \mu\text{m}$) 通过, 再经光栅单色仪色散后, 由光电倍增

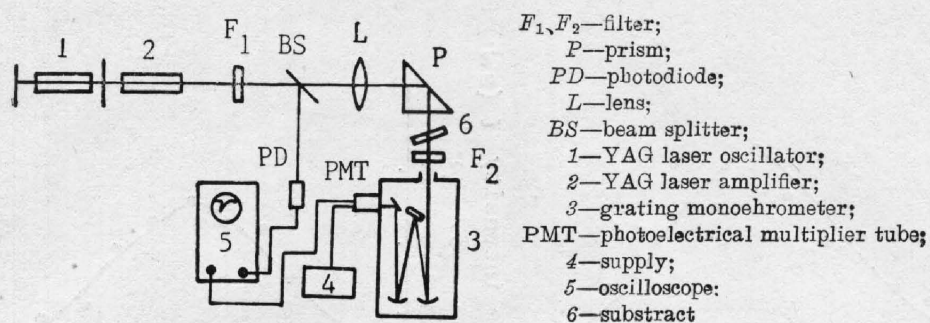


Fig. 1 Experimental setup for measuring the SHG and THG signals of photosynthetic pigment molecule layers

管 PMT 的阴极面接收,用同步示波器显示。

四、实验结果与讨论

表 1 列出了两种光合色素分子吸附膜的最大二次谐波和三次谐波信号强度和它们相对应的波长。

Table 1

| sample | harmonic intensity I | | | |
|---------------------|----------------------|----------------|-------------|----------------|
| | SHG | | THG | |
| | $I_{2\max}$ | λ_{02} | $I_{3\max}$ | λ_{53} |
| bacteriochlorophyll | 0.7 | 5320 Å | 2.52 | 3540 Å |
| phycoerythrin | 0 | | 1.68 | 3535 Å |

实验中,作者观察到如图 2 给出细菌叶绿素的二次和三次谐波信号示波图形。藻兰素的三次谐波信号有类似的图形。图 3(a)、(b)和(c)分别给出了细菌叶绿素的二次谐波和三次谐波以及藻兰素的三次谐波信号强度 I (相对值)随波长 λ 变化的关系曲线。图中各个实验点均为 20 次测量结果的平均值。

从实验结果可以认为,细菌叶绿素在介质表面上实现了有序排列,因此获得了增强的二次和三次谐波。而藻兰素只产生三次谐波而不产生二次谐波,则是由于其分子结构的对称性和它可能未在介质表面实现有序排列的缘故。

根据细菌叶绿素、藻兰素的分子结构,藻兰素分子具有对称的非极性直链共轭结构。基质表面对这种具有对称性结构的吸附分子的作用几率是均等的,所以它与基质表面作用后

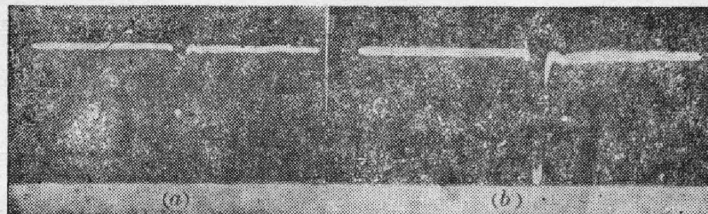


Fig. 2 Oscillograms of the SHG (a) and THG (b) signals of bacteriochlorophyll

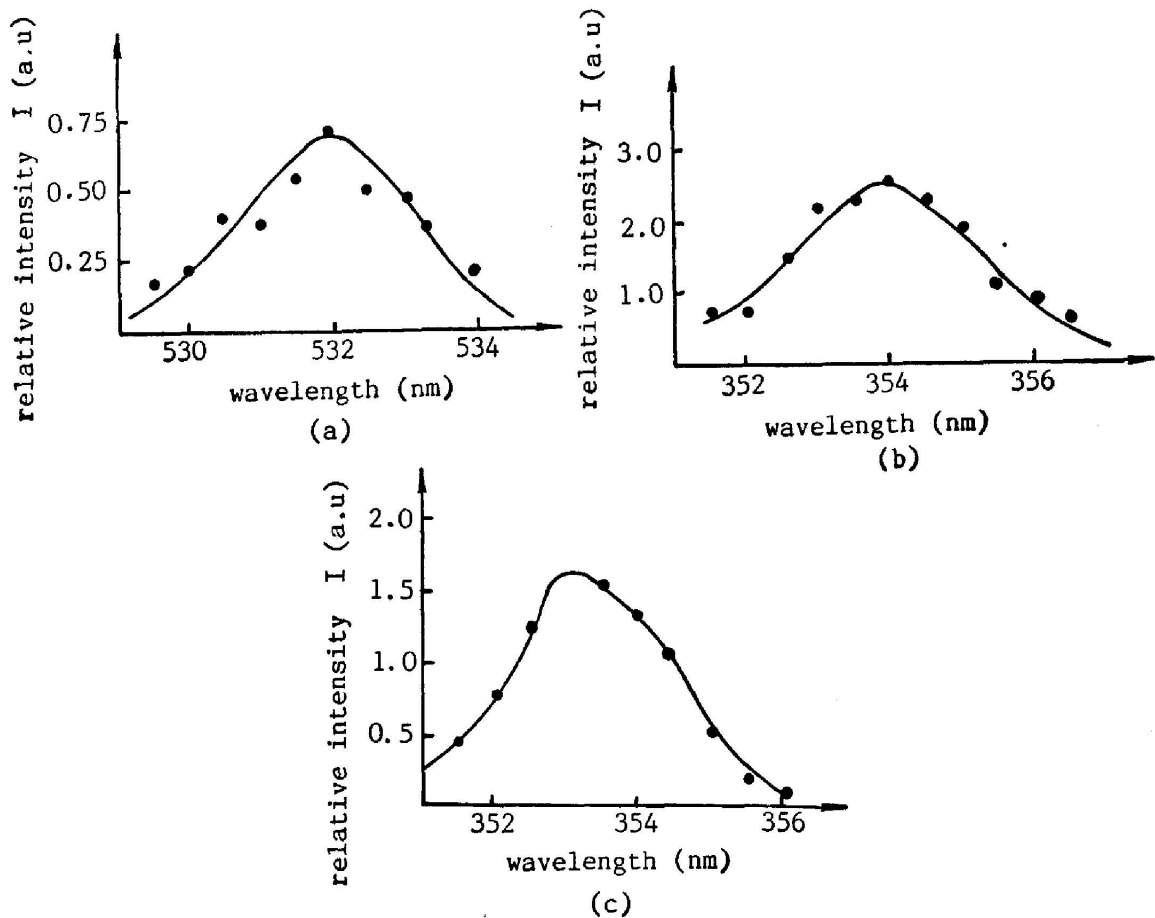


Fig. 3

- (a), (b) Intensities of SHG (a) and THG (b) signals of bacteriochlorophyll molecule layers versus wavelength;
 (c) Intensities of THG signals of phycoerythrin molecule layers versus wavelength

的二阶极化率 $\chi_2(2\omega)$ 很小, 几乎趋近于零, 因此, 很难观察到二次谐波效应。细菌叶绿素的分子结构具有明显的非对称性, 系极性分子, 在与基质相互作用时, 很易实现有序排列。因此, 它与基质表面作用后的二阶极化率 $\chi_2(2\omega)$ 不为零, 在实验中观察到了二次谐波效应。此外, 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, 实验中均观察到了强的三次谐波信号。

实验中, 作者发现基板上的吸附分子膜, 在透射方向和反射方向上都有谐波信号, 但前者比后者大。如将基板上的吸附分子膜清除掉, 谐波信号即刻消除。

实验中, 作者还发现, 当所用的泵浦光 ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$) 增强时, 谐波信号也随之增强。但当基波功率过高时, 谐波信号反而消失。其原因是样品的分子吸附膜, 在强激光作用下, 发生了分子的相变所引起。

实验中, 作者为了验证细菌叶绿素吸附分子膜的非线性增强效应, 选用了 2mm 厚的石英盒或 K_2O 玻璃盒将样品溶解于分析纯乙醇中, 当基波 ($1.06 \mu\text{m}$) 光通过样品时, 则观察不到二次、三次谐波信号。其原因除了由于溶剂本身对二次谐波和三次谐波均有自吸收外, 主

要是溶剂的存在使分子与盒壁表面的作用变弱,从而使分子在样品盒壁上的排列变成紊乱。同样,藻兰素的三次谐波也具有上述的结果。

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, R. W. Terhune; *Phys. Res (A)*., 1965, **137A**, No. 3 (Mar), 801.
- [3] 邱佩华等;《光学学报》, 1986, **6**, No. 3 (Mar), 277.
- [4] 邱佩华等;《中国激光》, 1986, **13**, No. 8 (Aug), 475.

Nonlinear enhancement effect of absorbed layers of photosynthetic pigment molecules

LI QUN, WANG WENYAO, ZHANG ZHENG AND QIU PEIHUA
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

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

(Received 7 July 1988; revised 20 October 1988)

Abstract

Laser beam at $\lambda=1.06\ \mu\text{m}$ was used as fundamental wave to irradiate on the adsorbed layers of the photosynthetic pigment molecules (bacteriochlorophyll and phycoeyanin) on the optical surface. The harmonic generation is observed. It is discussed that the adsorbed layer of phycoeyanin can generate only third harmonic (THG) not second harmonic (SHG).

Key words: photosynthetic pigment molecules; harmonic generation.