

紫膜 LB 膜中的光学相位共轭研究*

刘颂豪 杜卫冲 章献民** 李庆国***

(华南师范大学, 激光生命科学实验室, 广州 510631)

提 要

首次报道了在纯紫膜 LB 膜中实现光学相位共轭输出的实验现象, 并在理论上从简化的菌紫质分子光循环模出发, 导出了共轭光强度与总入射光强度之间的关系, 最后用拟合方法求得这种紫膜 LB 膜的饱和吸收强度为 0.49 W/cm^2 , bR 分子处于中间体 M(410) 上的寿命为 2.5 ms 左右.

关键词 紫膜, 菌紫质, LB 膜, 光学相位共轭.

1 引 言

光电子技术的发展推动了对新型非线性光学材料的探索. 目前对非线性光学材料的研究涉及无机晶体, 半导体, 有机高分子材料, 甚至生物分子材料^[1]. 由于一些生物分子体系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^[2]. 象光敏蛋白, 其中的发色团受到周围蛋白体的保护具有很好的稳定性, 分子在光驱动下, 能实现不同分子异构体或能态之间的可逆转换, 即光致色变或光开关效应. 一类微生物嗜盐菌细胞质膜, 即紫膜(PM)中的细菌视紫红质(bR)分子是其中一类重要的光敏蛋白^[2], bR 在功能和结构上与动物视网膜上的感光元——视紫红质分子十分相似, 对光照十分敏感, 当 bR 吸收光子后会驱动质子作跨膜运动, 自身经历一系列中间体返回原始态而完成一个光循环. 这类生物分子奇异的光敏特性不仅是目前光生物学中一个十分感兴趣的课题, 而且它们在光信息处理, 光计算技术中有着十分重要的应用背景, 因而受到物理学, 光电子学, 分子工程, 材料科学等领域内科学家的广泛重视^[2].

我们尝试将 bR 分子制备成超薄有序 Langmuir-Blodgett (LB) 膜来作为一种新型的非线性光学材料, 寻求其在光学信息处理和记录中应用的可能性. 本文首次报道了在这种 LB 膜中实现光学相位共轭输出的初步结果和相应的理论分析.

2 LB 膜样品

紫膜样品(水的悬浮液)由复旦大学提供, LB 膜的制备一般借助于磷脂材料, 组成紫膜与

收稿日期: 1992年8月31日; 收到修改稿日期: 1992年12月24日

* 本工作得到广东省自然科学基金的资助

** 浙江大学, 信息电子工程系(杭州 310008), *** 复旦大学, 生理与生物物理系(上海 200433)

磷脂的混合膜^[4]. 为了得到光学非线性高的 LB 膜, 我们采用文献[5]中报道的方法制备成纯紫膜 LB 膜, 事先将紫膜碎片制备成浓度为 0.5 mg/ml 的含 25% 的二甲基酰胺水溶液的悬浮液, 将这悬浮液注入 LB 槽内含有 0.7 mM CaCl_2 的水溶液亚相, 待悬浮液完全扩散之后, 压缩亚相上的紫膜层使膜表面压达到 15 dyn/cm, 这时再采用水平提取法将紫膜层转移到经抗水处理过的玻璃基片上, 每转移一层紫膜之后, 用蒸馏水冲洗了吸附在膜的盐微粒, 这样得到的 LB 膜具有良好的均匀性, 转移 100 层的总厚度约 0.5 μm .

3 光学相位共轭输出

图 1 为在紫膜 LB 膜中实现光学相位共轭输出的实验安排, 所用的光源为 Ar^+ 激光, 波长为 514 nm, 经二分光镜 BS_1 与 BS_2 分出三路光 E_1 , E_2 , E_3 作用在样品的同一位置上, 其中 E_1 , E_2 为二束沿相反方向传播的泵浦光, E_3 为信号光, 由于样品的三次非线性极化, 三束光相互作用产生一新的光束 E_4 沿着信号光 E_3 的反方向传播, 它相当于信号光的再现, 即为信号光的相位共轭光, 在信号光光路中置一半透半反镜 BS_3 , 则可观察到这束相位共轭光束 E_4 . 我们将一记录有符号“n”的黑白底片(I)置入信号光路中, 则会在观察面上获得了再现的图像“n”(图 2(a)), 如将一产生相位畸变的透明胶片置于输入图像 I 与半透半反镜 BS_3 之间的信号光路中 A 点处, 在观察面上获得的是一个带有畸变的图像(图 2(b)), 但将畸变介质置于半透半反镜 BS_3 与样品之间的 B 点处, 让 E_4 光束再次经过畸变介质, 则在观察面上得到一个消畸变的图像(图 2(c)), 因此可证实 E_4 光是信号光 E_3 的相位共轭光.

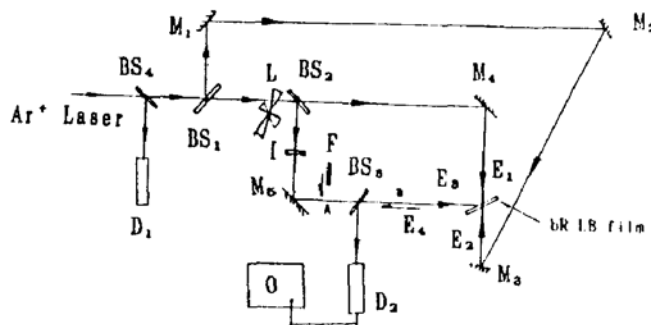


Fig. 1 Degenerate four-wave mixing in bR LB films, M—mirrors, BS—Beam splits, L—light Chopper, I—Input Image, O—Oscillograph, F—transparent film producing phase aberration, D—Detector

实验中用一功率计(D_1)和一个光电倍增管(D_2)分别测定总的输入强度 $I_0 (= I_1 + I_2 + I_3)$ 和共轭光的输出强度 I_4 , 三束光之间的强度比($I_1 : I_2 : I_3$) 约为 1 : 1.1 : 0.1, 图 3 为 I_4 随 I_0 变化的实验曲线(数据点用“0”表示). 实验发现总输入强度 I_0 在 1.5 mW/cm^2 附近时, I_4 输出趋于最大, 此时共轭光转换效率约为 5%.

为了观察样品的非线性过程的时间响应, 我们将一斩波器置于分光镜 BS_1 与 BS_2 之间的光路中, 使得 E_1, E_3 为方波脉冲, E_2 仍然为连续光, 用一示波器观察到 E_4 输出呈现典型的随时间按指数函数增大再趋于稳定(当 E_1, E_3 打开时), 然后按指数函数衰减的(当 E_1, E_3 挡住时)变



Fig. 2 (a) Phase conjugate image without F

(b) Phase conjugate image with F at point A

(c) Phase conjugate image with F at point B

化波形,为了正确地观察在不同强度下 E_4 输出的上升时间,我们将斩波器的频率控制在 100 Hz,保证在 E_1 , E_3 被挡住的时间内, E_4 的输出衰减为零,图 4 为 E_4 输出的上升时间随总入射光强度的变化曲线。(这里上升时间是指当信号达到稳定值的 90% 时所需的时间). 当 I_0 为 1 W/cm^2 ,典型的上升时间约为 1 ms.

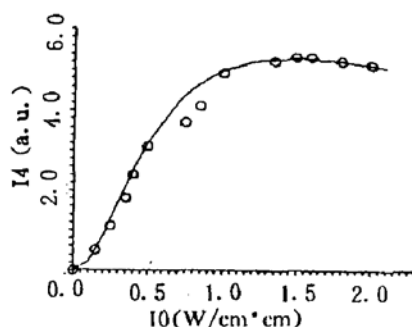


Fig. 3 Dependence of the phase conjugate wave's intensity versus the total incident intensity, "○" points for experimental data and the curve for the theoretical result of Eq. (13) with the fitting value of I_s being 0.49 W/cm^2

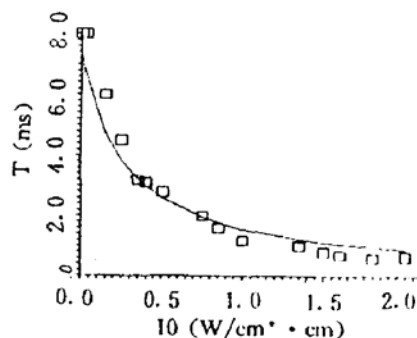
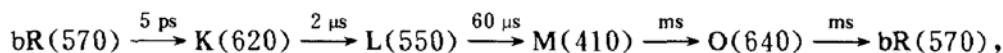


Fig. 4 Dependence of the signal's rising-time of the phase conjugate wave versus the total incident intensity, "□" points for the experimental data, the curve for the theoretical results of Eq. (15) with the fitting values of τ and $h\nu/(\sigma_1 + \sigma_1)$ being 2.5 ms and 0.7 mJ/cm^2 , respectively

4 讨 论

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^[3]:



其中括号内的数字代表各个中间体的中心吸收波长(单位为 nm),箭头上的数字为中间体弛豫的时间,由此可见在讨论 bR 分子在 ms 时域内的光敏特性,我们可略去弛豫时间远小于 ms 数量级的中间体作用,从而将光循环过程简化为原初态 bR(570)和中间体 M(410)之间相互转换,图 5(a)为 bR(570)和 M(410)的吸收谱^[3],因 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

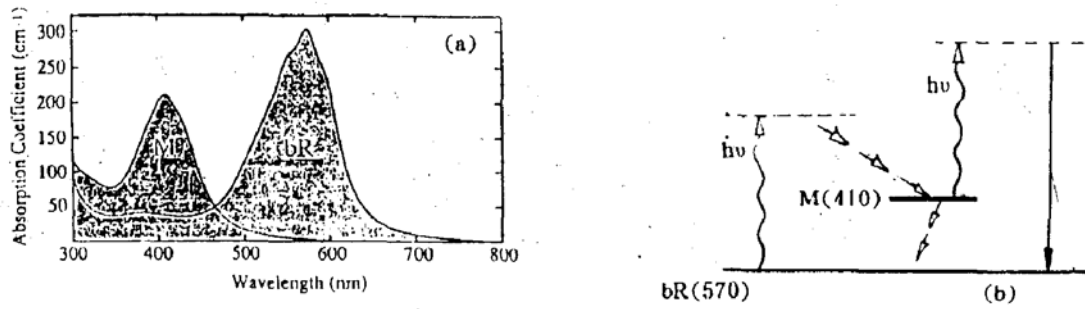


Fig. 5 (a) Absorption spectra of bR(570) and its intermediate M(410),

(b) Simplified Photocircle of bR molecule

中所用的 514 nm 的光源), 跃迁到各自的激发态上, 再经过热弛豫分别返回 M(410) 和 bR(570), 同时处于 M(410) 上的分子有部分可直接弛豫到 bR(570), 图 5 表示了这种简化的光循环过程, 根据这个简化模型, 可以建立处于 bR 和 M 态上分子数的速率方程

$$dN_M/dt = \sigma_1/(h\nu)IN_B - N_M/\tau - \sigma_2/(h\nu)IN_M, \quad (1)$$

$$N = N_M + N_B,$$

式中 I 为光束的强度, $h\nu$ 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, 这和入射光的频度有关, τ 是 $M \rightarrow bR$ (直接过程) 的热弛豫时间常数, 这和分子所在的环境(温度, 湿度, PH 值等)有很大关系, 而 N_B, N_M, N 分别为样品中分子处于 bR 和 M 态上的分子密度和总分子密度, 如果初始时刻 $N_M = 0$, 则方程(1)的解为

$$N_M = N_{MS}\{1 - \exp(-[1/\tau + (\sigma_1 + \sigma_2)I/(h\nu)]t)\}, \quad (2)$$

式中 N_{MS} 为稳态时的解

$$N_{MS} = NgS/(1 + S), \quad (3)$$

其中 $S = I/I_s$ 为饱和吸收因子, $I_s = h\nu/[(\sigma_1 + \sigma_2)\tau]$ 为样品的饱和吸收强度, $g = \sigma_1\tau/(h\nu)I_s$. 如果假设分子全部处于 bR 或 M 态上样品所具有极化率分别为 χ_B, χ_M , 则可得稳态样品的实际极化率为

$$\chi(E) = \chi_0 + \chi_{NOL}(E), \quad (4)$$

式中

$$\chi_0 = \chi_B + (\chi_M - \chi_B)g,$$

$$\chi_{NOL}(E) = -(\chi_M - \chi_B)g/(1 + S), \quad (5)$$

假设在样品中四个相互作用场为

$$E_i(r \cdot t) = 1/2A_i \exp[i(\omega t - k_i \cdot r)] + c. c., \quad (6)$$

在慢波近似条件下, 得相应的波动方程:

$$dA_i/dt = -\alpha A_i + i2\pi\omega^2/(k_i c^2)P_i^{NL}(r \cdot t) \exp\{-i(k_i r_i - \omega t)\}. \quad (7)$$

式中坐标 r_i 的正方向沿着第 i 个场的波矢方向 k_i , $\alpha = \pi/(n_0 \lambda) \text{Im}(\chi_0)$ 为样品的线性吸收系数, P_i^{NL} 为样品的非线性极化强度, 由方程(4)得

$$P^{NL} = \epsilon_0 \chi_{NOL}(E)E, \quad (8)$$

式中 E 表示总的电场强度在小信号近似条件下 ($E_3, E_1 \ll E_1, E_2$), 可将总电场强度分解成二个部分

$$E = E_0 + \Delta E, \quad (9)$$

其中 $E_0 = E_1 + E_2$ 是强场部分, $\Delta E = E_3 + E_4$ 是弱场部分, 相应的饱和吸收因子也可分为二个部分 $S = S_0 + \Delta S$, 由此将(8)在 S_0 处展开, 得出对应于各场的非线性极化强度, 例如

$$P_1^{NL} = \epsilon_0 \chi_{\text{NOL}} \left[-1/(1 + S_0) + (|E_1|^2 + |E_2|^2)/(1 + S_0)^2 \right] E_1 + 2\epsilon_0 \chi_{\text{NOL}} / (1 + S_0)^2 E_1 E_2 E_3^*, \quad (10)$$

相应的 P_3^{NL} 也有类似的表达式, 在不考虑泵浦抽空效应的条件下, 将 P_3^{NL} 和 P_1^{NL} 的表达式代入(7)式得场 E_3 和 E_4 之间的耦合方程

$$dA_3/dz = +\alpha' A_3 + ik^* A_1^*, \quad dA_1^*/dz = -\alpha' A_1^* + ikA_3, \quad (11)$$

其中 $k^* = -4\pi\epsilon_0\omega^2\chi_{\text{NOL}}/[kc^2(1 + S_0)^2]E_1E_2$ 为耦合常数, α' 除包含(7)中的线性吸收常数, 还包含方程(10)中第一项对吸收常数的修正. 如果 E_4 输入为零, 解方程(11)则得输出面 ($z = 0$) 处 E_1 的输出为^[6]

$$E_1(z = 0) = k \sin \omega' L / (\omega' \cos \omega' L + \alpha_R \sin \omega' L) E_3^*(Z = 0), \quad (12)$$

式中 L 为样品中的非线性作用程, $\omega' = (|k|^2 - \alpha_R^2)^{1/2}$, $\alpha_R = \text{Re}(\alpha')$, 对于超薄膜样品 ($L > \lambda$), $\omega' L$ 是一个小量, 对上式作近似, 则得 E_1 场输出强度和总输出强度之间关系式为

$$I_1 = AI_0^3 / (I_s + I_0)^4 \quad (13)$$

$$A = 16B\pi^2\epsilon_0^2\omega^4 / (k^2c^4)\chi_{\text{NOL}}^2L^2I_s^4,$$

式中常数 B 决定了三个入射场的强度之比. 图 2 中的曲线为采用上式和实验数据拟合的结果, 其中 A 与 I_s 的拟合值分别为 24.50, 0.49 W/cm², 因 I_0 的测试值是一相对量, 所以 A 值仅能反映 I_0 大小的比例, 还不能由 A 来确定其中所包含的非线性极化率参量 χ_{NOL} 的大小.

如果考虑 I_1 随输出时间的变化行为, 则(13)式中应含有(2)式中的时间变化函数, 即

$$I_1(t) = I_s (1 - \exp \{ - [1/\tau + (\sigma_1 + \sigma_2)I_0/(h\nu)]t \})^2, \quad (14)$$

所以 I_1 输出的上升时间 T 有如下的关系式

$$T = 2.96 / [1/\tau + (\sigma_1 + \sigma_2)I_0/(h\nu)], \quad (15)$$

而图 3 中的曲线则采用上式和实验数据相拟合的结果, τ 和 $h\nu/(\sigma_1 + \sigma_2)$ 的拟合值分别为 2.5 ms, 0.7 mJ/cm², 再由 I_s 的表达值得 $I_s = 0.28$ W/cm², 这和前面的拟合结果有一定的差异, 这里的误差主要是由于探测器的过冲效应, 即当接收的信号 (E_1) 较强时, 在视波器上观察到 E_1 迅速上升之后再下降 (即经历一个过冲的尖峰), 然后再趋于稳定值的波形, 引起对上升沿时间测定的不确定性而造成的.

参 考 文 献

- [1] P. Gunter, ed., Nonlinear Optical Materials III. *Proc. of SPIE*, 1990, 1273;
- [2] R. R. Birde, Nature of the primary photo chemical events in rhodopsin and bacteriorhodopsin. *Annul. Rev. Phys. Chem.*, 1990, 41(2):683~733
- [3] R. R. Birde, Photophysics and molecular electronic applications of the rhodopsin. *Biochem. Biophys. Acta*, 1990, 1016(1):293~327
- [4] T. Furuno, K. Takimoto *et al.*, Photovoltaic properties of purple membrane LB films. *Thin Solid Films*, 1988, 160:145~151
- [5] 胡坤生, 王放金, 谈曼琪等 紫膜 LB 膜的制备及其表征. *科学通报*, 1991, 36(15):1182~1184
- [6] R. L. Abrams, R. C. Lind, Degenerate four-wave mixing in absorbing media. *Opt. Letts.* 1978, 2(4):94~96

Optical phase conjugate in Langmuir-Blodgett films of purple membrane

LIU Songhao DU Weichong ZHANG Xianmin* LI Qingguo**

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

(Received 31 August 1992; revised 24 December 1992)

Abstract

We report an observation of optical phase conjugate in LB films of pure purple membrane for the first time. The dependence of intensity of the optical conjugate wave upon the total incident intensity has been deduced, based on the simplified model of photo-cycle of bacteriorhodopsin [bR(570) \rightleftharpoons M(410)]. The fitting results of the saturated absorption intensity of the LB films and the life time of the intermediate M(410) are 0.49 W/cm² and 2.5 ms, respectively.

Key words purple membrane, bacteriorhodopsin, LB films, optical phase conjugate.

* Department of Information Science & Electronics Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310008

** Department of Physiology & Biophysics, Fudan University, Shanghai 210001