

# 细菌视紫红质膜的光吸收非线性特性研究\*

黄玉华 龚勤敢 赵有源 陈凌冰 李富铭

(复旦大学物理系, 三束材料改性重点实验室, 上海 200433)

刘 坚 丁建东

(复旦大学高分子科学系, 上海 200433)

李庆国

(复旦大学生物与生物物理学系, 上海 200433)

**摘 要** 对细菌视紫红质(BR)膜的光学吸收非线性进行了研究, 分别测量了细菌视紫红质光照前后的光吸收谱, 结果显示它的吸收发生了明显的变化。用 Z 扫描法研究了它的光学非线性, 理论计算的结果表明它具有较大的光学非线性系数, 且通过测量它的透过率随光强变化的关系曲线和理论模拟发现它对 632.8 nm 波长的光具有饱和吸收特性。

**关键词** 细菌视紫红质, 非线性吸收, 饱和吸收。

## 1 引 言

随着光子技术的迅速发展, 越来越需要响应极快和光学性能优良的材料。细菌视紫红质(BR)具有许多优良的光学性能, 如很好的光化稳定性, 从毫秒(从  $B_r$  态到  $M$  态)到皮秒(从  $M$  态到  $B_r$  态)的光能快速转换, 以及高的空间分辨力( $5000 \text{ l/mm}$ )<sup>[1-3]</sup>, 因而在光子学的高技术领域具有潜在的应用价值。细菌视紫红质是一种独特的生物分子, 在光的刺激下, 它会迅速地发生一系列结构改变, 被光激发后首先从基态(称为  $B_r$  态)到达  $J$  中间态, 然后通过热弛豫, 历经  $K$ 、 $L$ 、 $M$ 、 $N$ 、 $O$  等中间态再回到基态  $B_r$ , 形成光循环。在光循环过程中, 对应各个态的产物, 其光吸收谱会发生明显的变化, 尤其寿命较长的  $M$  态与基态  $B_r$  之间的吸收峰存在显著的移动, 其中  $B_r$  态的吸收峰在 570 nm,  $M$  态的吸收峰在 412 nm<sup>[4]</sup>。

对细菌视紫红质的光学性质, Werner<sup>[2]</sup>等人研究了它的饱和吸收、相位共轭等, Q. Wang Song<sup>[5]</sup>等人研究了它的光限制特性。本文采用三种不同的方法, 着重对材料的静态吸收特性进行了研究, 从实验和理论两方面分析了它的光学非线性的结果和产生机制。

## 2 样品及细菌视紫红质的吸收光谱

从嗜盐菌品系 R<sub>1</sub>M<sub>1</sub> 中按常规方法制备菌紫质<sup>[6]</sup>, 它以紫膜水悬浮液的形式存在。用吸管从紫膜水悬浮液中吸取少量的紫膜液, 并将它滴到硅玻璃板上, 为了使所制的样品均匀,

\* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1998-07-02; 收到修改稿日期: 1998-09-04

待其干后再加上一些紫膜液滴,如此反复 3~4 次,干后便可用于实验。样品的厚度约为 0.2 mm。

先对样品的吸收光谱进行了测量,测量装置如图 1 所示。所用光源是 25 W 的卤钨灯,经过两透镜  $L_1$ 、 $L_2$  准直聚焦到单色仪,再用光电倍增管接收。锁相放大器的输出信号直接输入计算机记录处理。其中 Sample 1、Sample 2 分别表示在该实验中样品被置于该位置的次序,即样品首先置于 Sample 1 处,待测量好后再置于 Sample 2 处。

样品置于单色仪之后和单色仪之前的吸收光谱,示于图 2。曲线 1 是样品置于单色仪之后的吸收光谱,可以认为它是样品处于基态  $Br$  的吸收光谱,因为卤钨灯经过单色仪后的是很弱的单色光,只能将对应波长上的极少一部分基态粒子激发到高能级上去,而绝大多数粒子仍停留在基态上。曲线 2 是样品置于单色仪之前并先经光照射 10 分钟后再进行测量的吸收光谱。一般来讲,光激发后,细菌视紫红质只需 10 ms 便可完成一个光循环过程,现样品置于单色仪入射缝之前先照射 10 分钟,意味着样品受着很宽的光谱区域光源激发,并且光循环中各个态已处于稳定态,即此时样品的粒子数按一定比例分布在光循环的各个态上。此时吸收光谱反映样品吸收白光后各态的叠加情况,如曲线 2 所示。从曲线 1、2 上可以看出经过光照以后,细菌视紫红质膜的吸收光谱有蓝移,对 412 nm ( $M$  态的吸收)附近的光的吸收明显地大于光照之前的吸收,对 570 nm ( $Br$  态的吸收)附近的光的吸收则小于光照之前。这表明细菌视紫红质具有一些特殊的光学性质。

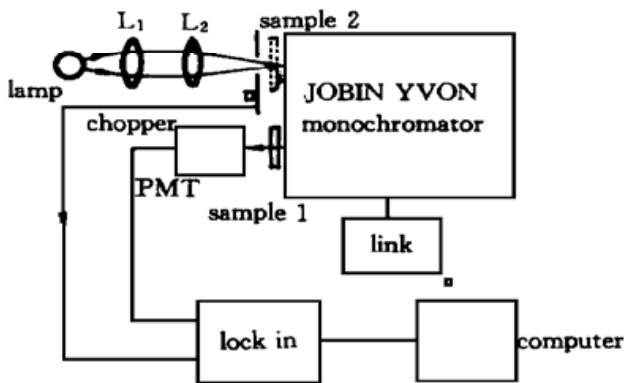


Fig. 1 Setup for measuring absorption spectra

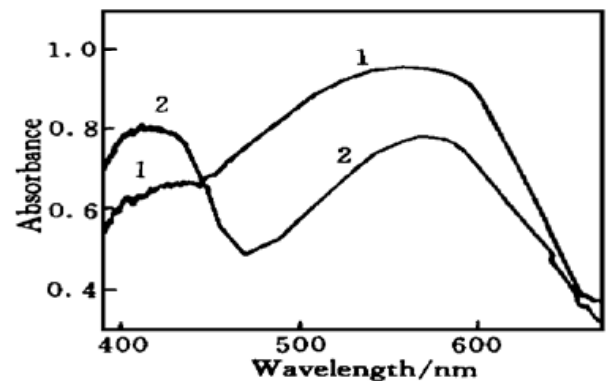


Fig. 2 Absorption spectra of BR under different condition, Curve 1 is the result that BR is placed behind monochromator, Curve 2 is the result that BR is placed before monochromator after illuminated 10 minutes

### 3 用 $Z$ 扫描法研究细菌视紫红质的光学非线性

实验装置如图 3 所示,所用光源是 632.8 nm He-Ne 激光器,功率约为 2 mW。测量时,样品沿着  $z$  方向移动。设定透镜  $L_1$  的焦点处为  $z = 0$ ,从该点指向  $L_1$  的方向为负方向,指向  $L_2$  的方向为正方向。

图 4 为利用上述装置测得的透过率曲线,它是用各处的实际透过率除以焦点处的透过率所得的归一化透过率曲线。曲线形状先峰后谷,表明细菌视紫红质具有负透镜效应(自散焦效应)<sup>[7]</sup>,即非线性折射率  $n_2 < 0$ ,而且曲线峰谷大小不对称,表明有非线性吸收。

为了将非线性吸收与非线性折射率分开,移开光栏,开孔测量样品的吸收,其结果如图 5 所示。

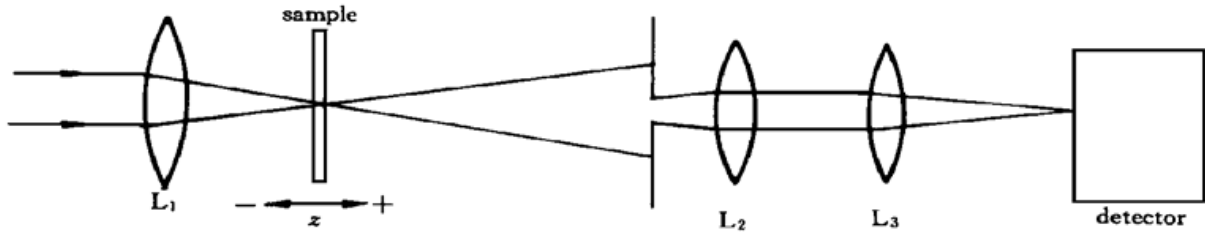


Fig. 3 Setup for the experiment of Z-scan

单位长度的样品的非线性折射率系数  $\gamma$  和非线性吸收系数  $\beta$  可由以下两式计算得到<sup>[8]</sup>:

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= \frac{|\Delta\Phi| \lambda}{2\pi I_0 L_{eff}} \\ \beta &= \frac{\psi}{I_0 L_{eff}} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中  $L_{eff} = \frac{1 - \exp(-\alpha_0 L)}{\alpha_0}$  为样品的有效厚度,  $I_0$  为焦点处的光强,  $\lambda$  为入射光波长,  $\Delta\Phi$  为光轴上的相移,  $\psi$  为设想的非线性吸收的相位。

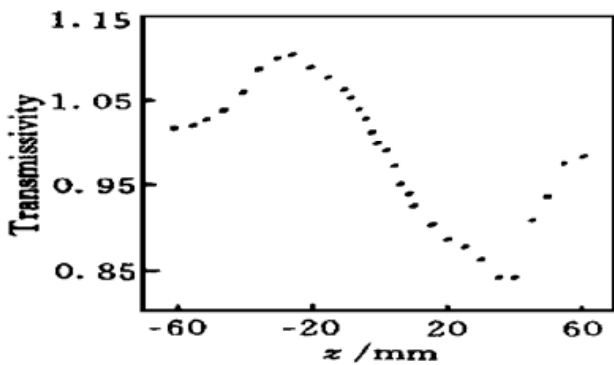


Fig. 4 Z-scan curve for the purple membrane ( $s = 0.17$ )

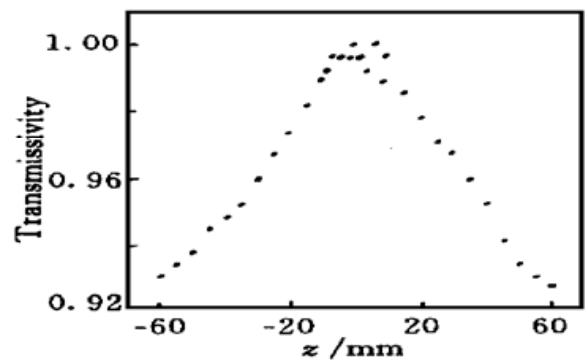


Fig. 5 Z-scan curve for the purple membrane ( $s = 1$ )

对于其光束衍射长度  $z = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} > L$ ,  $L$  为样品的厚度,  $\omega_0$  为焦点处激光的束腰半径(约为  $100 \mu\text{m}$ ), 样品则可以作为薄透镜近似, 光轴上的相移由下式算出<sup>[5]</sup>:

$$|\Delta\Phi| = \frac{\Delta T_{P-V}}{f}, \quad (2)$$

式中  $|\Delta\Phi| \leq \pi$ ,  $\Delta T_{P-V}$  为归一化透过率峰-谷值差,  $f = 0.406 \times (1 - s)^{0.25}$ ,  $s$  为光孔的线性透过率,  $s = P_a/P_0 = 1 - \exp(-\frac{2r_a^2}{\omega_0^2})$ ,  $P_a$  为通过孔的功率,  $P_0$  为入射功率,  $r_a$  为小孔的半径,  $\omega_0$  为小孔处的光束半径。

从(1)式可看出  $\psi$  有类似  $|\Delta\Phi|$  的形式, 因而  $\psi$  可以由(2)式计算得到。由图 4、图 5 得到对应于  $\Delta\Phi$  的  $\Delta T_{P-V} \approx 0.26$ , 对应于  $\psi$  的  $\Delta T_{P-V} \approx 0.07$ , 当取  $s = 0.17$ ,  $I_0 = 200 \text{ mW/mm}^2$ ,  $\alpha_0 = 1.91 \text{ mm}^{-1}$  时, 可以得到

$$\begin{aligned} \gamma &= 1.99 \times 10^{-6} (\text{mm}^2/\text{mW}), \\ \beta &= 5.53 \times 10^{-3} (\text{mm}/\text{mW}) \end{aligned}$$

此处所得的  $\gamma$  的值比文献[5]所得的结果 ( $4.04 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{mW}$ ) 要大一些。与其它的材料(如  $\text{SnO}_2$  的  $\gamma = 2.8 \times 10^{-14} \text{ mm}^2/\text{mW}$ ,  $\beta = 3.5 \times 10^{-10} \text{ mm}/\text{mW}$ <sup>[8]</sup>) 相比, 细菌视紫红质具有较大的非线性折射率系数和非线性吸收系数。由于它具有自散焦效应及较大的非线性折射率系数, 使它可以有效地限制通过光阑小孔的光强, 从而起到光限制器的效果。从图 5 可以看到

细菌视紫红质的透射率随着入射光功率密度增加而增大, 为了进一步了解它的透过率与入射光强的关系, 下面仍用 632.8 nm 的连续光照射样品, 通过改变其入射光强来研究其透过率随入射光强的变化曲线。

### 4 细菌视紫红质非线性吸收的测量结果

测量透过率随入射光强变化的实验结果如图 6 所示。可以看到, 当光很弱时, 透射率保持不变, 随着入射光强不断增强, 超过一定值(约 7 mW/mm<sup>2</sup>)后, 透射率开始随入射光强的增强迅速增长。当入射光增大到某一阈值(约 300 mW/mm<sup>2</sup>)后, 透射率不再随入射光的增强呈正比增大而呈现饱和吸收特性。

入射光较弱时(小于 7 mW/mm<sup>2</sup>), 样品的粒子几乎都处于基态, 随着入射光的增强, 被激发到高能级的粒子数不断增多, 基态的粒子数不断减少, 因而透过率随着入射光强的增强呈正比增大。当入射光达到一定强度(约 300 mW/mm<sup>2</sup>), 基态上的大部分粒子都被激发到高能级上; 再增大光强, 从基态上激发到高能级的粒子数不再与入射光强呈正比增加, 因而透过光强随入射光的增强呈现饱和吸收趋势。下面从细菌视紫红质的光循环过程的能级结构对其进行分析和模拟。

细菌视紫红质吸收光以后, 要经历许多中间态, 其中 *M* 态的寿命相对较长, 因而可以将此系统简化成 *Br* 态和 *M* 态<sup>[2]</sup>, 其能级图可以简化成图 7。

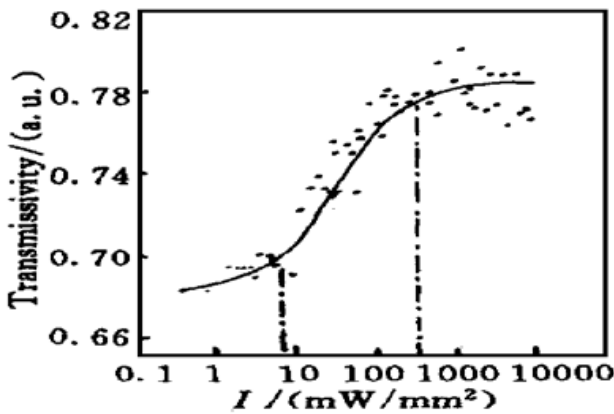


Fig. 6 Transmissivity measurements of the purple membrane as a function of the input-beam intensity for a wavelength of 632.8 nm. The solid curve describe the theoretical results with the parameters given in the text

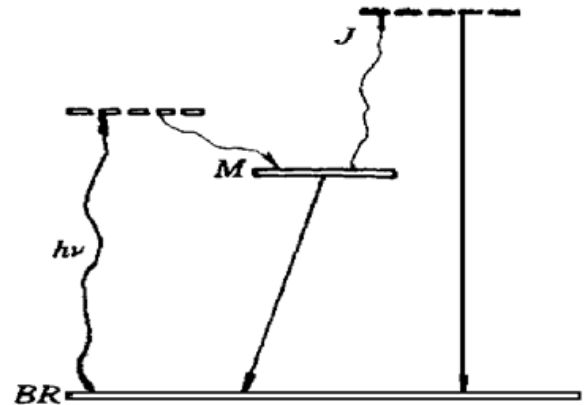


Fig. 7 Simplified diagram of the BR photocycle

对某一波长, 可以用下面的速率方程来近似计算 *Br* 态和 *M* 态的粒子数分布

$$\frac{d\rho_M}{dt} = \frac{\sigma_1 I \rho_B}{h\nu} - \frac{\rho_M}{\tau} - \frac{\sigma_2 I \rho_M}{h\nu} \tag{3}$$

其中  $\rho_B$ 、 $\rho_M$  分别为 *Br* 态、*M* 态上的浓度, 且  $\rho_M + \rho_B = \rho_0$ ,  $\rho_0$  是光适应细菌视紫红质的总浓度,  $I$  为入射光强,  $\nu$  为入射光频率,  $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$  分别是 *Br* 态  $\rightarrow$  *M* 态和 *M* 态  $\rightarrow$  *Br* 态无辐射跃迁的吸收截面,  $\tau$  是 *M* 态  $\rightarrow$  *Br* 态的弛豫时间, 经计算可以得其吸收常数为

$$\alpha = \rho_B \sigma_1 - \rho_M \sigma_2 = \rho_0 \sigma_1 \left[ \frac{1 + 2\sigma_2 \tau I / h\nu}{1 + (\sigma_1 + \sigma_2) \tau I / h\nu} \right] = \alpha_0 - \frac{aI}{1 + I/I_s} \tag{4}$$

其中  $\alpha_0 = \rho_0 \sigma_1$ ,  $a = \frac{\rho_0 \sigma_1 (\sigma_1 - \sigma_2) \tau}{h\nu}$ ,  $I_s = h\nu (\sigma_1 + \sigma_2) \tau$  (饱和光强)。

光在介质中传播时, 其透过率与吸收系数的关系为

$$T = \exp(-\alpha L) \quad (5)$$

其中  $\alpha$  由(4) 式得到, 当  $\sigma_1 > \sigma_2$  时, 为饱和吸收情况。

正如前所述, 细菌视紫红质在历经各中间态时, 其吸收峰也在发生移动, 其中  $Br$  态的吸收峰在 570 nm 附近, 对应的吸收截面为  $\sigma_1$ 。  $M$  态的吸收峰在 412 nm 附近, 对应的吸收截面记为  $\sigma_2$ 。对于波长在 570 nm 附近或大于 570 nm 的光波, 有  $\sigma_1 > \sigma_2$ , 因而在 632.8 nm 处,  $\sigma_1 > \sigma_2$ , 这表明细菌视紫红质对 632.8 nm 波长的光可具有饱和吸收特性, 因而具有如图 7 所示的曲线。利用(5) 式对图 7 的实验数据进行拟合, 得到各参数分别为

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= 1.91 \text{ (mm}^{-1}\text{)}, \\ I_s &= 30.35 \text{ (mW/mm}^2\text{)}, \\ a &= 0.02 \text{ (mm/mW)} \end{aligned}$$

在这些值中,  $\alpha_0$  与文献[2] 的结果相差不大,  $I_s$  和  $a$  的值比文献[2] 的结果大一个数量级, 这可能由样品的湿度、所掺杂的物质等不同所致。

## 5 讨论与结论

1) 经过光照以后, 细菌视紫红质的吸收光谱发生了明显的变化, 光照之前吸收大的波长区(570 nm 附近) 经光照以后吸收变小, 光照之前吸收小的波长区(412 nm 附近) 经光照以后吸收反而变大, 这表明其折射率发生了变化。利用这种基态和  $M$  态分别在光照前后的吸收率的相反变化的两种状态, 可望用它作高密度光信息存贮材料。

2) 测得的结果表明它具有较大的非线性, 且实验表明它具有自散焦作用。这些特性使它能有效地起到限制光功率的作用, 从而使它有可能应用于光限制的领域。

3) 尤其值得指出的是, 它在开孔  $Z$  扫描测量时所得的结果是透过率随入射光功率密度的增强而增大, 这与其它材料在开孔  $Z$  扫描测量中透过率随入射光功率密度的增强而减小<sup>[7, 8]</sup> 相比是很独特的, 且这一特性正好与它具有饱和特性相吻合。这使它用作光开关光学器件具有诱人的应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] Thoma R, Hampp N, Brauchle C *et al.*. Bacteriorhodopsin films as spatial light modulators for nonlinear-optical filtering. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(9): 651~ 653
- [2] Werner O, Fischer B, Lewis A *et al.*. Saturable absorption wave mixing, and phase conjugation with bacteriorhodopsin. *Opt. Lett.*, 1990, **15**(20): 1117~ 1119
- [3] Thoma R, Hampp N. Real-time holographic correlation of two video signals by using bacteriorhodopsin films. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(16): 1158~ 1160
- [4] Birge R R. Nature of the primary photochemical events in rhodopsin and bacteriorhodopsin. *Biochimica et Biophysica Acta.*, 1990, **1016**(3): 293~ 327
- [5] Song Q Wang, Zhang Chungping. Optical limiting by chemically enhanced bacteriorhodopsin films. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(10): 775~ 777
- [6] Dancshazy Z, Nelson R G B, Ebrey T G. A new intermediate in the photocycle of bacteriorhodopsin. *Federation of European Biochemical Societies.* 1986, **209**(1): 44~ 48
- [7] Wei T H, Hagan D J, Sence M J *et al.*. Direct measurements of nonlinear absorption and refraction in solutions of phthalocyanines. *Appl. Phys. (B)*, 1992, **54**(1): 46~ 51
- [8] Yu Baolong, Zhang Guilian, Tang Guoqing *et al.*. Third-order nonlinear optical properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Acta Physica Sinica*, 1996, **5**(5): 369~ 375

## Optical Absorption Nonlinearity in Bacteriorhodopsin

Huang Yuhua    Gong Qingan    Zhao Youyuan    Cheng Linbing    Li Fuming

*(State Key Lab for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams Physics Department,  
Fudan University, Shanghai 200433)*

Liu Jian    Ding Jiandong

*(Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)*

Li Qingguo

*(Biology and Biophysics Department, Fudan University, Shanghai 200433)*

(Received 2 July 1998; revised 4 September 1998)

**Abstract** The optical nonlinearity in bacteriorhodopsin (BR) is studied. The absorption spectra of BR before and after illuminating BR are measured respectively and the result shows a great change of absorption to light. Its optical nonlinearity by Z-scan is studied, the result of the theoretical calculation shows that it has bigger optical nonlinearity coefficient than other materials. A saturable absorption at wavelength 632.8 nm is found by measuring and theoretically simulating the change of its transmissivity with input intensity.

**Key words** bacteriorhodopsin, optical nonlinear absorption, saturable absorption.