文章编号: 0253-2239(2008)10-2010-05

菌紫质光致各向异性动力学的理论和实验

韩俊鹤1,2,3 姚保利1 郜 鹏1 陈利菊1 王英利1 雷 铭1

(¹中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室,陕西 西安 710119 2河南大学物理与电子学院,河南 开封 475004;³中国科学院研究生院,北京 100049

摘要 对菌紫质(Bacteriorhodopsin, BR)薄膜的光致各向异性特性进行了理论模拟。由随机取向的极性 BR 分子构成的聚合物薄膜在宏观上是各向同性的,但在线偏振光的作用下,BR 分子对激发光的选择性吸收,导致不同异构体分子取向的不均匀分布,从而使 BR 薄膜在宏观上呈现出各向异性。利用 BR 光循环的二能级模型,得到了 B态分子取向分布随时间的变化关系,推导出了 BR 薄膜光致各向异性动力学的数学表达式,模拟了不同激发光强下 BR 薄膜的光致各向异性动力学曲线,得到了和实验结果一致的计算结果。

关键词 信息光学;全息存储;光致各向异性;菌紫质(BR)

中图分类号 O438.1 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20082810.2010

Theoretical and Experimental Studies on Kinetics of Photoinduced Anisotropy of Bacteriorhodopsin

Han Junhe^{1,2,3} Yao Baoli¹ Gao Peng¹ Chen Liju¹ Wang Yingli¹ Lei Ming¹

¹ State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xian Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xian, Shaanxi 710119, China

² School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China

³ Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract The polymeric film embedded with polar bacteriorhodopsin (BR) molecules is isotropic in macroscopy since the BR molecules are randomly distributed. Upon excitation by a linearly polarized light, selective absorption of BR molecules with respect to the polarization orientation of the excitation light makes the nonuniformly distributed orientation of BR molecules, resulting in a macroscopic anisotropy. According to the two-state model of BR photocycle, the time-dependent orientation distribution of BR molecules in *B* state is obtained. The kinetic equations of the photoinduced anisotropy of the BR-film are derived. The kinetic curves of the photoinduced anisotropy at different intensities of excitation light are simulated, which are consistent with experimental results.

Key words information optics; holographic storage; photoinduced anisotropy; bacteriorhodopsin (BR)

1 引

言

早期的光致各向异性材料^[1~5]有光致变色玻 璃^[6]、银和氯化银明胶^[7]、偶氮聚合物^[8]和酰胺类聚 合物^[9]等,各向异性较弱,重复使用性差。菌紫质 (BR)薄膜具有稳定性好、灵敏度高、响应速度快、空 间分辨率高、抗疲劳性好、可擦重写等优点^[1],人们 对其在全息存储、模式识别、光学相关、图象处理和 相移干涉计量等方面的应用进行了广泛的研究^[10~14]。BR 薄膜 B 态吸收峰 570 nm 附近,光致 二向色性占主导地位,远离吸收峰处,光致双折射占 主导地位。以前对 BR 的研究主要集中在其光致各 向异性的应用,而很少对 BR 各向异性机理及特性 进行深入研究 Huang^[15]仅对光致各向异性的稳态 特性进行了研究,没有考虑光致各向异性的动力学

收稿日期: 2007-10-29; 收到修改稿日期: 2008-04-25

基金项目:国家自然科学基金(60678023和60337020)资助课题。

作者简介: 韩俊鹤(1974-),男,博士研究生,主要从事光功能材料特性及应用等方面的研究。E-mail: junhh@opt.ac. cn

导师简介:姚保利(1968-),男,教授,博士生导师,主要从事光功能材料特性及应用等方面的研究。

过程;而 Korchemskaya^[16]考虑仅存在光致二向色性的情况。本文综合考虑了光致二向色性和光致双 折射的影响,并从理论上对 BR 薄膜光致各向异性动力学特性进行了模拟。为深入研究 BR 薄膜的光 学特性及其在各方面的应用提供更好的理论指导。

2 实 验

BR 是从基因定点突变的嗜盐菌(Halobacterium salinarum)中提取出的紫膜经蔗糖梯度法纯化和超声破碎后,以一定的浓度掺杂到高分子聚合物(聚乙烯醇)中,然后将该聚合物密封到两片平行的光学玻璃中间形成均匀透明的聚合物薄膜。实验用的 BR 薄膜由德国 Marburg 大学制备,厚度约 80 μ m,直径 19 mm。B 态的吸收峰在 570 nm,光密度为 1.25;其 M 态的吸收峰在 410 nm,室温下寿命 τ_M = 300 s^[17]。

测量 BR 膜光致各向异性的实验光路如图 1 所 示。用波长为 633 nm 的氦氖激光器(35 mW,美国 Melles Griot 公司生产,25-LHP-928型)作为探测 光光源,光斑直径 1.8 mm。波长为 650 nm 的半导 体激光器作为激发光光源,光斑直径4 mm。氦氖 激光器和半导体激光器发出的都是沿竖直方向的线 偏振光。W是650 nm光的半波片,用来调节激发 光的偏振方向。A₁和 A₂为中性连续衰减片。BR 薄膜置于两正交的偏振器 P 与检偏器 A 之间, 起偏 器 P 的透振方向与 x 轴的方向一致。数字功率计 (美国 United Detector Technology 公司生产,11A Photometer/Radiometer型)测量透过两个正交偏 振器的探测光功率,功率计的模拟输出电信号送到 数字示波器(美国 Tektronix 公司生产, TDS3032 型)用来记录整个动力学曲线。无激发光时,BR薄 膜是各向同性的,探测光不能通过 P-BR-A 系统的 检偏器 A。在线偏振激发光的作用下, BR 薄膜呈 现单轴晶体的特性,其诱导光轴的方向与激发光的 偏振方向相同。线偏振的探测光经过各向异性的





Fig. 1 Experimental arrangement for measurement of photoinduced anisotropy

BR 薄膜后成为椭圆偏振光,因此会有一部分探测 光通过检偏器 A 到达功率计。

3 理论分析

BR 分子是各向异性的极性分子,但在 BR 薄膜 中,大量随机取向的 BR 分子使其在宏观上表现为 各向同性。在处于 B 态 BR 分子吸收带的线偏振光 作用下,分子电偶极矩的取向与电场振动方向一致 或接近的 B 态 BR 分子会被激发到 M 态。由于 BR 分子对线偏振光的选择性吸收,导致取向不同的极 性 BR 分子的不均匀分布,使 BR 薄膜呈现出宏观 的各向异性,称之为 BR 的光致各向异性。因此,选 择性激发(或称偏振饱和吸收)是 BR 光致各向异性 的产生机理^[15.16]。

BR 的光致各向异性包括二向色性和双折射现 象。光致二向色性的大小用二向色性差 ΔD 来描述,即 $\Delta D = D_{\perp} - D_{//}$,其中 $D_{\perp} = \alpha_{\perp} d/\ln 10$, $D_{//} = \alpha_{//} d/\ln 10$, $D_{\perp} = n_{//} d/\ln 10$, $D_{\perp} = \alpha_{//} d/\ln 10$, $D_{\perp} = \alpha_{/} d/\ln 10$, D_{\perp

 $\mathbf{M} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \sqrt{T_{//}} \exp(ikn_{//} d) + \sqrt{T_{\perp}} \exp(ikn_{\perp} d) & \sqrt{T_{//}} \exp(ikn_{//} d) - \sqrt{T_{\perp}} \exp(ikn_{\perp} d) \\ \sqrt{T_{//}} \exp(ikn_{//} d) - \sqrt{T_{\perp}} \exp(ikn_{\perp} d) & \sqrt{T_{//}} \exp(ikn_{//} d) + \sqrt{T_{\perp}} \exp(ikn_{\perp} d) \end{bmatrix}, \quad (1)$ 其中 $k = 2\pi/\lambda \cdot \lambda$ 为探测光波长; $T_{//} = \exp(-\alpha_{//} d)$, $T_{\perp} = \exp(-\alpha_{\perp} d)$, Δ 别为偏振方向平行和垂直与诱导 光轴方向的偏振光的透过率。在上述线偏振激发光的作用下, 2π 方向偏振的探测光经过 P-BR-A 系统后其 光场的 Jones 矢量为

$$\boldsymbol{E}_{o} = \frac{E_{o}}{2} \begin{bmatrix} 0 \\ \sqrt{T_{\parallel}} \exp(ikn_{\parallel} d) - \sqrt{T_{\perp}} \exp(ikn_{\perp} d) \end{bmatrix}, \qquad (2)$$

其中 E。是探测光在 P-BR-A 系统入射面处的振幅。因此 P-BR-A 系统的透射率

$$T = \left\{ T_{\mathscr{N}} - 2 \sqrt{T_{\mathscr{N}} T_{\perp}} + T_{\perp} + 4 \sqrt{T_{\mathscr{N}} T_{\perp}} \sin^2 \left[\frac{\pi d}{\lambda} (n_{\perp} - n_{\mathscr{N}}) \right] \right\},$$
(3)

把 $T_{//}$ 和 T_{\perp} 代入(3) 式,并考虑到 $D_{\perp} - D_{//} = (\alpha_{\perp} - \alpha_{//})d/\ln 10$ 和 $D_{\perp} + D_{//} = (\alpha_{\perp} + \alpha_{//})d/\ln 10$ 可得

$$T = \exp\left[\frac{\ln 10}{2}(D_{\perp} + D_{\parallel})\right] \left[\sinh^{2}\left(\frac{\ln 10}{4}\Delta D\right) + \sin^{2}\left(\frac{\pi d}{\lambda}\Delta n\right)\right],\tag{4}$$

光致二向色性和双折射可以分别表示为[16,19]

$$\Delta D = D_0 \int_0^\infty N_1(\theta) (\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) / N_0 \,\mathrm{d}\theta, \qquad (5)$$

$$\Delta n = \Delta n_0 \int_{0}^{2\pi} N_1(\theta) \left(\left| \cos \theta \right| - \left| \sin \theta \right| \right) / N_0 d\theta,$$
(6)

且.

$$D_{\perp} + D_{\#} = D_0 \int_{0}^{2\pi} N_1(\theta) / N_0 \,\mathrm{d} heta,$$
 (7)

其中 θ 表示 BR 分子长轴与x轴的夹角, $N_1(\theta)$ 是沿 θ 方向取向的B态分子的数密度; $D_0 = \frac{N_0 \sigma_{M_d}^B d}{\ln 10}$ 是 BR 薄膜在探测光波长处的初始光密度, N_0 是 BR 薄膜中光活性 BR 分子的数密度, $\sigma_{M_d}^B \in B$ 态分子对 偏振方向平行与分子长轴的探测光的吸收截面; $\Delta n_0 = -\frac{(n_0^2+2)^2}{6n_0} \Delta R \cdot N_0$ 是 BR 膜的双折射率的 大小, $\Delta R = \operatorname{Re}(\widetilde{R}_B) - \operatorname{Re}(\widetilde{R}_M), \widetilde{R}_B \approx \widetilde{R}_M$ 分别是 B 态和M态分子的复摩尔折射系数^[20], n_0 是暗适 应 BR 复折射率的实部。

BR 分子的光循环是一个很复杂的过程。除 M 态以外的其它中间态的寿命都很短,其光循环过程 可以简化为一个简单的二能级模型。在线偏振光作 用下,BR 光循环二能级模型的速率方程可以表示 为^[19]

$$\frac{\partial N_1(\theta)}{\partial t} = -k_B N_1(\theta) + (k_M + k_r) N_2(\theta), \quad (8)$$

$$N_1(\theta) + N_2(\theta) = \frac{N_0}{2\pi},\tag{9}$$

其中 N_2 是沿 θ 方向取向的 M 态分子的数密度; k_B 和 k_M 分别为 B 态和 M 态对应的光反应速率常数, $k_r = 1/\tau_M$ 表示 M 态的热弛豫速率。由于探测光强 I_d 远小于激发光强 I_e ,因此可以忽略探测光对分子 数密度分布的影响。B 态和 M 态的光反应速率常 数可以用(10)式表示:

$$k_B = \frac{\lambda_e I_e \sigma_e^B \phi_B}{hc}, \quad k_M = \frac{\lambda_e I_e \sigma_e^M \phi_M}{hc}, \quad (10)$$

其中 λ_{e} 是激发光的波长, σ_{e}^{B} 和 σ_{e}^{M} 分别是激发光波

长处 B 态和 M 态分子的吸收截面, ϕ_B 和 ϕ_M 分别 B 态和 M 态的量子效率, h 是普朗克常数, c 是真空光速。BR 分子的吸收截面 σ 可表示为

 $\sigma(\theta) = \sigma_{\#} \cos^2 \theta + \sigma_{\perp} \sin^2 \theta, \quad (11)$ 其中 $\sigma_{\#} \pi \sigma_{\perp}$ 分别是分子对偏振方向平行和垂直于 分子长轴的入射光的吸收截面。若 t = 0 时, $N_1(\theta) = N_0/2\pi, N_2(\theta) = 0$ 。则由(8)式、(9)式可 得

$$N_{1}(\theta) = \frac{N_{0}}{2\pi} \left\{ \frac{k_{M} + k_{r}}{k_{B} + k_{M} + k_{r}} + \frac{k_{B}}{k_{B} + k_{M} + k_{r}} \exp[-(k_{B} + k_{M} + k_{r})t] \right\}.$$
 (12)

利用(12)式可以计算 B 态分子取向分布随时间的 变化曲线,把(12)式代入(5)式~(7)式可以得到 ΔD , Δn 和 $D_{\perp}+D_{//}$,再把它们代入(4)式则可以从 理论上计算出 BR 薄膜光致各向异性的动力学曲线 及其随激发光强的变化关系。从理论上计算 BR 薄 膜的光致各向异性,对其在不同的应用场合选择合 适的光强具有指导作用。

4 结果与讨论

实验测量了在 650 nm 的线偏振激发光作用 下,BR 薄膜在 633 nm 处的光致各向异性随激发光 强变化的动力学曲线,实验结果如图 2(a)所示。从 图 2(a)可见,在没有线偏振的激发光时,BR 薄膜的 光致各向异性为零,即为各向同性。在线偏振光激 发下,随激发时间的增加,其光致各向异性先逐渐增 大,达到峰值,然后逐渐减小并趋于一个稳定值。在 一定的激发光强范围内,BR 薄膜光致各向异性的 峰值随激发光强增大,到达一定值后趋于稳定,即具 有饱和效应;而稳定值随激发光强首先增大,达到最 大值后,又缓慢下降,如图 3 所示。光致各向异性达 到峰值所需的时间随激发光强的增大逐渐变短。



图 2 BR 薄膜的光致各向异性动力学曲线。(a) 实验结果,(b) 理论计算结果

Fig. 2 Kinetic curves of photoinduced anisotropy of BR film. (a) Experimental results, (b) theoretical calculation results



图 3 激发光强对光致各向异性峰值和稳定值的影响 Fig. 3 Influence of the intensity of excitation light on the peak value and steady value of the photoinduced anisotropy

按照上述实验条件,用(4)式从理论上计算了激 发光强对 BR 薄膜的光致各向异性动力学曲线,计 算结果如图 2(b)和图 3 所示。理论计算时各参量 的取值为: BR 薄膜在 633 nm 处的初始光密度 $D_0(633 \text{ nm}) = 0.18$;BR 膜的双折射率可以由二向 色性差谱通过 Kramers-Kronig 变换关系得 到^{[[17,19]}, Δn_0 (633 nm)=8×10⁻⁴;BR 分子的吸收截 面首先根据 B 态的吸收谱得到 650 nm 波长处的摩尔 消光系数[21],再根据摩尔消光系数与吸收截面之间 的关系得到 BR 分子在 650 nm 处的吸收截面^[22], $\sigma^B_{/\!/}(650 \text{ nm}) = 2.31 \times 10^{-17} \text{ cm}^2, \sigma^B_{\perp}(650 \text{ nm}) =$ 9. 25×10⁻¹⁸ cm²;由文献[1]可知, $\phi_B = 0.64, \phi_M =$ 0.64。在本文的所有理论计算中上述参数的取值不 变。从图 2 和图 3 可以看出,理论计算结果和实验 结果基本一致。说明根据 BR 分子的选择性激发特 性,利用二能级理论可以很好的解释 BR 薄膜的光 致各向异性动力学过程。理论计算和实验结果存在 一定差异,主要是因为实验中各参数取值和光强测 量存在一定的误差。

BR 薄膜的光致各向异性是由于不同取向的 BR 分子对线偏振激发光的选择性激发引起的,因 而 BR 薄膜的光致各向异性动力学过程也可以从 B 态分子的取向分布随时间的变化关系曲线反映出 来。利用(12)式,计算了在波长为 650 nm、光强为 23 mW/cm² 的激发光作用下, B 态分子取向分布随 时间的变化曲线,计算结果如图4所示。从图4可 以看出,在没有线偏振的激发光时,沿各个方向取向 的 BR 分子数是相同的,这时 BR 薄膜是各向同性 的。打开线偏振的激发光后,BR 分子的电偶极矩 取向与电场振动方向一致或接近的 B 态分子会被 激发到 M 态,沿不同方向取向的分子数分布不再均 匀,BR 薄膜呈现出宏观的各向异性。BR 薄膜各向 异性的大小与 B 态分子沿垂直和平行于激发光偏 振方向的分子数之比有关,比值增大各向异性也随 之增大,反之亦然。



- 图 4 在 650 nm 的线偏振激发光作用下 B 态 BR 分子的 取向分布随时间的变化(*I*_e=23 mW/cm²)
- Fig. 4 Orientation distribution of BR molecules in B state evolving with time excited by the 650 nm linearly polarized excitation light ($I_e = 23 \text{ mW/cm}^2$)

5 结 论

不同取向的 BR 分子对线偏振光的吸收具有选 择性。用线偏振的激发光照射 BR 薄膜时,BR 分子 的取向分布会由均匀变为非均匀,这使 BR 薄膜在 宏观上具有各向异性特性。从 BR 分子的这些物理 特性出发,根据它的光循环二能级模型,得到了 B 态分子取向分布随时间的变化关系,推导出了 BR 薄膜光致各向异性动力学的数学表达式。利用该表 达式计算了不同激发光强下 BR 薄膜的光致各向异 性动力学曲线,计算结果和实验结果一致。说明利 用该理论可以很好地描述 BR 薄膜的光致各向异 性,这对 BR 薄膜在偏振全息、光学相关、非相干-相 干转换,光学空间滤波、模式识别和光逻辑运算等方 面的应用具有指导作用。

参考文献

- N. Hampp. Bacteriorhodopsin as a photochromic retinal protein for optical memories [J]. Chem. Rev., 2000, 100(5): 1755 ~ 1776
- 2 C. C. Sun, M. W. Chang, K. Y. Hsu. Contrast-reversible photorefractive incoherent-to-coherent optical converter using anisotropic strong volume hologram [J]. Opt. Lett., 1993, 18(8): 655~657
- 3 J. Khoury, C. L. Woods, M. Cronin-Golomb. Photorefractive holographic interference novelty filter[J]. Opt. Commun., 1991, 82(5~6): 533~538
- 4 Shi Juntian, Luo Yangcheng, She Weilong *et al.*. All-optical wwitching in polymer pumped by a beam with linear-circular double polarization[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(1): 102~106 石俊田,罗洋城,佘卫龙等. 线-圆双偏振态光束抽运有机聚合物 全光开关[J]. 中国激光, 2006, **33**(1): 102~106
- 5 H.-F. Yau, H.-Y. Lee, N.-J. Cheng. Incoherent all-optical NAND-NOR- and XOR-gate using photorefractive fanning effect [J]. Appl. Phy. B, 1999, 68(5): 1055~1059
- 6 N. F. Borrelli, J. B. Chodak, G. B. Hares. Optically induced anisotropy in photochromic glasses [J]. J. App. Phys., 1979, 50(9): 5978~5987
- 7 J. M. C. Jonathan, M. May. Anisotropy induced in a silverchloride emulsion by two incoherent and perpendicular light vibrations[J]. Opt. Commun., 1979, 28(3): 295~299
- 8 Yang Jianjun, Zhou Jingli, Wang Keyi *et al.*. Influence of silverdoped nanoparticles on photo-induced isomerization of azo polymer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, 27(1): 119~123
 杨建军,周京利,王克逸等. 掺杂 Ag 纳米粒子对偶氮聚合物光 致异构效应的影响[J]. 光学学报, 2007, 27(1): 119~123
- 9 Qiu Fengxian, Xu Hongliang, Yang Dongya et al.. Synthesis and

research of photochromism based on side-polyimide containing azobenzene group[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(4): 525~529 邱凤仙,徐红良,杨冬亚等. 含偶氮苯侧链型聚酰亚胺的合成及 光致变色性能[J]. 中国激光, 2007, **34**(4): 525~529

- 10 Ren Zhiwei, Yao Baoli, Menke Neimule *et al.*. Experimental study on angle multiplexing and polarization multiplexing holographic recording with bacteriorhodopsin film [J]. Acta Optica Sinica, 2006, **26**(6): 822~826 任志伟,姚保利,门克内木乐等.利用菌紫质薄膜进行角度复用 和偏振复用全息存储实验研究[J]. 光学学报, 2006, **26**(6): 822~826
- 11 G. Y. Chen, C. P. Zhang, Z. X. Guo *et al.*. Time-dependent all-optical logic gates based on two coupled waves in bacteriorhodopsin film [J]. J. Appl. Phys., 2005, 98 (4): 044504-1~044504-4
- 12 B. Yao, Z. Ren, N. Menke *et al.*. Polarization holographic highdensity optical data storage in bacteriorhodopsin film[J]. *Appl. Opt.*, 2005, **44**(34): 7344~7348
- 13 Chen Xiandong, Zhang Xianmin, Chen Kangsheng *et al.*. Realtime pattern recognition with BR-based joint wavelet-transform [J]. Acta Optica Sinica, 1998, 18(2): 186~190 陈贤冬,章献民,陈抗生等. 基于菌紫质膜联合子波变换的实时 模式识别[J]. 光学学报, 1998, 18(2): 186~190
- 14 R. Thoma, N. Hampp. Real-time holographic correlation of two video signals by using bacteriorhodopsin films[J]. Opt. Lett., 1992, 17(16): 1158~1160
- 15 Y. H. Huang, G. Siganakis, M. G. Moharam *et al.*. Broadband optical limiter based on nonlinear photoinduced anisotropy in bacteriorhodopsin film [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(22): 5445~5447
- 16 E. Korchemskaya, D. Stepanchikov, A. Druzhko *et al.*. Mechanism of nonlinear photoinduced anisotropy in bacteriorhodopsin and its derivatives[J]. J. Biol. Phys., 1999, 24(2~4): 201~215
- 17 B. Yao, Y. Zheng, Y. Wang *et al.*. Kinetic spectra of lightadaptation dark-adaptation and M-intermediate of BR-D96N[J]. *Opt. Commun.*, 2003, **218**(1~3): 125~130
- 18 I. Scierski, F. Ratajczyk. The Jones matrix of the real dichroic elliptic object[J]. Optik, 1984, 68(2): 121~125 (Stuttgart)
- 19 T. Juchem, M. Sanio, N. Hampp. Bacteriorhodopsin modules for data processing with incoherent light[J]. Opt. Lett., 2002, 27(18): 1607~1609
- 20 T. Okamoto, T. Fujiki, Y. Okada *et al.*. Numerical analysis of real-time holography in bacteriorhodopsin films[J]. *Opt. Eng.*, 1999, **38**(1): 157~163
- 21 D. A. Timucin, J. D. Downie. Modeling the grating-formation process in thick bacteriorhodopsin films[J]. Appl. Opt., 1998, 37(11): 2102~2111
- 22 J. D. Downie, D. A. Timucin. Phenomenological theory of photochromic media: optical data storage and processing with bacteriorhodopsin films [J]. J. Opt. Soc. Am. A, 1997, 14(12): 3285~3299