

菌紫质薄膜光致折射率变化的理论计算和实验测量*

董卫斌^{1,2} 姚保利^{1,**} 门克内木乐¹ 王英利¹ 郑 媛¹ 雷 铭¹ 陈国夫¹

(1 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学技术国家重点实验室, 西安 710068)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要 基因改性细菌视紫红质 BR-D96N 由于 M 态寿命的延长而具有显著的光致变色特性. 根据 Kramers-Kronig 变换关系, 样品吸收光谱的变化会引起样品折射率的变化. 本文首先从实验上测量了 BR-D96N 薄膜样品在光激发前后的吸收光谱, 然后根据 Kramers-Kronig 变换关系, 理论计算了对应此光致变色光谱变化的光致折射率变化光谱. 实验上为了直接测量样品的光致折射率变化, 采用 Michelson 干涉方法测量 BR-D96N 薄膜在不同探测波长下的光致折射率变化量, 并与理论计算曲线进行了比较.

关键词 细菌视紫红质; 光致变色; Kramers-Kronig 变换; 光致折射率变化

中图分类号 O657.37 **文献标识码** A

0 引言

细菌视紫红质 (bacteriorhodopsin, 简称菌紫质或 BR) 是微生物嗜盐菌 (*Halobacterium Salinarum*) 细胞膜上的一种光敏蛋白质, 它与动物视网膜上的感光色素视紫红质 (rhodopsin) 非常相似^[1]. 菌紫质在可见光作用下会发生一系列分子结构变化, 产生一系列中间态 (K、L、M、N、O), 这些中间态具有不同的吸收光谱, 不同的折射率等光学性质, 它们经过一定时间的热弛豫, 最终可以返回 BR 基态. 野生菌紫质由于其主要中间态—M 态的寿命在室温下只有几个毫秒, 光致变色过程很快. 现在通过化学修饰和基因改性的方法可以延长 M 态的寿命而使光致变色现象明显. 我们使用的 BR-D96N 菌紫质就是一种基因改性材料, 其 M 态寿命延长到了 5 min 左右^[2], 具有明显的光致变色效应. 我们曾对 BR-D96N 的光致变色理论模型^[3] 及其全息存储特性^[4] 进行了研究. 菌紫质的这种光致结构变化引起的可逆光致变色效应或光致折射率变化效应在光学领域具有许多应用, 如用于动态全息记录介质^[5], 非线性光学元件^[6], 光信息存储和处理元件^[7] 等. 有关菌紫质光致变色特性的研究已有大量的报道, 但对其光致折射率变化的研究很少. 但是对光致折射率变化大小的了解, 对于某些应用如全息存储更为重要, 因为它直接与全息衍射效率有关. 本文采用了两种方法对 BR-D96N 的光致折射率变化进行了研究. 一种是利用 Kramers-Kronig 变换关系, 由测量

样品光致吸收差谱 $\Delta\alpha(\lambda)$ 计算出样品的光致折射率变化 $\Delta n(\lambda)$. 另一种是采用 Michelson 干涉方法直接测量 BR-D96N 薄膜在不同探测波长下的光致折射率变化量. 实验结果表明, 两种方法测量值基本相符, 折射率变化极值出现在 450 nm ($\Delta n > 0$) 和 620 nm ($\Delta n < 0$) 附近, $|\Delta n|$ 最大值为 0.0016.

1 实验方法和结果

1.1 样品光致变色吸收光谱测量

BR-D96N 菌紫质样品由德国 Marburg 大学制备, 为聚合物薄膜, 密封在两片平行的光学玻璃中间, 薄膜的厚度约 80 μm , 直径 19 mm. 样品基态 (B 态) 吸收峰在 568 nm, 光密度为 1.25. M 态的产生采用倍频 Nd:YVO₃ 激光器 (532 nm, 光强约 10 mW/cm²) 激发样品数分钟, 使 B 态部分转换到 M 态, M 态的吸收峰在 407 nm. 样品激发前后的吸收光谱使用日本岛津 UV-3101PC 型紫外-可见-红外分光光度计测量, 测量结果如图 1.

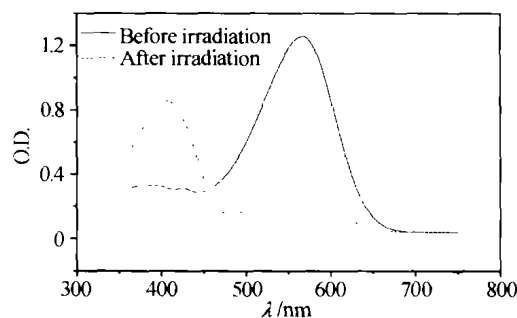


图 1 BR-D96N 菌紫质薄膜样品光激发前后的吸收光谱
Fig. 1 The absorption spectra of the BR-D96N film before and after light irradiation

1.2 光致折射率变化与光致吸收变化之间的关系 (Kramers-Kronig 变换)

根据 Kramers-Kronig 变换关系, 样品吸收光谱

*国家自然科学基金 (批准号: 60278026, 60337020) 和中科院创新方向性研究 (40001043) 资助项目

** Tel: 029-88472069 Email: yaobl@opt.ac.cn

收稿日期: 2004-02-17

的变化会引起样品折射率谱的变化. 样品光致变色前后折射率变化量 $\Delta n(\lambda)$ 可以由样品吸收系数变化谱 $\Delta\alpha(\lambda)$ 在整个波段内的积分来计算^[8]

$$\Delta n(\omega) = \frac{c_0}{\pi} p. v. \int_0^{\infty} \frac{\Delta\alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1)$$

式中 ω 为角频率, $\omega = 2\pi c_0/\lambda$, c_0 为光速, $p. v.$ 表示柯西主值积分, $\Delta\alpha = \ln 10 \cdot \Delta O. D.$

假设在测量光谱波段以外样品被激发前后的吸收差为零, 根据变换式(1)和图 1 测量的结果可以计算出样品的光致折射率变化谱, 结果如图 2.

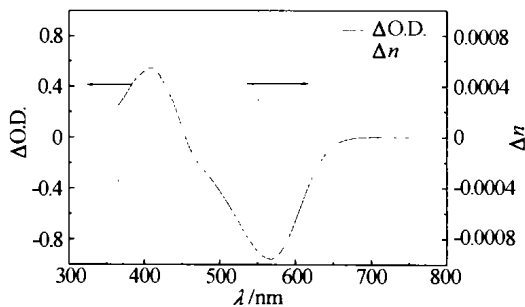


图 2 BR-D96N 薄膜光致吸收差谱(实线)及由 Kramers-Kronig 变换计算得到的折射率变化谱(虚线)

Fig. 2 The absorption difference spectrum (solid line) of the BR-D96N film and the corresponding refractive index change spectrum (dot line) calculated based on Kramers-Kronig transform

1.3 光致折射率变化量的直接测量 (Michelson 干涉法)

样品光致折射率变化量的测量采用 Michelson 干涉法, 实验光路如图 3. 激发光源使用 650 nm 半导体激光器, 探测光源分别采用 405 nm、650 nm 半导体激光器, 488 nm、514 nm 氩离子激光器及 633 nm 的 He-Ne 激光器. 探测光经分光棱镜 BS 分为两束, 经反射镜 M_1 和 M_2 反射按原路返回, 再经 BS 合束形成干涉, 干涉条纹由配有显微物镜的 CCD 相机观察拍摄. 样品薄膜放置在 BS 和 M_2 之间. 在 BS 和 M_1 之间放置的连续可调衰减片用来获得对比度高的干涉条纹. 由于样品被激发后折射率发生改变, 会引起干涉条纹相对于激发前发生移动. 用 CCD 相机拍摄下样品被激发前后的干涉条纹, 根据

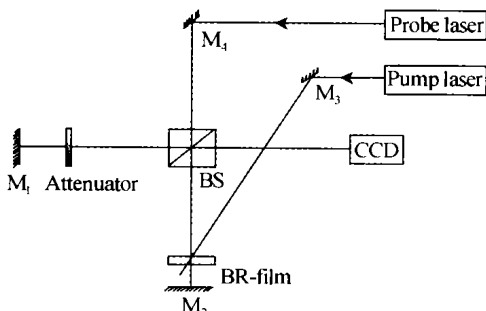


图 3 Michelson 干涉实验装置

Fig. 3 Experimental setup of Michelson interferometer

条纹的移动大小和移动方向便可计算出样品折射率变化的大小和正负.

由于实验过程中整个装置未动, 干涉条纹的移动只是因为施加激发光引起的, 因此可以断定干涉条纹的移动是由于样品光诱导折射率变化产生的. 在激发光作用下, 探测光通过 BR-D96N 薄膜的光程变化量为 $\delta(\lambda) = 2d\Delta n(\lambda)$, 其中 d 为样品的厚度, λ 为探测光的波长, 因子 2 的出现是因为探测光两次通过样品. 该光程变化使得干涉条纹发生移动, 干涉条纹的相对移动量与光程变化量的关系为: $\Delta G/G = \delta(\lambda)/\lambda$, 其中 ΔG 为干涉条纹移动量的 CCD 像素表示, G 为干涉条纹周期的 CCD 像素表示. 因此通过测量干涉条纹相对移动量便可计算出折射率变化量

$$\Delta n(\lambda) = \frac{\lambda}{2d} \frac{\Delta G}{G} \quad (2)$$

以探测光为 633 nm 为例, 样品被激发前的干涉条纹如图 4 (a), 样品被激发后的干涉条纹如图 4 (b), 相对于激发前向左移动. 通过测量条纹相对移动量计算得到 $\Delta n(633 \text{ nm}) = 0.00156$. 采用同样的方法, 对于不同波长的探测光 405 nm、488 nm、514 nm 和 650 nm 的折射率变化进行测量, 结果如图 5 中点所示.



图 4 样品被激发前(a)和激发后(b)的干涉条纹. 650nm 光激发, 633nm 光探测

Fig. 4 The interference fringes before (a) and after (b) the sample is excited. Pump laser 650nm, probe laser 633nm

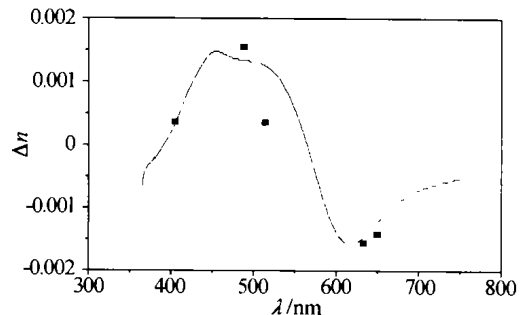


图 5 BR-D96N 光致折射率变化测量数据与图 2 理论计算曲线的比较

Fig. 5 Comparison of the measured photoinduced refractive index change of the BR-D96N film and the theoretically calculated curve from Fig. 2. The theoretical curve times a factor of 1.85

2 讨论

图 5 将 BR-D96N 光致折射率变化实验测量结果和由光致吸收变化根据 Kramers-Kronig 变换计算的 $\Delta n(\lambda)$ 曲线进行了比较. 为了使二者一致, 理论计算曲线乘了 1.85 因子, 此时二者符合较好. 理论计算值比实验测量值小的主要原因是因为, 理论计算用光致折射率变化量光谱曲线时, 有一个很重要的假设, 即认为在 365 ~ 750 nm 波段以外样品被激发前后吸收差 $\Delta d(\lambda)$ 为零, 但实际在积分区域外 B 态和 M 态之间还是有吸收差异的.

本文采用的两种方法都可以得到样品光致折射率变化值, 采用 Kramers-Kronig 变换方法可以得到光致折射率变化光谱曲线, 采用 Michelson 干涉法可以对某个波长的光致折射率变化量进行精确测量, 二者各有优缺点. 从实验对 BR-D96N 薄膜的测量结果可以看出, 如果考虑到激发程度的不同, 两种方法测量值基本相符, 折射率变化极值出现在 450 nm ($\Delta n > 0$) 和 620 nm ($\Delta n < 0$) 附近, $|\Delta n|$ 的最大值可以达到 0.0016. 本实验方法和结果为 BR-D96N 薄膜的光折变特性应用提供了依据和参考.

致谢:感谢德国 Marburg 大学 Hampp 教授提供 BR-D96N 菌紫质薄膜样品.

Theoretical Calculation and Experimental Measurement of Photoinduced Refractive Index Change of Bacteriorhodopsin Film

Dong Weibin^{1,2}, Yao Baoli^{1,*}, Menke Neimule¹, Wang Yingli¹, Zheng Yuan¹, Lei Ming¹, Chen Guofu¹

¹ State Key Laboratory of Transient Optics Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics,

Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068

² Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039

Received date: 2004-02-17

Abstract BR-D96N is a genetic mutant of bacteriorhodopsin (BR) with obviously photochromic characteristic benefiting from the prolonged lifetime of the M state. According to the Kramers-Kronig relation the absorption spectrum change of a sample will cause the refractive index change. In this paper, the authors firstly measured the absorption spectra of the BR-D96N film before and after light irradiation. Then the refractive index change spectrum of the sample is calculated according to the Kramers-Kronig transformation. In order to directly measure the photoinduced refractive index change of the bacteriorhodopsin film, Michelson interferometer is used to measure the refractive index change at different wavelength. The experimentally measured values were compared with the theoretically calculated curve.

Keywords Bacteriorhodopsin; Photochromism; Kramers-Kronig transformation; Photoinduced refractive index change



Dong Weibin was born on May 13, 1978, in Shanxi Province, China. He graduated from applied physics department of Taiyuan University of Technology and got the B. S. degree in 2001. He is working towards the M. S. degree in the State Key Laboratory of Transient Optics Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences. His research work is in the area of optical information storage of organic photochromic materials.

参考文献

- 1 Hampp N. Bacteriorhodopsin as a photochromic retinal protein for optical memories. *Chem Rev*, 2000, **100**(5): 1755 ~ 1776
- 2 Baoli Yao, Yuan Zheng, Yingli Wang, et al. Kinetic spectra of light-adaptation dark-adaptation and M-intermediate of BR-D96N. *Opt Comm*, 2003, **218**(1-3): 125 ~ 130
- 3 郑媛, 姚保利, 王英利, 等. 菌紫质光致变色吸收特性的二能级理论研究. *光子学报*, 2001, **30**(10): 1169 ~ 1174
Zheng Y, Yao B L, Wang Y L, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2001, **30**(10): 1169 ~ 1174
- 4 Zheng Yuan, Yao Baoli, Wang Yingli, et al. Holographic properties of BR-D96N film and its application in hologram aberration correction. *Chin Phys Lett*, 2003, **20**(5): 671 ~ 673
- 5 Hampp N, Juchem T, Anderle K. Holographic system for Non-destructive testing, Vibration analysis and size measurement using bacteriorhodopsin film as optical memory media. *SPIE Proc*, 2000, **3939**: 86 ~ 93
- 6 Dovgaleiko G E, Klotz M, Salamo G J. Optically induced birefringence in bacteriorhodopsin as an optical limiter. *Appl Phys Lett*, 1996, **68**(3): 287 ~ 289
- 7 Aranda F J, Garimella R, McCarthy N F, et al. All-optical light modulation in bacteriorhodopsin films. *Appl Phys Lett*, 1995, **67**(5): 599 ~ 601
- 8 Milton G W, Eyre D J, Mantese J V. Finite frequency range kramers kronig relations: bounds on the dispersion. *Phys Rev Lett*, 1997, **79**(16): 3062 ~ 3065