

文章编号: 0258-7025(2001)03-0269-03

细菌视紫红质激子的饱和密度及 激子长度的研究*

黄燕萍¹ 陈树德¹ 王祖赓¹ 李庆国²

(¹ 国家教委华东师范大学量子光学开放实验室, 华东师范大学物理系 上海 200062)

² 复旦大学生物物理系 上海 200433

提要 对光能转换生物分子细菌视紫红质(bR)作前向立体简并四波混频实验所测得的三阶非线性电极化率和它们的时间响应,用光循环结构模拟的三能级模型予以解释,并用位相空间充满理论模拟得到激子饱和密度和激子长度。

关键词 细菌视紫红质(bR),光敏生物分子,激子饱和密度,激子长度

中图分类号 O 437.1 文献标识码 A

Study on Saturation Density and Length of Excitons in Bacteriorhodopsin

HUANG Yan-ping CHEN Shu-de WANG Zu-geng

(Laboratory for Quantum Optics of East China Normal University, Physics Department,
East China Normal University, Shanghai 200062)

LI Qing-guo

(Department of Physiology and Biophysics, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The three-energy model simulated with photocycle characteristics is used to explain bacteriorhodopsin's 3-order nonlinear susceptibility and its time response, which was measured with four-wave mixing technique. The saturation density and length of excitons in bacteriorhodopsin are obtained with fitting to the phase-space filling model. The possible mechanism for generating the 3rd nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}$ and response time are discussed.

Key words bacteriorhodopsin, light-transducing biomolecule, saturation density of excitons, length of excitons

1 引 言

细菌视紫红质(bR)是嗜盐菌紫膜中的膜蛋白,是三维结构已由实验决定的少数膜蛋白质之一^[1]。它具有特殊的光循环及质子抽运性质,在循环过程中,它把质子从分子内部输送到外面,被用来产生腺苷三磷酸(ATP),储藏能量。bR分子的质子抽运机制,由光赋予动力,所以是一种光合作用蛋白质。它还具有极佳的热和光稳定性^[2]。人们对bR分子的研究极为重视,因为它具有诱人的非线性光学性能,而且这种自然材料既可实现非常复杂的技术功能,又不必象生产诸如集成电路这类器件那样消耗许多

的人力、物力。

bR分子的光电性质的研究已有不少报道,如Song等研究了bR膜的空间调制作用^[3],Werner等研究了bR膜的自聚焦效应^[4],bR分子的其他非线性光学效应,如全息^[5]、实时光处理^[6]、光折变效应^[7]等都有研究文章报道。浙江大学Xianmin Zhang等还研究了bR的LB膜的三阶非线性光学性能^[8]。我们用前向立体四波混频结构方案测量了bR分子的三阶非线性电极化率 $\chi^{(3)}$ 和它们的时间响应^[9],本文对 $\chi^{(3)}$ 和它们的时间响应的可能机制作深入的讨论。结合bR分子的光循环过程,用三能级模型来简化这个含有248个氨基酸和一个视黄醛生色团,以7个跨膜的 α -螺旋线组成的复杂的空间结构。并用激子位相空间充满理论,来推算分子链中的激子饱和密度和激子长度,获得良好的结果。

* 国家自然科学基金(编号 39870193)资助课题。

收稿日期:1999-10-18;收到修改稿日期:2000-01-31

2 实 验

实验^[9]中,培养嗜盐菌株 R_1M_1 并获得 bR 分离提纯是按照文献[10]进行的。样品浓度为 0.5×10^{-4} mol/L。基本无杂质离子,在实验室温度 20℃ 左右时, pH 值在 6~7 之间,基本为中性。在前向简并四波混频实验系统中,用脉冲宽度为 35 ps,重复频率为 10 Hz 的 Nd:YAG 激光器的倍频光(532 nm),分别测量 bR 样品及参考样品 CS_2 所产生的共轭信号光。取 CS_2 在光波波长 532 nm 处的 $\chi_r^{(3)}$ 的一个张量元为 $\chi_{xxxx}^{(3)} = 6.8 \times 10^{-13}$ esu,用比较法得到纯 bR 分子样品材料的 $\chi_{xxxx}^{(3)}$ 值为 0.6×10^{-9} esu,非线性折射率 n_2 为 1.7×10^{-8} esu。

通过一个与测量系统同步的步进电机,调节光路的延迟线,得到信号光对延迟时间的关系曲线,由此可求得 $\chi^{(3)}$ 的时间响应特性,响应时间为 20 ps。改变抽运光强,测得反射率 R (即信号光强与入射抽运光强之比)的饱和曲线。将溶解于蒸馏水中的 bR 样品倒入厚度为 0.5 cm 的石英比色皿,用 97MOC 型荧光光谱仪测得 bR 分子在 532 nm 光激发下的荧光光谱图(图 1)。可以看到,在短波处荧光的截止波长为 590 nm,荧光峰值位置在 675 nm 处。

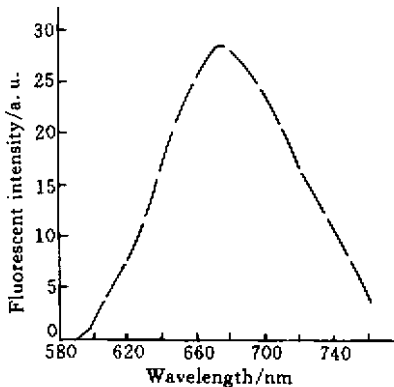


图 1 532 nm 激发时 bR 分子的荧光谱

Fig.1 Fluorescent spectrum of bR molecule

3 讨 论

测量结果表明, bR 分子既有较高的 $\chi^{(3)}$ 值,又有快速的时间响应。在 bR 分子的光循环图(图 2)中,原始态 B_{568} (568nm 为该态的吸收峰)吸收光子能量后,跃迁到激发态 B^* ,在皮秒时间量级内,视黄醛分子的质子化席夫(Shiff)碱基实现从全反式到 13-顺式的光致分子构型变化,分子最大吸收峰从 B

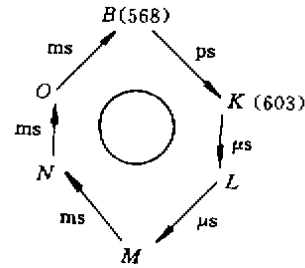


图 2 bR 分子的光循环图

Fig.2 Optical cycling of bR molecule

态的 568 nm 红移到 K 态的 603 nm。 K 态不稳定,可通过一连串荧光过程,经历 L, M, N, O 等中间态,回到 B 基态。在 $L-M$ 和 $M-N$ 过程中,还分别伴随着消质子(放出一质子)和质子化(获得一质子)等过程。我们在 532 nm 光激发下所测得的分子荧光谱上,荧光峰值在 675 nm 处,在短波长 590 nm 处,有一个荧光截止位置。这表明, bR 分子在原始态 B 吸取光子能量激发到激发态后,有一无辐射弛豫过程,弛豫到较低能量的激发态,然后发射荧光衰变到基态。我们用三能级模型简化 bR 分子的复杂的能级结构,来描述能态激发后的演变过程。bR 分子的原始态 B 即为基态,吸收 532 nm 光子后抵达激发态 B^* ,经皮秒量级时间后,弛豫到第二激发态,即光循环图上的 K_{603} 态(603 nm 为其吸收峰)。以后又经过微秒或毫秒量级弛豫时间,经历各循环中间态后回到基态 B 。这个简化的三能级($B^*-K_{603}-B_{568}$)模型能很好地说明下列实验结果(1)荧光谱上有截止波长 ~ 600 nm (2)在 ~ 532 nm 附近没有测得荧光(3) bR 分子的三阶非线性过程的响应时间为皮秒量级(4)由于第二激发态 K_{603} 向基态的弛豫时间为毫秒量级,因此 bR 分子的激发过程很容易饱和。而外加光场使样品介质中的电子电荷分布发生畸变,是产生三阶非线性电极化率的原因。

在四波混频实验中,信号光强与入射抽运光强之比为反射率 R ,改变入射光功率,获得一系列与之对应的 R 值。结果表明,在入射光功率小于 5 GW/cm² 时, R 在 0.05~0.12 之间线性增长。当入射光功率再增长时, R 值趋于饱和值 0.15。设分子基态的数密度为 N_0 ,激发态的数密度为 N ,激发光的光子流为 Φ ,基态吸收截面为 σ_0 ,激发态分子弛豫时间为 τ 。假定 N_0 分子中有 N_s 个分子被激发时就形成饱和,则可得粒子数方程为

$$\frac{dN}{dt} = \Phi\sigma_0N_0\left(1 - \frac{N}{N_s}\right) - \frac{N}{\tau} \quad (1)$$

考虑到三阶光学非线性的快速响应特性,对式(1)加上稳态条件,于是可得

$$N = \frac{\Phi\tau\sigma_0 N_0}{1 + \Phi\tau\sigma_0 N_0 / N_S} \quad (2)$$

根据位相空间充满理论^[11],低能量激发产生激子,即束缚的电子-空穴对。激子的几何尺寸对应于电子和空穴之间的平均间隔。在低激发密度下,激子为低浓度,具有玻色子的电中性性质,而在高激发密度下,当分开的电子和空穴间隔达到激子的最大几何尺寸时,激子不再为玻色子,而具有费米子的性质,即电子空穴对具有荷电粒子间的斥力,从而阻碍光激励激子的进一步产生。这种激子位相充满导致振子强度即吸收强度减少。它导致光强依赖型折射率改变,分子链中的激子饱和密度 N_S 为

$$N_S = 2/3\sigma_c\xi_0 \quad (3)$$

其中 σ_c 为链截面, ξ_0 为激子长度。用位相空间充满理论对测得的反射率 R 的饱和曲线进行拟合,其中光子流 $\Phi = 7.64 \times 10^{25} \text{ s}^{-1}$,分子数密度 $N_0 = 3.94 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,吸收截面 $\sigma_0 = 2.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$,受激分子的弛豫时间 $\tau = 20 \text{ ps}$,链截面 $\sigma_c = 10^{-12} \text{ cm}^2$,拟合得到激子饱和密度及激子长度分别为 $N_S = 2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\xi_0 = 3 \times 10^{-6} \text{ cm}$ 。

与高分子非线性光学材料相比较,聚丁二炔 (polydiacetylene) 的 $\xi_0 = 33 \times 10^{-8} \text{ cm}$,聚 3-十二烷基噻吩 (poly-3-dodecylthiophene) 的 $\xi_0 = (30 \sim 50) \times 10^{-8} \text{ cm}$ ^[12]。可见在高功率光激励下, bR 分子的 ξ_0 值扩大 10 倍,这使得电子-空穴对之间的库仑作用下降低,使光激发载流子作自由运动,通过扩散、漂移以及诸如光生伏打效应,迁移至深能级而被俘获,形成空间电荷分布和空间电荷场,最终导致折射率空间调制分布。

bR 分子的这一性能表明,它在全息存储、光感应二向色性、光波导或光子器件等各方面,是一种具

有重要应用价值的生物类三阶非线性光学材料。

参 考 文 献

- 1 W. Henderson, L. M. Baldwin, T. Ceska *et al.*. Dynamic structure of bacteriorhodopsin. *J. Mol. Biol.*, 1990, **213**: 899 ~ 929
- 2 Y. Shen, C. R. Safinya, K. S. Liang *et al.*. Stabilization of the membrane protein bacteriorhodopsin to 140°C in two-dimensional films. *Nature*, 1993, **366**(6450): 48 ~ 50
- 3 Q. W. Song, C. Zhang, R. Blumer *et al.*. Chemically enhanced bacteriorhodopsin thin-film spatial light modulator. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(16): 1373 ~ 1375
- 4 O. Werner, B. Fischer, A. Lewis. Strong self-defocusing effect and four-wave mixing in bacteriorhodopsin films. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(4): 241 ~ 243
- 5 S. Y. Zaitsev, N. M. Kozhevnikov, Y. O. Barmenkov *et al.*. Kinetics of dynamic hologram recording in polymer films with immobilized bacteriorhodopsin. *Photochem. Photobiol.*, 1992, **55**: 851 ~ 856
- 6 V. Y. Bazhenov, M. S. Soskin, V. B. Taranenko *et al.*. Biopolymers for real-time optical processing. in *Optical Processing and Computing*, A. Arsenault ed. New York: Academic, 1989. 103 ~ 144
- 7 D. Zeisel, N. Hampp. Spectral relationship of light induced refractive index and absorption changes in bacteriorhodopsin films containing wildtype BR_{WT} and the variant BR_{D96N}. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**(19): 7788 ~ 7792
- 8 Xianmin Zhang, Ye Xianfeng, Kangsheng Chen. Third-order nonlinear optical properties of fullerene LB films. *Chinese J. Infrared Millimeter Waves* (红外与毫米波), 1995, **14**(3): 223 ~ 228 (in Chinese)
- 9 Y. P. Huang, L. Y. Wang, S. D. Chen *et al.*. Study on third-order nonlinearity of bacteriorhodopsin by four-wave mixing. *Chinese Science Bulletin* (to be published)
- 10 D. Oesterhelt, W. Stoeckl. Isolation of the cell membrane of *H. halobium* and its fraction into red and purple membrane. *Meth. in Enzymol.*, 1974, **31**: 667 ~ 678
- 11 B. I. Greene, J. Orenstein, R. R. Millard. Nonlinear optical response of excitons confined to one dimension. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(26): 2750 ~ 2753
- 12 Bhanu P. Singh, Marek Samoc, Hari S. Nalwa *et al.*. Resonant third-order nonlinear optical properties of poly(3-dodecylthiophene). *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**(5): 2756 ~ 2761