

细菌视紫红质生物膜光电探测器*

姚保利 徐大纶 侯 洵

(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)

摘 要 细菌视紫红质是一种光能存储与能量转换的生物膜蛋白质分子, 在光作用下, 能产生极为迅速的电荷分离和蛋白质电响应信号, 这种光电信号不同于一般无机光电材料的光电响应特征。用电泳法在ITO导电玻璃上沉积出定向细菌视紫红质薄膜, 与铜电极构成夹细菌视紫红质薄膜和导电凝胶结构的光电探测器。实验研究了这种光电探测器在532 nm波长、30 ps超短光脉冲作用下的光电响应信号。分析了产生这种光电响应的机理。

关键词 细菌视紫红质, 光电探测器, δ 脉冲响应。

1 引 言

光电探测与信号处理是现代传感技术的重要组成部分, 其作用是把光信号转换为电信号并进行信息加工和处理。目前广泛使用的半导体光电材料, 如Si、Ge、GaAs、InGaAsP等, 利用的是半导体的(内、外)光电效应或光生伏打效应。近年来, 人们开始研究和开发有机光电子功能材料。这里研究的是一种从微生物嗜盐菌(*H. halobium*)细胞膜中提取的光敏蛋白质分子——细菌视紫红质(bacteriorhodopsin, 简称BR或菌紫质)。它由248个氨基酸组成, 分子量26000。自然状态下以二维六角形结晶方式存在于紫膜(purple membrane)碎片中。生色团-视黄醛(retinal)埋藏在分子内, 通过质子化希夫碱基连接到蛋白链的第216号赖氨酸上。菌紫质在结构上类似于视觉感光物质——视紫红质(rhodopsin)。在光刺激下, 视黄醛产生快速的全反-13顺异构化, 希夫碱基与其平衡离子的化学键被打开, 电子云密度迅速极化, 这个最初光异构化过程经430 fs即可完成^[1], 电荷分离产生的光电信号也证明小于5 ps^[2]。光作用消失后, 处于高能态的原初异构体经过一系列的热弛豫过程返回菌紫质基态, 完成一次光循环。动力学光谱实验证明, 菌紫质光循环依次出现了K、L、M、N、O等中间体, 同时伴随有相应的蛋白质电响应信号, 这个过程在生物体内起着重要的光驱动质子泵作用。

上述菌紫质分子的光诱导快速电荷分离与光循环过程是利用菌紫质分子制作生物膜光电探测器的物理基础。本文从实验和理论两方面研究了这种生物分子光电探测器的性能, 并与半导体光电探测器在工作原理上进行了比较。

* 瞬态光学技术国家重点实验室及中国科学院基础性研究九五预研基金资助项目。

收稿日期: 1996年7月22日; 收到修改稿日期: 1997年1月22日

2 材料和方法

从嗜盐菌品系 R₁M₁ 中按常规方法制备菌紫质。它以紫膜水悬浮液的形式存在。紫膜碎片是直径约 1 μm、厚约 50 nm、包含约 10⁵ 菌紫质分子的薄片。薄片两面带有不同极性的电荷，对外显示固有的电偶极矩。在外加直流电场作用下，紫膜碎片定向排列并朝 ITO 导电玻璃阳极方向运动，最后定向沉积到 ITO 电极上。把沉积有紫膜的 ITO 电极与环形铜电极和琼脂糖胶导电缓冲层 (~ 1 mm 厚) 按图 1 所示组成光电探测器。测试光源是锁模 Nd:YAG 激光倍频后的 532 nm 超短光脉冲^[3]，输出的单脉冲宽度约 30 ps、能量约 10 mJ、光斑直径约 3 mm。光脉冲被分成两路，一路射入菌紫质光电探测器，其响应信号直接耦合入 HP54505B 数字示波器(300 MHz 带宽, 8 bit A/D 转换精度) 通道 1; 另一路照射到快速硅 PIN 光电二极管(上升时间 100 ps)，其输出信号送入示波器通道 2，用于触发扫描和监测激光脉冲波形，如图 2 所示。激光器系统工作时向周围空间辐射强烈的电磁波脉冲，会严重干扰菌紫质光电探测器较弱的信号。为了抑制干扰，把探测器和传输电缆用铜网屏蔽，实验证明这种办法非常有效。

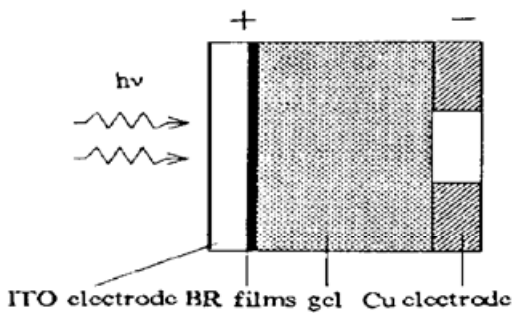


Fig. 1 BR photodetector's structure

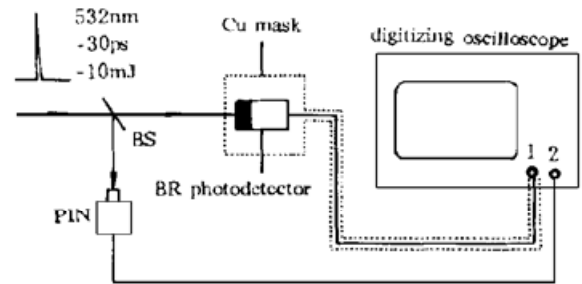


Fig. 2 Scheme of experimental measuring system

3 结果和讨论

3.1 实验结果

在超短光脉冲作用下，菌紫质光电探测器首先在皮秒时域产生一个快速的负极性电脉冲，然后经约 2 μs 时间过渡到正脉冲峰值，正脉冲用 10 ms 衰减到零。图 3(a)、(b) 是在示波器两个不同时基下采集到的响应信号。图 3(a) 中负脉冲 1 为菌紫质光电探测器响应信号，正

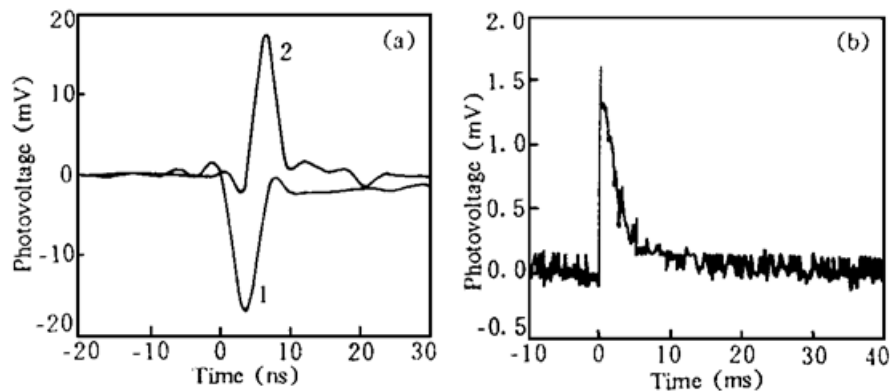


Fig. 3 BR photodetector's response to 30 ps ultrashort laser pulse. 1-BR photodetector, 2-PIN

脉冲 2 是用快速硅 PIN 光电二极管同步测量结果。可以看到, 菌紫质光电探测器至少具有与 PIN 管相同的响应速度($< 100 \text{ ps}$)。与 PIN 管不同的是, 菌紫质光电探测器在光脉冲消失之后并没有很快衰减到零, 而是又出现了一个正极性、较慢的脉冲信号。这种双极性响应信号是菌紫质分子具有微分响应特性的根源。

3.2 讨 论

前面说过, 菌紫质分子中的生色团视黄醛在光作用下发生快速电荷分离, 引起电极表面电荷变化, 变化的电荷发射电磁波, 该快速电磁波在闭合电路中产生了实验中观察到的快速负极性电脉冲信号。由于示波器和传输电缆等元件的频带限制, 高频电磁波成分被衰减掉, 因而观察到的电脉冲信号比实际信号展宽了很多。原初光异构化和电荷分离之后, 菌紫质分子处于激发态, 在它向基态热弛豫过程中, 菌紫质分子的氨基酸链结构发生了变化, 主要完成质子从紫膜一侧到另一侧运输的质子泵功能。这个光循环过程大约需要 10 ms 。在这期间, 菌紫质分子内的某些质子在势能推动下从氨基酸链的一个结合位到另一个结合位作定向移动。由于所有菌紫质分子定向排列, 所以这种质子在分子内的定向移动便在外电路诱导出位移电流, 其方向与原初电荷分离产生的光电流方向相反。这就是实验中看到的菌紫质光电探测器在微秒和毫秒时域的正脉冲信号。

光诱导快速原初电荷分离产生的电响应信号使菌紫质可用作超快光电转换器。图 4 是用菌紫质光电探测器对倍频 Nd·YAG 锁模激光脉冲序列的测量结果, 图中同时给出了用 PIN 管的测量波形。可以看到, 二者对脉冲个数和脉冲峰值的测量结果完全一致。利用菌紫质光电探测器的双极性响应信号特性, 可用作自身具有对光强微分响应的器件。图 5 是用连续卤钨灯照射菌紫质光电探测器, 用一块挡光板对光强调制时得到的微分响应信号。其特点是, 光强不变化时无输出, 光强从零跳变到某一值或从该值跳回零时, 分别输出一个正或负微分脉冲信号。这一特点是目前所有无机光电材料探测器都没有的。

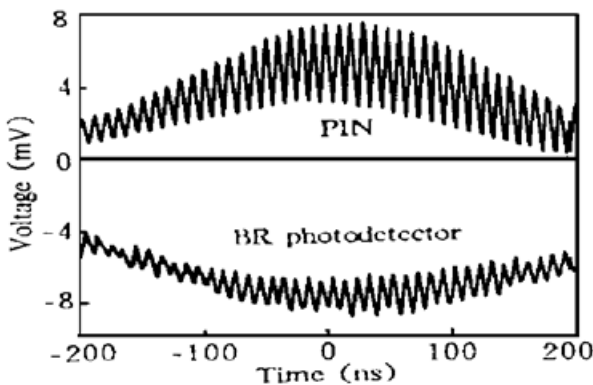


Fig. 4 Using BR photodetector to detect mode-locked laser pulses

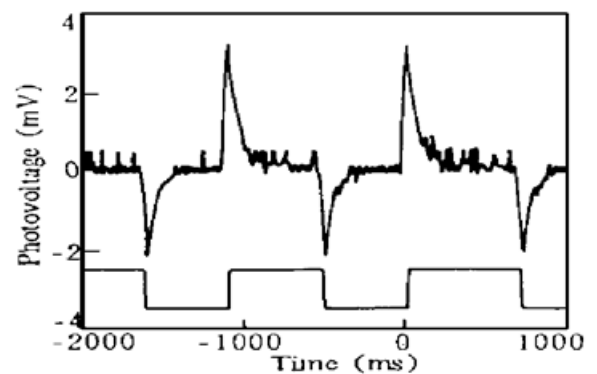


Fig. 5 BR photodetector's differential response to light

为什么菌紫质光电探测器对光强变化有微分响应特性而半导体器件没有? 这主要是由于二者的工作机理不同, 对 δ 光脉冲的响应函数不同造成的。以半导体光电二极管为例, 它在 δ 光脉冲激发下迅速产生大量电子空穴对, 亦即价带中的电子在光脉冲激发下跃迁到导带。处于导带不同位置的电子向导带底热弛豫, 或者说电子空穴对在外电场作用下朝两电极漂移, 在电极上形成光生电荷。光生电荷朝外部 RC 电路放电, 在外电路形成光电流或光电压。半导体光电二极管对 δ 光脉冲的响应函数的典型形式是双指数函数, 它具有如下形式:

$$V_{\delta}(t) = \alpha \frac{k \frac{1}{RC}}{\frac{1}{RC} - k} [\exp(-kt) - \exp(-t/RC)] \quad (1)$$

其中, α 为大于零的常数, k 为半导体非平衡载流子热弛豫速率常数, RC 为测量电路时间常数。(1)式表示的是一个正脉冲信号。

光电探测器对任意入射光信号 $I(t)$ 的响应电压为如下卷积:

$$V(t) \propto I(t) \otimes V_{\delta}(t) \quad (2)$$

对半导体光电探测器, $1/k$ 一般都很小(ps~ ns), RC 也可设计得很小, 因此 $V_{\delta}(t)$ 一般可看作为 δ 函数。这样, (2)式就可近似为:

$$V(t) \propto I(t) \quad (3)$$

这就是半导体光电探测器的响应特征, 它近似反映入射光信号的波形。

对菌紫质光电探测器而言, 它的 $V_{\delta}(t)$ 不是一个单纯的正或负脉冲。如实验中看到的, 它是一个双极性信号, 其负脉冲很快, 近似 δ 脉冲, 而正脉冲则较慢。这样一种脉冲响应信号可用多指数函数近似。由(2)式可知, 它的光电压与入射光信号为非线性关系, 对光强进行了卷积运算。数学上可证明, 当 $I(t)$ 为正阶跃函数时, $V(t)$ 为正微分脉冲; 当 $I(t)$ 为负阶跃函数时, $V(t)$ 为负微分脉冲; 当 $I(t)$ 为常数时

$$V(t) \propto \int_0^{\infty} V_{\delta}(t) dt \quad (4)$$

$V_{\delta}(t)$ 有正有负, 其负信号的积分面积与正信号积分面积近似相等, 所以, 对不变化的光强无输出信号。

结 论 细菌视紫红质生物膜光电探测器具有独特的光电响应特性。利用其原初电荷分离过程, 可作为快速的光驱动电开关, 而且在不同波长光脉冲作用下还可实现正反开关^[4]。菌紫质光电探测器对光的微分响应特性与视觉响应过程有相似性, 这在视觉仿生和未来的生物芯片中可能有应用。

中国科学院生物物理研究所胡坤生研究员提供了定向紫膜样品, 中国科学院西安光学精密机械研究所杨斌洲副研究员提供了激光器系统, 在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] M. C. Nuss, W. Zinth, W. Kaiser *et al.*, Femtosecond spectroscopy of the first events of the photochemical cycle in bacteriorhodopsin. *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **117**(1): 1~ 7
- [2] R. Simmeth, G. W. Rayfield, Evidence that the photoelectric response of bacteriorhodopsin occurs in less than 5 picoseconds. *Biophys. J.*, 1990, **57**(5): 1099~ 1101
- [3] 杨斌洲, 赵 卫, 张小秋等, 光子学报, 1994, **23**(3): 315~ 322
- [4] H. W. Trissl, W. Gartner, W. Leibl, Reversed picosecond charge displacement from the photoproduct K of bacteriorhodopsin demonstrated photoelectrically. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **158**(6): 515~ 518

Bacteriorhodopsin Biomembrane Photodetector

Yao Baoli Xu Dalun Hou Xun

(*State Key Laboratory of Transient Optics and Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics,
The Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068*)

(Received 22 July 1996; revised 22 January 1997)

Abstract Bacteriorhodopsin is a kind of biomembrane protein molecule which can store and convert photoenergy. On light illumination, it generates a rapid charge separation and protein electric response signals, which differs from that of the common inorganic photoelectric material. Through electrophoresis method, oriented bacteriorhodopsin films are deposited on ITO conductive glass, with which and a copper electrode, a photodetector with bacteriorhodopsin films and conductive gel sandwiched is constructed. The photodetector's response to 532 nm wavelength, 30 ps ultrashort laser pulse is studied experimentally. The mechanism of the photodetector's photoelectric response is theoretically analyzed.

Key words bacteriorhodopsin, photodetector, δ pulse response.