

细菌视紫红质三阶非线性光感应 超快过程研究*

黄燕萍 沈珊雄

华东师范大学物理系, 华东师范大学光谱学和波谱学教育部重点开放实验室, 上海, 200062

摘要 用前向立体简并四波混频实验对光能转换生物分子细菌视紫红质(bR)作三阶非线性光学超快过程研究, 观察到时间响应由快成份和慢成份组成. 用激子空腔空间充满理论和构形变化模型分别给予动力学机制解释. 快成份对应于自由电子-空穴对形成的激子, 慢成份对应于无辐射衰变形成的极化子. 通过对实验曲线的数学拟合, 得到激子饱和密度和激子长度, 激子和极化子寿命, 以及极化子形成效率等动力学参数.

关键词 细菌视紫红质(bR), 激子饱和密度, 激子长度, 极化子态.

PHOTO-INDUCED ULTRAFAST PROCESS OF THIRD-ORDER OPTICAL NONLINEARITY IN BACTERIORHODOPSIN*

HUANG Yan-Ping SHEN Shan-Xiong

(Key Laboratory of Optical and Magnetic Resonance Spectroscopy of ECNU,
Physics Department, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract Photo-induced ultrafast process in bacteriorhodopsin was observed with DFWM technique. The origin of the fast component (ps) and the slow component (ns) in photo-excitation dynamics was explained on the basis of models of both the phase space filling and the conformational deformation. The former is due to the excitons made from free electron-hole pairs and the latter is owing to the polaron induced from the non-radiative decay. The saturation density and length of excitons, the life time of exciton and polaron, and the polaron state formation efficiency were extracted by a least square fitting procedure.

Key words bacteriorhodopsin, saturation density of exciton, length of exciton, polaron state.

引言

有机分子和高聚物的光学过程动力学研究是理论界和实验界的活跃领域, 特别是三阶非线性光学过程的机制, 已发表了许多研究论文^[1]. 但是把研究对象扩展到生物分子中去, 还不多见. 细菌视紫红质(bR)是嗜盐菌紫膜中的蛋白质, 它由一条单一的多肽链组成, 含有 248 个氨基酸和一个视黄醛生色团, 空间结构为 7 个跨膜的 α -螺旋线组成的分子团, 通过进化过程, 可以形成唯一一种稳定的结构, 具有极佳的热稳定性和光稳定性. bR 分子是光动力质子泵, 在它的光循环的某些阶段, 送出一个质子给席夫

(Shiff)碱基, 或从席夫碱基引入一个质子. 这种质子然后被用来产生腺苷三磷酸(ATP)分子, 储藏能量, 以备产生生物功能之需, 所以它是一种极有用的光合作用蛋白质. 对 bR 分子光电性质的研究已有不少报道, 如 Oesterhelt^[2]等人报道了把 bR 分子用于信息处理的研究, Werner^[3]等人研究了 bR 膜的自聚焦效应, 浙江大学章献民^[4]等人研究了 bR 的 LB 膜的三阶非线性光学性能, bR 分子的其它非线性光学效应也有报导^{[5][6]}. 研究 bR 分子的非线性光学性能的动力学机制, 既有利于开发它的工程材料价值, 也有利于对该分子本身的构象构形变化及其生物功能的研究. 我们用前向立体四波混频技术测

* 国家自然科学基金(编号 39870193)资助项目
稿件收到日期 2000-12-28, 修改稿收到日期 2001-03-15

* The project supported by The National Natural Science Foundation of China (No. 39870193)
Received 2000-12-28, revised 2001-03-15

量了bR分子的三阶非线性光学性能的超快过程,获得了它的三阶非线性电极化率 $\chi^{(3)}$ 的时间响应,对实验获得的响应曲线中的快变和慢变成份作了深入的动力学机制讨论,并用激子位相空间充满理论和极化子模型,通过对实验曲线的数学拟合,得到激子饱和密度和激子长度、激子和极化的寿命,以及极化子形成效率等动力学参数,对分子的构象变化与其生物功能的关系也已在进一步研究之中。

1 实验结果

我们的实验^[7]是按照文献[8]培养嗜盐菌株R1M1并获得bR分离提纯的,对样品作常规测试,样品浓度为 0.5×10^{-5} 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,将溶解于蒸馏水中的bR样品,倒入厚度为0.5cm的石英比色皿,用97MOC型荧光光谱仪测量bR分子在532nm光激发下的分子荧光光谱,可以看到荧光峰值在675nm处,在短波长590nm处有一个荧光截止位置,在532nm处无荧光。

在前向简并四波混频实验系统中,用脉冲宽度为35ps,重复频率为10Hz的Nd:YAG激光器的倍频光(532nm),分别测量bR样品及参考样品CS₂所产生的共轭信号光,信号光强与探测光强之比为反射率R,改变探测光功率,获得一系列与之对应的R值,结果表明,在探测光功率小时,R呈线性增长,当探测光功率增长到某一值时,R值趋于饱和值。

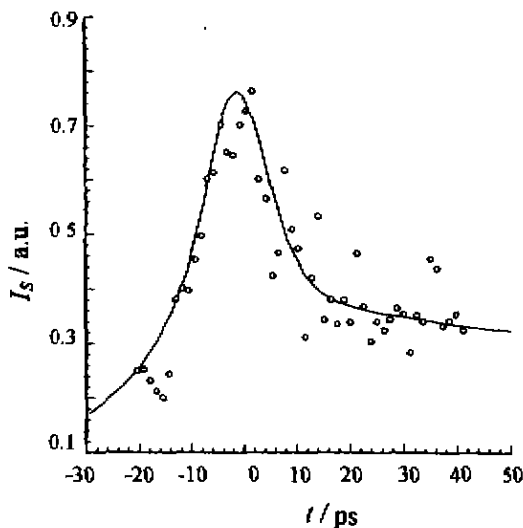


图1 bR分子的DFWM时间分辨信号
Fig. 1 DFWM time-resolved signal
of bR molecules

通过一个与测量系统同步的步进马达,调节光路的延迟线,得到信号光对延迟时间的关系曲线,如图1所示,由此可求得 $\chi^{(3)}$ 的时间响应特性,由图1可看到在响应曲线的演变过程中,有一个快速衰减过程和一个慢衰减过程,前者为皮秒量级,后者为纳秒量级。

用CS₂作参考样品时,取CS₂在光波长532nm处的 $\chi^{(3)}$ 的一个张量为 $\chi^{(3)} = 6.8 \times 10^{-11}$ esu^[9],用比较法得到纯bR分子样品材料的 $\chi^{(3)}$ 值为 0.6×10^{-5} esu,非线性折射率 n_2 为 1.7×10^{-8} esu,这与Werner^[10]用自散焦效应测量bR膜的 n_2 值基本上一致。

2 讨论

实验结果表明,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2中可以看到原始态B₅₆₈(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态的568nm,红移到K态的603nm,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(放出一个质子)和质子化(获得一个质子)等过程,我们在532nm光激发下所测得的分子荧光光谱上,荧光峰值在675nm处,而在短波长590nm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,有一无辐射驰豫过程,驰豫到较低能量的激发态,然后发射荧光衰变到基态。

bR分子的非线性光学响应分为两部分,首先是

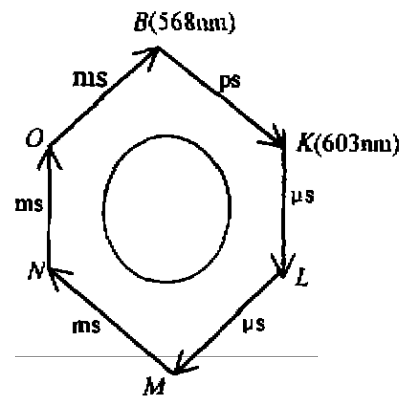


图2 bR分子的光循环
Fig. 2 Photocycle of bR molecules

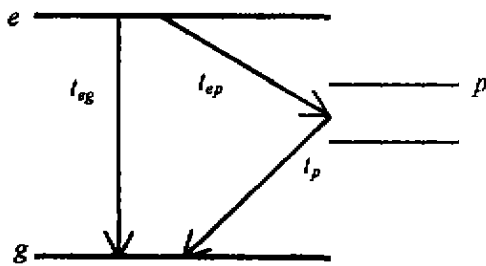


图 3 准三能级图
Fig. 3 Quasi-three-level model

快速响应部分,表现在图 1 上 DFWM 信号强度峰值的急剧衰减,其半宽度为 20ps;另一部分是慢衰减,表现为 DFWM 信号强度缓慢趋零。我们用激子位相空间充满理论和构形变化模型分别给予动力学机制解释:快成份对应于自由电子-空穴对形成的激子,慢成份对应于无辐射衰变形成的极化子。通过对实验曲线的数学拟合,得到激子饱和密度和激子长度、激子和极化子寿命、以及极化子形成效率等动力学参数。

按 Su, Schriffer 和 Heeger^[10]的观点,一个人射光子激发一个电子,改变了局域结构。在构型发生变化的同时,使一对电子态由于局域变形而在带宽内形成极化子态,最后极化子态弛豫到基态。我们用准三能级模型(参见图 3)研究这一机制。设基态(g),激子态(e),极化子态(p)等的粒子数密度分别为 N_g, N_e, N_p , 设 t_{re} 为激子向基态的衰减时间, t_{ep} 为极化子形成时间, t_p 为极化子寿命。得到粒子数密度方程如下:

$$\frac{dN_e}{dt} = \Phi \sigma_a N_g - \Phi \sigma_e N_e - \frac{N_e}{t_{re}} - \frac{N_e}{t_{ep}} \quad (1)$$

$$\frac{dN_p}{dt} = \frac{N_e}{t_{ep}} - \frac{N_p}{t_p} \quad (2)$$

式中 Φ 为激发光的光子流, σ_a 为基态吸收截面, N_e 为激子饱和密度, 当 $N_e = N_s$ 时, 式(1)中右边前两项抵消, 表示不会再有激子形成。在式(1)中, 令 $1/t_{re} + 1/t_{ep} = 1/t_e$, t_e 为激子寿命, 考虑到 bR 分子三阶非线性的超快过程, 对式(1)加上稳态条件, 得到激子稳态密度数。用位相空间充满理论^[11], 对实验测得的反射率 R 的饱和和曲线进行数学拟合, 其中光子流 $\Phi = 7.64 \times 10^{25} \text{ sec}^{-1}$, 分子数密度 $N_0 = 3.94 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 拟合得到激子饱和密度及激子长度分别为 $N_s = 2.24 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\zeta_0 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ 。与高分子非线性光学材料相比较, 聚丁二炔 (polydia-

cetylene) 的 $\zeta_0 = 33 \times 10^{-8} \text{ cm}$, 聚 3-十二烷基噻吩 (poly-3-dodecylthiophene) 的 $\zeta_0 = (30 \sim 50) \times 10^{-8} \text{ cm}$ ^[12], 可见在高功率光激励下, bR 分子的 ζ_0 值大一个数量级。这使得电子-空穴对之间的库仑作用下降, 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, 迁移于深能级而被俘获, 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。生物膜的构象对酶活性和基质传递具有很大影响, 一般 bR 分子的离子双层厚度为 $10^{-2} \mu\text{m}$, 而 bR 的激子长度在 $10^{-2} \mu\text{m}$ 数量级, 所以足以影响膜的表面电位, 从而影响膜的构象及其生物功能。有关 bR 膜的生物功能的非线性光学机制将另文报导。

在三阶非线性光过程中, 电子共振增强了参量过程, 如三次谐波发生, 这是介质的相干性非线性响应。除此以外, 光激励激子也引起折射率变化, 这种光强依赖型折射率由粒子数密度决定, 它是介质的非相干性非线性响应, 或称动力非线性。四波混频是探测光受到两路人射泵浦光构成的光栅的衍射结果, 是动力非线性响应。衍射效率 η 在本文中表现为四波混频信号光强与探测光的比值, 即前述的反射率, 它与激发密度平方成正比^[13]。假定激子和极化子对非线性的贡献有相同的效率, 则它们对动力非线性的贡献只取决于各自的粒子数密度, 于是可得^[14]:

$$\eta \propto I^2 \left[\alpha \exp\left(-\frac{t}{t_e}\right) + \beta \exp\left(-\frac{t}{t_p}\right) \right]^2 \quad (3)$$

式(3)中 I 为两路人射泵浦光脉冲之一的光强, $\beta = 1/t_{ep}(1/t_e - 1/t_p)$, $\alpha + \beta = 1$ 。根据式(3)对实验衰减曲线作最小二乘方拟合, 得到 t_e 和 t_p 分别为 30ps 和 35ns, t_{re} 和 t_{ep} 分别为 45ps 和 85ps。当 $t_p \gg t_e$ 时, $\beta = t_{ep}/(t_{eg} + t_{ep})$ 为极化子态的形成产率, 从拟合得到的数据中可以算出极化子的总产率为 65%。

综观以上讨论, bR 分子的三阶非线性光学性能具有超快过程特征, 因而是一种具有重要应用价值的生物类三阶非线性光学材料, 与此同时, bR 分子的三阶非线性光学性能又可为其生物学功能提供新的研究途径。

REFERENCES

- [1] Bredas J L, Chance R R. Conjugated polymeric materials: opportunities in electronics, optoelectronics, and molecular electronics. *NATO ASI series*, 1989; 1
- [2] Oesterhelt D, Brauchle C, Hampp N. Bacteriorhodopsin: a biological material for information process-

- ing, *Q. Rev. Biophys.*, 1991, **24**: 425-478
- [3] Werner O, Fischer B, Lewis A. Strong self-defocusing effect and four-wave mixing in bacteriorhodopsin films. *Opt. Lett.*, 1992, **17**: 241-243
- [4] Zhang X M, Chen K S. Third-order nonlinear optical properties of fullerene LB films. *Chinese Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 1995, **14**(3): 251
- [5] Vsevolodov N N, Druzhke A B, Djukova T V. Actual possibilities of bacteriorhodopsin application in optoelectronics. *Molecular Electronics*, F. T. Hong, ed. New York: Plenum, 1989; 103-144
- [6] Zeisel D, Hampp N. Spectral relationships of light-induced refractive index and absorption changes in bacteriorhodopsin films containing wild type BR_{wT} and the variant BR_{Leu68}. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 7788-7792
- [7] Huang Y P, Wang L Y, Chen S D, et al. The 3rd-order nonlinearity of bacteriorhodopsin by four-wave mixing. *Chinese Science Bulletin*, 2000, **45**(19): 1752
- [8] Oesterhelt D, Stoeklinus W. Isolation of the cell membrane of *H. halobium* and its fraction into red and purple membrane. *Meth. in Enzymol.*, 1974, **31**: 667-678
- [9] Daniel J McGraw, Stegman A E, Wallraff G M, et al. Resolution of the nuclear and electronic contributions to the optical nonlinearity in polysilanes. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**: 1713-1715
- [10] Su W P, Schriber J R, Heeger A. Soliton excitations in polyacetylene. *Phys. Rev. B*, 1980, **22**(4): 1698
- [11] Greene B I, Orenstein J, Milard R R. Nonlinear optical response of excitons confined to one dimension. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(26): 2750
- [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
- [13] Eichler H, Gunther P, Pohl D W. *Laser-induced Dynamic Gratings*. Berlin: Springer, 1986
- [14] Pang Y, Prasad P N. Photoinduced processes and resonant third-order nonlinearity in poly(3-dodecylthiophene) studied by femtosecond time resolved degenerate four-wave mixing. *J. Chem. Phys.*, 1990, **43**(4): 2201