

细菌视紫红质激发态动力学过程的 实验与数值分析^{*}

王洪波 陈 烽 王 伟 侯 洵

(西安交通大学电子与信息工程学院信息光子技术省重点实验室, 西安 710049)

摘 要 本文采用差异吸收光谱法对化学增强型细菌视紫红质的状态变化进行了实验研究. 发现在 585 nm 处明显存在一个稳定的中间过程. 从分子动力学和实验出发, 提出了一个适用于差异吸收光谱研究方法的数学模型, 对菌紫质受激以后的动力学过程进行了模拟与数值分析.

关键词 细菌视紫红质; 数值分析; 差异吸收光谱; 分子动力学

中图分类号 Q632; O242.1 **文献标识码** A

0 引言

细菌视紫红质(bacteriorhodopsin, 简称 BR, 以下称菌紫质)是很有发展前途的分子光功能材料^[1]. 菌紫质分子便于制成薄膜材料, 具有优良的光学非线性, 尤其是其优异的光色特性, 宽的态间吸收带位移(初态 B 与最稳中间态 M 的吸收峰位移为 160 nm)^[2], 可反复进行态操作, 已被研究用于实时光学信息处理、光电转换、光计算、光学图象识别、信息存储、神经网络以及分子电子器件等方面^[2,9]. 受激光照射后, 菌紫质分子会发生异构化, 产生光致变色现象^[4~6,10,11], 在一段时间内, 存在几种态共存的现象. 研究激光激发后各态之间的转化具有重大的意义, 这也是当前的一大热点. 本文通过差异吸收光谱的方法, 对 532 nm 激光激发后菌紫质(包括化学增强型样品和 BRD96N 样品^[7])的状态变化都进行过研究. 借助于这种灵敏度高的差异吸收光谱方法, 发现这两种样品在 585 nm 处都明显存在一个稳定的中间过程, 并已经成功地用于图像存储研究^[7]. 由于实验中得到的光谱是各个态叠加后的结果, 通常会掩盖各态的真实变化. 为此, 从分子动力学和实验出发, 本文建立了一个适用于差异吸收光谱研究的数学模型, 对菌紫质受激以后的动力学过程进行了模拟与数值分析, 并通过模型对激发后菌紫质的状态变化加以描述.

1 实验原理及实验过程

实验的样品为化学增强型 BR 材料, 样品由中科院化学所提供. 实验所用主要仪器包括: U2001

型的 UV-VIS 光源(测量范围 190 nm~1100 nm), S2000 Miniature Fiber 光谱仪, 波长为 532 nm 的半导体激光器等.

本实验主要采用差异吸收光谱法, 其原理为: BR 材料在被激光激发后和未被激发前对同一波长探测光的吸收系数是不同的, 通过测量两种情况下 BR 样品对探测光源的吸收系数的差异(即 ΔA)来获得样品在激光激发后发生的一系列变化. 较之其它光谱分析法, 差异吸收光谱法不仅灵敏度高, 可以反映出吸收特性的细小变化, 而且可以实时观测研究样品在很短时间内的变化过程.

实验的光路如图 1. 实验过程如下: 首先用光源发出的探测光照射样品的某个局部, 取此时光谱仪收集到的光为参考光, 即当作本次实验的基准光; 然后打开激光, 通过图 1 中光路照射在样品上, 要求激发光斑大于探测光斑; 适当时间后, 停止激发; 然后实时记录保存软件的测量结果, 即得到激发后相对激发前 BR 材料的吸收系数随时间的实时变化.

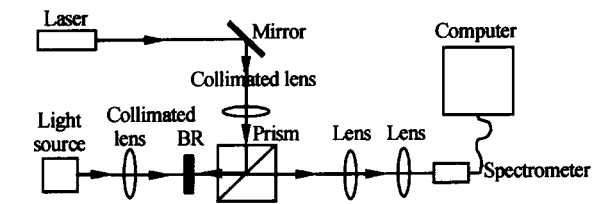


图 1 实验光路图
Fig. 1 Figure of the experimental equipment

经反复实验, 获得了具有高度重复性的实验结果, 发现激发后样品在在 585 nm 处存在一个稳定的中间过程, 典型数据如图 2、3. 分析谱线的变化情况, 将激发后的变化分为两个过程: 前 4 min 为第一过程, 见图 2(以停止激发后 1 s 开始计时, 单位 s); 后面 20 min 为第二过程, 见图 3(单位 min). 其中第一过程中包含了丰富的状态变化信息, 下面首先根据图 2 中的实验数据建模研究第一过程.

^{*}国家自然科学基金(批准号: 69907006)和教育部“211 工程”资助课题
Tel: 029-82663122 Email: redbo@163.com
中国知网 <https://www.cnki.net>
收稿日期: 2004-05-18

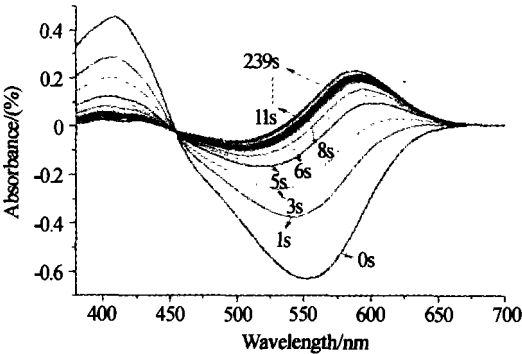


图 2 第一过程中各时刻的 ΔA
Fig. 2 ΔA of the times in the first process

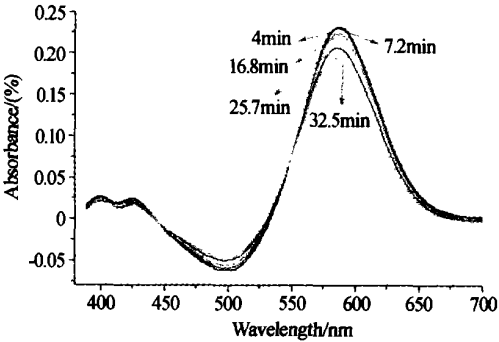


图 3 第二过程中各时刻的 ΔA
Fig. 3 ΔA of the times in the second process

2 实验数据的处理

2.1 第一过程模型的建立及求解

从分子动力学出发,研究 BR 分子的转化过程,通过实验曲线建立第一过程模型:

1)将激发后 BR 分子变化抽象成四个中间过程之间的相互转化:即 408 nm(M 态),495 nm(以 As 表示),562 nm(B 态),585 nm(以 X 表示).

2)假定分子数全部处于某个中间过程时,其相应的吸收谱分别为: $M(x)$, $A(x)$, $B(x)$, $X(x)$, 其中 x 代表波长,单位 nm;

3)以激发前光谱仪采集的光子为基准,激发适当时间,然后撤去激光后约 1 s 的时刻为 0 时刻(主要是考虑软件的响应时间);相对于 0 时刻时的状态, t 时刻时各个中间过程上的分子数变化依次为 $n_1(t)$, $n_2(t)$, $n_3(t)$, $n_4(t)$, 并且约定分子数增加则 $n(t) > 0$, 否则小于 0. 若总的分子数为 N , 则分子数的变化百分比分别为

$$\begin{aligned} c_1(t) &= n_1(t)/N, c_2(t) = n_2(t)/N, \\ c_3(t) &= n_3(t)/N, c_4(t) = n_4(t)/N \end{aligned} \tag{1}$$

4)通过软件最终得到的谱图是四个中间过程的变化互相叠加的结果,即

$$\begin{aligned} \Delta A(t, x) &= c_1(t) * M(x) + c_2(t) * A(x) + \\ & c_3(t) * B(x) + c_4(t) * X(x) \end{aligned} \tag{2}$$

2.1.1 吸收谱的求解

考虑到样品在光适应状态时,大部分分子都处

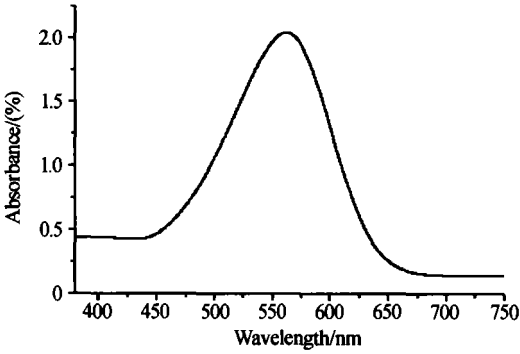


图 4 激发前样品的吸收谱
Fig. 4 Absorption of BR before excited

于 B 态. 因此,近似地认为图 4 就是 B 态的吸收谱图. 利用高斯函数分段拟合图 4, 得到 $B(x)$:

$$\begin{aligned} x > 562 \text{ nm}: B(x) &= 0.14188 + \frac{173.44}{73.18 * \sqrt{\pi/2}} * \\ & e^{-2 * (\frac{x-563.7288}{73.18})^2} \\ x < 562 \text{ nm}: B(x) &= 0.39644 + \frac{199.46}{96.562 * \sqrt{\pi/2}} * \\ & e^{-2 * (\frac{x-563.9711}{96.562})^2} \end{aligned} \tag{3}$$

根据模型中第二条假设,忽略各个态的吸收函数在幅值和半峰宽等方面的差异,而只考虑峰值位置的不同,容易得到 M , As , X 的吸收谱线函数 $M(x)$, $As(x)$, $X(x)$.

2.1.2 分子数变化率 $c_1(t)$, $c_2(t)$, $c_3(t)$, $c_4(t)$ 的求解

从图1的实验数据中分别提出 408 nm、495 nm、562 nm、585 nm 处各时刻吸收系数的变化值,从而得到相应的 $\Delta A(t)$ (t 的单位为秒). 画出上面 4 个波长处 $\Delta A(t)$ 的曲线,结合 BR 光致变色特点,对各曲线采用双 e 指数函数进行拟合. 结果为

$$\begin{aligned} \Delta A(t, 408) &= 0.3669 * e^{-t/2.7871} + \\ & 0.0510 * e^{-t/135.6075} \end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned} \Delta A(t, 495) &= -0.3400 + 0.2412 * (1 - e^{-t/3.6800}) + \\ & 0.0418 * (1 - e^{-t/63}) \end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{aligned} \Delta A(t, 562) &= -0.6160 + 0.7100 * (1 - e^{-t/3.6800}) + \\ & 0.0480 * (1 - e^{-t/63}) \end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned} \Delta A(t, 585) &= -0.4490 + 0.6450 * (1 - e^{-t/3.6800}) + \\ & 0.0350 * (1 - e^{-t/63}) \end{aligned} \tag{7}$$

联立式(4)~(7),求得 $c_1(t)$, $c_2(t)$, $c_3(t)$, $c_4(t)$ 为

$$\begin{aligned} c_1(t) &= -0.0048 + 0.0264 * e^{-t/135.6075} + 0.0076 * \\ & e^{-t/63} + 0.0583 * e^{-t/3.6800} + 0.1879 * e^{-t/2.7871} \end{aligned} \tag{8}$$

$$\begin{aligned} c_2(t) &= -0.0431 - 0.0033 * e^{-t/135.6075} - 0.0101 * \\ & e^{-t/63} + 0.0451 * e^{-t/3.6800} - 0.0234 * e^{-t/2.7871} \end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned} c_3(t) &= -0.1097 + 0.0014 * e^{-t/135.6075} - 0.0280 * \\ & e^{-t/63} - 0.3008 * e^{-t/3.6800} + 0.0098 * e^{-t/2.7871} \end{aligned} \tag{10}$$

$$c_4(t) = 0.2121 - 0.0026 * e^{-t/135.6075} + 0.0073 *$$

$$e^{-t/63}-0.0705\times e^{-t/3.6800}-0.0187\times e^{-t/2.7871}\quad(11)$$

应该满足

2.1.3 模型的检验

$$c(t)=c_1(t)+c_2(t)+c_3(t)+c_4(t)=0\quad(12)$$

根据分子动力学原理, $c_1(t)$, $c_2(t)$, $c_3(t)$, $c_4(t)$

联立式(8)~(12),可得到 $c(t)$ 的计算值,如表 1.

表 1 各时刻的 $c(t)$ 值								
时间 t/s	0	1	3	5	6	8	11	13
$c(t)$	-0.0573	-0.0408	-0.0111	0.0115	0.0202	0.0332	0.0448	0.0492
时间 t/s	16	18	21	28	68	142	239	
$c(t)$	0.0530	0.0545	0.0558	0.0573	0.0599	0.0598	0.0577	

观察表 1 的数据, $c(t)$ 并不严格等于 0. 由于模型中, M 、 As 、 B 和 X 的吸收谱函数只考虑了峰值位置的不同,而忽略了它们在幅值和半峰宽等方面的差异;而事实上,根据实验数据,至少 M 态和 B 态在幅值和半峰宽上是存在差异的^[8],这显然会带来误差. 另外,在模型的求解过程中,拟合函数和实验数据之间以及运算过程中都不可避免的存在不同程度的误差,因此 $c(t)$ 会在 0 附近小范围波动也是正常的. 考虑表 1 中的数据结果,可以认为模型基本符合分子动力学原理.

利用上面求出的各态的吸收谱线函数 $B(x)$ 、 $M(x)$ 、 $As(x)$ 、 $X(x)$,分子数变化率 $c_1(t)$ 、 $c_2(t)$ 、 $c_3(t)$ 、 $c_4(t)$ 和模型中的第三条假设,可以求出各时刻的 $\Delta A(x)$,并与实验得到的相应的 $\Delta A(x)$ 加以比较,见图 5. 这里只列举了其中的两个时刻:0 s 和 142 s.

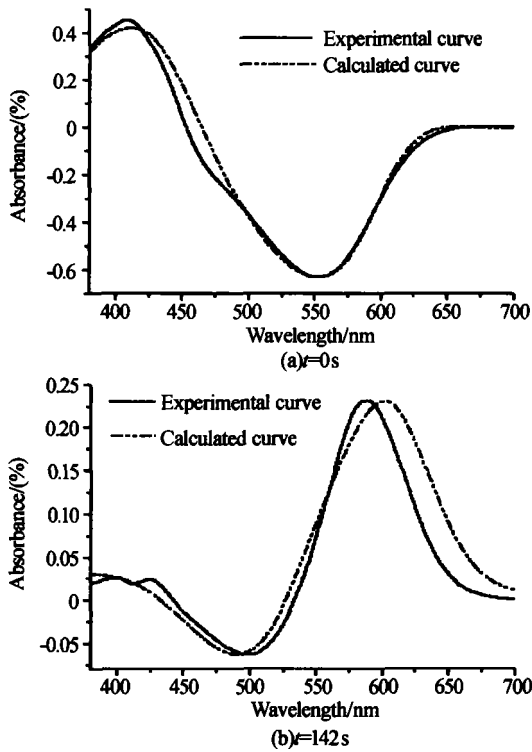


图 5 第一过程中模拟曲线与实验曲线比较

Fig. 5 Comparison between calculated curve and experimental curve in the first process

从图5中不难看出,在一定的程度上,在 600 nm 以前模型和实验吻合的相当好,600 nm 以后与实验

在趋势上还是一致的. 总的来说,模型可以较好的反映出 $\Delta A(t,x)$.

从上面可以看出,该模型是可以适用于该实验的.

下面给出实验的各时刻的 $c_1(t)$, $c_2(t)$, $c_3(t)$, $c_4(t)$ 的具体值,见表 2.

表 2 第一过程中各时刻的 $c_1(t)$, $c_2(t)$, $c_3(t)$, $c_4(t)$ 值				
时刻 t/s	$c_1(t)$	$c_2(t)$	$c_3(t)$	$c_4(t)$
0	0.2772	-0.0348	-0.4273	0.1276
3	0.1187	-0.0440	-0.2648	0.1789
8	0.0442	-0.0513	-0.1667	0.2070
13	0.0289	-0.0532	-0.1399	0.2134
18	0.0248	-0.0533	-0.1318	0.2148
28	0.0216	-0.0522	-0.1267	0.2146
68	0.0138	-0.0485	-0.1184	0.2130
142	0.0053	-0.0453	-0.1121	0.2120
239	-0.0001	-0.0439	-0.1101	0.2118

2.2 第二过程模拟

从表 2 可以看出,在第一过程末, $c_1(t) = -0.0001$,其分子数的变化可以忽略不计,因此可以在下面的第二过程中忽略 408 nm 处 M 态的状态变化,而只考虑 495 nm 处的 As 中间过程,562 nm 处的 B 态,以及 585nm 处的 X 中间过程. 在此基础上,对图 2 中所示第二过程建模,模型思想同第一过程.

对实验数据得到的 495 nm、562 nm 和 585 nm 处的 $\Delta A(t)$ (t 的单位为分钟)进行拟合,并带入第二过程的模型进行求解,结果如下

$$c_2(t)=-0.0459+4.930\times 10^{-4}\times t-3.051\times 10^{-7}\times t^2\quad(13)$$

$$c_3(t)=-0.1156+1.373\times 10^{-3}\times t-6.552\times 10^{-6}\times t^2\quad(14)$$

$$c_4(t)=0.224-3.097\times 10^{-3}\times t+1.136\times 10^{-5}\times t^2\quad(15)$$

$c'(t)=c_2(t)+c_3(t)+c_4(t)$ 在实验各时刻的值接近于 0,见表 3,符合分子动力学原理.

同第一过程一样,可以将求得的 $c_2(t)$ 、 $c_3(t)$ 、 $c_4(t)$ 带入模型,求出各时刻的 $\Delta A(x)$,并与实验得到的相应的 $\Delta A(x)$ 加以比较,见图 6. 这里只列举了两个时刻的值.

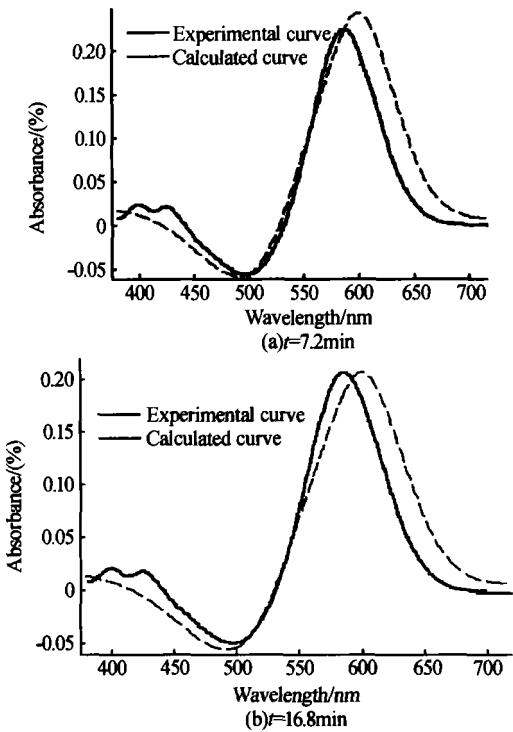


图 6 第二过程模拟曲线与实验曲线比较
Fig. 6 Comparison between calculated curve and experimental curve in the second process

实验各时刻的 $c_2(t)$ 、 $c_3(t)$ 、 $c_4(t)$ 、 $c'(t)$ 的具体值,见表 3.

时刻 t/min	$c_2(t)$	$c_3(t)$	$c_4(t)$	$c'(t)$
4	-0.0439	-0.1101	0.2118	0.0578
7.2	-0.0424	-0.1059	0.2023	0.0539
16.8	-0.0384	-0.0943	0.1752	0.0425
25.7	-0.0351	-0.0846	0.1520	0.0323
32.5	-0.0330	-0.0778	0.1354	0.0246

3 菌紫质被激光激发后状态过程分析

本模型中共涉及四个过程变化,即 M、As、B 和 X 的相互转化,其中 M 和 B 态都是菌紫质的典型态,大家都比较熟悉,关于模型中的 As、X 中间过程则需要加以说明.

3.1 模型中 As、X 中间过程的说明

关于 As 中间过程观察由模型得到的表 2 和表 3 中各态分子数变化百分比可以发现:从始至终, $c_2(t)$ 都在 $-0.033 \sim -0.054$ 之间波动,数值接近 0,所以这个态对激发后菌紫质实际状态变化的物理意义不大.为此,也曾考虑在本模型中,没有 As 过程,而只保留其他三个中间过程,其他处理思想不变.结果显示:(a)在第一过程模拟中,较之考虑 As 态, M、B 和 X 的分子数变化百分比之和偏离 0 的程度更大,最大的达到 0.1,即与分子动力学原理吻合欠佳;(b)由模型恢复出来的各时刻 $\Delta A(x)$ 曲线与实

验曲线偏离非常大,也就是模型不能反映实验情况.因此在上面的模型中,虽然 A 并没有明确的物理意义,但却是本模型必不可少的.从建立模型的过程中可以看到,模型忽略了 M、As、B、X 谱线在幅度和半峰宽之间的差异^[8],并摒弃了其它因素的干扰,比如实验环境实验系统的不稳定.因此模型将实际过程进行了一定程度的简化,因此,可以认为 As 中间过程是对模型这种简化和理想化处理在一定程度上进行的一种补偿,是必不可少的,可以把 As 中间过程看成是所建模型的一个辅助过程(Assistant Process).

关于 X 中间过程 本次实验的一个重点就是发现菌紫质在 585 nm 处存在一个新的转化过程,文章称其为 X 中间过程(X Process);通过恰当的建模,对 X 在一定的程度上进行了量化.

3.2 菌紫质状态过程分析

结合模型,分析表 2 和表 3 中的数据,对菌紫质激发中以及激发后的状态变化可以分析如下:

- 1) 激发前,菌紫质中的分子数近似认为全部处于 B 态;在 532 nm 激光的激发下,大部分的分子由 B 态转移到 M 态,这个过程可以表示为: B 态 $\rightarrow$ M 态.
- 2) 激发后的变化分成了两个过程,如图 2、3. 在第一过程中,分子数转移可以表示为: M 态 $\rightarrow$ X $\rightarrow$ B 态. 即, M 态中的分子数转移到 X,同时 X 又发生着向 B 态的转移.显然 X 是两者共同作用的结果.在前 18 秒, M 态 $\rightarrow$ X 的分子数大于 X $\rightarrow$ B 态的分子数,因此 X 分子数表现为增加;18 s 至 249 s, M 态 $\rightarrow$ X 的分子数小于 X $\rightarrow$ B 态的分子数, X 分子数表现为减小.到 249 s 的时候, M 态上分子数可以忽略, M 态不再参与菌紫质下面时刻的状态变化,此时只存在 B 态和 X 的转化,从而进入图 3 所示的第二过程.

- 3) 第二过程中分子转移可以表示为 X $\rightarrow$ B 态. 在 4 min 以后的时刻里,菌紫质中的分子不间断的从 X 转移到 B 态,使得 X 的分子数减小,而 B 态分子数增加,向激发前状态恢复.

3.3 菌紫质的状态分析

根据表 2 和表 3 中得到的数据可以对菌紫质的 B 态、M 态和 X 过程的寿命加以估计.对 M 态数据进行拟合,可以得到 $\tau=3.1$ s;与表 2 中显示的数据基本吻合.对 B 态数据进行拟合,可以得到 $\tau=7$ s;与表 2 中显示的数据基本吻合.而 X 过程数据拟合困难很大,联合表 2 和表 3 数据可以看出其持续时间很长,大约在 30 min 左右.

4 结论

本实验采取差异吸收光谱法对菌紫质激光激发

后的状态变化进行了研究. 实验发现 BR 分子激发后在 585 nm 附近明显存在一个稳定的中间过程; 为此建立了相应的模型对激发后的状态变化进行了研究. 结果证实所用模型符合分子动力学原理并且与实验结果达到了很好的吻合, 对于菌紫质的研究有很好的借鉴意义. 通过模型, 对 X 中间过程在一定程度上加以量化, 结果发现其持续时间在 30 min 左右.

参考文献

1 Brauchle C, Hampp N, Oesterhelt D. Optical applications of bacteriorhodopsin and its mutated variants. *Adv Mater*, 1991,**3**(9): 420~428

2 田燕宁, 陈烽, 侯洵, 等. 基于 BR 的非线性特性光子开关的研究. *光子学报*, 2000,**29**(12): 1064~1067
Tian Y N, Chen F, Hou X, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2000,**29**(12): 1064~1067

3 Song Q W, Tallent J R, Stuart J A, *et al.* Chemically enhanced bacteriorhodopsin thin-film spatial light modulator. *Opt Lett*, 1993,**18**(16): 1373~1375

4 Tallent J R, Stuart J A, Song Q W, *et al.* Photochemistry in dried polymer films incorporating the deionized blue membrane form of bacteriorhodopsin. *Biophys J*, 1998,**75**(4): 1619~1634

5 郑媛, 姚保利, 王英利, 等. 光致变色菌紫质薄膜的动态光学响应特性. *光子学报*, 2002,**31**(1): 10~14
Zheng Y, Yao B L, Wang Y L, *et al.* *Acta Photonica*

Sinica, 2002,**31**(1): 10~14

6 Oesterhelt D, Brauchle C, Hampp N. Bacteriorhodopsin: a biological material for information processing. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 1991,**24**(4): 425~478

7 杨文正, 侯洵, 陈烽, 等. BRD96N 光调制吸收增强现象的实验研究. *物理学报*, 2004,**53**(1): 296~300
Yang W Z, Hou X, Chen F, *et al.* *Acta Physica Sinica*, 2004,**53**(1): 296~300

8 郑媛, 姚保利, 王英利, 等. BR-D96N 光致变色动力学光谱及中间态. *中国科学(A)*, 2001,**32**(6): 481~486
Zheng Y, Yao B L, Wang Y L, *et al.* *Science in China (Series A)*, 2001,**32**(6): 481~486

9 刘伟民, 陈烽, 杨青, 等. 细菌视紫红质高分辨图像存储中吸收和散射现象的实验研究. *光子学报*, 2002,**31**(1): 1~5
Liu W M, Chen F, Yang Q, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2002,**31**(1): 1~5

10 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

11 冯晓强, 陈烽, 田燕宁, 等. 细菌视紫红质用于光子逻辑门的研究. *光子学报*, 2001,**30**(1): 1~5
Feng X Q, Chen F, Tian Y N, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2001,**30**(1): 1~5

The Experiments and Numerical Value Analysis to Dynamical Process of Bacteriorhodopsin

Wang Hongbo, Chen Feng, Wang Wei, Hou, Xun

Key Laboratory of Photonics Technology for Information of Shaanxi Province, Institute of Electronics and Information Engineering, Jiaotong University, Xi'an 710049

Received date: 2004-05-18

Abstract In the experiments, excited by a laser of 532 nm, the chemically enhanced bacteriorhodopsin's state conversions are researched at real-time by using the method of different absorption spectrum. The experiments show that there is a steady middle process at 585 nm obviously. From the experiments and molecular dynamics, a model is set up, which suits for the different absorption spectrum and studies the simulation and numerical value analysis to bacteriorhodopsin's dynamical process after it is excited by the laser.

Keywords Different absorption spectrum; Bacteriorhodopsin; Molecular dynamics; Numerical value analysis



Wang Hongbo was born in Shandong Province, on April 29, 1979. He studied in Department of Electronic Science and Technology, Xi'an Jiaotong University from 1998 to 2002. In 2002, he received the B. S. degree and then began his postgraduate study in this university. As a student of Professor Hou Xun, he is participating in the research of optoelectronic materials. And he will obtain his M. S. degree in June, 2005.