

## 【研究简报】

## 紫膜微分响应特性的理论和实验研究

姚保利<sup>①</sup> 徐大纶<sup>①</sup> 侯 洵<sup>①</sup> 胡坤生<sup>②</sup> 王敦金<sup>②</sup>

(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中国科学院生物物理研究所, 北京 100101)

关键词 紫膜 菌紫质 微分响应 光电探测器

自 60 年代美国科学家 Stoeckenius 等人在嗜盐菌中发现紫膜(Purple membrane, PM)和细菌视紫红质(Bacteriorhodopsin, BR)以来, 对这种光能转换蛋白膜的研究迅速增长。人们对紫膜和 BR 的组成、结构及其功能进行了广泛的研究。近年来的研究表明, 紫膜是一种大有前途的生物分子光电功能和光存储材料, 由于它具有稳定性好、重复使用次数高、空间分辨率高、响应速度快及可修饰等优点, 在人工神经网络元件<sup>[1]</sup>、视觉模拟<sup>[2]</sup>和三维光信息存储<sup>[3]</sup>等方面有很大的应用潜力。

微分响应是 BR 分子特有的光电特性, 即只对入射光强度的变化作反应, 并输出对应光强增加或减弱的正、负脉冲信号, 这与视网膜感光物质——视紫红质(Rhodopsin)的视觉冲动过程非常相似。不少文章报道了具有不同结构的紫膜光电探测器的微分响应特性<sup>[1, 2, 4, 5]</sup>, 但基本上都是定性描述。本文从理论和实验上对紫膜微分响应特性进行了分析和研究, 实验结果与理论分析符合得很好。

## 1 材料与方法

紫膜从嗜盐菌品系 R<sub>1</sub>M<sub>1</sub> 中按常规方法制取。由于紫膜本身具有永久电偶极矩, 用电泳法将其沉积在不锈钢基底或 ITO 导电玻璃上, 形成一定取向的紫膜薄膜, 并构成图 1 所示结构的光电探测器。琼脂糖胶具有一定导电性, 它与紫膜软接触, 形成铜电极与紫膜的通路。光源为 300 W 卤钨灯, 经透镜组汇聚到探测器光敏面(Φ3 mm)。探测器响应信号直接耦合入

HP54505B 数字示波器(Hewlett Packard 公司生产)。用 IEEE-488GP-IB 接口卡, 实现了示波器与 PC486 微机的通讯。用我们自己编制的软件控制示波器采集信号, 存储数据, 拟合曲

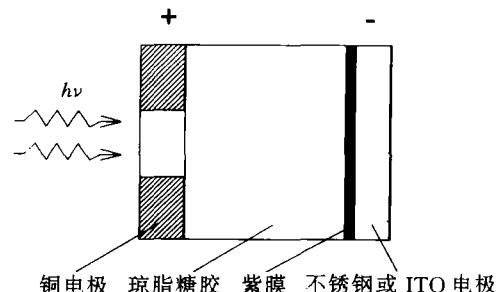


图 1 紫膜光电探测器的结构

2 葛培文, 王景涛. 空间流体科学与空间材料科学. 北京: 中国科学技术出版社, 1991. 279~319

3 Dohi M. Gas evaporation of Zn by means of the top-heating vertical furnace. Japanese J of Appl Phys, 1990, 29(11): 2 445.

4 Wiedemeier H. Growth of Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te epitaxial layers on (100) CdTe by chemical vapor transport under normal and reduced gravity conditions. J of Crystal Growth, 1995, 146: 610

5 Launay J C. Germanium epitaxial growth in closed amples. J of Crystal Growth, 1985, 92: 323

6 宋世謨, 王正列. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 1993. 80~112

(1996-09-04 收稿, 1997-01-03 收修改稿)

线,绘图打印结果.

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验结果

图 2(a)、(b)分别给出了不锈钢与 ITO 电极紫膜光电探测器的微分响应信号. 正脉冲上升沿对应光强从零到某一强度值跳变; 负脉冲下降沿对应光强从该强度值跳变到零; 零输出时对应光强无变化. 从图中可以看到, 正负脉冲不对称, 正脉冲峰值大于负脉冲峰值, 二者基本上都是按单指数衰减到零, 但正脉冲衰减速率比负脉冲衰减稍快.

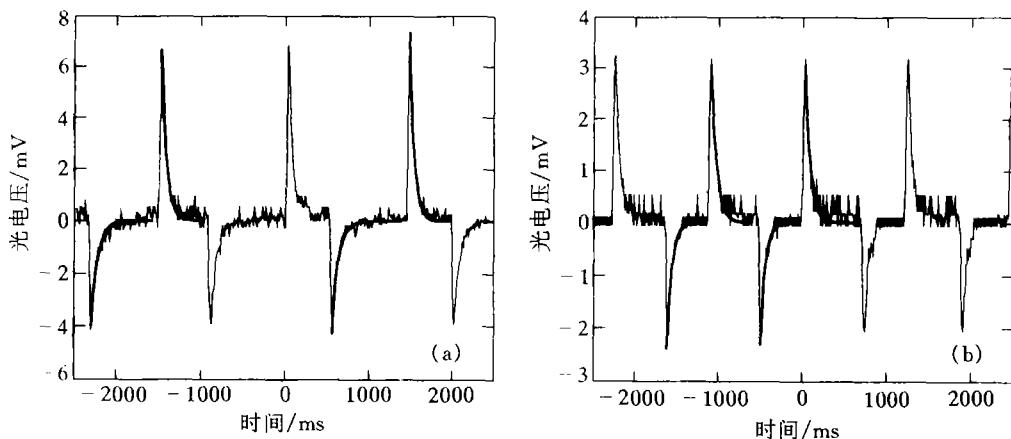


图 2 紫膜光电探测器微分响应信号

(a) 不锈钢/紫膜/琼脂糖胶/铜电极结构光电探测器响应信号; (b) ITO/紫膜/琼脂糖胶/铜电极结构光电探测器响应信号. 图中黑实线为单指数衰减函数拟合曲线

### 2.2 紫膜微分响应特性的理论分析

紫膜的微分响应特性是 BR 分子光循环机制及分子内质子移位在外电路诱导位移电流的结果. BR 分子在光激发下迅速发生全反到 13 顺异构化, 形成早期中间体 K. 该激发态经过若干步热弛豫过程(依次经历了中间体 L, M, N, O), 最后回到 BR 基态, 其间 BR 分子蛋白链上的某些质子在热弛豫过程中发生移位运动, 由于 BR 分子定向排列, 这种电荷位移便在外电路产生了位移电流. 设  $Q$  表示质子电荷量,  $D$  是光电探测器两电极间距,  $R$ ,  $C$  分别为测量回路的等效电阻与电容,  $d_i$  表示质子从 BR 第  $i$  态到第  $i+1$  态跃迁产生的电荷位移, 则该跃迁在测量电路负载电阻上产生的电压为

$$V_i(t) = \frac{Qd_i}{DC} e^{-t/RC}, \quad (1)$$

这是一个质子在某一步跃迁产生的电压波形. 对含有  $N$  个 BR 分子的紫膜光电探测器, 所有跃迁产生的总电压波形应为如下卷积和:

$$V_N(t) = \sum_i [V_i(t) \otimes \dot{n}_i], \quad (2)$$

式中  $n_i$  为第  $i$  个中间态的粒子数,  $\dot{n}_i$  为其变化率. 为了便于数学推导, 得到光电压的解析表达式, 我们把 BR 光循环简化为二能级模型, 即把激发态到基态的热弛豫看作是一步过程. 用

0 表示 BR 基态, 1 表示 BR 激发态,  $k_i$  为从激发态到基态的热弛豫速率常数. 设激发光强度为  $I$ , 光子能量为  $h\nu$ , 用  $\sigma, \eta$  表示 BR 基态对激发波长的吸收截面和量子效率, 可以得到如下粒子数方程组:

$$\begin{cases} \dot{n}_i = -k_0 n_0 + k_1 n_1, \\ n_0 + n_1 = N, \end{cases} \quad (3)$$

其中

$$k_0 = \frac{\sigma\eta}{h\nu} I, \quad (4)$$

这是一阶线性微分方程组. 下面分三种不同的初始条件对其求解:

(Ⅰ) 光强从零跳变到某一强度  $I_0$ , 初始粒子数  $n_0(0) = N, n_1(0) = 0$ , 令

$$k = k_0 + k_1. \quad (5)$$

由方程组(3)可得:

$$\dot{n}_0 + k n_0 = k_1 N. \quad (6)$$

解之得

$$\begin{cases} n_0 = \frac{k_0 N}{k} e^{-kt} + \frac{k_1 N}{k}, \\ n_1 = \frac{k_0 N}{k} (1 - e^{-kt}). \end{cases} \quad (7)$$

把(7)代入(2)式, 可得光开过程产生的电压为

$$\begin{aligned} V_{on}(t) &= V_1(t) \otimes \dot{n}_1 + V_0(t) \otimes \dot{n}_0 = \\ &= (d_1 - d_0) k_0 N \left[ \frac{Q}{DC} e^{-t/RC} \otimes e^{-kt} \right] = \\ &= (d_1 - d_0) k_0 \frac{QRN}{D(1 - kRC)} (e^{-kt} - e^{-t/RC}), \end{aligned} \quad (8)$$

这个两指数函数表示的即为一个微分脉冲波形. 由于

$$k \ll 1/RC, \quad d_0 < 0, \quad d_1 > 0, \quad (9)$$

所以(8)式表示的是一个正微分脉冲波形, 其前沿上升时间  $RC$  远小于后沿衰减时间  $1/k$ , 因此(8)式可近似为

$$V_{on}(t) \approx (d_1 - d_0) k_0 \frac{QRN}{D} e^{-kt}. \quad (10)$$

(Ⅱ) 紫膜受连续光照射, 达到稳态. 此时  $\dot{n}_0 = \dot{n}_1 = 0$ , 由(2)式知, 稳态过程光电压:

$$V_{st}(t) = 0. \quad (11)$$

(Ⅲ) 光强由  $I_0$  跳变到 0. 初始粒子数  $n_0(0) = \frac{k_1}{k} N, n_1(0) = \frac{k_0}{k} N$ , 方程组(3)变为

$$\dot{n}_0 + k_1 n_0 = k_1 N. \quad (12)$$

解之得

$$\begin{cases} n_0 = -\frac{k_0 N}{k} e^{-k_1 t} + N, \\ n_1 = \frac{k_0 N}{k} e^{-k_1 t}. \end{cases} \quad (13)$$

由(2)和(13)式,可得光关过程产生的电压为(此过程由于无粒子数从 $0 \rightarrow 1$ 跃迁,因此 $d_0 = 0$ )

$$V_{\text{off}}(t) = V_1(t) \otimes n_1 = -d_1 \frac{QRN}{D} \cdot \frac{k_0 k_1}{k(1 - k_1 RC)} (e^{-k_1 t} - e^{-t/RC}). \quad (14)$$

由条件(9)可知,这是一个负微分脉冲波形,并有如下近似式:

$$V_{\text{off}}(t) \approx -d_1 \frac{k_0 k_1}{k} \cdot \frac{QRN}{D} e^{-k_1 t}. \quad (15)$$

### 2.3 讨论

以上理论推导公式(10)、(11)、(15)解释了紫膜光电探测器微分响应的原因. 由于 $(d_1 - d_0) > d_1$ ,  $k_0 > \frac{k_0 k_1}{k}$ ,  $k > k_1$ , 所以正脉冲幅度大于负脉冲幅度, 正脉冲衰减速率比负脉冲衰减快. 图3(a)、(b)单独测量了正负脉冲信号, 并用公式(8)和(14)的两指数函数形式对其进行非线性最小二乘拟合. 图3(a)结果为

$$V_{\text{on}}(t) = 11.1(e^{-0.019t} - e^{-0.14t}). \quad (16)$$

图3(b)结果为

$$V_{\text{off}}(t) = -4.1(e^{-0.013t} - e^{-0.10t}). \quad (17)$$

二者很好地拟合了实验曲线. 由(16)和(17)式可估算出 $d_0/d_1 \approx -0.85$ .

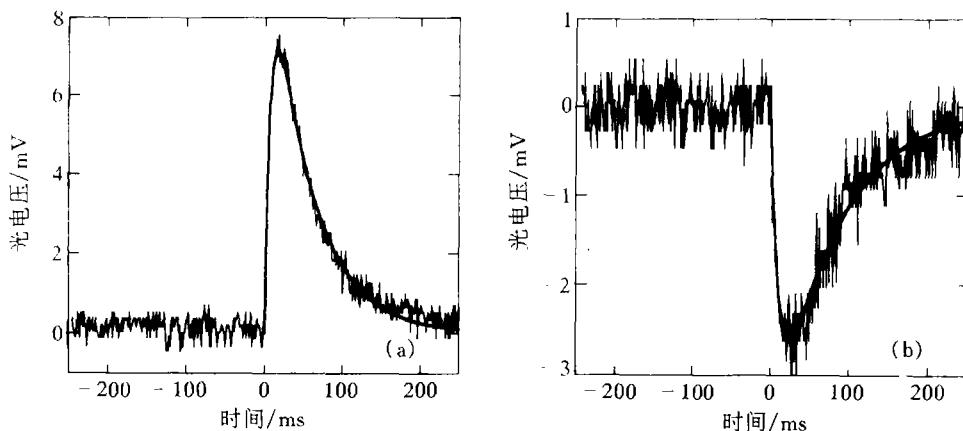


图3 正微分信号与负微分信号的两指数拟合

分析光强、粒子数及光电压随时间变化的时序关系,可以看到,光强的变化调制了基态与激发态粒子数分布,粒子数分布的变化在外电路产生了不同方向的位移电流,最终在负载电阻上形成正负脉冲光电压. 如果我们把紫膜光电探测器与半导体光电探测器作一比较,二者的工作机理不同. 前者是光生位移电流源,后者是光生载流子源. 前者在光强逆向变化时能产生反向电流,而后者无论光强如何变化只产生正向电流. 这正是紫膜光电探测器具有微分响

## 【研究通讯】

## (a, b, k)-临界图

本文所考虑的图皆指有限无向简单图. 设  $G$  是一个图, 具有顶点集合  $V(G)$  和边集合  $E(G)$ . 文中未加说明的记号和定义参见文献[1]. 设  $S \subseteq V(G)$ , 用  $G[S]$  表示  $G$  中由  $S$  导出的子图. 用  $d_G(x)$  表示顶点  $x$  在  $G$  中的次数. 设  $a$  和  $b$  是两个非负整数且  $a \leq b$ . 图  $G$  的一个  $[a, b]$ -因子是  $G$  的一个支撑子图  $H$ , 使对任意的  $x \in V(H)$  有  $a \leq d_H(x) \leq b$ . 设  $G - S = G[V(G)/S]$ . 如果去掉图  $G$  的任意  $k$  个顶点所剩的图仍有  $[a, b]$ -因子, 则称图  $G$  是  $(a, b, k)$ -临界图, 或者说  $G$  是  $(a, b, k)$ -临界的. 如果  $a = b = n$ , 则简称  $(a, b, k)$ -临界图为  $(n, k)$ -临界图. 如果  $n = 1$ , 则简称  $(n, k)$ -临界图为  $k$ -临界图. Plummer 和 Lovasz 讨论了 2-临界图的特征和性质<sup>[2,3]</sup>. 于青林给出了  $k$ -临界图的特征<sup>[4]</sup>. 刘桂真和于青林研究了  $(n, k)$ -临界图的特征. 本文考虑  $a < b$  的情况. 给出一个图是  $(a, b, k)$ -临界图的充分必要条件, 同时研究了  $(a, b, k)$ -临界图的性质和顶点次数等.

对于  $S \subseteq V(G)$ , 设

$$p_j(G - S) = |\{x: d_{G-S}(x) = j\}|,$$

文献[5]给出了下面的结果.

**定理1** 设  $G$  是一个图,  $a$  和  $b$  是正整数, 则  $G$  有  $[a, b]$ -因子当且仅当对任意的  $S \subseteq V(G)$ ,

$$\sum_{j=0}^{a-1} (a-j) p_j(G - S) \leq b |S|.$$

这个结果在证明本文的主要定理中起着本质的作用.

我们总假定  $a, b, k$  是非负整数且  $1 \leq a < b$ . 下面给出本文的主要结果.

**定理2** 设  $G$  是一个图, 使  $|V(G)| \geq a+k+1$ , 则  $G$  是  $(a, b, k)$ -临界图当且仅当对任意的  $S \subseteq V(G)$  且  $|S| \geq k$ ,

$$\sum_{j=0}^{a-1} (a-j) p_j(G - S) \leq b |S| - bk.$$

**定理3** 设图  $G$  是  $(a, b, k)$ -临界图且  $k \geq 1$ , 则  $G$  也是  $(a, b, k-1)$ -临界图.

从定理3立即得到下面的结果.

**推论** 假设  $G$  是  $(a, b, k)$ -临界的且

应特性而半导体光电探测器没有的内在原因.

**致谢** 本工作为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.

## 参考文献

- 1 Haronian D, Lewis A. Elements of a unique bacteriorhodopsin neural network architecture. *Applied Optics*, 1991, 30(5): 597~608
- 2 Miyasaka T, Koyama K, Itoh I. Quantum conversion and image detection by a bacteriorhodopsin-based artificial photoreceptor. *Science*, 1992, 255(1):342~344
- 3 王从建, 章献民, 陈抗生. 光敏蛋白分子和三维光存储技术. 激光与光电子学进展, 1996, (2):13~15
- 4 王建平, 李津如, 陶陪德, 等. 细菌视紫红质 LB 膜在 ITO 电极上的光电化学性质. 中国科学, B 辑, 1993, 23(9):936~939
- 5 Furuno T, Takimoto K, Koyama T, et al. Photovoltaic properties of purple membrane Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films*, 1988, 160(1):145~151

(1996-07-18 收稿, 1996-10-18 收修改稿)