

飞秒物理、飞秒化学和飞秒生物学*

马国宏¹⁾ 郭立俊 钱士雄

(复旦大学物理系 上海 200433)

摘要 飞秒激光技术因其极高的时间分辨特性而被广泛应用于研究多种材料的超快过程,文章从几个侧面就飞秒技术在物理学、化学及生物学等方面的应用作了介绍.在飞秒物理方面,介绍了飞秒技术在研究半导体量子阱材料、纳米材料的性质及高次谐波产生等方面的研究进展;飞秒化学则主要介绍了飞秒技术在研究光化学反应、光解离过程、键的断裂与结合以及相关的动力学过程的应用;在生物方面,则介绍利用飞秒技术研究光合作用中的能量传递过程、视觉系统中的光致异构化过程以及 DNA 中的电荷传递及质子传递等过程的研究现状.

关键词 飞秒激光技术,飞秒物理,飞秒化学,飞秒生物学,超快过程

FEMTOPHYSICS FEMTOCHEMISTRY AND FEMTOBIOLOGY

MA Guo Hong GUO Li Jun QIAN Shi Xiong

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract Femtosecond laser technology has attracted much attention due to its extremely high temporal resolution, which is essential to the research of ultrafast processes in various materials. We present an overview of recent progress in femtophysics, femtochemistry and femtobiology. In femtophysics, we focus on semiconductor quantum wells, nanometer materials and high harmonic generation. In femtochemistry, we describe the application of femtosecond lasers to studies of chemical reaction processes, isomerization, breaking and forming of the bond, and the dynamics of transition states. In femtobiology, much progress in understanding ultrafast processes in photosynthesis, vision and DNA has been achieved in recent years.

Key words femtosecond laser technique, femtophysics, femtochemistry, femtobiology, ultrafast process

1 引言

在 20 世纪 80 年代开创并在 90 年代得到成熟臻善的飞秒激光技术为人们研究自然界的各种超快动力学过程提供了强大的工具,至今飞秒激光器的脉冲持续时间最短已接近 3fs,而几十 fs 或几百 fs 左右的飞秒激光器均有商品出售,这大大促进了飞秒科学及相关学科研究的发展.飞秒激光具有持续时间长、峰值功率大等特点,使我们可以研究光与物质相互作用过程中的各种超快现象,特别是发生在亚皮秒及飞秒时域的超快过程.比如,飞秒激光技术可以用来研究半导体量子阱和金属团簇中的非平衡热电子弛豫、电子-声子相互作用及非局域电子云的极化过程;研究半导体和金属纳米颗粒的超快非线性光学性质及相干声子过程;研究软 X 射线波段高次谐波产生和与光纤通信有关的超快光电子器件;研究化学反应中的超快动力学过程以及光合作用和视觉过程中的超快能量传递和电荷分离过程等.文

章主要对飞秒激光测量技术及其在物理、化学及生物学等几个方面的应用作简要介绍.

2 飞秒超快过程的实验方法

利用飞秒脉冲研究材料的非线性光学性质和超快响应过程的技术主要有:四波混频(FWM)、光学克尔效应、泵浦-探测(pump-probe)、Z-扫描(z-scan)和三倍频(THG)等技术^[1].原则上讲,这些技术与纳秒、皮秒测试技术是类似的,但飞秒实验技术的一个重要和最突出的特点是其极好的时间分辨特性,通过这些测量,人们可以获得处于飞秒时域超快过程的有关信息.

光学克尔效应(OKE)技术是利用一束强的线偏振光作为泵浦光激发待研究的材料,使其产生光感

* 国家自然科学基金(批准号:19774018,69977008)资助项目
2000-09-30 收到初稿,2000-10-25 修回

1) 联系人:电话(021)65642373;E-mail:sxqian@fudan.edu.cn

生双折射,利用强度较弱的另一束飞秒激光脉冲进行探测,图1为其实验光路图.分束器BS将入射激光脉冲分成两束,较强的透射光经一光学延迟线后作为泵浦光;较弱的反射光经一起偏器 P_1 后作为探测光;两束光被一透镜 L 会聚到样品的同一位置,经过样品后的探测光再经一检偏器 P_2 后,由探测器D接收,其中 P_1 与 P_2 严格正交,而泵浦与探测光的偏振方向成 45° 角.通过光学延迟线(ODL)改变泵浦光光程而实现两束光的相对延迟,就可得到时间分辨的OKE谱,响应的分辨率则主要取决于激光脉冲的持续时间.

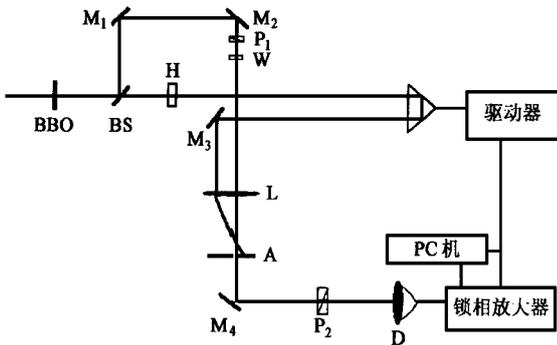


图1 飞秒 OKE 光路图

根据非线性光学理论,OKE信号强度 I_s 与材料的非线性光学极化率 $\chi^{(3)}$ 模的平方成正比,即

$$I_s = | \chi^{(3)} |^2 I^3 \left((1 - e^{-\alpha L}) / n^2 \alpha L \right)^2 e^{-\alpha L}, \quad (1)$$

其中 I 为激光光强, n 是待测样品的折射率, α 和 L 分别是样品的吸收系数和作用长度.在同样的实验条件下将待测样品与标准样品(如 CS_2)比较,可求得样品的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的模.如要将 $\chi^{(3)}$ 的实部(代表非线性折射率)和虚部(非线性吸收)分开,可利用光学超外差效应.在探测光路中插入 $1/4$ 波片 W (图1所示)并使其光轴方向与探测光偏振方向成一小角度 α (一般小于 5°),即可产生光学超外差光学克尔效应(OHD-OKE).其信号强度为

$$I_s \propto \text{Re}(\chi^{(3)}) \mathcal{A}_{\text{pump}} I_{\text{probe}} L, \quad (2)$$

通过与参考样品比较,可以计算出样品的三阶非线性极化率的实部 $\text{Re}(\chi^{(3)})$.

简并四波混频(DFWM)技术是测量材料的三阶非线性极化率的基本方法之一.对于前向四波混频,探测器用于接收所产生的DFWM信号,如果使一束泵浦光延迟则可进行飞秒时间分辨的DFWM测量,光路的其他部分与OKE的光路基本类似.

泵浦-探测(pump-probe)技术是研究材料的激发态弛豫特性的基本方法,并已获得极其广泛的

应用.利用这种技术可以研究激发态的吸收、漂白和受激发射,材料中的电子散射及电子-声子相互作用等动力学过程.其光路图基本与图1类似,不同之处在于该方法测量的是探测光的透过率的变化,探测光可以是单色光或为超连续的白光,两束光的偏振方向可以是平行、垂直或设为 54.7° (魔角,magic angle).飞秒脉冲聚焦在水、 D_2O 、 CCl_4 、熔融石英中,都可以产生超连续的白光,以得到瞬态吸收光谱(TA).除了以上几种方法外,可进行飞秒量级时间分辨特性研究的还有时间分辨荧光、荧光上转换和时间分辨Z-扫描等技术,本文不再逐一介绍.

3 飞秒超快光物理

3.1 半导体量子阱材料

半导体及其量子阱微结构的超快光物理过程研究主要包括:光激发的激子和载流子(电子-空穴对)的激发、散射、俘获和复合等动力学过程.

目前,关于这些光感生载流子及激子动力学过程的研究主要集中于III-V族和II-VI族半导体及其微结构材料.图2中给出了具有直接能隙的半导体材料在光激发后的一些基本的激发和弛豫过程.当光子能量大于材料能隙,激发光可在材料中产生激发的电子和空穴,载流子起始在动量和能量空间有较窄的分布,随即会发生载流子的动量在动量空间的重新分布;再经过载流子和载流子的相互作用,激发的电子和空穴达到新的热平衡分布,即费米-狄拉克分布.在更长的时间后,这些热载流子会与光学声子相互作用而失去多余的能量.有关这些过程的时间尺度见表1,从中可以看出几个过程有明显不同的时间尺度,其中载流子-载流子散射及谷内、谷内散射最快,处于飞秒时域.

对于III-V族半导体,光激发电子的散射过程很早由MT和AT&T的一些小组所研究.林位株等人对GaAs体材料中光激发产生的电子在X- Γ 及L- Γ 能谷间的散射进行了仔细的研究,测量到这些谷间散射的寿命分别为55fs和80fs.

III-V族量子阱材料由于其在超高速调制半导体激光器和接收器等光电子器件方面的重要应用,其载流子动力学的研究引起了人们的普遍关注.Sun等对InGaAs/AlGaAs应变量子阱材料进行了飞秒泵浦-探测研究^[31].该材料为一种单量子阱结构, $In_{0.13}Ga_{0.87}As$ 激活层为10nm厚,能隙为1.35eV,这种材料具有低的阈值电流密度、高的运转温度和好的抗

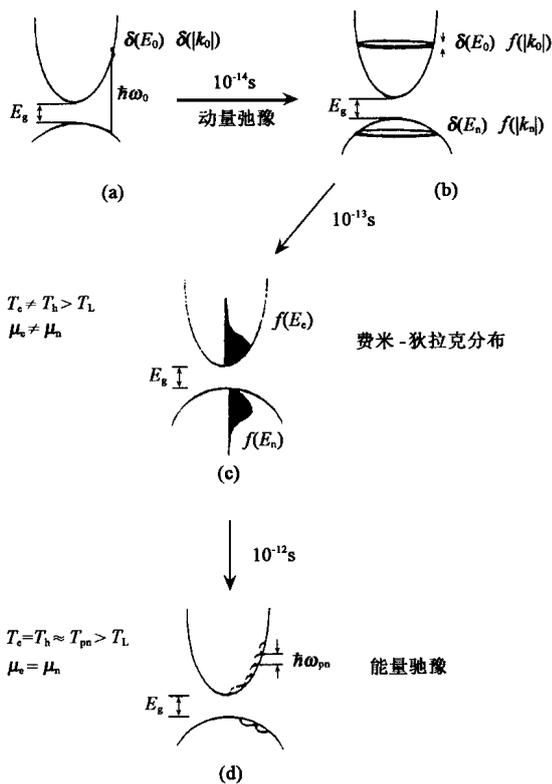


图2 直接能隙半导体材料中的一些基本的激发和弛豫过程

退化特性。

表1 半导体中的一些基本过程及其时间尺度

过程	特征时间 (s)
载流子 - 载流子散射	$10^{-15} - 10^{-12}$
谷间散射	$> 10^{-14}$
谷内散射	$\sim 10^{-13}$
载流子 - 光学声子散射	$> 10^{-12}$
光学声子 - 声学声子相互作用	$\sim 10^{-11}$
载流子扩散 (0.1 μm)	10^{-11}
辐射复合	$\sim 10^{-9}$

他们采用可在 910—950nm 之间独立调谐、脉冲持续时间为 120fs 的泵浦和探测激光束,测得了材料的瞬态吸收。当泵浦光的光子能量大于能隙时,增益饱和和上升很快,但恢复过程呈现一个 0.8ps 的快过程和一个慢过程。对于 920nm 的泵浦光,受激发射、双光子吸收和自由载流子吸收都会起作用。快速的增益饱和应归于双光子吸收和可能的光谱烧孔,而恢复的快过程则系由载流子的热平衡过程引起,使得增益恢复;慢恢复过程与热平衡以后的载流子的变化有关。在泵浦光为 972nm 时,这时受激发射不再存在,双光子吸收仍可引起快速的增益饱和,但比上述情况为弱。恢复时间则要慢得多,为 1.5ps,且不存在慢过程。因为在这种泵浦情况下,自由载流子吸收会使载流子激发至更高的能带,再散射回 Γ 谷所需

的时间就是延长了的增益恢复时间。

我们知道,量子限制效应使得半导体量子阱材料中的导带和价带产生分裂的子能带,具有重要的应用价值。比如:带间跃迁和子带内(带内)跃迁结合起来,可以制作全光调制器件。其基本原理是,考虑两个导带子能级 c_1 和 c_2 ,调谐控制光束与 $c_1 - c_2$ 带内跃迁共振,则 c_1 上的粒子数会减少,从而引起价带至 c_1 间的吸收增加。早期的实验已表明,采用脉冲控制光可以使调制速度达到 1ps。Neagi 等人进一步对掺杂量子阱样品进行分析,证明调制响应可达到 fs 量级。影响调制速度的因素有:掺杂浓度、控制光的光强及光脉冲的持续时间。

量子线比量子阱又多了一层限制,即存在二维限制效应。在本征半导体中,激子的寿命随温度的变化主要由激子 - 声子相互作用所决定;而在高载流子密度时,载流子 - 载流子的相互作用更为重要。在低维结构中,载流子散射的相空间变小,但库仑相关却会由于限制效应而增强。Bayer 等对 $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{As}$ 的量子阱和量子线样品测量了 FWM 信号随温度和激发强度的变化,量子阱阱层厚为 3nm,量子线宽为 29nm。在量子线样品中,由于限制效应更大,重空穴的基态和第一激发态的能量间隔增大,量子线样品的量子拍时间间隔缩短为 400fs。测量还表明,与量子阱样品相比,量子线样品由于激子 - 声子耦合的变强以及激子 - 激子散射增强,导致 FWM 信号弛豫时间进一步缩短,这些结果都与理论估算一致。

3.2 纳米材料

纳米颗粒是指尺度为纳米级的超细微粒,大小在 1 至 100nm 范围,它是介于原子、分子和固体之间的一种特殊状态,由于量子限制效应的影响,纳米材料具有独特的物理和化学性质。纳米颗粒中的量子限制效应不仅会产生分立的能级,其选择定则也具有原子特性,而且纳米颗粒表面体积比的增大及大量表面态的存在会引起载流子的弛豫过程明显加快,这对提高材料的光学响应进而制作超快光电子器件具有重要意义。

人们利用飞秒泵浦 - 探测技术研究了 CdSe, CdS 等纳米材料的光生载流子特性,颗粒尺寸在 1—4nm,控制入射光强可以使一个纳米颗粒中只产生不到一个的电子 - 空穴对。瞬态吸收谱显示,电子的基态 $-1s$ 跃迁在 2.26eV, $1s - 1p$ 跃迁在 0.45eV,而空穴的价带间跃迁则在 0.55—0.7eV 之间^[41]。通过选择能量分别为 2.26eV 和 0.69eV 的探测光,得到了激发电子和激发空穴在三种不同表面修饰情况

下的动力学特性,如图3所示.激发电子的弛豫过程表现为双指数特性,即一个100ps左右的快过程和一个ns量级的慢过程,前者主要来自于电子与表面态的复合,与纳米颗粒的制备条件密切相关.与电子不同,空穴的弛豫在三种不同情况下则表现出类似的结果,快成份为1.4ps,该过程与表面态的关系不大,反映了纳米材料中空穴的本征特性.

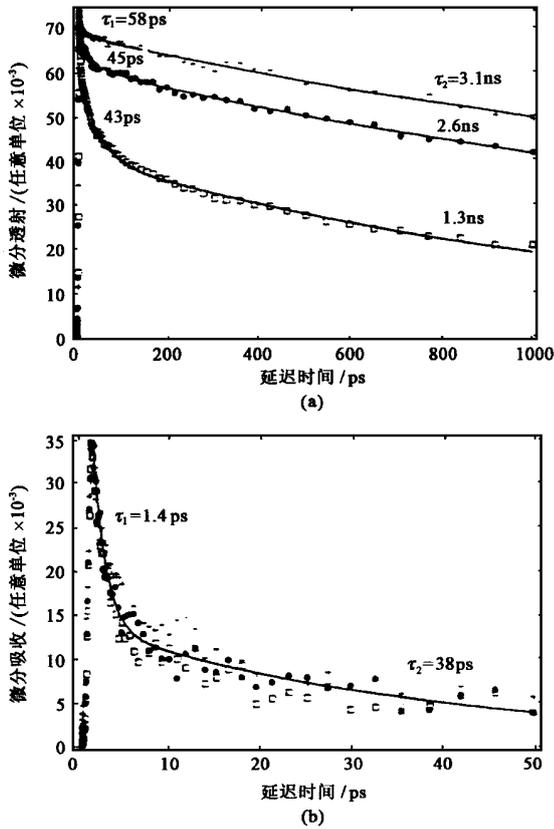


图3 三种 CdSe 纳米颗粒的瞬态吸收谱
(a)电子; (b)空穴

图3 三种 CdSe 纳米颗粒的瞬态吸收谱
(a)电子; (b)空穴

另外,半导体 TiO_2 纳米颗粒与其表面覆盖的有机分子之间可能会产生光生电荷转移(CT)过程,同时也可能存在背向电荷转移过程,这种过程非常之快,需借助于飞秒激光技术.人们研究了9-二苯并茚羧酸盐(9AC)修饰的 TiO_2 纳米颗粒的飞秒瞬态吸收和时间分辨各向异性,测得由9AC向 TiO_2 的前向CT时间短于1ps,这时9AC的正离子会产生一个负的各向异性,结合瞬态吸收和时间分辨各向异性的变化,可以得到背向CT时间为54ps.

金属纳米颗粒具有一个显著的特点,就是它存在表面等离子激元,关于金属纳米颗粒对材料的非线性光学响应的贡献可归为三种机制,一是瞬态响

应,即d价带电子态间的带间跃迁,时间在亚皮秒量级,大小约 10^{-8} esu;第二种为表面等离子激元产生的热电子贡献,其衰减时间为ps量级,大小约 10^{-7} esu;最后则是热效应,响应时间要慢得多.

Liao等测量了 SiO_2 掺 Au 纳米颗粒组合薄膜的飞秒和皮秒DFWM,结果表明,组合薄膜的 $\chi^{(3)}$ 值随激光脉冲持续时间的减小而明显变小;另外,时间分辨FWM实验证实,在几十皮秒时域,热效应也已开始起作用.

邹英华等研究了 TiO_2 中掩埋 Au 纳米颗粒薄膜的飞秒光响应^[51],其中 Au 的大小为20nm,膜厚150nm.他们利用647nm的飞秒激光研究了这种 Au 纳米颗粒的瞬态透射特性,结果见图4.透射的时间特性明显为一个单调衰减过程和一个振荡过程的叠加,前者来源于 Au 纳米粒子的表面等离子激元,由于纳米颗粒中强的电子-电子相互作用,飞秒激光共振激发的电子会很快趋于热平衡,这个过程在100—200fs时间尺度.

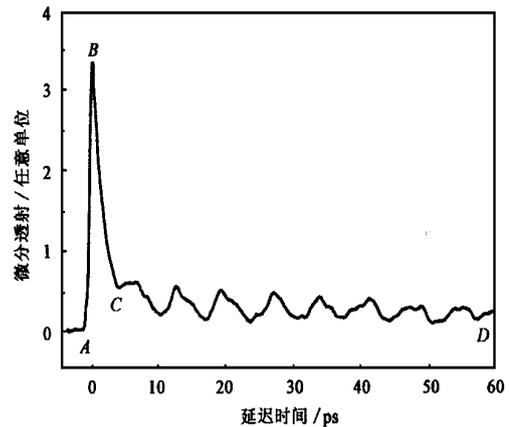


图4 Au 纳米颗粒的飞秒瞬态透射

有意义的是,飞秒激光在 Au 纳米颗粒中所激发的相干声子,对应于瞬态吸收谱中的振荡部分,这种低频的声子模($\sim 5\text{cm}^{-1}$)与纳米颗粒的大小有关.正是这种超快激发的相干声子对电子密度和介电常数进行的调制,产生了飞秒激光激发后瞬态吸收谱中的振荡特性,该声子的弛豫时间为55ps.另外,相干声子的激发也在其他金属纳米颗粒中观测到,如Sb,Te,Ag等.

3.3 高次谐波产生(HHG)

二次、三次谐波已是众所周知的非线性光学效应,而高次谐波的产生则要困难得多,这是因为更高阶的非线性光学效应需要更强的激光电场,而飞秒超短脉冲激光器已可提供高达 $10^{14} - 10^{21}$ W/cm^2 的激光功率密度,极大地促进了HHG的研究.20世

纪 90 年代初,已从 He 和 Ne 等气体中得到百阶以上的 HHG 输出,但其转换效率仍很低.这是因为,HHG 中的相位匹配问题是一个影响 HHG 效率的重要因素.在强激光场作用下电离所产生的离子,尤其是自由电子所引起的折射率变化,气体气压的提高,光束散焦及几何相移等,它们都会改变 HHG 过程中的相位匹配,并破坏 HHG 光束的相干性.为此,人们提出采用导波技术来实现相位匹配,可使入射激光与介质的相互作用长度大为增加,当入射激光的脉冲持续时间为 5—20fs 时,电离的影响也可大为减小.

Chang 等利用钛宝石激光器 800nm,26fs 的激光束,在 He 和 Ne 喷束中分别得到了高达 221 阶和 297 阶的 HHG 输出,对 He 束的最高阶 HHG 波长已达到 2.7nm,处于软 X 射线波段范围的水窗之中.目前,已有几个小组报道了水窗的 HHG 输出,有报道称 4.3nm 的 HHG 输出的准直性优于 1 mrad,亮度可达到 5×10^{18} 光子/ $\text{mm}^2 \cdot \text{mrad} \cdot \text{s}$.据分析,这种强度的 HHG 输出已可望用于生物全息或 X 波段的非线性光学研究.

HHG 输出中特别宽的平台区揭示了一种产生阿秒(attosecond, 10^{-18} s)软 X 射线脉冲(AXP)的好方法.HHG 中的谐波成分具有类似的参数,基本上同相,根据产生 ps 和 fs 超短脉冲的锁模机理,HHG 各次谐波所覆盖的极宽的频率范围应可望产生超极短的 AXP 脉冲.目前已在理论计算、模拟和实验研究等方面进行探索,得到了有希望的结果.

4 飞秒化学

加州理工大学的 Zewail 在 20 世纪 80 年代中期就开始利用飞秒激光研究化学反应过程,他在飞秒化学研究中的突出贡献,使他成为当今飞秒化学研究的奠基人,并于 1998 年获得诺贝尔化学奖^[61].飞秒化学就是利用飞秒激光研究各种化学反应中的动力学过程,诸如化学键的形成与断裂,质子的传递与电子的转移,分子的解离,反应的中间产物及络合物的速度、角度和态分布,分子中的振动和转动对化学反应的影响等.

1986 年他首次利用飞秒激光研究了 ICN 分子的解离过程: $:\text{ICN}^* \Rightarrow [\text{I} \cdots \text{CN}]^* \Rightarrow \text{I} + \text{CN}$,发现 ICN 解离过程为亚皮秒时间尺度,同时其中存在一个过渡态 $[\text{I} \cdots \text{CN}]$,典型的结果如图 5 所示.另外,他们在对 HgI₂ 的研究中,观察到了确实存在 IHgI 过渡态络合物,且寿命只有 200fs.对不同的 HgI 终态能量,波包

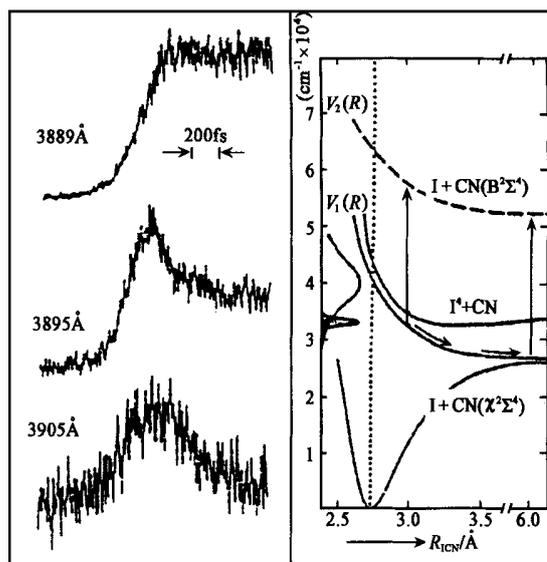


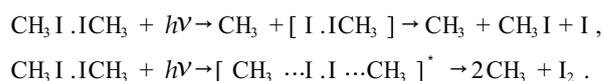
图 5 ICN 的 fs 光解离反应
(左为瞬态吸收曲线;右为相应的势能曲线)

相干性在反应中的变化过程可由 300fs 到 1ps.

90 年代,他们利用可调谐飞秒激光结合动能分辨的 TOF 质谱(KETOF)技术,成功地研究了许多化学反应的动力学特性.考虑到分子 AB 在光激发后可跃迁至有排斥势的激发态,随着时间的变化,激发分子在排斥势能曲线上运动,直至解离成 A + B,解离过程可采用另一光束进行探测.

对于双原子分子来说,由于解离产物为两个原子,故最终产物只存在平移动能而无转动能量.但如果存在中间束缚态,由于 $[\text{A} \cdots \text{B}]$ 存在转动自由度,则转动的存在会改变初始激发的取向特性,使信号趋于各向同性,这时检测信号的取向特性可确证中间过渡态是否是束缚态.测量到的 I₂ 解离的时间分辨信号有两个成分:一个是 65fs 的快速衰减过程,另一个是 240fs 的长延迟信号.分析表明,前者归属于光激发产生的 I₂ 分子离子的碎裂,反映了 I₂ 中间态的动力学特性;而慢过程则为中性 I₂ 分子的解离过程.

利用 KETOF 还可以研究键的断裂、结合及双分子多通道反应.例如,对 CH₃I 间的双分子相互作用涉及两个通道:



前者为非弹性碰撞过程,I 原子先是从一个 CH₃ 分子断裂分开,然后再与另一个 CH₃ 分子中的 I 形成 I-I 键,最后又相分离.后者则是一种四中心碰撞,碰撞的结果生成两个 CH₃ 分子和一个 I₂ 分子.KETOF

结合瞬态谱的研究表明,在光作用后, CH_3I 可产生解离,在125fs后即可生成I原子.I原子与 CH_3I 之间由范德瓦耳斯力作用生成络合物,瞬态谱中得到的1.7ps的上升时间则对应于 $\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{I}$ 络合物的寿命.

化学反应中重要的问题是原始成分如何分解,多原子分子如何解离成包含有更少原子的分子,在解离过程中,光激发的振动和转动又如何起作用等等.飞秒瞬态各向异性测量可以有效地研究分子的转动特性,因为各向异性与分子的取向密切相关.人们利用紫外飞秒激光研究了 I_2 分子的光解离过程,结果发现, I_2 的光解离极其迅速.在30fs的激光作用下,从850nm的瞬态各向异性测量可清楚地看到3个过程:最快的是在约450fs时域,对应于母分子的冲击光解离产生的 I_2 的转动激发;第二个过程是双原子分子 I_2 的振动弛豫过程,约2ps;最后约12ps的过程则为 I_2 的转动扩散.

OClO 的光解离过程是一种重要的大气光化学反应,由异构化得到的长寿命 ClOO 会对臭氧起极大的催化破坏.Thogerson等利用飞秒瞬态吸收谱研究了 OClO 的光解特性,发现 OClO 在水中的光解离有两个激活通道:一个是生成 $\text{Cl} + \text{O}_2$,在40ps的吸收谱中只有 Cl 的吸收而未观察到 ClO 或 ClOO 的吸收;另一个通道是 $\text{ClO} + \text{O}$ 的生成,但它仅存在很短的时间(小于2ps),这是由于 ClO 与 O 在水中重新复合的结果^[7].

利用飞秒激光技术还可以研究振动高激发态和碰撞能量弛豫,如由7次拉曼回波研究振动的退相过程,飞秒OKE研究液体中的相干分子振动、长程相互作用和短程碰撞过程;而飞秒时间分辨荧光光谱则可研究分子激发态的弛豫过程、分子间的微观摩擦等等.

5 飞秒生物学

飞秒技术为研究生物体中的超快光物理、光化学及光生物学过程提供了可能,使人们能够对生物体中的超快现象进行更为深入的研究,特别是生物体中存在的飞秒量级的能量传递、电荷转移等过程的研究,将有利于人们更有效地利用太阳光能、设计超快响应的分子生物器件以及未来的生物计算机.

5.1 光合作用的原初反应

原初反应所涉及的捕光天线系统和反应中心是人们研究得比较多的两个体系,高等植物有两个反

应中心(PS I 和 PS II),而紫细菌只有一个反应中心.自从紫细菌反应中心及捕光天线的空间结构确定以来^[8],原初反应中的能量传递和电荷转移过程更是成为近年来人们广泛研究的热点.现以紫细菌为例,对飞秒技术在光合作用中的应用做简要介绍.

5.1.1 天线系统

光合作用中的天线系统主要是通过天线色素分子捕获光子并将能量以很短的时间(皮秒到飞秒量级)传递到反应中心,并在反应中心实现电荷分离,进而驱动光化学反应的进行.光合紫细菌包括两个天线复合体,分别对应于捕光系统1(LH1)和捕光系统2(LH2).反应中心由LH1复合体包围,而LH2则位于LH1环的周围,其间的能量传递过程为:光能 \rightarrow 捕光系统LH2 \rightarrow 捕光系统LH1 \rightarrow 反应中心RC \rightarrow 化学能.

人们利用飞秒泵浦-探测技术从实验和理论上研究了紫细菌捕光天线系统中的能量传递过程,多数研究表明,B800分子之间的能量传递是在500fs的时间内完成,然后在1.2ps内由B800传递到B850分子;B850分子之间的能量传递时间则在亚皮秒量级,而由B850传递到LH1的时间则在3-5ps,最后再经历约25ps的时间能量由LH1传递到反应中心,从而完成了捕光和能量传递过程.

5.1.2 反应中心

紫细菌的光合反应中心是一种色素蛋白复合体,经过一系列的传递和电荷转移过程,反应中心将光能转化为化学能从而驱动生物进行化学反应,进而合成ATP和NADPH.该反应中心具有近 C_2 对称结构,其中包括:由2个细菌叶绿素分子形成的二聚体(P),它是反应中心中的原初电子给体;2个辅助细菌叶绿素分子(B),2个去镁叶绿素分子(H),2个泛醌(Q)和一个非血红素铁.它们构成近对称的左右两个分支A和B,研究表明只有A分支具有光化学活性,电荷分离及传递过程主要沿A侧进行.

利用飞秒技术可以研究反应中心中的能量传递、内转换、电子退相及电荷分离和传递等过程,而这些过程都是发生在飞秒至皮秒的时间尺度.人们利用飞秒瞬态吸收等技术研究了能量由 $\text{H}^* \rightarrow \text{B}^* \rightarrow \text{P}_1^* \rightarrow \text{P}^*$ 的传递过程(*代表相应色素的激发态, P_1^* 、 P^* 分别对应于二聚体的上能级和下能级).关于反应中心中的电荷分离及转移过程,目前主要有两种观点:一种称为一步机制或超交换机制,即细菌叶绿素二聚体P吸收光能后产生电荷分离,经过约3ps的时间,电子从P沿A侧传递到 H_A ,再经约200ps

传递到 Q_A ; 另一种被称为两步机制, 即二聚体 P 吸收光能后产生电荷分离, 经过约几百个飞秒电子传递到 B_A , 然后再经约 3ps 传递到 H_A , 200ps 后传递到 Q_A . 但最近, 人们也提出了一种新的能量及电子传递通道^[9], 即由 $PB_A^+ H_A \rightarrow PB_A^+ H_A^-$, 此过程在几百飞秒时间尺度内.

5.2 视觉系统及 DNA

视觉过程包括一系列由光吸收引起的化学反应而最终使光神经受到刺激. 视觉过程的一个主要步骤是视紫质中的光致异构化过程, 实验表明, 该过程是一个超快光作用过程.

Shank 等利用蓝绿飞秒激光系统研究了这种异构化原初过程^[10], 激光脉冲持续时间为 35fs, 泵浦光波长为 500nm, 获得了 490—690nm 的 TA 谱. 分析表明, 在 33fs 延时, TA 谱表现为 510nm 处非常强的激发态吸收和 550—620nm 之间存在一个较弱的吸收带; 但 100fs 后, 510nm 处的吸收带消失, 进而表现为 510nm 处的一个漂白, 该漂白带在 150fs 时达到最大, 而光产物的吸收则在 200fs 时到达峰值. 结合该过程中的振动相干等分析, 认为视紫质在光的激发下, 在 200fs 左右的时间内由顺式结构转变为反式结构, 图 6 为其基态和激发态势能面的示意图.

在 DNA 中, 由于 CT 过程对 DNA 的损伤及修复

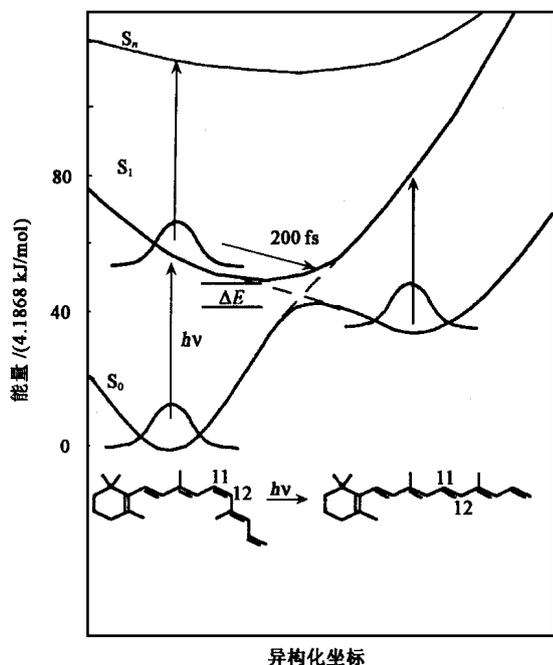


图 6 视紫质中的光吸收及异构化过程

具有重要意义, 各种生物物理和生物化学方法已用于研究有关 DNA 中的 CT 问题. 其中人们关心的主要有两个基本问题, 即 CT 的空间距离和时间尺度.

最近, Wan 等利用飞秒瞬态吸收观察到了 DNA 中的超快 CT 过程, 发现在给体和受体之间的 CT 存在两个过程: 5ps 的快过程和 75ps 的慢过程, 此过程基本与给体和受体之间的距离无关. 5ps 的弛豫过程对应于一个修饰的碱基到受体间直接的 CT, 并非来自于给体到受体间的 CT; 而 75ps 的慢过程则来自 CT 前受体的重新取向. 这一结果表明, 碱基对控制着 CT 的时间尺度和相干传输的程度.

另外, Fiebig 则利用飞秒瞬态吸收和荧光上转换技术实时研究了 DNA 中碱基对突变体中双质子传递的动力学过程. 结果显示, 在飞秒激光作用下, 有三个明显的时间尺度分别对应于结构的弛豫、质子传递和振动弛豫过程, 指出 N-H 和 N...N 的核运动对确定溶液中 DNA 的有效电势和热兴奋度起着重要作用.

以上介绍了飞秒激光技术在超快光物理、飞秒化学、飞秒生物学几个方面的应用, 当然, 超快激光技术的应用还涉及信息科学、材料、医学等. 可以相信, 在 21 世纪, 随着飞秒激光技术的发展, 飞秒光科学将会在物理、生物、化学及其他相关学科的发展中发挥越来越重要的作用, 为自然科学、技术和高新产业的开拓作出新的贡献.

参 考 文 献

- [1] Shen Y R. The principles of Nonlinear Optics. John Wiley & Sons Inc., 1984
- [2] Sheik-Banae M *et al.* IEEE J. Quantum Electron, 1990, 26: 760
- [3] Sun C-K, Choi H K *et al.* Appl. Phys. Lett., 1993, 62: 747
- [4] Klimov V I, Schwatz C J *et al.* Phys. Rev. B, 1999, 60: R2177
- [5] Qian W, Lin L, Zou Y H *et al.* J. Appl. Phys., 2000, 87: 612
- [6] Zhong D P, Zewail A H. J. Phys. Chem. A, 1998, 102: 4031
- [7] Thogersen J, Thomsen C L *et al.* J. Phys. Chem. A, 1998, 102: 4186
- [8] van Oijen A M, Ketelaars M, Schmidt J *et al.* Science, 1999, 285: 400
- [9] van Brederode M E, Jones M R, van Grondelle R *et al.* Biochemistry, 1997, 36: 6855
- [10] Villy Sundstrom. Femtochemistry and Femtobiology. Ultrafast reaction dynamics at atomic-scale resolution. London: Imperial College Press, 1996. 660—677