

# $\alpha$ 螺旋蛋白质分子 Raman 光谱的 选择定则

阎循领 董瑞新 王伯运 胡海泉 徐炳振

(山东聊城师范学院物理系, 聊城 252059)

(1997 年 10 月 20 日收到; 1998 年 6 月 16 日收到修改稿)

根据 Webb 测得的同化作用激活元胞的 Raman 光谱, 利用给出的  $\alpha$  螺旋蛋白质分子体系哈密顿量及能级结构, 给出了该体系 Raman 光谱的选择定则.

PACC: 3320; 3315

## 1 引 言

蛋白质、核酸是所有生命活动的主要基础物质. 对蛋白质结构、运动及其生物活性性关系的研究是分子物理学的重要课题之一. 生物体内的储能物质 ATP 由水解作用释放出来的能量为 0.42 eV, 该能量不足以激发氨基酸分子内的电子态, 只能激发其 amide-I 振子的振动和分子链内的氨基酸分子的振动. 70 年代末 Davydov 提出的  $\alpha$  螺旋蛋白质一维孤立子模型理论<sup>[1]</sup>, 在描述生物蛋白质和 DNA 分子的能量、信息传输以及动物的肌肉收缩现象等方面取得了成功<sup>[2]</sup>. 但后来人们研究发现, Davydov 孤立子在生理温度为 310 K 左右的寿命太短 ( $10^{-12}$ — $10^{-13}$  s), 而不具备应有的生物功能<sup>[3]</sup>. 因此人们又深入地研究了蛋白质的生物自组织集体激发和相干特征, 提出了改进的  $\alpha$  螺旋蛋白质孤立子模型<sup>[4]</sup>, 新模型给出的蛋白质孤立子寿命达到  $10^{-8}$  s, 这使得蛋白质分子的孤立子理论更接近实际情况<sup>[5]</sup>. 但是该理论不能令人满意地解释 Webb 测得的同化作用激活元胞的 Raman 光谱(图 1)<sup>[6]</sup>. 众所周知, 分子的 Raman 光谱线反映了分子能级之间的跃迁, 而分子的能级结构又反映了分子内的相互作用, 对于分子 Raman 光谱的研究有助于了解分子内的相互作用机制, 所以对分子能级的跃迁以及 Raman 光谱的研究是非常有意义的. 根据 Raman 实验谱线, 考虑到  $\alpha$

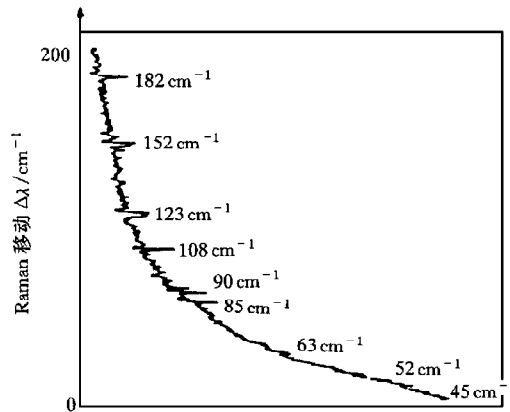


图 1 Webb 测得的同化作用激活元胞的 Raman 光谱

螺旋蛋白质分子具有三条螺线(或三通道)<sup>[2]</sup>, 我们给出了新的哈密顿量<sup>[7]</sup>. Davydov 孤立子模型及其改进是我们给出的哈密顿量的特殊情况. 利用该哈密顿量得到的  $\alpha$  螺旋蛋白质分子零级近似能级结构及 Raman 光谱线(图 2)与实验结果完全一致<sup>[7]</sup>, 这说明我们给出的哈密顿量较好地反映了  $\alpha$  螺旋蛋白质分子的内部作用机制.

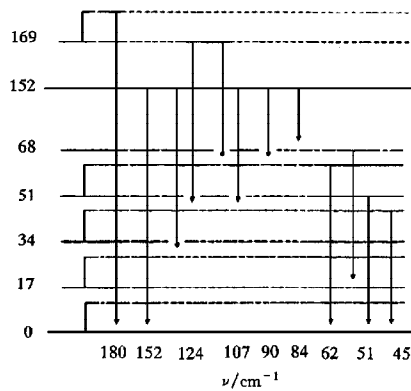


图 2  $\alpha$  螺旋蛋白质分子的能级结构

## 2 $\alpha$ 螺旋蛋白质分子零级近似的能级结构

根据  $\alpha$  螺旋蛋白质分子的结构特点及内部相互作用机制, 在改进的 Davydov 模型基础上, 我们给出该体系的哈密顿量为<sup>[7]</sup>

$$H = H_{ph} + H_{ex1} + H_{ex2} + H_{ch} + H_{int}, \quad (1)$$

其中

$$\begin{aligned} H_{ph} &= \sum_i \frac{P_i^2}{2M} + \sum_i \frac{1}{2} k (R_i - R_{i-1})^2, \\ H_{ex1} &= \sum_i \frac{p_{1i}^2}{2m} + \sum_i \frac{1}{2} m\omega_0^2 r_i^2 - \sum_i \frac{1}{2} m\omega_1^2 r_i r_{i+1}, \\ H_{ex2} &= \sum_i \frac{p_{2i}^2}{2m} + \sum_i \frac{1}{2} m\omega_2^2 S_i^2 - \sum_i \frac{1}{2} m\omega_3^2 S_i S_{i+1}, \\ H_{ch} &= \sum_i \frac{p_{3i}^2}{2M} + \sum_i \frac{1}{2} M\omega_4^2 u_i^2 - \sum_i \frac{1}{2} M\omega_5^2 u_i u_{i+1}, \\ H_{int} &= \frac{1}{2} mx_1 \sum_i (R_{i+1} - R_{i-1}) r_i^2 + mx_2 \sum_i (R_{i+1} - R_i) r_i r_{i+1} \\ &+ \frac{1}{2} mx_3 \sum_i (R_{i+1} - R_{i-1}) s_i^2 + mx_4 \sum_i (R_{i+1} - R_i) s_i s_{i+1} \\ &+ \frac{1}{2} Mx_5 \sum_i (R_{i+1} - R_{i-1}) u_i^2 + Mx_6 \sum_i (R_{i+1} - R_i) u_i u_{i+1}. \end{aligned} \quad (2)$$

这里  $H_{ph}$  为晶格振动的哈密顿量;  $R_i, P_i, M, k$  分别为第  $i$  个氨基酸分子偏离平衡位置位移、动量、分子质量、声子链简谐系数;  $H_{ex1}$  ( $H_{ex2}$ ) 为分子内 amide-I 振动系统的哈密顿量;  $r_i$  ( $S_i$ ),  $p_{1i}$  ( $p_{2i}$ ),  $m, \omega_0$  ( $\omega_2$ ) 分别为第  $i$  个分子内 amide-I 振子的正则坐标、正则动量、有效质量和 Einstein 共振频率;  $\omega_1$  ( $\omega_3$ ) 是最近邻 amide-I 振子之间的耦合频率;  $H_{ex1}$  ( $H_{ex2}$ ) 中第三项看作是近邻 amide-I 振子间耦合能;  $H_{ch}$  为主链与侧链间相互作用的哈密顿量;  $u_i, p_{3i}, \omega_4$  分别为第  $i$  个氨基酸分子偏离三链平衡位置的正则坐标、正则动量和共振频率;  $\omega_5$  为最近邻振子的耦合频率;  $H_{int}$  为分子内声波振动对 amide-I 振动的影响. 我们给出的哈密顿量(1)和(2)式在形式上与文献[7]略有不同, 其物理意义是一样的, 两者是描述分子内部相互作用的不同形式, 可以给出同样的能级结构. 由我们给出的哈密顿量还可以给出  $\alpha$  螺旋蛋白质分子的三孤立子特性, 进而较好地解释  $\alpha$  螺旋蛋白质分子的能量与信息传输, 改进的 Davydov 孤立子理论成为我们给出的三种孤立子理论的特殊情况, 对此我们将另文讨论.

因为声波振动对 amide-I 振子振动的影响  $H_{int}$  很小, 通常可以忽略, 则该振动体系零级近似的哈密顿量为

$$H_0 = H_{ph} + H_{ex1} + H_{ex2} + H_{ch}. \quad (3)$$

声波振动哈密顿量  $H_{ph}$ , 所对应的声子能量本征值为<sup>[7]</sup>

$$E_{ph} = \sum_q \left( n_{2q} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{2q} \quad n_{2q} = 0, 1, 2, \dots, \quad (4)$$

相应于  $H_{ex1}$ 、 $H_{ex2}$ 、 $H_{ch}$  的能量本征值为

$$E_{ex1} = \sum_q \left( n_{0q} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{0q} \quad n_{0q} = 0, 1, 2, \dots, \quad (5)$$

$$E_{ex2} = \sum_q \left( n_{1q} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{1q} \quad n_{1q} = 0, 1, 2, \dots, \quad (6)$$

$$E_{ch} = \sum_q \left( n_{3q} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{3q} \quad n_{3q} = 0, 1, 2, \dots. \quad (7)$$

我们只取最低的频率, 即  $q$  只取一个值(以后则略去角标  $q$ ),  $\omega_i$  ( $i=0, 1, 2, 3$ ). 采用通常使用的物理参量<sup>[7-9]</sup>, 得到相应的相邻能级波数之差为 152, 1650, 17, 11  $\text{cm}^{-1}$ . 于是低能量范围的  $\alpha$  螺旋蛋白质分子的能级结构如图 2 所示与实验结果(图 1)是完全一致的. 这说明我们给出的该体系的哈密顿量较好地反映了  $\alpha$  螺旋蛋白质分子内部作用的实际情况.

### 3 $\alpha$ 螺旋蛋白质分子 Raman 光谱的选择定则

由上面的讨论可知,  $\alpha$  螺旋蛋白质分子存在着由(4)–(7)式所示的能级结构, 即存在四个振动量子数  $n_i$  ( $i=0, 1, 2, 3$ ). 相邻波数差小于  $200 \text{ cm}^{-1}$  能级, 对应于量子数  $n_1, n_2, n_3$ . 如果这些能级之间可以任意跃迁, 则应对应许多条谱线. 但实验测量结果<sup>[6]</sup>只有 9 条谱线, 这说明许多能级之间的跃迁是不允许的, 跃迁只能发生在某些能级间.

众所周知,根据量子跃迁理论,谐振动能级之间跃迁的选择定则为  $\Delta n = \pm 1$ .  $\alpha$  螺旋蛋白质分子内晶格振动(氨基酸分子间的振动),即声波振动及三螺旋链间的振动属于分子振动,故有  $\Delta n_2 = \pm 1, \Delta n_3 = \pm 1$ . 但  $n_2$ (或  $n_3$ )相同而  $n_3$ (或  $n_2$ )不同的能级间仍可以跃迁,因此应有  $\Delta n_2 = 0, \pm 1, \Delta n_3 = 0, \pm 1$ . 而 amide-I 振子的振动属于氨基酸分子的内部振动,因此  $n_1$  的改变无限制,即有  $\Delta n_1 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . 据此所得出的能级跃迁仍有 74 种跃迁,相应的谱线为 29 条,这说明:  $\alpha$  螺旋蛋白质分子 Raman 光谱的跃迁还必须遵循另外一些定则.

根据实验测量结果及能级结构,我们给出  $\alpha$  螺旋蛋白质分子 Raman 跃迁应满足如下定则:

$$\Delta n_2 = \pm 1, \left[ \begin{array}{l} \Delta n_3 = \pm 1, \Delta n_1 = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \text{ 且 } \Delta n_1 \text{ 与 } \Delta n_3 \text{ 同号,} \\ \text{谱线为 } 180, 107, 90 \text{ cm}^{-1}; \\ \Delta n_3 = 0, \Delta n_1 = 0, \pm 4, \text{ 谱线为 } 152, 84 \text{ cm}^{-1}. \end{array} \right]$$

$$\Delta n_2 = 0, \left[ \begin{array}{l} \Delta n_3 = \pm 1, \Delta n_1 = \pm 2, \pm 3, \text{ 且 } \Delta n_1 \text{ 与 } \Delta n_3 \text{ 同号, 谱线为 } 45, 62 \text{ cm}^{-1}. \\ \Delta n_3 = 0, \Delta n_1 = \pm 3, \text{ 谱线为 } 51 \text{ cm}^{-1}. \end{array} \right]$$

应该指出,这里给出的选择定则是三种振动模式同时改变时所应满足的关系. 它不同于多原子分子振动和谐振子的选择定则. 这是因为  $\alpha$  螺旋蛋白质分子的结构复杂,不象固体分子那样排列有序. 另外一个重要因素是分子振动对氨基酸内部振子(amide-I)还存在影响  $H_{int}$ , 正是由于这种作用,分子振动激励分子内 amide-I 振子的振动,使得  $\Delta n_1$  与  $\Delta n_3$  具有相同的符号. 能级要么同时上升,要么同时下降. 更严格的讨论应进行跃迁概率幅的计算,然而由于相互作用十分复杂,使得这种讨论非常困难.

另外,我们还发现,所有允许的跃迁都满足  $\Delta n_1 + \Delta n_3 \neq \pm 1$ . 这是因为氨基酸分子振动对 amide-I 振子的影响,使得  $\Delta n_1$  与  $\Delta n_3$  同时增加或减少,所以  $\Delta n_1 + \Delta n_3$  不可能为  $\pm 1$ .

- [1] A. S. Davydov, *Physica Scripta*, **20**(1979), 387.
- [2] A. S. Scott, *Physica Scripta*, **25**(1982), 651.
- [3] P. L. Christiasem, A. C. Scott, *Self-trapping of Vibrational Energy on Protein* (Plenum Press, London, 1990), p. 76.
- [4] Pang Xiao-feng, *J. Phys. Condensed Matter*, **2**(1990), 9541.
- [5] Pang Xiao-Feng, *Chinese Science Bulletin*, **38**(1993), 1040(in Chinese).
- [6] S. J. Webb, *Phys. Rep.*, **60**(1980), 201.
- [7] Yan Xun-Ling, Liu Shan-Liang, *Phys. Lett.*, **A229**(1997), 126.
- [8] A. F. Lawrence *et al.*, *Phys. Rev.*, **A33**(1986), 1188.
- [9] Pang Xiao-Feng, *Chin. Phys. Lett.*, **10**(1993), 573.

## SELECTIVE RULES FOR THE RAMAN SPECTRUM OF $\alpha$ -HELICAL PROTEIN MOLECULES

YAN XUN-LING DONG RUI-XIN WANG BO-YUN HU HAI-QUAN XU BING-ZHEN

(*Department of Physics, Liaocheng Teachers University, Liaocheng 252059*)

(Received 20 October 1997; revised manuscript received 16 June 1998)

### ABSTRACT

The selective rules for the Raman spectrum of  $\alpha$ -helical protein molecules are given on the basis of the Hamiltonian presented and the laser-Raman spectrum measured on the metabolically active cells.

PACC: 3320; 3315