

蛋白质组分芳香族氨基酸双光子吸收 选择性激发的 HMO 模型的理论分析

张拯 惠令凯* 刘颂豪* 立群 潘成明

(中国科学院上海光机所)

江寿平 连少辉

(中国科学院上海生化所)

提要: 本文从色氨酸和酪氨酸的分子结构出发, 运用 HMO 模型计算得到了它们的分子轨道能级, 从而对它们的双光子吸收选择性激发的机理进行了理论分析。

Theoretical investigation of selective excitation of protein components—aromatic amino acids with two-photon absorption based on HMO model

Zhang Zheng, Hui Lingkai, Liu Songhao, Li Qun, Pan Chengming

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Jiang Shouping, Lian Shaohui

(Shanghai Institute of Biochemistry, Academia Sinica)

Abstract: The molecular orbital of the tryptophan and tyrosine is calculated from their molecular structure based on the HMO model and the mechanism of the selective excitation with the two-photon absorption is analysed.

一、引言

生物大分子的激光选择性激发, 首先是 V. S. Letokhov 在 1976 年提出了两步离解方法的第一个建议。1979 年, P. G. Kryukov 等人首次报告了使用大功率紫外激光脉冲对

核酸组分碱基的选择性激发。之后, A. Anders, D. A. Angelov 和 A. Andreoni 等也分别报告了对核酸碱基及核酸-染料络合物的激光选择性激发。但是还面临着一个理论分

收稿日期: 1983 年 8 月 13 日; 修改稿收稿日期: 1984 年 4 月 10 日。

* 现在中国科学院安徽光机所工作。

析的任务,即如何从核酸碱基的分子结构出发来进行与其电子能级结构有关的实现选择性激发机理的理论解释。

我们在1982年观察到,蛋白质组分芳香族氨基酸-色氨酸和酪氨酸在532毫微米激光作用下发生双光子吸收跃迁时,它们的双光子吸收截面大小相差达 10^3 倍以上,从而提出了对蛋白质组分芳香族氨基酸进行激光选择性激发的一个可能的新途径——532毫微米激光双光子激发^[1]。

本文试图从色氨酸和酪氨酸的分子结构出发,运用休克尔分子轨道模型(HMO)计算得到其电子的分子轨道能级,进而来对它们的双光子吸收选择性激发的机理进行初步的理论分析。

二、色氨酸和酪氨酸分子的HMO模型

关于HMO模型的理论,可参阅文献[2]。以下工作都是按照简单HMO模型理论进行的。

1. 色氨酸的休克尔分子轨道

我们从色氨酸分子的生色团——吲哚出发,先计算其等共轭模型——茛菪基负离子的休克尔分子轨道能级 $\varepsilon_J = \alpha + \chi_J \beta$ 。再进而考虑氮原子替换所造成的一级微扰下的分子轨道能级 $\varepsilon'_J = \varepsilon_J + \delta\varepsilon_J$,其中

$$\delta\varepsilon_J = \sum_{\rho \text{ 微扰}} c_{J\rho}^2 \delta\alpha_\rho + 2 \sum_{(\rho-\sigma) \text{ 微扰}} c_{J\rho} c_{J\sigma} \delta\beta_{\rho\sigma}$$

$$\delta\alpha_\rho = h_\rho \beta$$

$$\delta\beta_{\rho\sigma} = (k_{\rho\sigma} - 1)\beta$$

选取标准化的微扰参数 $h_N = 2.0$, $k_{CN} = 1.0$,而得到图1的结果。

图1中给出了基态时 π 电子的分布。考虑到氮原子替代之后的分子结构对称性降低,将从 C_{2v} 对称群蜕变为 C_s 对称群,因此,根据特征标表,从它们共同的对称操作 σ_{yz} 出发而得到了它们的不可约表示的对应关系: $A_1, B_2 \rightarrow A'$; $A_2, B_1 \rightarrow A''$ 。所以,吲哚的休克尔分子轨道单电子波函数 ψ_J 都属于 A'' 表

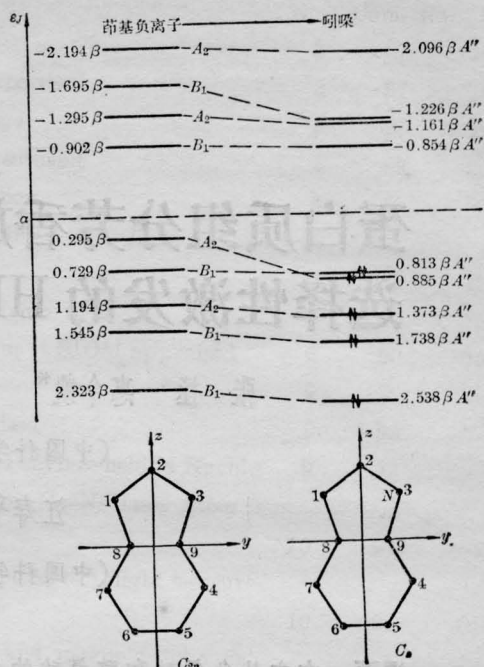


图 1

示,如图1所示。

根据电荷级的定义

$$q_\mu = \sum_{j=1}^n b_j c_{j\mu}^2,$$

计算得到吲哚基态时 π 电子电荷分布的结果如图2所示。进一步考虑二级微扰则可以有以下结论:基态时吲哚分子的 π 电子偶极矩 μ 的方向在 yz 平面上,其 x 方向分量 $\mu_x = 0$ 。

2. 酪氨酸的休克尔分子轨道

和对色氨酸的处理相类似,我们从酪氨酸

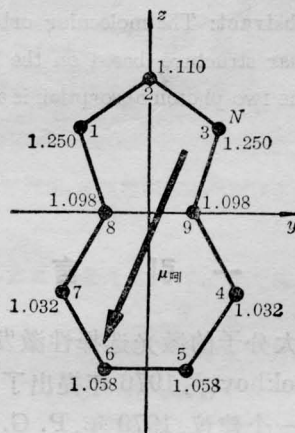


图 2

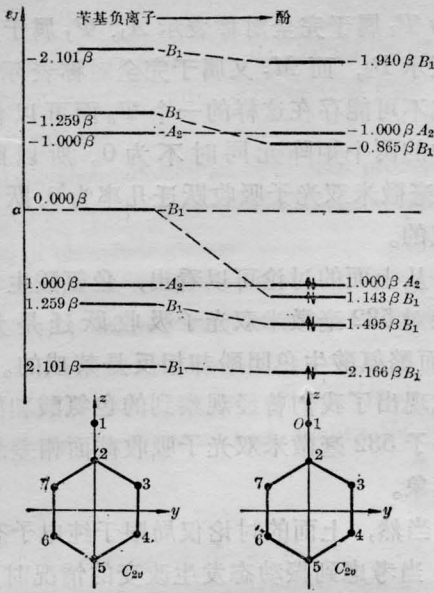


图 3

酸分子的生色团——酚出发，先计算其等共轭模型——苯基负离子，再考虑氧原子替换所造成的一级微扰，选取标准化的微扰参数 $h_0=2.0$, $k_{00}=0.8$, 而得到了图 3 的结果。

图 3 中给出了基态时 π 电子的分布。值得注意的是，氧原子替代后的分子结构对称性不变，相关的分子轨道单电子波函数 ψ_j 所属的不可约表示也都保持不变，如图 3 所示。

也同样可以计算得到酚基态时 π 电子电荷分布如图 4 所示。显然，即使考虑了二级微扰，酚分子基态时 π 电子偶极矩 μ 的方向

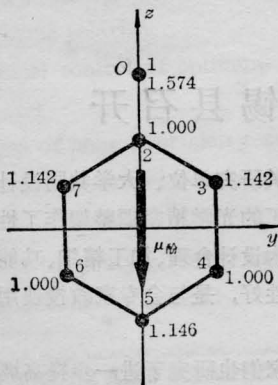


图 4

是沿 z 轴的，其 x 及 y 方向的分量

$$\mu_x = \mu_y = 0.$$

三、双光子跃迁几率的讨论

根据时间微扰理论推导的结果，有双光子跃迁几率^[3]

$$A_{if} \propto \left| \sum_k \frac{\mathbf{R}_{ik} \cdot \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{R}_{kf} \cdot \mathbf{e}_2}{\omega_{ki} - \omega_1 - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{v}} + \frac{\mathbf{R}_{ik} \cdot \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{R}_{kf} \cdot \mathbf{e}_1}{\omega_{ki} - \omega_2 - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{v}} \right|^2 I_1 I_2$$

在单一激光束的情况下则为

$$A_{if} \propto \left| \sum_k \frac{\mathbf{R}_{ik} \cdot \mathbf{e} \cdot \mathbf{R}_{kf} \cdot \mathbf{e}}{\omega_{ki} - \omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}} \right|^2 I^2$$

其中， I 为激光强度， \mathbf{e} 为激光偏振矢量， \mathbf{k} 为激光波矢， ω 为激光频率， \mathbf{v} 为样品分子运动速度，跃迁矩阵元

$$\mathbf{R}_{ik} = \langle \Psi_k | \mathbf{M} | \Psi_i \rangle,$$

$$\mathbf{R}_{kf} = \langle \Psi_f | \mathbf{M} | \Psi_k \rangle.$$

可见，双光子吸收跃迁是禁戒还是允许，完全取决于 $\langle \Psi_k | \mathbf{M} | \Psi_i \rangle \cdot \mathbf{e} \cdot \langle \Psi_f | \mathbf{M} | \Psi_k \rangle \cdot \mathbf{e}$ 是否为 0。 Ψ 表示样品分子总的电子波函数。

研究得到的结果表明，吡啶的第一电子吸收带波长为 288 毫微米，第二电子吸收带波长为 265 毫微米^[4]。因此，在 532 毫微米激光作用下的双光子吸收跃迁对应着

$$(\psi_1)^2 (\psi_2)^2 (\psi_3)^2 (\psi_4)^2 (\psi_5)^2 \rightarrow (\psi_1)^2 (\psi_2)^2 (\psi_3)^2 (\psi_4)^2 (\psi_5)^1 (\psi_7)^1.$$

其中始态 Ψ_i 即基态，显然 Ψ_i 属于完全对称表示 A' ；而终态 Ψ_f 即激发态，所属的不可约表示为

$$\Gamma(\Psi_f) = \Gamma(\psi_5) \times \Gamma(\psi_7) = A'' \times A'' \approx A'.$$

考察 $\langle \Psi_k | \mathbf{M} | \Psi_i \rangle \cdot \mathbf{e} \cdot \langle \Psi_f | \mathbf{M} | \Psi_k \rangle \cdot \mathbf{e}$ ，其中

$$\mathbf{M} = M_x \mathbf{i} + M_y \mathbf{j} + M_z \mathbf{k}$$

$$\mathbf{e} = \cos \alpha \mathbf{i} + \cos \beta \mathbf{j} + \cos \gamma \mathbf{k}$$

考虑到基态时吡啶偶极矩 μ 的方向，我们作近似忽略了 M_x ，因而有

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_k | \mathbf{M} | \Psi_i \rangle \cdot \mathbf{e} \cdot \langle \Psi_f | \mathbf{M} | \Psi_k \rangle \cdot \mathbf{e} \\ &= \langle \Psi_k | M_y | \Psi_i \rangle \langle \Psi_f | M_y | \Psi_k \rangle \cos^2 \beta \\ & \quad + \langle \Psi_k | M_x | \Psi_i \rangle \langle \Psi_f | M_x | \Psi_k \rangle \cos^2 \gamma \\ & \quad + \langle \Psi_k | M_y | \Psi_i \rangle \langle \Psi_f | M_z | \Psi_k \rangle \cos \beta \cos \gamma \\ & \quad + \langle \Psi_k | M_z | \Psi_i \rangle \langle \Psi_f | M_y | \Psi_k \rangle \cos \gamma \cos \beta. \end{aligned}$$

因为 Ψ_i 、 Ψ_f 都是属于完全对称表示 A' ，而 M_y 、 M_z 也都属于 A' 表示，因此只要存在属于 A' 表示的 Ψ_k 态，就可以使上式中的四个矩阵元同时不为 0。而吡啶的任意一个电子激发态是由偶数个(10个) π 电子分布在都是属于反对称表示 A'' 的各个分子轨道上，因而其总的电子波函数 Ψ 总是属于完全对称表示 A' 的。所以这四个矩阵元可以同时不为 0，即吡啶的 532 毫微米双光子吸收跃迁是允许的。

对于酚，它的第一电子吸收带波长为 270 毫微米^[5]。因此在 532 毫微米激光作用下的双光子吸收跃迁对应着

$$\begin{aligned} & (\psi_1)^2(\psi_2)^2(\psi_3)^2(\psi_4)^2 \\ & \rightarrow (\psi_1)^2(\psi_2)^2(\psi_3)^2(\psi_4)^1(\psi_5)^1. \end{aligned}$$

其中始态 Ψ_i 即基态，显然属于完全对称表示 A_1 ；而终态 Ψ_f 即激发态，所属的不可约表示为 $\Gamma(\Psi_f) = \Gamma(\psi_4) \dot{X} \Gamma(\psi_5) = A_2 \dot{X} B_1 \approx B_2$ 。

考虑到基态时酚偶极矩 μ 的方向，我们也作类似的近似而忽略了 M_x 和 M_y ，因而有

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_k | \mathbf{M} | \Psi_i \rangle \cdot \mathbf{e} \cdot \langle \Psi_f | \mathbf{M} | \Psi_k \rangle \cdot \mathbf{e} \\ &= \langle \Psi_k | M_z | \Psi_i \rangle \langle \Psi_f | M_z | \Psi_k \rangle \cos^2 \gamma \end{aligned}$$

因为 Ψ_i 属于完全对称表示 A_1 ， Ψ_f 属于反对称表示 B_2 ，而 M_z 又属于完全对称表示 A_1 ，因此不可能存在这样的一个 Ψ_k 而可以使上式中的两个矩阵元同时不为 0。所以酚的 532 毫微米双光子吸收跃迁几率为 0，跃迁是禁戒的。

从上面的讨论可以看出，色氨酸生色团吡啶对 532 毫微米双光子吸收跃迁是允许的，而酪氨酸生色团酚却相反是禁戒的。因而就现出了我们曾经观察到的色氨酸和酪氨酸分子 532 毫微米双光子吸收截面相差悬殊的现象。

当然，上面的讨论仅局限于纯电子态跃迁。当考虑到振动态发生改变的情况时，由于核运动和电子运动的耦合相对于纯电子态跃迁仅仅是一个微扰项，因而也只能出现弱允许的跃迁可能^[6]。

参 考 文 献

- [1] 惠令凯等;《中国激光》, 1984, 11, No. 10, 518.
- [2] E. Heilbronner, H. Bock; *The HMO Model and its Application*, 1968.
- [3] W. Demtroder; *Laser Spectroscopy* (Springer Series in Chem. Phys., Vol. 5, 1981), p. 436.
- [4] W. A. Remers; *Indoles* pt. 1, Ch. I, p. 20, 1972.
- [5] K. Nishimoto, R. Fujishiro; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1958, 31, 1036.
- [6] J. S. 格里菲斯著;《过渡金属离子理论》, 黄武汉, 林福成译, p. 247.

简 讯

光学调整架讨论会在无锡县召开

光学调整架是用来安放光学元件,如反射镜、棱镜、分光镜、偏振器等的机械装置,在各种光学实验,特别是激光实验和应用上广泛使用。它的结构虽然并不复杂,但机械加工要求的精度却相当高。目前产品很少,质量也存在一定问题。为适应激光技术的发展,来自全国七所高等院校、三所研究所共 17 名教授、专家汇集在江苏省无锡县仪表厂讨论了光学调整架的设计、加工技术和今后的发展等问题。会

上也对由有关研究单位、大学共同设计的、由无锡县仪表厂加工的光学精密调整架作了性能测试和评议。一致认为设计合理、加工精细、功能全、精度高、重复性稳定性好,是与会专家教授使用过的最好的调整架。

与会专家们也研究了进一步提高调整精度、增加功能、扩大品种、改进工艺、降低成本等建议方案。

(纪钟)