有机蛋白质分子中激发孤子的红外吸收特性

庞小峰

(中国科学院国际材料物理中心，沈阳，110015；西南民族学院物理系，四川，成都，610041；
中国高等科学技术中心，北京)

摘要：运用新的理论和Green函数方法给出了蛋白质的稳定孤子的本征能量值，与实验值很好吻合．进一步考虑孤子的无规热调制现象给出了由该孤子引起的红外吸收系数和低温下红移线的吸收强度随温度的变化关系，也与实验结果一致．

关键词：吸收系数，红移，孤子，蛋白质．

引言

最近，人们在蛋白质分子和与它结构相似的有机分子晶体中的红外吸收谱的观察中，发现肽群中 amide–I 的 1665 cm^{-1} 主峰发生了 15 cm^{-1} 的红移，并在低温时观察到这个红移线的强度随温度的增加指数下降[1~4]，认为这是由于红外感应激发的孤子所致，即红外感应使蛋白质分子的构象畸变和局域性涨落导致的集体激发所出现的激子与畸变分子链相互作用而“自陷”为一个孤子，从而引起系统能量的降低和红外谱线的红移．但采用 Davydov 孤子理论来研究这个问题所得到的孤子的能量仅 1.5 cm^{-1}，与实验值 1.5 cm^{-1} 相差甚远．更主要的是这类孤子在生理温度 300 K 时不稳定，其寿命很短 (约为 $10^{-12}\sim 10^{-13}$s)，无法承担起传递生物能量和信息的生物功能．不久前我们提出了一个新的理论来研究蛋白质的孤子运动和能量传输[10,12]．在这理论中我们给出了一个与众不同的[5,11]新的哈密顿量和新的相干态波函数．由我们的理论得到的孤子能量约为 $13\sim 32cm^{-1}$[9,10]，在 310 K 的孤子的寿命长达 $\sim 10^{-9}$s[14]，孤子导致的比热值为 $C_v = A + BT$，线性比热 $C_1 = 10^4 erg/gK^2$[13]等，与喇曼散射和红外吸收实验得出的 15 cm^{-1}[8]、Astin 等人的实验测定结果 10^{-10}s[14]、Mrevishvil 等人[13]的实验值 $C_v = a + rT$ 和 $C_1 = 10^4 erg/gK^2$ 基本一致．从而证明了这种孤子确实存在，能承担起自己的生物功能，在生物学中是完全有用的．同时我们还从全量子理论出发，证明我们的理论是正确的、完备的和自洽的[12]．

本文 1992 年 7 月 29 日收到，修改稿 1993 年 6 月 2 日收到．

在整个生理温度范围内，这一孤子是极其稳定的. 本文研究这类孤子引起的红外吸收特性，并与实验结果相比较. 以判定我们理论的正确程度.

1 由孤子激发导致的红外吸收红移

在我们理论中，描述蛋白质中集体激发的哈密顿量[8,10,12]为

$$
\begin{aligned}
H = & \left(\frac{1}{2m}\sum_i P_i^2 + \frac{m\omega_0^2}{2}\sum_i r_i^2 - \frac{1}{2}m\omega_1^2\sum_i r_i r_{i+1}\right) \\
& + \left(\frac{1}{2M}\sum_i P_i^2 + \frac{1}{2}\beta\sum_i (R_i - R_{i-1})^2\right) \\
& + \left(\frac{1}{2}m\chi_1\sum_i (R_{i+1} - R_{i-1})\, r_i^2 + m\chi_2 (R_{i+1} - R_i)\, r_i r_{i+1}\right).
\end{aligned}
\tag{1}
$$

在二次量子化表象中可以表示为

$$
\begin{aligned}
H = & \sum_i \hbar\omega_0 \left(b_i^+ b_i + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2}\sum_i \frac{\hbar\omega_1^2}{2\omega_0}(b_i^+ b_{i+1} + b_i b_{i+1}^+ + b_i^+ b_{i+1}^+ + b_i b_{i+1}) \\
& + \frac{1}{2M}\sum_i P_i^2 + \frac{1}{2}\beta\sum_i (R_i - R_{i-1})^2 \\
& + \frac{\hbar\chi_1}{4\omega_0}\sum_i (R_{i+1} - R_{i-1})(b_i^+ b_i + b_i b_i^+ + b_i^+ b^+ b_i + b_i b_i) \\
& + \frac{\hbar\chi_2}{2\omega_0}\sum_i (R_{i+1} - R_i)(b_i^+ b_{i+1} + b_i b_{i+1}^+ + b_i^+ b_{i+1}^+ + b_i b_{i+1}).
\end{aligned}
\tag{2}
$$

这里 b_i^+ 是激子的产生标符. 由于这种局域性涨落和结构畸变导致的集体激发具有相干特性，则应用我们的波函数描述，这个波函数为[8,10,12]:

$$
|\Phi\rangle = \frac{1}{\lambda}\sum_i (1 + \varphi_i(t) b_i^+)|0\rangle_{ex}|\alpha_q\rangle \approx \frac{1}{\lambda} e^{\sum_i \varphi_i(t) b_i^+}|0\rangle_{ex}|\alpha_q\rangle, \tag{3}
$$

式 (3) 中

$$
\begin{aligned}
|\alpha_q\rangle &= \exp\left(\sum_i \frac{1}{j\hbar}[u_i(t)p_i - \pi_i(t)R_i]\right)|0\rangle_{ph} \\
&= \exp\left(\sum_q [\alpha_q^*(t)a_q - \alpha_q(t)a_q^+]\right)|0\rangle_{ph},
\end{aligned}
\tag{3'}
$$

这里 $|0\rangle_{ex}$ 和 $|0\rangle_{ph}$ 是激子与声子的基态，a_q^+ 是声子的产生算符. 利用 $\langle\Phi(t)|R_i|\Phi(t)\rangle = u_i(t)$ 和 $\langle\Phi(t)|P_i|\Phi(t)\rangle = \pi_i(t)$，从算符的海森堡方程和式 (2) 可得

$$
j\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\Phi(t)|R_i|\Phi(t)\rangle = j\hbar\dot{u}_i(t) = \langle\Phi|R_i,\, H|\Phi\rangle = \frac{\pi_i(t)}{M}, \tag{4}
$$

$$\dot{\pi}_i(t) = \beta(u_{i+1} + u_{i-1} - 2u_i) + \frac{\hbar\chi_1}{2\omega_0}(|\varphi_{i+1}|^2 - |\varphi_{i-1}|^2) + \frac{\hbar\chi_2}{2\omega_0}(\varphi_{i-1}^*\varphi_i + \varphi_i^*\varphi_{i-1} - \varphi_i^*\varphi_{i+1} - \varphi_{i+1}^*\varphi_i). \tag{5}$$

$$j\hbar\dot{\varphi}_i = \hbar\omega_0\varphi_i - \frac{\hbar\omega_1^2}{4\omega_0}\left[(\varphi_{i+1} + \varphi_{i+1}^*) + (\varphi_{i-1} + \varphi_{i-1}^*)\right] + \frac{\hbar\chi_1}{2\omega_0}(u_{i+1} - u_{i-1})(\varphi_i + \varphi_i^*) + \frac{\hbar\chi_2}{2\omega_0}\left[(u_{i-1} - u_i)(\varphi_{i+1} + \varphi_{i+1}^*) + (u_i - u_{i-1})(\varphi_{i-1} + \varphi_{i-1}^*)\right]. \tag{6}$$

从式 (4)~(6)，并在式 (6) 中设 $\varphi_i^{\pm} = \varphi_i \pm \varphi_i^*$，经过运算可得

$$M\ddot{u}_i(t) = \beta(u_{i+1} + u_{i-1} - 2u_i) + \frac{\hbar\chi_1}{2\omega_0}(|\varphi_{i+1}|^2 - |\varphi_{i-1}|^2) + \frac{\hbar\chi_2}{2\omega_0}(\varphi_{i-1}^*\varphi_i + \varphi_i^*\varphi_{i-1} - \varphi_i^*\varphi i + 1 - \varphi_{i+1}^*\varphi_i), \tag{7}$$

$$-\ddot{\varphi}_i = \omega_0^2\varphi_i - \frac{\omega_1^2}{2}(\varphi_{i+1} + \varphi_{i-1}) + \chi_1(u_{i+1} - u_{i-1})\varphi_i + \chi_2\left[(u_{i+1} - u_i)\varphi_{i+1} + (u_i - u_{i-1})\varphi_{i-1}\right]. \tag{8}$$

对式 (7) 和 (8) 这组微分差分方程组，在连续性近似下联合求解，于是得到

$$-\frac{\partial^2\varphi_i}{\partial t^2} = \omega_0^2\varphi_i - \frac{\omega_1^2}{2}(\varphi_{i+1} + \varphi_{i-1}) + \frac{2\hbar(\chi_1 + \chi_2)^2}{\omega_0^2(V^2 - V_0^2)M}|\varphi_i|^2\varphi_i. \tag{9}$$

在连续性近似下，式 (9) 可变成

$$-\frac{\partial^2\varphi}{\partial t} = (\omega_0^2 - \omega_1^2)\varphi(x, t) - \frac{\omega_1^2 r_0^2}{2}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{2\hbar(\chi_1 + \chi_2)^2}{\omega_0^2(V^2 - V_0^2)}|\varphi|^2\varphi. \tag{10}$$

这里 $V_0 = r_0(\beta/M)^{\frac{1}{2}}$ 是声速，$S = V/V_0$. 利用边界条件 $\varphi(\pm\infty) = 0$，可得孤子解为[8,12]

$$\varphi = \mu\,\mathrm{sech}[\nu(x - x_0 - Vt)]\,e^{i(Kx-\omega t)}. \tag{11}$$

这里

$$\mu = \sqrt{\frac{2(\omega_0^2 - \omega_1^2 + K^2 - \omega^2)\omega_0\beta)(1-S^2)}{\hbar^2 r_0^2(\chi_1 + \chi_2)^2}},$$

$$\nu = \sqrt{\frac{\omega_0^2 - \omega_1^2 + K^2 - \omega^2}{\frac{1}{2}\omega_1^2 r_0^2 - V^2}},$$

$$\alpha = \frac{2\hbar(\chi_1 + \chi_2)^2 r_0^2}{MV_0^2(1-S^2)\omega_0}.$$

而与式 (9) 相应的有效哈密顿量为

$$H_{\text{eff}} = \sum_i \frac{m}{2}|\dot{\varphi}_i|^2 - \frac{m\omega_1^2}{2}\sum_i^{*}\varphi_2^*(\varphi_{i+1} + \varphi_{i-1}) + \sum_i \frac{m\omega_0^2}{2}|\varphi_i|^2 - \sum_i \frac{m\alpha}{r_0^2}|\varphi_i|^4. \tag{12}$$

现在我们来研究式(12)的稳定孤子解. 为此我们设它的解为

$$\varphi_i(t)=\phi_i e^{-j\omega t} \tag{13}$$

这里 ϕ_i 与 t 无关，将式(13)代入式(12)，可得

$$\omega_0^2\phi_i-\frac{\omega_1^2}{2}(\phi_{i+1}+\phi_{i-1})-\frac{\alpha}{r_0^2}\phi_i^3=\omega^2\phi_i. \tag{14}$$

现在我们用 Green 函数方法来求式(14)的本征值 ω 和本征矢 ϕ_i. 为此，我们设 $\phi_i=\mu\xi_i$，这里

$$\max|\xi_i|=1. \tag{15}$$

此种情况下，我们定义

$$G(i,\,n;\,\omega)=\frac{1}{N}\sum_K\frac{\exp[ik(n-i)r_0]}{\omega^{(0)}(k)^2-\omega^2}=G_{|n-i|}(\omega),\quad (\omega<\omega^{(0)}(0)) \tag{16}$$

这里

$$\omega^{(0)}(k)=\left\{\omega_0^2-\omega_1^2\exp[ik(n-i)\,r]\right\}^{\frac{1}{2}},\quad \omega^{(0)^2}(0)=\omega_0^2-\omega_1^2. \tag{17}$$

利用这个 Green 函数，则式(14)可表示成

$$\xi_i=\frac{\alpha\mu^2}{r_0^2}\sum_n G(i,\,n;\,\omega)\xi_n^3. \tag{18}$$

当蛋白质中的分子格点数 $N\to\infty$ 时，$G(i,\,n;\,\omega)$ 可以表示为

$$G(i,\,n;\,\omega)=\frac{1}{[(\omega_0^4-\omega^2)^2-\omega_1^4]^{\frac{1}{2}}}\left\{\frac{\omega_1^2}{[(\omega_0^2-\omega^2)^2-\omega_1^4]^{\frac{1}{2}}+(\omega_0^2-\omega^2)^2}\right\}^{|i-n|} \tag{19}$$

现在设

$$g_p(\omega)=\frac{\alpha\mu^2}{r_0^2}G_p(\omega), \tag{20}$$

在 $i=0$ 时，具有 $\xi_i=\xi_{-i}$ 的 S 对称性，并有

$$1-g_0(\omega)=2\sum_{p=1}^{\infty}g_p(\omega)\xi_p^3,\quad (i=0) \tag{21}$$

当 $i\neq0$ 时，有

$$\xi_i-g_0(\omega)\xi_i^3=\sum_{p=1}^{\infty}g_p(\omega)(\xi_{i+p}^3+\xi_{i-p}^3). \tag{22}$$

现设 $J=\dfrac{\hbar\omega_1^2}{4\omega_0}$, $\chi=\dfrac{\hbar\chi_1}{2\omega_0}$, $\chi'=\dfrac{\hbar\chi_2}{2\omega_0}$, $E=\hbar\omega_0-2J=E_0-2J=\hbar\omega^{(0)}(0)=\hbar(\omega_0^2-\omega_1^2)^{\frac{1}{2}}$, $\delta=\dfrac{E_1-E}{2J}$, $E=\hbar\omega/\omega_0$，或 $\delta=\dfrac{\omega_0^2-\omega^2-\omega_1^2}{\omega_1^2}$. 则从式 (19) 可得

$$g_p(E)=g_p(t)=\rho z\frac{1}{[(1+\delta)^2-1]^{\frac{1}{2}}\{1+\delta+[(1+\delta)^2-1]^{\frac{1}{2}}\}^p}.\quad (p>0) \tag{23}$$

这里

$$\rho=\frac{\alpha}{\omega_1^2}=\frac{2(\chi_1+\chi_2)^2\hbar^2}{MV_0^2\omega_0^2J},\quad z=\mu^2r_0^{-2}. \tag{24}$$

现在来计算 $E_1=\hbar\omega^{(0)}(0)=1665\mathrm{cm}^{-1}$ 峰处由上述孤子的存在而引起的红移. 取蛋白质的物理参数为： $\chi=(35-62)PN$, $\chi'=(2-4)PN$, $J=1.55\times10^{-22}\mathrm{J}$, $\beta=(13-19.1)\mathrm{N/m}$, $\omega_0=(1-4)\times10^{14}\mathrm{s}^{-1}$, $\omega_1=(2-6)\times10^{13}\mathrm{s}^{-1}$, $E_0=(0.2-0.21)\mathrm{eV}$. ($z$ 是同孤子振幅有关的未定数). 由于我们现察到的孤子的红外吸收线的温度 ($20\,\mathrm{K}\le T\le300\,\mathrm{K}$) 大大低于 $\dfrac{\hbar\omega_0}{K_B}=T_c=2.3\times10^3\,\mathrm{K}$，因此我们有理由认为对 μ^2 的主要贡献来自于 amide–I 的零点振动的平均平方位移. 于是我们可取 $y=0.6\sim0.9$. 利用以上参数值，可求得 $\rho=2.17\sim2.91$. 另外，我们考虑到式 (21) 描述的局域性主要局限于 $i=0$ 处附近，可简化为 $1-g_0(\omega)=0$. 由此可求得 $\delta=[(\rho^2z^2+1)^{\frac{1}{2}}-1]=(0.94-1.26)$. 则孤子的束缚能或孤子的形成能 $E_s=E_1-E=2J\delta=(14.44-19.65)\ \mathrm{cm}^{-1}$. 这与 ACN 中观察到的 amide–I 吸收线主峰 ($1665\mathrm{cm}^{-1}$) 的红移 ($15\mathrm{cm}^{-1}$) 实验结果十分吻合[1~4]. 而这个激发的孤子的局域大小为 $\Delta l=\{1+\delta+[(1+\delta)^2-1]^{\frac{1}{2}}\}^{-1}=(0.233-0.278)$. 因此我们可讲这个孤子是强烈地局域于单个 amide–I 附近.

2　关于红外吸收系数的计算

现在我们计算在低温时由孤子与分子系统中存在的低频声学声子的红外激活模的相互作用而引起的红外吸收的特点. 在这种情况下系统的哈密顿函数可以写成

$$H=H_{\mathrm{eff}}+H_{ph}+H', \tag{25}$$

这里 H_{eff} 是由式 (12) 表示的这个孤子对应的有效哈密顿量. 对于低频声学振动的哈密顿量为

$$H_{ph}=\sum_n h_n(Q_n)=\sum_n\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial Q_n^2}\right)+\frac{M\omega_n^2}{2}Q_n^2\right], \tag{26}$$

并有

$$\begin{gathered}h_n(Q_n)\psi_{mn}(Q_n)=\hbar\omega_n\left(m_n+\tfrac{1}{2}\right)\psi_{mn}(Q_n)=\hbar\omega_n(m_n)\psi_{mn}(Q_n).\\ m_n=0,1,2,\cdots,\omega(N)=\textstyle\sum_n\omega_n(m_n)\end{gathered} \tag{27}$$

这里 h_n、Q_n 和 ω_n 分别是第 n 个声学简谐振动振子的哈密顿量、简正坐标和本征频率，M 是振子的有效质量，$\psi_{mn}(Q_n)$ 是由整数 m_n 所标志的 h_n 的本征函数. 这一孤子与低频声学振动的相互作用哈密顿函数可表示为

$$H' = \sum_{li} \frac{\lambda_l}{2} \psi_i^2 (V_{i+l} - V_{i-l}). \tag{28}$$

这里 λ_l 是相互作用常数，V_i 是第 i 个声学振子离开它的平衡位置 V_i 的位移矢量，l 表示 amide 振动量子与这个低频声学振子的作用范围. 利用简正坐标 $Q_{K\eta}$，则 V_i 可表示成

$$V_i = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{K\eta} \vec{e}(K\eta) Q_{K\eta} e^{i\vec{K}\cdot\vec{u}_i}, \quad Q^*_{K\eta} = Q_{-K\eta}, \quad \vec{e}^*_{K,\eta} = e(-K,\eta) = e(K,\eta),$$

于是有

$$H' = jN^{-\frac{1}{2}} \sum_{K\eta} \sum_{li} \lambda_l \varphi_i^2 \vec{e}(K\eta) e^{i\vec{K}\cdot\vec{u}_i} \sin(\vec{K}\cdot\vec{u}_l) Q_{K\eta}. \tag{29}$$

这里 $\vec{e}(K\eta)$ 是有波矢为 $\vec{K}$、第 η 个分支 (η=1, 2, 3，两个横向，一个纵向) 的声子的极化矢量. 如果引入两个实数简正坐标 $Q_{1K\eta}$ 和 $Q_{2K\eta}$ 来表示 $Q_{K\eta}$，即

$$Q_{K\eta} = 2^{-\frac{1}{2}}(Q_{1K\eta} + iQ_{2K\eta}), \quad Q_{1-K\eta} = Q_{1K\eta}, \quad Q_{2-K\eta} = -Q_{2K\eta}, \tag{30}$$

则式 (29) 可表示为

$$H' = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{K\eta} \sum_{il} \lambda_l \varphi_i^2 \vec{e}(K\eta) e^{i\vec{K}\cdot\vec{u}_i} \sin(\vec{K}\cdot\vec{u}_i) Q_n = \sum_n V_n(\varphi) Q_n, \tag{31}$$

这里 $V_n(|\varphi|) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{il} \lambda_l \varphi_i^2 \vec{e}(K\eta) e^{i\vec{K}\cdot\vec{u}_i} \sin(\vec{K}\cdot\vec{u}_i)$, $n=(K, \eta, l)$, $\vec{K} \gg 0$, $\eta=1, 2, 3$, l=1, 2.

现在我们假设有效哈密顿量 H_{eff} 满足本征方程

$$H_{\text{eff}} |\Psi\rangle = \hbar\omega(\Psi) |\Psi\rangle, \tag{32}$$

这里 Ψ 是量子数，它的本征值为 $\hbar\omega(\Psi)$，而本征函数为 $|\Psi\rangle$. 在我们研究孤子与低频声学振子的相互作用中，我们提出了一个绝热模型，即这个低频声学声子绝热地依赖于孤子. 其依据是 amide-I 的 1650 cm^{-1} 的特征频率远大于该系统的最大声子频率 200 cm^{-1}. 为了得到同状态 $|\Psi\rangle$ 相关的绝热势 U_Ψ，我们可忽略由微扰势 H' 引起的孤子波函数的变化. 于是孤子－低频声子振子系统的对于状态 $|\Psi\rangle$ 的有效哈密顿函数 $H^{ph}_{\text{eff}}(\Psi)$ 可以利用声子系统的位移谐振子哈密顿量代替，即

$$\begin{aligned} H^{ph}_{\text{eff}}(\Psi) &\doteq \hbar\omega(\Psi) + \sum_n \frac{M\omega_n^2}{2} Q_n^2 - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Q_n^2} + \sum_n g_n(\Psi) Q_n \\ &= U_\Psi - \sum_n \frac{h^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial Q_n^2} = \sum_n h_n [Q_n - Q_{0n}(\Psi)] + \text{const}, \end{aligned} \tag{33}$$

这里 $g_n(\Psi)=\langle\Psi|V_n(\Psi)|\Psi\rangle$, $Q_{0n}=-g_n(\Psi)/M\omega_n^2$.

现在来求在此情况下由孤立子引起红外吸收系数. 在波恩近似下，由量子力学的光的吸收系数公式，可以求出由式 (33) 的哈密顿量决定的每单位体积的红外吸收系数为

$$B_{fi}(\omega)=\frac{4\pi\omega}{\varepsilon chV_0}\int \mathrm{d}t\,e^{-j\omega t}\langle\sum_{\Psi_f}\langle\Psi_i|P(t)|\Psi_f\rangle\langle\Psi_f|P|\Psi_i\rangle \cdot\prod_n\sum_{m_n'}T^2(m_n,m_n',\Psi_i,\Psi_f)\,e^{j[\omega(m_n')-\omega(m_n)]t}\rangle_T, \tag{34}$$

这里 $P(t)=e^{jH_{\mathrm{eff}}^{ph}t/\hbar}Pe^{-jH_{\mathrm{eff}}^{ph}t/\hbar}$,

$$T(m_n,m_n',\Psi_i,\Psi_j)=\int_{\infty}^{-\infty}\mathrm{d}q_n\,\Psi_{m_n}[q_n-q_{0n}(\Psi)]\,\Psi_{m_n'}[q_n-q_{0n}(\Psi_f)]. \tag{35}$$

其中 $q_n=Q_n\left(\frac{M\omega_n}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}$, $q_{0n}(\Psi)=Q_{0n}(\Psi)\left(\frac{M\omega_n}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}=-g_n(\Psi)\left(\frac{\hbar}{M\omega_n}\right)^{\frac{1}{2}}\Big/\hbar\omega_n\ll 1$. 这里，相应于 $\omega(N_i)=\sum\limits_n\omega_n(m_n)$ 和 $\omega(N_f)=\sum\limits_n\omega_n(m_n')$ 的 $\Psi_i(m_n)$ 和 $\Psi_f(m_n')$ 是孤子－低频声学振子系统的初态与末态的量子数，c 是光速，ε 是折射系数，P 是 amide 振子的有效偶极矩，V_0 是系统的整个体积，$\langle\cdots\rangle_T$ 表示在正则统计中对所有初态的热力学平均. 经过计算可得

$$T(m_n,m_n',\Psi_i,\Psi_j)=\begin{cases}1-\frac{1}{2}\left(m_n+\frac{1}{2}\right)q_{0n}^2(\Psi_i,\Psi_f), & \text{对 } m_n'=m_n,\\ \left(\frac{m_n+1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}q_{0n}(\Psi_i,\Psi_f), & \text{对}\begin{cases}m_n'=m_n+1\\ m_n'=m_n-1;\end{cases}\\ -\left(\frac{m_n}{2}\right)^{\frac{1}{2}}q_{0n}(\Psi_i,\Psi_f), & \text{对 } m_n'\neq m_n,\ m_n\pm1,\\ 0\end{cases}$$

而 $\prod\limits_n\sum\limits_{m_n'}T^2(m_n,m_n',\Psi_i,\Psi_f)e^{j[\omega(m_n')-\omega(m_n)]t}\cong\prod\limits_n[1+Z_n(t,\Psi_i,\Psi_f)]$. 这里

$$\begin{cases}Z_n(t,\Psi_i,\Psi_j)=\frac{q_{0n}^2(\Psi_i),\ \Psi_f}{2}\left[(m_n+1)e^{j\omega_nt}+m_ne^{-j\omega_nt}-(2m_n+1)\right],\\ q_{0n}(\Psi_i,\Psi_j)=q_{0n}(\Psi_i)-q_{0n}(\Psi_f)\ll 1.\end{cases} \tag{36}$$

在式 (34) 中对于 T 的热力学平均可以分开成对声子态的平均乘以对孤子态的平均之积，它们分别用下标 aT 和 sT 来标志. 对声子态的平均部分可以写成

$$\langle\prod_n[1+Z_n(t,\Psi_i,\Psi_j)]\rangle_{aT}=\langle\exp_A[\sum_n Z_n(t;\Psi_i,\Psi_f)]\rangle_{aT}$$

$$=\exp\left\{\langle\exp_A[\sum_n Z_n(t;\Psi_i,\Psi_f)]-1\rangle_{aT}^{D}\right\}\cong\exp\left[\langle\sum_n Z_n(t;\Psi_i,\Psi_f)\rangle_{aT}\right].$$

这里 $\exp_A \sum\limits_n Z_n$ 表示一个增均指数函数，即运算中略去那些 Z_n 的高于一次的项或交叉项，而上标 (D) 表示求累积平均[16]. 利用上式结果，式 (34) 变成

$$B_{fi}(\omega)=\frac{4\pi\omega}{\varepsilon chV_0}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}te^{-j\omega t}\langle\sum_{\Psi_f}e^{-Z_0(T,\Psi_i,\Psi_f)}e^{-Z_1(T;t;\Psi_i,\Psi_f)}\langle\Psi_i|p(t)|\Psi_f\rangle\langle\Psi_f|p|\Psi_i\rangle\rangle_{sT}.$$

其中

$$\begin{cases}Z_0(T,\Psi_i,\Psi_f)=\sum\limits_n\langle q_{0n}^2(\Psi_i,\Psi_f)\left(m_n+\dfrac{1}{2}\right)\rangle_{aT},\\ Z_1(T,t;\Psi_i,\Psi_f)=\dfrac{1}{2}\sum\limits_n\langle q_{0n}^2(\Psi_i,\Psi_f)\left[\left(m_n+\dfrac{1}{2}\right)e^{j\omega_nt}+m_ne^{-j\omega_nt}\right]\rangle_{aT}.\end{cases}\tag{37}$$

而 $\exp[Z_1(T,t,\Psi_i,\Psi_f)]$ 可以展开为

$$\exp[Z_1(T,t,\Psi_i,\Psi_f)]=1+Z_1(T,t,\Psi_i,\Psi_f)+\frac{1}{2!}Z_1^2(T,t;\Psi_i,\Psi_f)+\cdots$$

它们分别表示零声子、1 个和 2 个等声子过程. 一般来讲，一个或 2 个乃至多个声子过程仅对本效应贡献一个很弱的边带效应. 于是我们可以只注意到零声子过程和主吸收峰线. 则可得到

$$B_{if}(\omega)=\frac{4\pi\omega}{\varepsilon chV_0}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}te^{-j\omega t}\langle\sum_{\Psi_f}e^{-Z_0(T,\Psi_i,\Psi_f)}\langle\Psi_i|P(t)|\Psi_f\rangle\langle\Psi_f|P|\Psi_i\rangle\rangle_{ST}.\tag{38}$$

为了决定 $Z_0(T_1,\Psi_i,\Psi_f)$，必须求出 $q_{0n}(\Psi_i,\Psi_f)$. 为此将式 (34) 代入式 (33) 并对本征态 $|\Psi\rangle$ 求 H' 的矩阵元，则可得 $g_n(\Psi)$ 为

$$g_n(\Psi)=-2^{\frac{1}{2}}\sum_l\lambda_l\vec{e}(n)\beta_n(\Psi)\sin(\vec{K}\cdot\vec{u}_m).$$

其中

$$\beta_{1K\eta}^{(\Psi)}=\beta_n(\Psi)=N^{-\frac{1}{2}}\sum_m\sin(\vec{K}\cdot\vec{u}_m)\langle\Psi|(Q_mQ_m^*+Q_m^*Q_m)|\Psi\rangle,$$

$$\beta_{2K\eta}(\Psi)=\beta_n(\Psi)=N^{-\frac{1}{2}}\sum_n\cos(\vec{K}\cdot\vec{u}_m)\langle\Psi|(Q_mQ_m^*+Q_m^*Q_m)|\Psi\rangle.$$

在式 (36) 中定义的 $q_{0n}(\Psi_i,\Psi_f)$ 的显式可由式 (35) 与上式得到为

$$q_{0n}(\Psi_i,\Psi_f)=2^{\frac{1}{2}}\sum_l\lambda_l\vec{e}(n)\sin(\vec{K}\cdot u_l)(\hbar\omega)^{-\frac{1}{2}}\omega_n^{\frac{3}{2}}[\beta_n(\Psi_i)-\beta_n(\Psi_f)].\tag{39}$$

对于低频声子，在绝热近似下我们将 $q_{0n}(\Psi_i,\Psi_f)$ 分成声子部分 q_{0n} 和孤子部分 q_s，即

$$q_{0n}(\Psi_i,\Psi_f)\cong q_{0n}^{(1)}q_s^{(2)}(\Psi_i,\Psi_f),$$

其中

$$\begin{cases} q_{0n}^{(1)} \cong 2^{\frac{1}{2}}\sum_{l}\lambda_l\vec{e}(\vec{n})\dfrac{u_n}{V_{0n}}(\hbar M)^{-\frac{1}{2}}\omega_n^{-\frac{1}{2}} = F_n\omega_n^{\frac{1}{2}}, \\ q_s^{(2)}(\Psi_i, \Psi_f) \cong N^{-\frac{1}{2}}\sum_{m}(\langle\Psi_i|Q_mQ_m^* + Q_m^*Q_m|\Psi_i\rangle - \langle\Psi_f|Q_mQ_m^* + Q_m^*Q_m|\Psi\rangle). \end{cases}$$

这里 $F_n = \sum_l 2^{\frac{1}{2}}\lambda_l\vec{e}(n)(u_l/V_{0n})\hbar^{-\frac{1}{2}}$; $\omega_n = V_{0n}K$; V_{0n} 是第 n 声子模的声速．将这些结果代入式 (37)，采用在固体物理学计算声学声子频谱的 Debye 近似方法，忽略上式中 F_n 和 $\vec{e}(n)$ 和 V_{0n} 等对 n 的依赖关系，并把这种依赖关系都体现在 ω_n 上，则有

$$\begin{aligned} F_0(T, \Psi_i, \Psi_f) &= F_0(T) = q_s^{(2)2}\sum_n\langle F_n^2\left(m_n + \frac{1}{2}\right)\rangle_{aT}/\omega_n \\ &\approx q_s^{(2)2}F^2\sum_n\left(\langle m_n\rangle_{aT} + \frac{1}{2}\right)/\omega_n = C + rT^2, \qquad \text{对}\, T \ll \Theta_D \end{aligned} \tag{40}$$

这里 C 和 r 是在求声学声子数的统计平均值 ($\langle m_n\rangle_{aT}$) 过程中得到的常系数值． Θ_D 是 Debye 温度．

现在来考虑式 (39) 中的孤子部分．我们假设在这种红外吸收过程中所产生的孤子的密度很小，以致可以忽略它们之间的相互作用．于是我们只须研究相应于单个孤子态的第 1 激发态的单个激发态，并注意到孤子的平均平方位移振幅是具有空间变量 m 的大量振荡函数之和，于是由这孤子引起的红外吸收系数便可近似写成

$$B_{if}(\omega) = \frac{4\pi N_s\omega}{\varepsilon chV_0}e^{-F_0(T)}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}te^{-j\omega t}\langle p_1(t)p_1\rangle_{sT} \approx e^{-(C+rT^2)}B_s^{(0)}(\omega). \tag{41}$$

这里 N_s 是孤子的数目，p_1 是同单个孤子态有关的有效偶极矩．而

$$B_s^{(0)}(\omega) = \frac{4\pi N_s\omega}{K'chV_0}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}te^{-j\omega t}\langle p_1(t)p_1\rangle_{sT}.$$

如果采用 Lorentzian 形成的近似，则可近似表示为

$$B_s^{(0)}(\omega) = \frac{Gp_1^2}{\pi}\frac{W_s\omega}{(\omega^2 - \omega_s^2)^2 + W_s^2\omega^2}. \tag{42}$$

这里 ω_s 是由式 (20)~(22) 决定的孤子的本征频率，W_s 是单个孤子吸收线的自然宽度． G 是一个常数值．由于孤子的能量大大高于声学声子的能量，因此，在我们的近似过程中，$B_s^{(0)}(\omega)$ 的温度依赖关系不再存在．

式 (41) 和 (42) 就是在蛋白质分子中出现在 1650 cm^{-1} 处的红外吸收系数的表示式．由这个表示式得到声学声子与自由孤子吸收频谱的乘积，而自由孤子部分与孤子相应的偶极矩的平方及孤子的本征频率则与红外频率等有关．当我们考虑该孤子与系统中的低频声学声子红外激活模相互作用而引起孤子的无规热调制过程时，在零声子孤子线谱的情况下，给出了一个与温度有关的 Debye–Waller 因子，得出了与 Alexander 实验结果相似的结论，

很好地解释了在低温下观察到的红移线的吸收强度随温度按指数 $e^{-\beta T^2}$ 的变化关系. 这种本征频率和吸收系数的特征与在碱卤化物中由于杂质或缺陷导致的局域声子或共振声子在低温下引起的红外吸收谱的特征很类似，其吸收谱线强度也随温度按 $e^{-\beta T^2}$ 变化. 尽管两种情况中局域模出现的机制不一样，但 Debye–Waller 因子来自于同样的机制，即低频声学声子的无规热调制过程.

这样，用我们的理论很好解释了关于蛋白质分子的红外吸收特性和在 $1650\,\mathrm{cm}^{-1}$ 处的红移 ($15\,\mathrm{cm}^{-1}$) 问题，所得的结果与实验结果基本一致. 这一研究工作证明了我们理论的正确性，同时也间接地证明了这类孤子在蛋白质分子中确实是存在的，由于它的存在引起了实验观察到的红移现象和红外吸收强度变化.

参考文献

1 Wunshain Fann *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1990;**64**:607
2 Careri G *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1983;**51**:304; *Phys. Rev.*, 1984;**B30**:4689
3 Eilbeck J C *et al.* *Phys. Rev.*, 1984;**B30**:4703
4 Alexander D M. *Phys. Rev. Lett.*, 1985;**54**:138; *Phys. Rev.*, 1986;**B33**:7172
5 Davydov A S. *J. Theor. Biol.*, 1973;**38**:559; *Phys. Scr.*, 1979;**20**:387
6 庞小峰. 生物化学与生物物理学报， 1986;**18**:1; 原子与分子物理学报， 1986;**4**(4):275
7 Christiasen P L, Scott A C. *Self-trapping of vibrational energy on protein*, London: Plenum Press, 1990
8 庞小峰. 自然杂志， 1992;**15**(12):915; 物理， 1993;**22**(6):331
9 庞小峰. 原子与分子物理学报， 1989;**7**(3):1235
10 Pang Xiaofeng. *J. Phys. Condensed Matter*, 1990;**2**:9541; 原子与分子物理学报， 1987;**5**(1):383
11 Takeno S. *Prog. Theor. Phys. Japan*, 1984;**71**:395; 1985;**73**:853
12 Pang Xiaofeng. *Chinese Phys. Lett.*, 1993;**10**(7):415; 四川大学学报 (自科版)， 1992;**29**:491
13 Pang Xiaofeng. *Chinese Phys. Lett.*, 1993;(6):385; 科学通报， 1993;**38**(12):1132
14 Pang Xiaofeng. *Chinese Phys. Lett.*, 1993;**10**(8):1
15 庞小峰. 生物物理学报， 1993;(4); *Chinese Science Bulletin*, 1993;**38**(7):976
16 Kubo R. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1962;**17**:206

THE PROPERTIES OF INFRARED ABSORPTION RESULTING FROM THE SOLITONS EXCITED IN THE ORGANIC PROTEIN MOLECULES

PANG XIAOFENG

(*International Center for Material Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, Liaoning* 110015; *Southwest Institute for Nationalities, Chengdu, Sichuan* 610041, *Department of Physics, CCAST (World Lab.) P. O. Box* 8730, *Beijing* 100080, *China*)

Abstract: By utilizing the author's new theory and the Green function method, the eigenvalue of energy of the stationary soliton of protein is given. The binding energy of the soliton obtained with the theory is consistent with the experimental value. By taking further into account the random thermal modulation of the soliton, the absorption coefficient due to the soliton and the temperature dependence of the absorption strength of the red-shifted line at low temperature are given, too, which are in agreement with the experiment results.

Key words: infrared absorption coefficient, red shift, soliton, protein.