

## 关于黑色素的能带结构\*

張 華

(北京大学物理系)

探索具有“金属型”能谱的生物高分子是一个有意义的课题，其中黑色素就是一个值得研究的对象。Pullman<sup>[1]</sup> 和 Longuet-Higgins<sup>[2]</sup> 用禁带很窄和有杂质能级来解释黑色素的电子顺磁共振性质<sup>[3]</sup>。本文是基于具体运算，对能带进行分析，所得结果说明导带和价带有可能交迭。

黑色素是醌类高聚物，关于它的电子结构和氧化还原性质，正如 Longuet-Higgins<sup>[2]</sup> 所指出，可以从  $\left( \text{—} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \text{—} \right)_n$  和  $\left( \text{—} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array} \text{—} \right)_n$  型醌类分子的研究，得到有可能适用于黑色素的定性结论。

分子链的能谱用 LCAO 法 (Bloch 波函数) 计算<sup>[4]</sup>。分子轨道波函数  $\psi$  由各原子的  $2p\pi$  电子的原子轨道  $\varphi$  组成：

$$\psi_k = \sum_m \sum_{j=1}^8 C_{kj} \varphi_{mj} e^{imka}. \quad (1)$$

在计算中，设分子呈平面结构，参数值取自文献[5]。在文献[4]中曾证明，采用 Bloch 波函数时，一维单通分子链的带底带顶在  $\Gamma$  点 ( $k=0$ ) 和  $H$  点 ( $k=\pm\pi/a$ ) 出现。由于我们感兴趣的是带宽及带的交迭，因此只须求出  $\Gamma$  和  $H$  点的能谱，然后利用对称性把带底带顶一一连成带。借助于 Born-Von Karman 条件  $\exp\{ik_a\} = \exp\{i(N+1)ka\}$ ，可把求单通多聚体的带底带顶的问题归结为求环二聚体(图 1)的能谱。单体在连成环二聚体时，能谱按图 2 的方式分裂。

分析多聚体带底带顶波函数的对称性质：

$$\left. \begin{array}{l} k=0, C_{k1j} = C_{k2j} = \dots = C_{kNj}, \\ k=\pm\pi/a, C_{k1j} = -C_{k2j} = C_{k3j} = -C_{k4j} \dots, \end{array} \right\} \quad (2)$$

这里

$$C_{kmi} \equiv C_{kj} e^{imka}.$$

可得环二聚体的能谱和带底带顶的对应关系：

$$\left. \begin{array}{l} S_y S_x \subset k=0, \quad S_y A_x \subset k=\pi/a, \\ A_y A_x \subset k=0, \quad A_y S_x \subset k=\pi/a. \end{array} \right\} \quad (3)$$

按(3)式的对应关系，可把  $\Gamma$  和  $H$  点能谱一一连成 8 条带。定性地仅知，这些带是单调函数  $E(k)$ ，故在图上用虚线示意。图的纵坐标是  $x = (\alpha - E)/\beta$ ，横坐标是  $k$ 。

在能带图上，电子由下往上填。聚醌(相应于黑色素)的导带和价带交迭。完全还原

\* 1964 年 2 月 17 日收到。

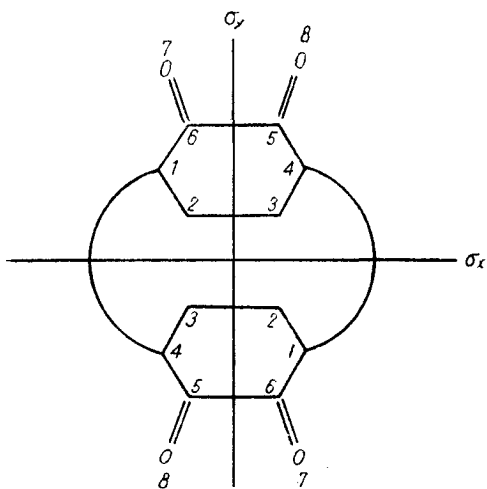


图1 环二聚体

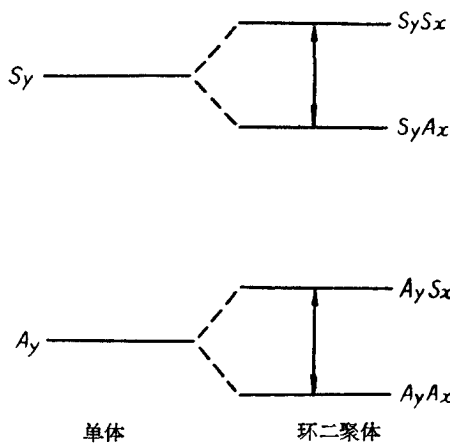


图2 能谱的分裂方式

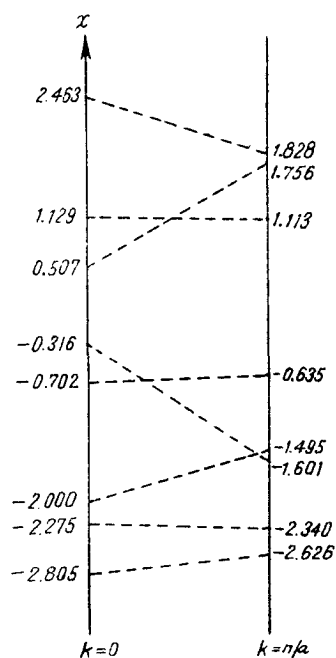


图3  $\left( \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_2 \right)_n$  的能谱

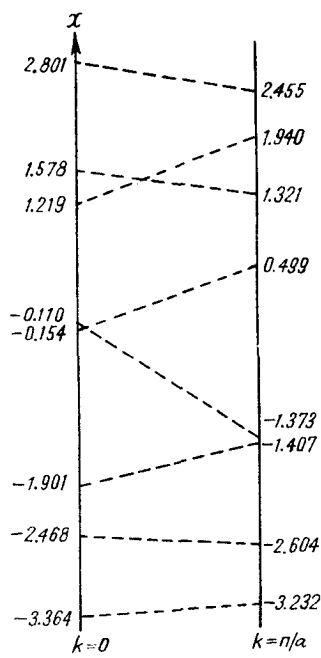


图4  $\left( \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{OH}_2 \right)_n$  的能谱

后, 轉化为聚氫醌, 导带和价带亦交叉(图4)。在不完全还原时, 由于结构上的无規整性, 可能产生定域化能級。因此, 本文所得結果亦能解释黑色素自发产生非偶自旋的原因和黑色素有自由基的特点。

值得指出, 本文是基于半經驗的 LCAO 法, 所得結果比較粗糙。本文的結果仅表明聚醌和聚氫醌的导带和价带有可能相交。至于在能带的交点是否会由于微扰而出現能

隙,从而由“金属型”能谱过渡到“半导体型”能谱,则有待进一步的研究。

对郝柏林同志的热心讨论和李子孝同志的协助制图表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] Pullman, B. and Pullman, A., *Biochim. Biophys. Acta*, **54** (1961), 384.
- [2] Longuet-Higgins, H. C., *Arch. Biochem. Biophys.*, **86** (1960), 231.
- [3] Mason, H. S., et al., *Arch. Biochem. Biophys.*, **86** (1960), 225.
- [4] 郝柏林、刘德森、陈式刚,物理学报, **17** (1961), 289.
- [5] 张 华,化学学报, **29** (1963), 149.