中国医学百科全书

生物物理学

上海科学技术出版社

-61
/18

China 需要全本请访问 www.ertongbook.com

中国医学百科全书

中国医学百科全书编辑委员会

上海科学技术出版社

中国医学百科全书
生物物理学
林克椿 主编
上海科学技术出版社出版
（上海瑞金二路450号）
新华书店上海发行所发行　上海市印刷四厂印刷
开本 787×1092　1/16　印张 6　字数 298,000
1985年11月第1版　1985年11月第1次印刷
印数 1—5,400
统一书号：14119·1737　定价：1.85元

《中国医学百科全书》编辑委员会

主任委员 钱信忠

副主任委员 黄家驷 季钟朴 郭子恒 吴阶平 涂通今 石美鑫 赵锡武

秘书长 陈海峰

副秘书长 施奠邦 冯 光 朱克文 戴自英

委 员 (以姓氏笔划为序)

丁季峰 土登次仁 马飞海 王 懿(女) 王玉川 王世真 王用楫
王永贵 王光清 王叔咸 王季午 王冠良 王雪苔 王淑贞(女)
王鹏程 王德鉴 王翰章 毛文书(女) 毛守白 邓家栋 石茂年
石美鑫 卢惠霖 卢静轩 叶恭绍(女) 由 崑 史玉泉 白清云
邝贺龄 冯 光(女) 兰锡纯 司徒亮 毕 涉 吕炳奎 曲绵域
朱 潮 朱壬葆 朱克文 朱育惠 朱洪荫 朱既明 朱霖青
任应秋 刘世杰 刘育京 刘毓谷 米伯让 孙忠亮 孙瑞宗
苏德隆 杜念祖 杨医亚 杨国亮 杨树勤 杨铭鼎 杨藻宸
李 昆 李永春 李宝实 李经纬 李振志 李肇特 李聪甫
吴之理 吴执中 吴阶平 吴英恺 吴征鉴 吴绍青 吴咸中
吴贻谷 吴桓兴 吴蔚然 余 瀓 宋今丹 迟复元 张 祥
张世显 张立藩 张孝骞 张昌颖 张泽生 张学庸 张涤生
张源昌 陆如山 陈 信 陈中伟 陈明进 陈国桢 陈海峰
陈灏珠 林巧稚(女) 林克椿 林雅谷 郁知非 尚天裕 罗元恺
罗致诚 季钟朴 依沙克江 周金黄 周敏君(女) 郑麟蕃 孟继懋
赵炳南 赵锡武 荣独山 胡传揆 胡熙明 钟学礼 钟惠澜
侯宗濂 俞克忠 施奠邦 姜春华 洪子云 夏镇夷 顾学箕
顾缉岳 钱 惠 钱信忠 徐志彦 凌惠扬 郭 迪 郭乃春
郭子恒 郭秉宽 郭泉清 郭振球 郭景元 唐由之 涂通今
诸福棠 陶桓乐 黄 量(女) 黄文东 黄耀桑 黄家驷 黄祯祥
黄绳武 曹钟梁 盖宝璜 梁植权 董 郡 董承琅 蒋豫图
韩 光 程之范 傅丰永 童尔昌 曾宪九 谢 荣 谢少文
裘法祖 蔡 荣 蔡 翘 蔡宏道 戴自英

China

序

《中国医学百科全书》的出版是我国医学发展史上的一件大事，也是对全人类医学事业的重大贡献。六十年代初，毛泽东同志曾讲过：可在《医学卫生普及全书》的基础上编写一部中国医学百科全书。我们深感这是一项重大而艰巨的任务，因此积极进行筹备工作，收集研究各种有关医学百科全书的资料。但由于十年动乱，工作被迫中断。粉碎"四人帮"后，在党和政府的重视和支持下，医学百科全书的编写出版工作又重新开始。一九七八年四月，在北京正式召开筹备会议，拟订了编写出版方案和组织领导原则。同年十一月，在武汉举行了第一次编委会，落实了三十多个主编单位，全国医学界的著名专家、教授和中青骨干都参加了编写工作。

祖国医学发展史中，历代王朝就有学者编纂各类"集成"和"全书"的科学传统，但系统、全面地编写符合我国国情和医学科学发展史实的大型的医学百科全书还是第一次。这是时代的需要，人民的需要，是提高全民族科学文化水平，加速实现社会主义现代化建设的需要。从长远来看，这是发展我国医药卫生事业和医学科学的一项基本建设，也是建设社会主义精神文明的重要组成部分。因此，编写出版《中国医学百科全书》是我国医学界的一项重大历史使命。

我国既有源远流长的祖国医学，又有丰富多彩的现代医学。解放以来，在党的卫生方针指导下，还积累了群众性卫生工作

China 需要全本请访问 www.ertongbook.com

和保健强身的宝贵经验，涌现了许多中西医结合防治疾病的科研成果。在我们广大的医药卫生队伍中，有一大批具有真才实学，又善于写作的专家，他们都愿意为我国科学文化事业竭尽力量，把自己的经验总结出来，编写出具有我国特点的医学百科全书。

《中国医学百科全书》是一部专科性的医学参考工具书，主要读者对象是医药院校毕业及具有同等水平的医药卫生人员，但实际需要查阅这部全书的读者将远远超过这一范围。全书内容包括祖国医学、基础医学、临床医学、预防医学和特种医学等各个学科和专业，用条目形式撰写，以疾病防治为主体，全面而精确地概述中西医药科学的重要内容和最新成就。在编写上要求具有高度的思想性和科学性，文字叙述力求言简意明，浅出深入，主要介绍基本概念、重要事实、科学论据、技术要点和肯定结论，使读者便于检索，易于理解，少化时间，开卷得益。一般说来，条目内容比词典详尽，比教材深入，比专著精炼。

为适应各方面的需要，《中国医学百科全书》的编写出版工作准备分两步走：先按学科或专业撰写分卷单行本，然后在此基础上加以综合，按字顺编排出版合订本。这两种版本将长期并存。随着学科发展的日新月异，我们并将定期出版补新活页。由于涉及面广，工作量大，经验不足，缺点错误在所难免，希望读者批评指正。

钱信忠

1982 年 11 月

China

中国医学百科全书

生物物理学

主　　编： 林克椿　（北京医学院）

副 主 编：（以姓氏笔画为序）

李　昆　（中国医学科学院基础医学研究所）

沈淑敏　（中国科学院生物物理研究所）

梁子钧　（上海第一医学院）

编　　委：（以姓氏笔画为序）

范世藩　（中国科学院生理研究所）

郑荣梁　（兰州大学）

秦家楠　（上海第二医学院）

程极济　（复旦大学）

薛绍白　（北京师范大学）

顾凡及　（复旦大学）

学术秘书： 刘炳荣　（上海第二医学院）

施永德　（上海第一医学院）

China

编 写 说 明

生物物理学是一门正在发展的边缘学科，在近代生物学与医学的基础理论研究与实践中，越来越显示出重要作用。但目前一般医务工作者还不熟悉这门学科，因此编写本分卷时尽可能根据这一实际情况，介绍生物物理学各方面的基本内容，使之成为可供医师、教师与研究人员查阅的参考工具书。

本分卷共收入条目71条，大体按分子生物物理、细胞生物物理、生物对象的物理性质、功能生物物理、生物控制论、生物体系的热力学、辐射生物物理的顺序排列。考虑到技术在生物物理学发展中的重要性，以及对其他学科的普遍适用与实用价值，本分卷在后一部分收入了常用技术34条，占全部条目数48%。

本学科与生理学、生物化学、细胞学、放射医学、理疗学等学科有不同程度的交叉，编写前讨论了分工，尽可能避免不必要的重复。

名词基本上采用习惯用语，卷末附有索引及汉英、英汉名词对照以便于查找。

编委会定稿后，组成了工作小组对本分卷全部条目进行了内容核对、文字加工以及部分修改。除有关编委、学术秘书外，聂松青同志也参加了该小组的全部工作，谨表谢意。

由于撰稿人数较多，作者写作风格与用词习惯不同，难免文风不一致，加之本学科发展迅速，内容不当甚至错误之处，欢迎批评指正。

《生物物理学》分卷编辑委员会

一九八三年三月

China

中国医学百科全书

生物物理学

目　　录

生物物理学…… 1
量子生物学…… 2
分子生物物理…… 4
生物体系中的水结构…… 6
生物大分子的激发态…… 7
生物大分子的能量转移…… 9
生物过程中的自由基……10
生物大分子的聚集态……12
人工双分子脂膜……12
生物膜结构……13
细胞膜的通透性……15
细胞膜的流动性……16
生物膜的电学性质……17
生物膜的能量转换……17
生物力学……19
血流动力学……21
生物流变学……23
血液流变学……25
生物组织的弹性力学……27
生物电……28
董南平衡……29
电缆理论……29
霍奇金-赫胥黎方程……30
膜噪声……31
生物电阻抗……33
生物磁学……35
超声生物物理学……36
组织的超声鉴别……37
次声的生物效应……40
听觉生物物理……40
中耳声阻抗……41
耳蜗隔膜的行波……42
光生物学……43
生物发光……44
光动力作用……45
光复活作用……46
视觉过程的生物物理学……47
肌肉收缩的生物物理学……50
生物系统热力学……51
生物信息……51
生物控制论……52
仿生学……53
人工智能……54
放射生物物理……55
激光的生物学作用……57
射频电磁辐射的生物学作用……59
生物节律……60
电子显微镜……61
电子显微镜在生物学和医学中的应用……65
X射线衍射……67
X射线与中子小角散射……72
中子衍射……73
电子自旋共振与自旋标记……74
核磁共振……76
荧光分光光度术……78
荧光探针(荧光标记)……80
荧光偏振……80
细胞荧光光度术……82
流式细胞光度术……83
光散射……85
激光拉曼光谱……86
旋光色散……87
圆二色性……88
穆斯堡尔效应……89
细胞电泳……91
细胞激光显微镜……93
激光发光分光镜……94
超离心技术……94
差示扫描量热器……96
生物物质粘度……97
渗透压……98
汉英生物物理学词汇……100
英汉生物物理学词汇……106
略词检索……112
索引……113

China

生物物理学

生物物理学是物理学与生物学相结合的一门边缘学科，它应用物理学的理论与方法研究有机体各层次的结构与功能关系，研究生命物质的物理性质和生命活动的物理过程。换言之，它应用物理学以及物理化学的概念来阐明生物在一定的空间与时间中所发生的有关质量、能量与信息的问题。

无生命物质和有生命物质都同样由原子和分子组成，它们都遵循物质和场的结构与运动的一般规律，这是两者之间的共同性。因此尽管生命现象是自然界中的高级运动形式，由于其中包含着作为其基础的物理与化学等简单运动，因而可以广泛应用物理学的理论与技术研究生命现象，包括生物大分子的结构、物理性质、能量状态，以及在执行功能过程中的瞬时变化与动力学。特别是在近三十年来各种光谱、波谱与衍射技术灵敏度与分辨率不断提高，所需样品可少至每升毫微克，时间可短达毫微秒以至微微秒数量级，为研究活物质的结构与瞬间变化提供了十分有利的条件。这些都说明应用物理学概念与技术研究生物学问题的可能性。

生物物理学的产生也和许多其它学科一样，是由客观需要所决定的，这表现在两个方面。从生物学的发展来看，人们对生命现象的了解需要逐步深入，要求从定性描述进入到定量分析、从现象到本质的理解。自本世纪五十年代以来，生命科学的研究已经由过去种系、个体、器官、组织、细胞的水平进入到分子以及量子的水平。与此同时，由于原子核能、超声、激光与各种电磁波的广泛应用，迫切需要了解它们对人体的作用机理及其防护措施，极大地推动了生物物理这门学科的诞生与发展。从物理学方面来看，由于它着眼于自然界中最基本、最普遍的运动规律研究，其在无生命物质的研究中所得到的结果，吸引着人们探讨在有生命对象中应用的可能性，并在探讨过程中不断完善和发展。热力学第二定律的应用就是一个很好的例子。过去长期认为此定律和达尔文的进化论在熵——一个体系中无序的程度——的问题上存在着矛盾。由于热力学第二定律是对一个封闭系统所得到的结果，而生物体系是一个开放体系，因此需要发展不可逆过程的热力学。近年来提出的耗散结构理论就为研究生物进化提供了有利条件(见"生物系统热力学"条)。以上两点说明了研究生物物理学的必要性与可能性。

虽然生物物理学作为一门独立学科不过三十余年，但其中个别问题的研究却很早就已开始。早在十七世纪，Boyle 与 Kircher 就研究过动物的发光现象。1786 年 Galvani 研究了肌肉的静电性质。1796 年 Young 在提出光的波动学说、色觉理论的同时研究了眼的几何光学性质及心脏的流体动力学作用。Helmholtz (1821～1894)将能量守恒定律应用于生物系统，认为物质世界包括生命在内都可以归结为运动。他研究了肌肉收缩时热量的产生与神经脉冲的传导速度。1848 年 Du Bois-Reymond 研究肌肉神经发现了静息电位与动作电位。Bernstein 测定了动作电位的传导速度等都是具有重要意义的例子。

从生物物理学发展的过程可以看出，物理学中新概念的提出与新技术的建立往往起着特别重要、有时甚至是关键性的作用。例如本世纪初提出的量子论和随后建立的量子力学是本世纪物理学的一项重要成就，而从四十年代开始 Schrödinger 就提出了生命现象中量子过程的概念，目前已经开创了量子生物学这一生物物理的分支。技术的作用更为突出。十九世纪开始用显微镜，把生命科学的研究推进到细胞水平，各种特殊显微镜技术，如紫外、暗视野、干涉、偏光、相差、荧光以至七十年代末的近红外显微术大大改善了这一水平结构的研究。电子显微镜技术又进一步展示了亚显微以至分子水平的研究。X 射线是1895年 Röntgen 发现的，不久就应用于医学。而且随着 X 射线衍射规律的发现及技术的发展，建立了对蛋白质和核酸等生物大分子的结构分析，分辨能力越来越高，从而导致整个分子生物学领域的发展。再加上荧光分光光度术、核磁共振技术(NMR)、圆二色(CD)性、中子衍射等多种技术的应用，使分子生物物理这一领域得到了极大的推动，成为整个生物物理学中最引人注意的分支。

到目前为止，生物物理学仍然处于逐渐形成和发展的阶段，还不够成熟。因此关于这门学科所包含的内容也有不同看法。但从近年来世界各国的研究工作来看，大体上可以归纳为以下几个方面：

(1) 分子生物物理：研究生物大分子如核酸与蛋白质的结构、特别是空间结构及其功能过程中的变化；大分子与小分子(以及大分子之间)的相互作用，包括特异相互作用；水在生物体系中的作用；大分子聚集体的结构以及由此而产生的一些物理性质，如半导体性、压电性、有序性、液晶态、流动性等及其在生命过程中的意义。

(2) 量子生物物理：应用量子力学理论深入研究生物分子间作用力的性质及其与结构的关系，能量状态及其转变，小分子(特别是药物与毒物)与大分子相互作用的可能性及其与效应的关系等，是分子生物物理的进一步深入。

(3) 细胞生物物理：研究细胞与细胞器在分子水平上的结构及其物理性质。其中对细胞膜的研究已成为当前的研究重点。利用包括人工膜在内的各种体系研究细胞的各种功能，如离子转运、融合、出胞与入胞作用、细胞识别、细胞连接以及细胞分化与自组织等基本生物学问题。

(4) 生物组织的物理性质：包括生物组织的力学性质、流体力学与流变学、弹性力学、电学、磁学、声学性质等。其中关于血液流变学的研究，由于和医学关系密切，近年来受到重视。

(5) 兴奋、收缩与感觉的生物物理：兴奋、收缩与感觉是生命基本过程中的重要功能表现，以往在生理学等有关学科中已经引起重视。近年来由于分子生物学的发展，为从分子水平探讨其物理基础及其精确量创造了有利条件。

(6) 生物控制论：运用控制论的一般理论研究生物机

China

体中信息传递、处理过程与自动控制的规律。其中，生物系统分析(例如血压、体温的控制与调节)与神经控制论是两个主要领域。六十年代以来发展起来的现代控制理论，特别是最优控制理论、数字信号处理、系统辨识与参数估计等新理论与新方法已被广泛应用，并在药物治疗、肿瘤的化疗与放疗中得到了应用。

(7) 生物体系的热力学：对生物体系——开放体系用不可逆过程热力学的理论研究其稳定性、动力学以及与进化的关系。近年来耗散结构理论受到了很大重视，是其中一个重要的发展方向。

(8) 外界物理因素对机体的作用：研究光、电离辐射、基本粒子等对机体作用的原初过程，包括能量吸收、传递与转换，活性分子(如激发态、自由基等)的产生与作用机理、以及在产生生物化学变化以前的一系列反应及其防护原理。

以上所列举的只是生物物理学的几个主要方面。在每个具体方面都有与之相适应的物理技术，对这些技术的研究也常是本学科中不可分割的部分。

生物物理学与医学 医学属于生命科学这一范畴，因此把生物物理学与医学结合起来，对于了解人体在正常与疾病条件下的功能状态和疾病发生发展的机理、疾病的诊断、治疗和预防等方面具有重要意义，并已经取得了一些成果。

例如近年来迅速发展起来的血液流变学就是专门研究构成人体血液循环的血液、血管和心脏有关的生物流变学的一个分支。在各种病理条件下，循环血液的流动性质和凝固性质、血液的有形成分(主要是红细胞)、心脏以及血管的变形性和粘弹性都有相应的变化，这方面研究对于理解全身与局部循环障碍、缺氧、缺血与功能失调有重要意义。又如在电离辐射、致癌物质作用下，组织中经常出现一种被称为自由基的高度活性物质，对它的物理性质、检测方法及其在活体中转变过程的研究导致所谓自由基病理学这一新领域的出现。应用核磁共振技术已经可以检测出活体内的高能化合物三磷酸腺苷(ATP)及其代谢状况，并已在临床上用于肌肉收缩功能改变的研究。这些例子说明，生物物理在生物学与医学基本问题研究中的成果，是今后在诊断治疗中具体应用的前提。

在诊断方面的应用，可以追溯到十九世纪 X 射线的发现与应用。不久前发展起来的 X 线断层技术(临床上称为 CT)，对机体内各个部位不同深度的病灶可以给出清晰的立体图像。目前利用多种物理因素，例如放射性同位素、超声波诊断与成像也已广泛应用于临床。最近又用核磁共振成像技术探测脑内存在的异物，它不但对机体没有显著的损伤作用，而且还能给出代谢状况的信息，具有 X 线诊断所不具备的优点。对于肿瘤细胞物理特性正从许多不同角度进行研究，例如用荧光技术研究细胞内部的结构、细胞膜的流动性，用细胞电泳方法研究癌细胞表面电荷的变化，用电子自旋共振 (ESR) 技术研究细胞癌变对自由基的特异讯号与膜的流动性等，都已取得一定效果，为诊断和鉴别诊断创造了良好条件。

在治疗与预防方面，辐射治疗仍然是一个主要方向。除X射线外，β 与 γ 射线，中子与质子等基本粒子也都已开始应用。激光在外科手术、皮肤癌及视网膜脱落等方面已普遍使用。磁铁所产生的磁场在治疗关节炎等疾患中也取得效果。目前对于药物进入体内并使其有效地到达病变部位的研究，正采用脂质体 (人工膜) 作为载体的方法在进行中。用脂质体携带酶已在治疗脑内缺酶时引起的病征中获得成功。在脂质体上装配抗体或其它分子，将能特异地和某些细胞作用，是当前一个重要的研究方向。

生物物理学与医学的关系密切，其重要性日益为人们所认识。在许多国家的医学院校中已设立生物物理的研究组或教研室，出现了医学生物物理系、辐射生物物理系、医学物理系等专门系科，开设有关课程培养专门人才。

(沈叔敏　林克椿)

量子生物学

量子生物学是应用量子力学的理论与方法研究生命物质与生命过程的一门分支学科，是当代生命科学从分子水平——分子生物学向更深的一个层次——电子水平发展的结果。

量子生物学的诞生可以从物理学和生物学两个方面的发展加以考察。

1900 年 Planck (普朗克) 首先提出物质对光的吸收和发射都是不连续的过程，能量以一个个粒子 (即量子) 的形式存在。1913 年 Bohr(玻尔)提出氢原子模型，指出光谱是电子在一定的能级之间跃迁的结果。1925～1927 年经过了de Broglie(德布罗意)、Schrödinger(薛定谔)与 Heisenberg (海森堡) 等人的努力，根据粒子与波统一的概念，创立了能精确描述原子外围电子运动的方法，即波动力学或量子力学的方法，成为二十世纪物理学突飞猛进的一个重要方向。量子力学应用于简单分子的结果导致量子化学的建立，而量子化学的成就又吸引人们进一步分析具有生物学活性的一些分子，例如具有致癌活性的芳香烃、激素以及药物等，并试图寻找这些物质的电子结构与生物学作用间的联系。量子生物学就是在研究对象不断扩展、方法不断改进的情况下，逐渐建立起来的。

十九世纪 Mendel (孟德尔) 等人在遗传学上的发现无疑是生物科学的重大成就之一。关于“突变”的概念是 de-Vries 在1902 年提出来的。突变和不连续变化有密切联系，但是在量子论刚刚诞生的当时，显然还不具备相互联系的条件。十七年后，1939 年 Jordan 进一步明确提出了“突变是一种量子过程”的观点，这一观点在 1944年 Schrödinger (薛定谔) 所写的“生命是什么”一书中得到了详尽的阐述。他还提出了遗传物质是一种有机分子，遗传性状以“密码”形式通过染色体而传递等设想。1953 年 Watson 与 Crick 根据 Pauling 与 Corey 用 X 射线衍射法分析遗传的主要物质脱氧核糖核酸(DNA) 的结果，提出了 DNA 的双螺旋结构模型，从而使 Schrödinger

China 需要全本请访问 www.ertongbook.com

的设想得到极大的发展，奠定了分子生物学的基础。分子生物学的出现是二十世纪后半叶自然科学的重大突破，它使现代生物学的面貌为之一新，使遗传学、分类学、细胞学、药理学、免疫学以及病理学等学科相继进入分子水平。然而分子生物学的研究离不开分子间的相互作用，这种相互作用首先涉及外层电子的行为，而唯一能精确描述电子行为的手段就是量子力学。因此，对各种分子生物学问题进一步探讨其机理，就必然要求把量子力学和分子生物学结合起来，这就是量子生物学产生的必然性。

这种相互结合的必要性不仅为物理学者和化学工作者所预见，而且也被许多生物学工作者所理解。由于他们的共同努力，1970年正式成立了国际量子生物学学会(International Society of Quantum Biology，简称为ISQB)，对推动量子生物学的研究起很大作用。

量子生物学的研究方法 基本上是用量子力学来处理一个微观体系的全部计算过程，根据计算结果得出了能说明这一体系性质的各种参量。

量子力学把电子看成是一种波动，电子在由原子核所组成的骨架间的运动可以用一个波函数 φ 来描述，这个波函数必须遵循量子力学中的一个基本运动方程，称为Schrödinger(薛定谔)方程：$H\varphi=E\varphi$，式中E代表体系固有的能量，H是一个包括动能、势能以及电子自旋运动等在内的一个算符 (Hamilton 算符)。上式表示，对 φ 进行运算的结果应等于能量和 φ 的乘积。

选择合适的 φ，再根据实验结果和不同精确度的要求作一些近似的假定，就可以对上式进行运算并求解。近年来越来越多地借助于电子计算机，大大缩短计算时间，这也是近年来量子生物学能得到快速度发展的一个重要原因。

从计算结果可以得到一类和体系能量有关的数字，称为能量指数，例如所谓共振能是衡量一个体系稳定程度的指标，最高填满分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)和最低空分子轨道(Lowest Empty Molecular Orbital, LEMO)则分别说明电离势和电子亲合势的大小，用以衡量一个分子给电子和受电子的能力。另一类称为结构指数，例如电子电荷说明分子中每个原子和其它原子成键的能力；键级说明一个键的双键性程度，即表示此键和其它分子起反应的能力等等。这些指数单独地或综合地说明着生物的分子结构及活性。

量子生物学的研究内容 量子生物学是在分子生物学的基础上发展起来的，因此它的研究内容实际上包括分子生物学的全部基本问题。例如重要生物分子（蛋白质、核酸)的结构与物理性质；酶的结构与催化机理；酶与底物、酶与辅酶、抗原与抗体之间的特异作用；高能磷酸物的电子构造与能量释放的关系；大分子在溶剂中的构象及其改变；致癌物质的作用机理；药物的结构与药理作用的关系；活体中的电子、质子和能量转移及转化的关系等。可归纳为以下四个方面：

(1) 分子间相互作用的研究：这方面的研究是整个量子生物学的基础，是了解大分子结构、构象、作用方式与识别等的根据，其任务是研究存在于分子内与分子间的各种强力与弱力的性质。

(2) 生物分子的电子结构与反应活性：这是六十年代前后量子生物学的主要研究领域，用比较简单的近似方法对一些较简单的体系如药物、致癌物质、激素、核苷酸、氨基酸、ATP、辅酶等进行计算，了解其电子结构，再与其生物活性比较，找出电子结构与生物活性之间的联系。

(3) 生物大分子的构象与功能的研究：首先指蛋白质、核酸等大分子的空间结构，在水溶液中和水分子的相互作用与构象，以及在功能活动中的构象变化。这一部分涉及许多生物学的根本问题，如DNA 的复制，突变的产生以及酶如何起催化作用等。由于对象复杂，研究工作只是刚刚开始，今后必将成为整个量子生物学的研究重点。

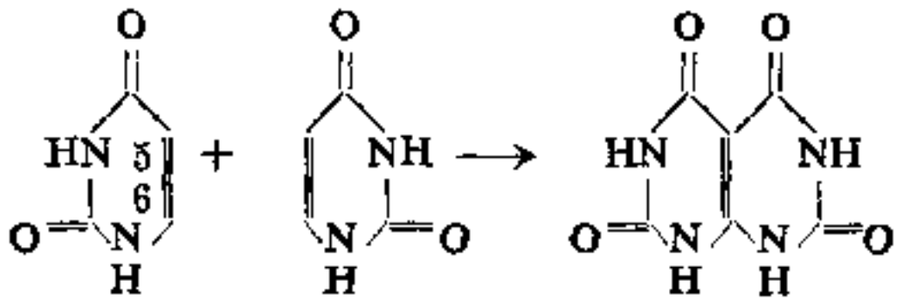
(4) 特异作用与识别机理的研究：生物体内分子相互作用的一个重要特点是特异性强，酶与底物、抗原与抗体、药物激素与受体之间的反应都是高度特异的作用。一个抗体分子可以从 10^5 个分子中识别出能与之反应的抗原分子，阻遏物与操纵子的结合也是识别过程。操纵子只占DNA的一百万分之一，这种识别能力确很惊人。

量子生物学在生物学与医学研究中的意义 (1) 核酸：六十年代主要研究了各种核苷酸碱基的电子结构和某些生物活性之间的关系，例如已知各种碱基对射线作用的抗性不同，嘌呤一般大于嘧啶；同为嘌呤，腺嘌呤又大于鸟嘌呤。根据实验结果，按辐射抗性大小可排成下列顺序：

$$A>G>C>U>T$$

其中 A 代表腺嘌呤，G代表鸟嘌呤，C 代表胞嘧啶，U 代表尿嘧啶，T 代表胸腺嘧啶。Pullman 等计算了每一种碱基中各个可活动电子(π 电子)的平均共振能，发现此值的顺序和上述顺序相同。共振能说明分子的稳定性，因此计算结果能比较满意地解释上述现象。

紫外线作用下生成的胸腺嘧啶二聚物是通过胸腺嘧啶5，6 位C—C 键形成的，如下式所示：



量子力学计算表明在 DNA 的4种嘌呤与嘧啶中，以胸腺嘧啶的5、6位键的键级最大，所以通过此键反应的可能性最大。进一步计算还表明这个键级在分子处于三重态时比分子处于基态时更大。可见二聚物是通过三重态而形成的。

在 DNA 中有二种碱基对，即 G—C 与 A—T。计算表明 G—C 对的共振能大于 A—T 对。因此整个 DNA 中 G—C 对较多时，分子的稳定性就较高。实验表明 G—C 对较多的 DNA，其热变性温度就较高，量子力学计算已

China

较好地说明两个碱基之间的配对问题。

近年来对 DNA 复制的精确性进行了研究。这种精确性由碱基对的互补性决定，即 G 只能和 C，A 只能和 T 配对。过去认为这种互补性取决于氢键。量子力学计算表明，碱基在发生异构化作用后，即使不互补的碱基之间也能形成氢键，这种"错误的"碱基对和互补的碱基对在氢键能量和上下两对间相互作用的能量方面并无多大差别。但由此算出的错误概率高达 10^{-4}～10^{-5}，这比自然突变的概率 10^{-8}～10^{-11} 大好几个数量级。由此可见，氢键不是决定碱基对互补性的唯一的和主要的因素。目前量子生物学中应用构象能的计算方法发现，互补的与不互补的碱基对，构象能有较大差别，因而认为构象能是决定 DNA 复制精确性的重要因素。

(2) 蛋白质的半导体性质：蛋白质中存在着极有效的能量转移机构，例如肌红蛋白与一氧化碳结合后，切断其连结的最有效波长是 546nm。但如果以肌红蛋白中芳香氨基酸所能吸收的 280nm 照射，效果相同，这说明芳香氨基酸吸收的能量全部转移到了正铁血红素基团。能量转移的一种可能是在蛋白质中存在着半导体所特有的能带，即由多数相同单位结合为整体时，单个的能级略有差异而组合成为一个个的能带，只要吸收足够的能量，就能够使处于满带(充满电子的能带)中的电子跃迁到导带(未充满电子的能带)从而显著提高导电性。蛋白质由多肽链组成，电子在一条多肽链上虽然没有广泛运动的可能，但多肽链之间靠氢键连结后成为整体，电子可在多肽链之间运动(图 1)。

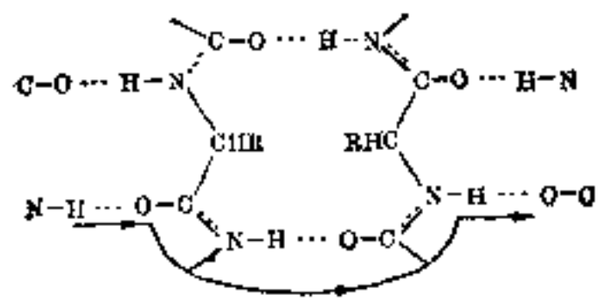


图 1　蛋白质多肽链之间通过氢键连接及电子横跨链间的运动

根据这一模式，用量子力学计算了能带的宽度和禁带(满带和导带之间的间隔)的大小，和实验所得到的结果大致相符。这说明蛋白质确实存在着能带。对于 DNA 来说，也存在着类似现象。

(3) 致癌芳香烃：致癌芳香烃的电子结构与致癌活性关系的研究早在 1938 年就已开始，至今仍是量子生物学中受重视的问题之一。Pullman 等根据对几十种致癌与不致癌芳香烃电子结构研究提出的 K 区理论是其中比较具有代表性的一种理论。他们发现，从各种结构指数判断，这类化合物一般都有两个化学反应能力很强的区，即K区与 L 区(图 2)：

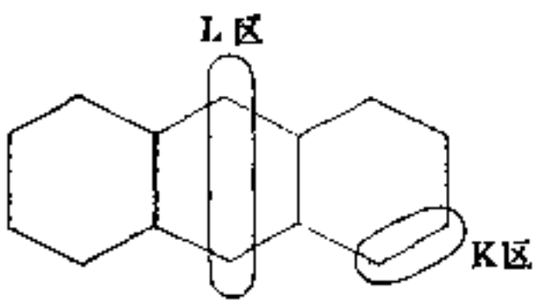


图 2　多环烃的K 区与 L 区

K区是进行键反应的部位，L 区是进行对位加成反应的部位。致癌活性取决于 K 区：K区活性越大，L区活性越小的芳香烃，其致癌能力就越强。例如 3，4-苯并芘、3、4、8、9-二苯并芘、3，4-苯并非等都是。有的K区虽强，但 L区也强，就不具有致癌活性，如1，2，7，8-二苯并丁省等。他们还用量子力学计算所得到的综合指标定出活性大小的具体数值，作为致癌与否的判断标准。

K 区理论的缺点是只考虑孤立分子，而没有考虑和什么物质作用，最终致癌物质是什么。这方面的理论还在不断发展中。

(4) 药物的作用机理：药物必须在进入体内到达受体部位后才产生效应，药物的立体结构应能和受体相适应，其电子分布应易于和受体结合。通过量子力学计算有助于了解药物的立体构型，通过一系列激动剂与拮抗剂的立体构型研究和对比，有助于了解受体部位的构象。例如用分子轨道理论研究组胺侧链的构象，发现邻位交叉式和对位交叉式的能级相差不多，因此这两种构象有可能并存，这又说明可能存在两种受体与这两种构象相适应。在药理实验中已经发现组胺有两种不同的生理功能，一种兴奋平滑肌，可被抗组胺药所拮抗；另一种兴奋胃液分泌，兴奋心房，舒张血管等，不能被抗组胺药所拮抗。Kier 在1968 年根据量子力学计算已推算出邻位交叉式的组胺具有兴奋平滑肌的作用，即后来阐明的 H_1 受体效应，对位交叉式者产生分泌胃液的效应，即 H_2 受体效应。用量子力学计算还能说明在酸性溶液中构象以对位交叉式为主的原因，引入甲基取代侧链的氨基，也使构象转为对位交叉，使取代化合物兴奋胃酸作用比组胺更强。这方面工作发展较快，逐渐形成了所谓量子药理学，成为量子生物学的一个重要分支。它对于提高药效、设计新药将能发挥有益的作用。

虽然量子生物学的研究已经取得了一些结果，但还只能说刚开始接触一些化学结构方面的问题，把量子力学应用于生命过程的研究，无论从理论与方法的可应用性以及对象的复杂程度方面，还有很多困难，因此目前量子生物学的研究还很局限，有待进一步深入。

(林克椿)

分子生物物理

分子生物物理是生物物理学的一个重要组成部分，是运用物理学的概念、理论与技术从分子水平研究生命物质与生命过程的一个领域。目前分子生物物理在整个生物物理学中已处主导地位，成为学科发展的主流。

生命物质一般都很复杂，具有非生命物质所没有的特征。生命过程是以生命物质作为它的结构基础而进行活动的特殊运动方式。非生命物质和生命物质都由原子和分子组成，它们都遵循着控制物质结构及其运动的一般规律。这是它们的同一性。这种同一性说明，生命过程的本质从分子水平加以阐明，必需广泛应用近代物理学的理论与技术，研究生物大分子的结构、物理性质、能量状态及其在完成功能过程中的变化与动力学。另一方面，生命过程毕竟是比物理与化学运动形式更为高级的运动形式，它们具有差异性。例如生物大分子之间的相互作用往往具有高度特异的性质，一个抗体分子可以从几千、

China

几万甚至十几万分子中识别出能够与其结合的一个抗原分子，非生命物质就不具备这种性质，充分认识到这种差异性才能避免简单化，才能对生命过程作出正确的分子水平的解释。

研究内容 分子生物物理研究的中心内容是生物大分子（首先是核酸与蛋白质）的结构与物理性质，以及这些性质的变化与功能过程的关系，从而在分子水平上阐明生命过程的基本规律。为了进一步理解这些性质的产生机理，有必要在更低的层次上研究分子内与分子间的相互作用，这样就进入到量子水平而与量子生物物理（量子生物学）相衔接。另一方面，把分子结构与性质的研究扩大到由多数大分子按一定规律所组成的体系（聚集态）对于理解细胞的的功能具有重要意义，对生物膜的应用就是一个典型例子。这方面的发展将逐步与细胞生物物理相衔接。

（1）生物大分子的结构：蛋白质与核酸等生物大分子都由数量较少的不同单位（20 种氨基酸、5 种核苷酸）相互连结而成。大分子的主链本身又有盘曲、折叠，并依靠各种较弱的作用力来维持一定的空间结构。二十世纪五十年代以来，由于 X 射线衍射技术的发展，对晶态分子的研究取得了显著成果，近代分子生物学就是在这种物理研究的基础上发展起来的。目前结构已搞清楚的蛋白质约达 100 种以上。这方面的研究仍在发展之中。仪器分辨能力的提高将有可能了解更多的结构细节；电子计算机的应用大大加速了结构测定的全过程；中子衍射技术的应用解决了 X 射线无法测定的氢原子的准确位置，对于了解氢键以及有氢参与的酶催化作用具有重要的推动作用。

晶态不是生物大分子在活体中的自然状态。不是所有的生物大分子都是易于获得适用于 X 射线衍射测量所必需的晶体。实际上生物大分子都处于细胞的水环境之中，作为极性分子的水将和大分子结合而形成水结构。在不同的温度、pH 等环境条件下以及在完成功能过程中，大分子的结构都将发生变化。例如蛋白质多肽链从 α 螺旋转变为无规则卷曲就是蛋白质变性时的一种常见现象。目前把主链的盘曲方式以及由此引起的侧链基团之间的空间关系称为生物大分子的构象。溶液中大分子的构象与构象变化的研究已成为近十余年来分子生物物理的研究重点之一。这种发展是和各种物理技术的发展密切相关的，其中特别是红外光谱、磁共振技术、荧光技术与激光 Raman 谱技术起到了重要作用，它们都能直接追踪溶液中大分子构象的变化。在理论研究方面，利用量子力学计算法得出构象能量图，从而可以推算出最有可能的构象，对溶剂效应的研究可了解水合位置，这些都为构象研究提供了依据。

（2）生物大分子的物理性质：生物大分子的物理性质包含的内容非常广泛，从其大小、形状、质量、旋光性、电荷分布、极性、分子局部粘度到分子的各种运动（例如移动、振动、转动、扩散、螺旋的形成与解开）与其相应的能量状态（电子能级、振动能级、转动能级及其变化）都属于物理性质的研究范围。在由许多分子结合而成为聚集态时，还将出现一些新的性质，例如半导体性，液晶态的性质、压电效应、有序性与流动性等等。大分子的物理性质和它的结构与构象密切相关。例如蛋白质变性时旋光色散谱（或圆二色谱）的改变反映其旋光性质的改变，而这种改变则是螺旋构象的减少和无规则卷曲增多的结果。

在物理性质的研究中，大分子的能态占有重要地位。这是因为任何一种发生在活体中的过程都伴随着能量的变化。肌肉收缩、视觉过程、氧化磷酸化作用、光合作用中的能量变化是研究较多的几个课题。从分子生物物理的观点来看，生物学功能都是和能量的产生、传递、储存与利用相关的过程。外界物理因素对于机体的作用，也都涉及能量的吸收、转移与利用，并与其对大分子结构的改变联系起来，成为理解其生物学效应的基础。例如用紫外线照射脱氧核糖核酸，被吸收的能量经常用于使胸腺嘧啶环的 5 位与 6 位间的C-C键打开，从而形成胸腺嘧啶二聚物。这一现象既说明了被吸收的能量向嘧啶环的转移，再被 5、6C-C键所捕获，也说明了照射后嘧啶结构的改变以及紫外线所造成损伤的原因。

在物理性质的研究中应用了大量物理技术。除了经典的渗透压、扩散、沉降、粘度、导电性的测定以外，近年来越来越多地应用各种新技术。例如用光散射法测定分子大小与分子量，用红外、紫外吸收与荧光分光光度术测定能态变化，用核磁共振技术测定大分子附近的水结构状态等。

（3）生命基本过程的探讨：分子生物物理在结构、构象与物理性质方面的研究成果为阐明生命基本过程提供了依据。在分子生物学中已经了解 DNA 的复制涉及两条互补链的解旋、拆离，每条链中的碱基按配对原则各与相应的碱基结合而成为二股新的螺旋。分子生物物理的任务在于充分利用理论与实验手段阐明解旋的动力来源，碱基配对中的相互作用力，根据碱基对彼此间的相对空间位置了解构象的动力学变化，以及由此而产生的复制本身的精确性与突变概率，在各种因素（例如紫外线、电离辐射与化学物质，特别是致癌因子等）作用下，DNA 分子的构象变化与局部损伤的形成和修复机理等等。关于酶的催化机理研究近年来也成为一个重要的课题，主要涉及酶的变构现象、化学修饰、用各种探剂标记研究微区的变化、底物、抑制剂与酶的结合及其专一性、金属离子的作用等。由于荧光与磁共振方法的应用，现已有可能直接追踪催化过程的不同阶段。

（4）分子内与分子间的相互作用力：无论是大分子结构、物理性质、能量状态以及生命过程中的分子变化都不可避免地涉及原子与分子之间的相互作用。生物大分子中的相互作用力分为强力与弱力两种。共价键与离子键属于强力，是构成蛋白质与核酸主链的力。氢键、偶极相互作用等属于弱力，在维持大分子构象中起重要作用。一定的构象取决于各种作用力之间的平衡关系，而构象的变化则取决于某些弱力的重新组合和外界因素对一些强力的破坏作用。所有这些作用力都涉及分子与原子外围

China

的电子运动，而描述这种运动必须运用量子力学的理论与方法。在分子生物物理的研究中，量子力学方法的应用已日益显示其重要性，并有独立成为量子生物物理或量子生物学这一更低层次分支的趋势(见"量子生物学"条)。

(5) 分子以上的结构研究：分子生物物理发展的另一趋向是研究由大分子所组成的体系，其中特别引起人们重视的是两个方面。第一是核酸与蛋白质相互关系的研究，这对于了解细胞核内染色体的结构与功能具有重要意义。利用分别与蛋白质及核酸相结合的双重荧光标记与能量转移的方法已能研究核酸与蛋白质相互结合时的构象改变。第二是人工膜与生物膜中各种成分（脂肪分子与蛋白质分子)的运动状况，特别是侧向运动。为此应用了多种荧光技术，例如荧光漂白恢复技术(FRAP)，荧光相关光谱术(FCS)以及磁共振技术等成为当前膜生物物理研究中的重要方向。

在医学研究中的意义 对于生命现象分子水平的研究，同样推动着医学本身的发展，使人们能从分子水平理解疾病发生过程的机理，监测疾病的发生与发展(诊断)，并为纠正分子水平的变化提供依据(治疗)。

二十世纪中叶以来，由于原子能事业的发展与核武器的使用，人类遭受高能辐射作用的可能性日益增加。辐射对生物大分子的作用涉及大分子中不同基团稳定性的研究、瞬时活性产物——自由基的研究、大分子局部损伤及其修复的研究，以及各种致敏剂与防护剂的设计与寻找等。实验表明，蛋白质在受照射后，不同部位所吸收的能量最终将转移到二硫键上并使键断裂。因此设计与寻找能阻断这种能量传递过程的药物就成为研究防护措施的有效途径之一。反之，为了增强射线对肿瘤组织的杀伤作用，减少它对正常组织的不利影响，依靠更易于吸收射线能量的致敏剂是一种重要的措施。

近年来免疫学已进入分子水平，关于抗体——抗原的相互作用占重要地位。分子生物学的研究已明确免疫球蛋白是由二条重链与二条轻链组成的结构。应用荧光标记抗原与能量传递的理论已能精确测定两个 Fab 段（结合抗原的片段)末端之间的距离，以及结合部位的结构与位置。关于抗体与抗原间特异相互作用的本质也正从理论与实验两个方面进行研究。与此类似的是药物与受体之间的特异作用。把药物本身的结构和各种激动剂与拮抗剂的结构作对比，已能逐步了解各种受体部位的构象、本质及其在相互作用中的变化。

研究分子生物物理问题的技术与成果在应用到疾病过程、病变组织、细胞和体液时，常能获得有意义的结果，有些甚至可能作为诊断的手段。七十年代以来用核磁共振技术研究肿瘤组织与血清，了解其中水结构与正常者的差异；用电子自旋共振研究正常组织、肿瘤及其它病变组织；用荧光偏振技术鉴别正常人与癌症患者血中淋巴细胞的胞浆等都已取得了引人注目的成果。深入研究这类问题不仅对疾病机理的了解有所帮助，并将有助于临床诊断与治疗等实际应用。

（林克椿）

生物体系中的水结构

生命现象不能离开水而存在。机体中不仅到处都有液体状态的水，而且还有按一定规律彼此结合，并和生物大分子相互结合的水，这种具有一定结构的水称为水结构。它是由水分子所特有的性质所决定的，并在生命过程中起着重要作用。

水具有一些很独特的性质。例如，在各种氢化物(H_2O、H_2S、H_2Se、H_2Te 等)中，水的融点和沸点特别高。水的比热和汽化热比一般液体要大，这对于机体维持一定的体温是极为重要的。此外，水的介电常数、表面张力等也比其他液体大得多，与外围电子数相同的各种元素或化合物(如 Ne、HF、NH_3、CH_4 等)相比，室温下只有水是液态，其它物质都以气态存在。这些现象说明，水分子之间具有较强的相互作用力，不易为一般的分子热运动所破坏。水分子之间的这种相互作用力是由其电子结构所决定的。

水结构 水分子由两个H原子和一个O原子组成。O原子外围有六个电子，其中二个是 2s 电子，四个是 2p 电子。由于 s 轨道和 p 轨道有一定程度的杂化，从而形成四个 SP^3 杂化轨道，其中两个轨道只有一个电子，可分别和H原子形成共价键，另外两个轨道中都有一对电子。这四个轨道分别指向一个正四面体的顶角，两个H—O键之间的键角约为 105°，如图 1 所示。

水分子中电子云的这种排布使整个水分子内的正负电荷分离：其中O原子附近有较多的负电荷，H原子附近有较多的正电荷。因此水分子是一种极性分子，具有永久偶极矩，其值为 1.84D（D为偶极矩单位 Debye)

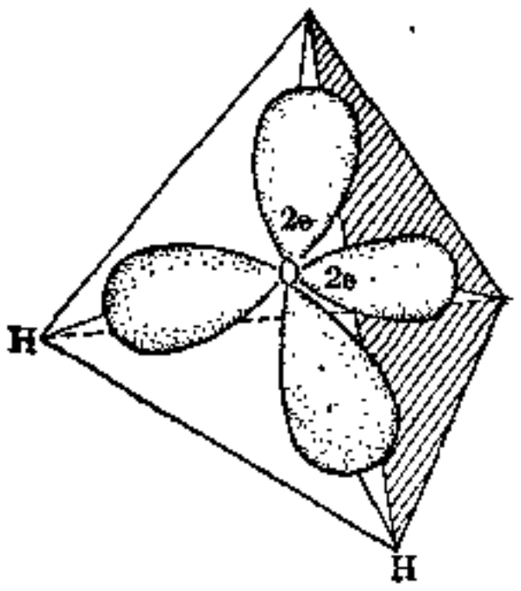


图1 单个水分子的四面体结构

当两个水分子相互接近时，一个分子的O原子与另一个分子的H原子之间可以通过氢键相互连结，每个水分子可以分别和另外四个水分子以氢键联系，形成图 2 所示的空间结构。水在结冰时就具有这种结构。用X射线衍射技术可测出同一分子中O与H之间的距离为 0.99 Å，形成H键的H与O原子的间距为 1.77Å，因此冰中每两个相邻O原子之间的距离为

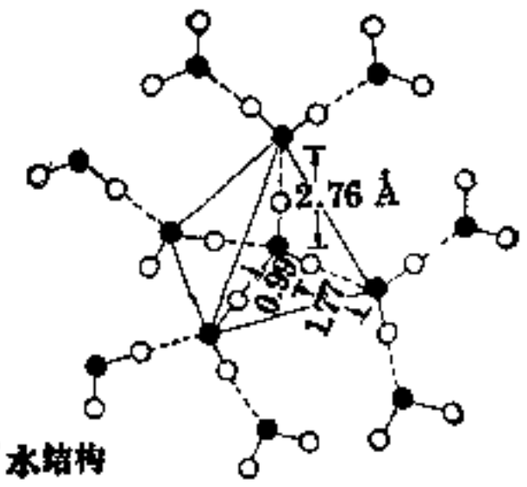


图2 水分子之间的相互连结关系
（● 为氧原子，○ 为氢原子）

2.76Å。当冰融化为水时，大部份氢键被破坏，但相邻水分子之间仍有一定的氢键联系。对水的X射线衍射研究表明，在10Å范围内，水仍具有结构，图3表示不同距离处的电子密度分布。图中峰所在位置相当于最接近的几个O原子之间的距离，而在10Å以外就不再出现峰。这证明，尽管水是液体，其中局部区域仍然存在着由几个分子连接而成的微小晶体，因此水也有一定的结构或有序性。

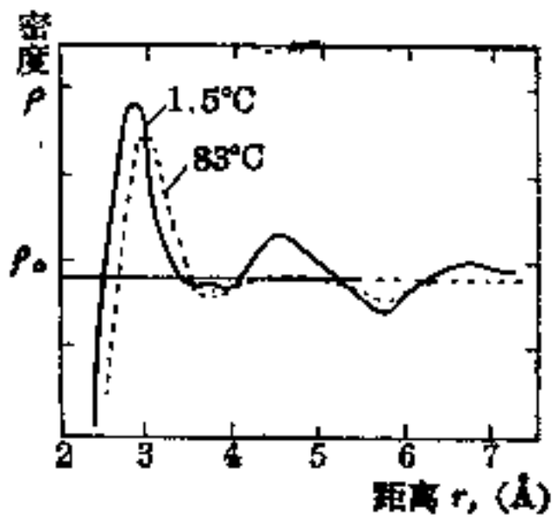


图3　液态水的径向密度分布

水化作用　溶解于水中的各种物质常能使水的物理性质与结构发生变化。例如阳离子由于带正电，将使极性的水分子沿着离子所造成的电场排列，在离子周围就形成了结合较紧密、有序性很高的水层，称为原初水化层（Ⅰ区）。远离该离子的为Ⅲ区，离子的电场实际上已无影响，该区的水呈正常的结构。介于Ⅰ、Ⅲ两区间的为Ⅱ区，其中水分子经常受到这两个有序区中水分子的影响并与其不断进行交换，因此Ⅱ区中的水有序性最差。由于离子的存在使水的有序性降低，所以溶液的热容量减小。离子浓度越大，则溶液的热容量越小(图4)。

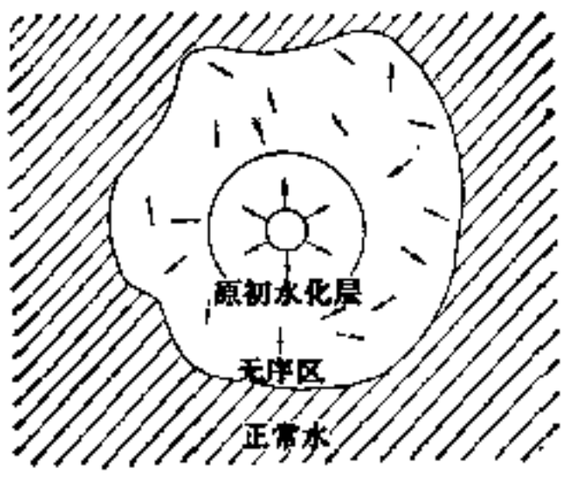


图4　阳离子水化的示意图

与此相反，具有疏水基团的非极性物质将使溶液的热容量增大，其与水分子的相互作用使水的有序性加强。现已肯定，在许多情况下，非极性分子周围的水分子能形成笼形结构，如图5所示。这种情况相当于非极性分子在水中形成空穴。

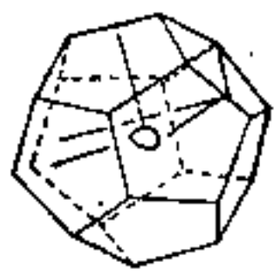


图5　水的笼形结构

水结构的生物学意义　处于水环境中的生物大分子由于本身具有各种不同类型的基团，显然将对水产生不同的影响。例如蛋白质具有疏水与亲水二种氨基酸侧链，蛋白质分子表面的带电基团将和阳离子产生类似的水化作用，而从蛋白质表面伸展出来的疏水侧链则将在水中产生空穴。一般来说，蛋白质的疏水侧链常位于蛋白质结构内部，而极性氨基酸则位于表面，这是因为亲水基团与水的相互作用比疏水基团的作用强得多。这样就使蛋白质的表面与其内部具有不同的物理性质。对于脂双层来说也是如此，脂双层中的烃链位于膜的内部，而极性带电基团则位于外部与水强烈作用。

由于上述原因，大分子或双层脂膜的外表面常能形成一层有结构的水(也称结合水)，由于相互作用很强，这一层水常和大分子或膜成为一个整体，并与其一起活动，成为一个较大的流体动力学单位。对于组织与细胞来说也是如此。组织中既有自由水，也有结合水。应用核磁共振技术可以测定自由水与结合水具有不同的弛豫时间。肿瘤组织与正常组织中自由水与结合水的比例不同，由此可以测出肿瘤组织与正常组织的区别(见"核磁共振"条)。

水结构还能从客观水平影响生物学行为，Pauling曾指出，许多全身麻醉药物并不具有很高的化学活性，例如$CHCl_3$、N_2O、CO_2、C_2H_4、C_2H_6、SF_6、N_2、Ar、Xe等，而且在它们之间也很难发现在化学性质上有什么共同性。但从物理学的观点看，它们都能改变神经细胞附近的水结构，从而破坏神经传导所必需的正常离子流。X射线衍射技术已经证明Xe、$CHCl_3$等周围能形成笼形水结构，并测定出每个Xe原子或$CHCl_3$分子分别结合了5¼与17个水分子。在形成笼形水结构时水的体积膨胀。可以设想，能阻碍水结构形成的任何因素都将使麻醉效果减弱。压力就是这类因素之一。实验已经证明，加压确能降低麻醉效果。

（林克椿）

生物大分子的激发态

生物大分子的激发态是指蛋白质与核酸等生物大分子吸收能量后，整个大分子能量提高的一种能量状态。分子的能态和分子的运动形式密切相关，分子的运动包括电子的运动以及原子核的振动与分子的转动。激发态是指电子能级的变化，生物大分子的激发态就是生物大分子吸收能量后的电子激发态。

生物大分子的激发态是分子生物物理的重要组成部分。生物大分子吸收能量后可以产生各种变化。因此研究蛋白质及其中的芳香氨基酸的激发态，可以提供关于蛋白质的构象、芳香氨基酸在蛋白质内所处的微环境，及其与相邻残基之间的相互作用、能量转移以及光失活的一些有用的材料，也可以有目的地进行选择性的化学改性，鉴别相邻的氨基酸残基等。对于核酸及其碱基、核苷酸激发态的研究，也可以提供紫外线对核酸损伤的详情，包括结构与能量的相互关系，以及光化产物的鉴别和形成机理。总之，研究分子的激发态，可以为各种能量光对生物大分子的损伤或有益效应提供生物物理学的分析和解释。

1950年以后，随着光谱技术、大分子提纯技术以及低温测量技术的发展，才广泛地开展了有关激发态的定量研究。其中特别是荧光光谱及磷光光谱技术成为研究生物分子激发态的重要手段，由于蛋白质及芳香氨基酸在室温下有很强的荧光，所以发展较快，以后又在低温(液氮)下测量了荧光和磷光。核酸及其组成的发光较弱，只有在解决了低温技术以后才发展起来，所以比蛋白质发光的研究迟十年左右。

分子的能态　一个处于基态的(S_0)分子，吸收光能后被激发而跃迁到最低单线激发态(S_1)或更高的单线激发

China

态（S_2等），由于处于更高的单线激发态能量更大，更不稳定，所以很快就丢失一部份能量降到S_1。当分子处于S_1时，若还具有较高的振动能级，就会在10^{-12}秒期间内，以热能形式释放而下降到最低的振动能级。这两种过程都叫做内转换，处于最低单线态能级的分子，可以多种形式释放多余能量：一种是全部以热能形式释放，分子回到基态(S_0)称为失活；另一种是能量在10^{-9}秒内以光子形式辐射而回到S_0，这叫做荧光；第三种形式是以热能形式释放一部分能量使分子处于三重态（T），此过程叫做系间交换。处于三重态的分子也不稳定，它可以以光子形式释放能量回到基态，这个过程叫做磷光；当然三重态分子也可以失活回到基态而不发光。单线激发态和三重态都是电子激发态，但前者的电子是配对的，两个电子的自旋方向相反，三重态的电子是不配对的，即两个电子自旋互相平行。由单线态到三重态，或者三重态到基态，在量子力学上是禁戒的，禁戒意味着发生的概率很小，但在某些外界条件影响下毕竟还是有可能发生的，所以磷光的寿命比荧光长。还有一种可能是处于三重态的分子，由于得到某些能量，它又可能回转到S_1，然后再以光子形式释放，这种发光本质上与荧光一样，只是时间上晚一些，所以叫做延迟荧光。

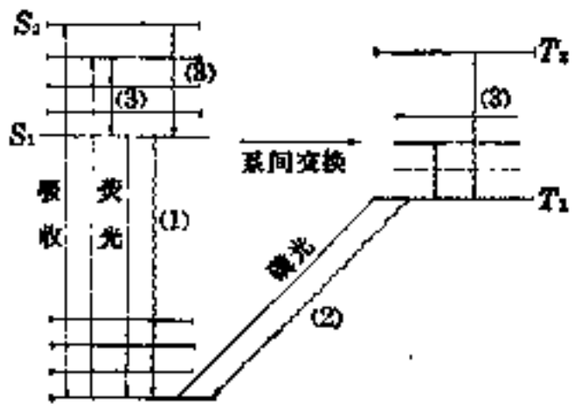


图　分子激发的能级跃迁图
(1)与(2)是失活过程，(3)是内转换

不同分子的荧光与磷光都有不同的光谱形状及峰值波长；不同分子也有不同的发光量子效率，即发射的光量子数与被吸收光量子数的比值，这叫做绝对量子效率；若是强度的比值则叫做相对量子效率。一个分子的发光，由于其本身或外界条件的影响往往会导致发光强度的减弱，称为猝灭作用；由于内在条件产生的猝灭叫做内猝灭，例如仅仅由于物质的浓度增加而产生的浓度猝灭就是一种内猝灭；由于外部条件而引起的猝灭叫做外猝灭，如由于杂质产生的杂质猝灭，由于氧而产生的氧猝灭等。研究发光的各种特征及参量，可以反映激发态的各种过程，如单线态与三重态及其能级大小、内转换与系间交换、荧光与磷光以及弛豫过程等等，这些都属于光物理过程。至于激发态分子会产生什么中间产物或其它的化学变化则属于光化学的范畴，两者很难截然分开，都是激发态的研究内容。近年来发展了快速光谱，就可在毫微秒或微微秒时间内观测到一些瞬变产物，对进一步了解这些物理与化学过程提供了有力的手段。

蛋白质的激发态　组成蛋白质常见的氨基酸有20种，但能发光的只有苯丙氨酸、酪氨酸与色氨酸等芳香氨基酸，它们的共同特点是含有苯、酚以及吲哚等芳香环，这些都是所谓共轭结构，其中有活动范围很大的电子（称为π电子）结构，π电子不是定位于单个原子上，所以易于被激发而处于激发态。在室温下研究蛋白质及氨基酸的发光，可以了解分子的单线激发态的能级大小、寿命及量子效率等；在低温下的研究不仅可测定其荧光，而且还可以测定磷光及二者的比值等，更重要的是对分子的三重态可以有较多的了解。

三种芳香氨基酸的能级次序是：苯丙氨酸＞酪氨酸＞色氨酸。它们都可在室温与低温下发光。游离苯丙氨酸可以发光，但在多肽或蛋白质中只有在不含酪氨酸与色氨酸而只含有苯丙氨酸的情况下（如多粘素菌B与短杆菌肽S）才能测出苯丙氨酸的发光。纯粹酪氨酸构成的多肽，其荧光与磷光量子效率都比酪氨酸低，但是两者的最大发光波长及磷光的寿命则与酪氨酸相似。色氨酸的荧光在pH=10时由于氨基去质子化而加强，而在更高pH值或pH≤3时荧光就猝灭。室温下色氨酸的荧光最大波长决定于溶剂性质，蛋白质中的色氨酸也有类似现象，由此可推论出色氨酸残基在蛋白质内部所处的极性环境。

Teale（1960年）把蛋白质分为两大类：A类蛋白质是只含酪氨酸不含色氨酸的蛋白质，这类蛋白质的激发光谱与酪氨酸的激发光谱一致，即其发光是由酪氨酸提供的。B类蛋白质是兼含酪氨酸与色氨酸的蛋白质。它的激发光谱与色氨酸的激发光谱一致，说明其发光主要是由色氨酸提供。因此，只要蛋白质中含有色氨酸，它的发光总是由色氨酸提供的。例如人的血清清蛋白，每一分子中含有17个酪氨酸与1个色氨酸，但它仍表现为色氨酸发光的特点。1977年发现还有一类C类蛋白质，即只含有苯丙氨基酸的蛋白质，具有苯丙氨酸的发光特点，如肾豆的超氧化歧化酶，每个酶分子中含有9个苯丙氨酸。另外在鱼肌肉中的拟清蛋白以及在马肝中的肝铜蛋白也属于C类蛋白质。

B类蛋白质和A类蛋白质在许多方面都有不同的表现。室温下B类蛋白质的色氨酸荧光光谱的峰位和游离色氨酸的荧光峰相比都向长波方向移动，叫做红移，在不同蛋白质中，这种位移的大小相差很大，可从315nm到345nm。但是A类蛋白质的荧光峰位则基本上与游离酪氨酸相同。B类蛋白质的荧光量子效率为游离色氨酸的一半，这说明吸收的能量丢失了一半，而A类蛋白质的荧光量子效率只及游离酪氨酸的1/5～1/10（ϕ＜0.04），能量丢失得更多。在77°K下，A类蛋白质的荧光最大波长稍有蓝移，即向短波方向移动。荧光量子效率稍有增加但仍低于自由酪氨酸；B类蛋白质在77°K下的荧光峰位都相同（λ_F=325nm），而荧光量子效率与室温时相比变动大得多（0.04～0.6）。低温下B类蛋白质的磷光也与游离色氨酸相似，磷光量子效率变化也很大，但都比游离色氨酸小得多，说明在三重态能级上也有猝灭作用。

核酸的激发态　核苷酸的最低单线激发态及三重态荧光量子效率都较低，系间交换的量子效率也相当小，但仍比磷光量子效率大。所以不论是单线态还是三重态，通过失活丢失的能量都是较大的。核苷酸的荧光在室温下往往被猝灭，这是因为单线激发态很容易失活的缘故。室

China 需要全本请访问 www.ertongbook.com