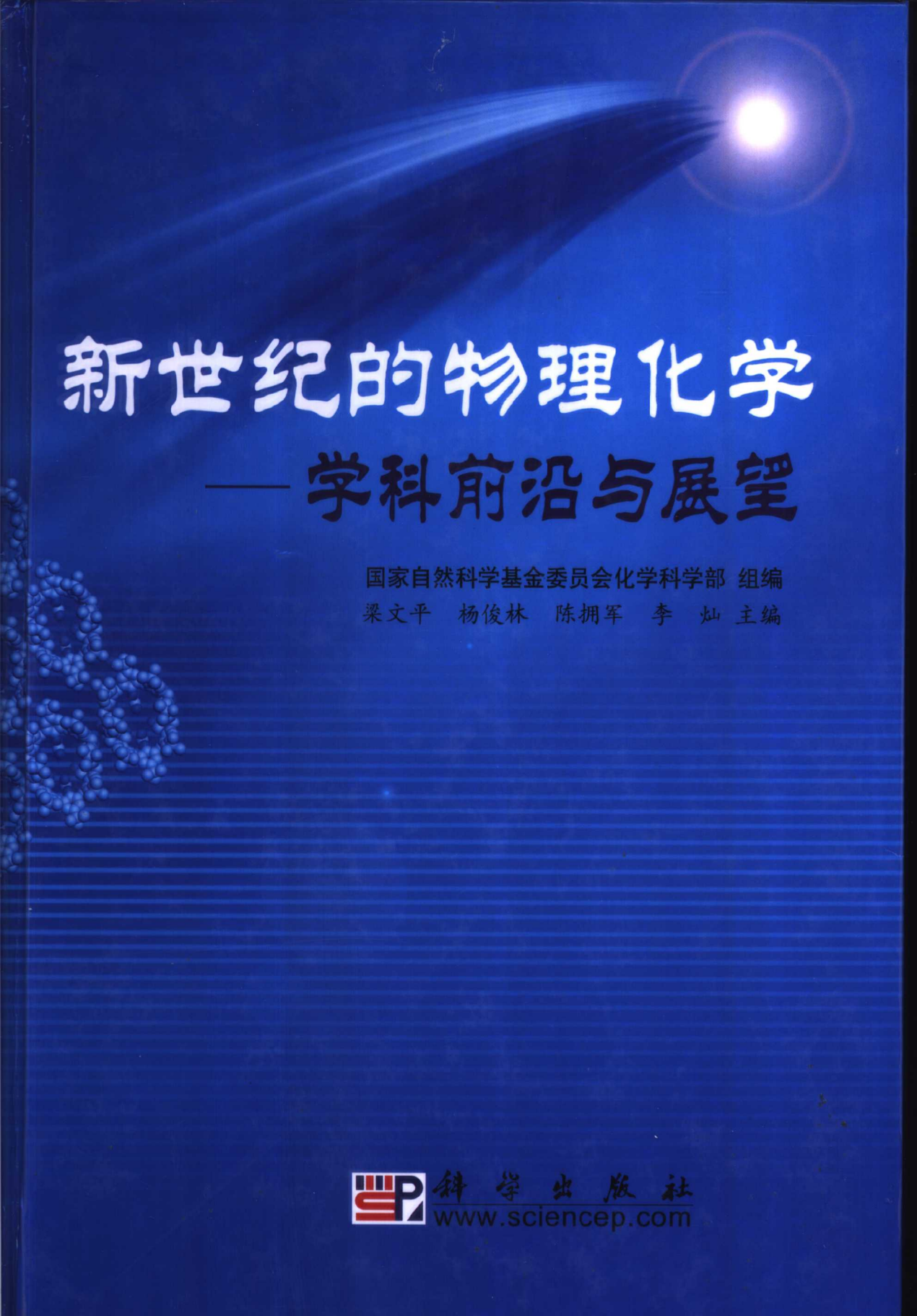




新世纪的物理化学

——学科前沿与展望

国家自然科学基金委员会化学科学部 组编

梁文平 杨俊林 陈拥军 李 灿 主编



科学出版社

www.sciencep.com

新世纪的物理化学 ——学科前沿与展望

国家自然科学基金委员会化学科学部 组编

梁文平 杨俊林 陈拥军 李灿 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书由国家自然科学基金委员会组织编写,70余位海内外知名专家学者从不同角度阐述了新世纪物理化学学科的研究现状,并对学科的未来发展方向和趋势进行了展望。全书共分10篇,分别讨论结构化学、理论与计算化学、催化科学、分子动力学与动态学、胶体与界面科学、电化学、分子聚集体化学、复杂体系的热力学、新材料及新能源中的物理化学以及物理化学中的方法与技术。最后,还介绍了近年来国家自然科学基金委员会化学科学三处资助的重大、重点项目。

本书可供从事物理化学及相关学科的科研工作者参考,对于基金的申请有一定的参考价值。也可作为高等院校化学、化工专业及相关专业的教师、研究生参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

新世纪的物理化学:学科前沿与展望/国家自然科学基金委员会化学科学部组编;梁文平,杨俊林,陈拥军,李灿主编.—北京:科学出版社,2004

ISBN 7-03-013095-2

I.新… II.①国…②梁…③杨…④陈…⑤李… III.物理化学-研究 IV.O64

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第022301号

责任编辑:杨震 吴伶伶/责任校对:包志虹

责任印制:钱玉芬/封面设计:王浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年4月第一版 开本:B5(720×1000)

2004年4月第一次印刷 印张:33 3/4

印数:1—2 500

字数:650 000

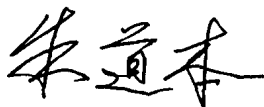
定价:65.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

序

在未来的 15 年内,我国要实现全面建设小康社会的伟大任务,这就对我国基础科学的研究提出了更高、更新的要求,也为基础科学研究的发展提供了极好的机遇。基础科学研究的发展需要学科的长期积累,同时也为学科充实更丰富的内容。21 世纪学科的发展将更关注学科的交叉、渗透和融合,将不断开拓新的研究领域、孕育新的学科生长点。化学是在原子、分子及分子以上层次上研究物质的形成与转化、分离与分析、结构与形态、功能与理论以及相关复杂体化学过程的科学。历史证明,化学在人类社会进步、经济与自然科学发展中发挥了极其重要的作用,是近代科学中最基础学科之一。它的战略地位在 21 世纪更为明显,在实现中华民族伟大复兴中将发挥更重要的作用。

物理化学是化学的最重要的基础学科之一。国家自然科学基金委员会化学科学部组织了“新世纪物理化学学科前沿与发展趋势”研讨会。在会上,70 余位专家和海外知名华人学者从不同学术背景热烈地畅谈了中外物理化学研究现状,展望了今后发展的趋势。《新世纪的物理化学——学科前沿与展望》一书集中反映了研讨会的成果。该书的出版将有利于读者更深入地了解物理化学发展的趋势,对推动我国化学在新世纪进一步发展有着重要意义。



2004 年 2 月 12 日

目 录

第一篇 结构化学

单分子化学物理.....	侯建国 杨金龙 朱清时(3)
生物大分子间的相互作用动力学问题.....	艾希成(8)
过渡金属团簇的最新发展动态和趋势	
.....	吴新涛 卢灿忠 曹荣 杜绍武 陈玲(14)
浅谈结构化学的发展及其与配位超分子化学的关系	苏成勇(21)
纳米尺度分子工程研究	王远 徐东升(31)
纳米科技的兴起与物理化学学科的发展机遇	万立骏(40)

第二篇 理论与计算化学

新世纪物理化学学科前沿与发展趋势——理论与计算化学	方维海(49)
量子化学领域的一些前沿问题和发展趋势	黎书华 江元生(52)
纳米结构材料的线性和非线性光学响应	程文旦(58)
介观化学体系中若干重要复杂性和非线性问题研究	侯中怀 辛厚文(66)
计算机模拟方法及其在物理化学中的应用	李泽生 吕中元(71)
线性标度电子结构方法	梁万珍(75)
应当进一步加强处理复杂化学体系的理论方法研究 ..	刘成卜 武剑 郑斌(81)
生物物理化学与新药发现	蒋华良 沈旭 沈建华 陈凯先(98)
有机/高分子光电功能材料的基本理论问题	帅志刚(103)
价键理论方法的研究进展与展望.....	吴玮 宋凌春 张乾二(108)
密度泛函理论的前沿和发展趋势.....	杨金龙 李震宇 贺伟(113)
多酸化学与分子设计.....	苏忠民 颜力楷 阙玉和(120)
非平衡态系统及不可逆过程物理化学的理论基础——化学反应体系的随机热力学.....	罗久里(125)

第三篇 催化科学

催化学科前沿与发展趋势浅议.....	王野 袁友珠 翁维正 万惠霖(133)
--------------------	---------------------

多相手性催化前沿和发展趋势·····	李灿 李晓红(142)
光催化学科的前沿与发展趋势·····	付贤智(148)
离子液体物理化学——物理化学学科发展的新方向·····	邓友全(154)
用于石油炼制和石油化工领域的新兴催化材料·····	慕旭宏(159)
二氧化碳的温和活化与碳酸酯的合成·····	孙予罕(165)
多相催化研究中的理论计算方法·····	王建国(174)
多相催化材料发展的一个新方向——从负载型纳米催化剂到纳米复合型或 纳米建筑型催化剂·····	徐柏庆(181)
生物催化技术的发展趋势及前景·····	辛嘉英 夏春谷(187)
有机-无机杂化介孔材料在催化领域的发展现状及趋势·····	杨启华(190)
不对称催化反应的应用基础研究项目·····	郑卓(195)
催化的纳米特性·····	包信和(202)

第四篇 分子动力学与动态学

面向新世纪的物理化学学科前沿与发展趋势和分子反应动力学研究前沿··· ·····	王鸿飞 邵久书(211)
量子分子动力学·····	张东辉(232)
立体化学反应动力学·····	韩克利(237)
分子动态结构发展的新趋势·····	翁羽翔(244)

第五篇 胶体与界面科学

关于胶体科学重点课题的几点想法·····	江龙(251)
用溶致液晶组建纳米材料的新途径·····	陈晓(255)
溶液中两亲分子有序组合体结构、性质的调控与应用·····	黄建滨(260)
利用有机模板合成具有特定形态、结构的无机材料·····	齐利民(266)
表面科学的研究现状与未来发展趋势·····	吴凯(273)
界面分子组装·····	刘鸣华(283)

第六篇 电 化 学

纳米结构半导体材料的光电化学·····	林原(293)
二相界面固体电解质膜的形成与性质调制·····	李伟善(299)
腐蚀电化学及其研究方法的前沿与趋势·····	林昌健(311)

液/液界面电化学的进展及其发展趋势	邵元华(316)
纳米材料原子排列结构层次的电化学催化	孙世刚(321)
离子电池的进展	江志裕(325)
初探纳米电化学之发展	田中群 毛秉伟 向娟 吴德印(333)

第七篇 分子聚集体化学

基于主客体作用的荧光传感器研究进展	
..... 丁立平 高莉宁 陈亚芍 房喻(345)	
空心结构的金属纳米颗粒的制备和性能	王海水 席时权(360)
超分子化学	吴骊珠 佟振合 张丽萍(363)
有机分子和高分子的光物理和光化学性质及其在超高压条件下的特殊行为	杨国强(368)
有机纳米结构的构建及其光电性能研究	姚建年(372)

第八篇 复杂体系的热力学

复杂流体的若干物理化学问题	沈伟国(393)
超临界流体和离子液体化学热力学及其在绿色化学与技术中的作用	
..... 韩布兴 刘志敏 姜涛 何俊 吴卫泽 张建玲(399)	

第九篇 新材料及新能源中的物理化学

太阳能光催化分解水制氢研究	李灿 雷志斌(409)
基于生物学原理与材料的微纳米结构制造(合成)原理与方法	
..... 顾宁 王静 徐丽娜 何世颖 周凯常 谭逸斌(414)	
纳米电子学	陈萌 黄维(423)
氢能与燃料电池技术现状和发展趋势	陆天虹 邢巍 孙冬梅(429)
关于移动氢源基础研究的若干看法	沈俭一(442)
高能二次电池的前沿与发展趋势	夏永姚(448)
纳米多孔材料的研究现状及发展趋势	赵东元(455)
具有高水热稳定性和高催化活性的新型有序介孔催化材料	肖丰收(461)
纳米化学——机遇和挑战	张锦 刘忠范 朱涛(468)
有机/聚合物激光材料与激光器	马东阁(475)
中温固体氧化物燃料电池	程谟杰(479)

第十篇 物理化学中的方法与技术

介绍“物理化学年度评论”	张存浩(487)
微米尺度固液体系的物理化学问题和创新契机	
..... 田昭武 林华水 周勇亮 田中群 蒋利民(496)	
化学生物学给物理化学带来新的发展机遇	赵新生(502)
单分子力谱:从分子、界面到超分子结构	张希 王治强(505)
质谱与气相离子化学	刘淑莹(509)
核磁共振波谱学前沿和发展趋势	邓凤 刘买利 叶朝辉(514)
物理化学的现状和发展趋势	周午纵(520)

附 录

附录一 国家自然科学基金物化学科面上、重大、重点基金资助情况	(527)
附录二 国家自然科学基金物化学科杰出青年基金和海外、香港、澳门青年 学者研究基金	(530)

第一篇

结构化学

单分子化学物理

侯建国 杨金龙 朱清时

(中国科学技术大学结构分析重点实验室和选键化学重点实验室 合肥 230026)

摘 要 本文简要介绍单分子化学物理研究的重要意义、发展趋势和当前国内外研究现状,包括我们近期的研究结果与进展。最后提出若干有利于推进国内单分子科学发展的建议。

关键词 单分子;扫描探针技术;化学物理

一、引 言

无论是对化学反应机理的研究、电子器件的研发还是对生命过程的认识,当今科学技术已全面进入极细微尺度时代,因此单分子化学物理的研究显得尤为重要。单分子化学物理就是对处于自由状态、衬底表面或复杂凝聚相环境中的单个分子、团簇、单链及生物大分子的化学物理特性进行研究。它不仅为传统的化学、物理和生物学提供了新的机遇和挑战,同时在新材料和新器件方面孕育了巨大的潜在应用背景,是一个重大基础研究课题^[1-3]。

早在量子力学建立的初期,理查德·费曼就梦想着能在原子、分子尺度上观察和操纵物质世界,基于扫描探针显微技术(SPM)和光学技术的单分子科学方法使人们初步实现了费曼的梦想——直接研究和操纵单个原子或分子^[4,5]。单分子层次的某些现象将与宏观现象(系综平均现象)有着显著的差异。现在人们可以从实空间(局域到原子尺度)、实时或极短时间内(如飞秒)去检测单分子化学物理性质,甚至可以把单分子作为周围“纳米尺度环境”的监测器,用单分子科学方法研究分子与环境的相互作用。

在单分子层次上,许多有关化学物理的基础研究都展现出新的生机,如人们已利用扫描探针显微技术在确定单分子在衬底表面的吸附取向,直接观测单个小分子离解反应,对单个分子内的化学键进行选择性地加工,单个共价键强度进行直接测量,实现DNA分子切割和折叠等^[6,7],这些成果在国际一些著名刊物(*Science*, 2000, Vol. 283, No. 5408; *Chem. Phys.*, 2002, Vol. 281, No. 2-3; *J. Chem. Phys.*, 2002, Vol. 117, No. 24等)上以专刊形式做了相应的综述。随着实验技术和理论水平的进一步完善和提高,人们将会对新型分子结构、在表面的吸

附行为、化学反应本质与选控和分子器件等问题在单分子层次上开展研究,并将取得突破性进展。

二、单分子科学的发展趋势

在单分子化学物理研究方面,国际上的主要研究方向与发展趋势有:①单个化学键的选控和选键化学,利用 STM-IETS 实验手段可以操控和表征单个 CO 分子与过渡金属原子之间的化学键^[2];②发展研究检测单分子化学物理性质的实验方法和技术,如最近发展的扫描探针显微镜的 dI/dV 技术^[6,7],可以获得金属与笼状之间的杂化轨道的原子级分辨率图像,可以“看到” $Dy@C_{82}$ 中掺杂金属原子,从而确定 Dy 相对位置。尤其在生物方面,发展新的谱学方法来研究相应的生命过程和生理效应显得尤为重要;③单分子层次上的化学反应本质和选控研究,目前最重要的实验手段为激光光谱,若能与其他一些实验方法联用,就可能获得更多的重要信息;④新型单分子制备(如合成、掺杂、修饰和组装),构建分子器件,研究分子电子学中的相关基础科学问题^[9];⑤单分子光谱及基于单分子探针的检测技术;⑥单链上大分子中次价键的本质与选控以及单链大分子的折叠等。

三、当前国内外的研究现状

单分子的表征、检测与操纵是当前国际上的研究热点之一。基于分子中物质转移(如电子和质子转移等)和能量转移(如局域模振动等),利用谱学和图像等实验手段来研究单分子的几何和电子结构、化学键的形成与断裂、分子在表面的吸附性质等基础问题。譬如,我们利用超高真空低温扫描隧道显微技术对单个 C_{60} 、二维 C_{60} 畴和三维体 C_{60} 的性质进行研究,可以判断单个 C_{60} 分子在 Si (111) - (7×7) 表面不同吸附位置的吸附取向,在 Au 表面组装单层硫醇表面再沉积单层 C_{60} 分子,在较大偏压和超低温条件下观察到 C_{60} 分子的笼状结构和二维取向畴,与理论计算模拟结果吻合相当好,而在高分辨率的 STM 图像中多层 C_{60} 分子表现出超单胞格子^[6,10-12]。基于扫描探针显微术、荧光探针、光镊技术等实验手段,可以对分子进行操控,并利用分子自身特性,进而制备具有特殊性质的分子器件,如分子场效应管、分子导线、分子开关、分子整流器、分子二极管和分子存储器等。在单分子尺度下,物质表现出许多新现象和奇异效应,对这些新现象、新效应的揭示将导致一些科学问题的突破,并将推动高新技术的创新与发展。单分子器件是分子电子学的一个热点,利用可控劈裂法和扫描探针技术等实验手段已成功制备出这类极小尺度(约 1nm)的器件^[9],并通过测量

分子器件的输运性质,探讨各种因素包括界面行为对器件输运性能的影响,研究不同信息载体(电荷、自旋、波函数)的动力学过程,从而设计出具有各种特殊性质的分子器件。目前国际上有些研究组织利用在溶液或者基质隔离等环境中一些特别分子的光谱测量,利用单分子光谱受局部环境的影响,达到以单分子作为探针探测局部物理化学环境的目的。

单分子体系的合成、制备、修饰和组装是单分子科学研究的基础和原动力。人们不断地合成和制备出具有特殊性质的分子,尤其是具有广泛应用前景的笼状分子、纳米管、分子线、高分子链和分子膜等。研究各种实验谱学或图像技术来表征分子的结构和性质,大力发展与完善修饰与组装技术,深入研究其机制,探索掺杂改性规律。目前,大分子的折叠,尤其蛋白质分子折叠,在生物和物理等学科已吸引广大科研工作者的极大兴趣。研究内容包括大分子在溶液中的单链折叠与组装过程,利用激光和荧光探针等实验技术来探讨大分子在复杂流体(即胶束、囊泡、微乳液、微凝胶以及浓溶液和半浓溶液)中的单链折叠、缔合、扩散、穿透等动力学行为和热力学行为,尤其是分子单链折叠与各种次价键的关系。

当然人们也一直也关注和重视单分子化学物理的基础研究工作。如通过分子束(典型的有激光光谱实验方法)等现代化学物理实验方法与量子化学计算方法的结合,研究分子势能面、偶极矩面和过渡态等,研究一些基本的化学反应机理和反应通道,理解化学反应的本质。现在将实验工作与理论预研工作有机紧密结合已慢慢成为单分子科学的非常重要的一个研究模式,如各种纳米管与富勒烯笼状分子,深入探讨分子的结构与物性的关系。利用光谱学和扫描探针(如 STM 和 AFM)等实验手段,并通过拟合实验谱学曲线和模拟实验图像,去研究分子与表面成键特征、电荷转移效应和衬底对分子电子结构的影响等基础性问题。如富勒烯分子由于其独特的结构和性质,受到了广泛的重视。近年来,人们发现富勒烯分子笼状结构内可包裹着一个或几个特定的金属原子。它们可以显著地改变富勒烯分子的物理和化学性质,在单分子纳米电子器件等方面有着广泛的应用前景。富勒烯分子笼里包裹的金属原子的位置及其与碳笼的相互作用,是包裹体富勒烯研究中十分困难但又是必须解决的关键问题。已有的谱学、X 射线衍射和透射电子显微术等技术由于无法对单个分子进行表征,因而不能完全解决上述问题。我们通过 dI/dV 显微术成功地实现了对 $Dy@C_{82}$ 扫描隧道电流微分谱测量及理论模拟,能够同时对单分子的电子态进行位置空间和能量空间的表征。通过对 $Dy@C_{82}$ 单分子的研究表明:该单分子中包裹的金属原子 Dy 与 C 原子存在着轨道杂化。这些杂化轨道的空间分布可以通过不同能量条件下的扫描隧道电流微分谱图像显示出来。将实验结果与理论计算进行比较,就可以推论出金属原子在碳笼内的相对位置。这为基于单个富勒烯分子的纳米器件的原位探测提供了新技

术,也为解决单分子结构表征与探测研究中一些悬而未决的科学问题提供了新的途径。

随着原子团簇(量子点)尺寸的减小,其电子结构将表现出分立能级结构(即量子限域效应)。通常,人们谈论量子限域效应时,没有考虑原子团簇的几何结构和形状等因素。体材料研究中的非晶化方法常用于改变材料的性质,而这一方法能否扩展到纳米尺度还是一个未知数。我们成功地利用化学方法制备出了非晶态的 Pd 纳米团簇^[13],利用扫描隧道显微术,特别是扫描隧道谱(STM/STS),研究并比较了晶态与非晶态的 Pd 纳米团簇的电子结构,发现非晶化明显地抑制了量子限域效应,在更小的尺度上,非晶态的 Pd 纳米团簇仍然表现出准连续的能级结构。这一结果表明,非晶化方法可以将原子团簇的量子尺寸效应扩展到更小的尺度,这对于进一步研究室温条件下工作的纳米器件有着十分重要的作用^[14,15]。

为了促进单分子化学物理的研究,给实验提供可靠理论指导和依据,除了利用已成熟的计算程序和商业软件外,非常有必要发展和完善新的理论计算方法。如,利用含时密度泛函方法来研究动力学演化过程,利用线性标度理论或采用模型势来模拟原子个数达成千上万的大分子,利用 QM/MM 来研究生物等分子结构和电子性质等。

四、若干建议

在单分子化学物理基础研究方面,我们与国际的差距并不明显,且具有较好的研究基础。为了在单分子化学物理研究上取得一批国际先进水平的科研成果,除基于已有的研究基础,紧扣国际发展动态,采取一些举措显得非常必要。如明确单分子化学物理的研究目标,强调化学、物理、生命科学等多学科的交叉与渗透,凝聚并优化组合现有的研究力量,发展和完善研究单分子的实验技术,加强国内外合作,紧密结合理论与实验,争取研究经费支持等,这样将非常有利于推进单分子科学的相关研究,取得新的突破。

参 考 文 献

- [1] Joachim C, Gimzewski J E, Aviram A. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature*, 2000, 408: 541
- [2] Ho W. Single-molecule chemistry. *J. Chem. Phys.* 2002, 117 (24): 11033~11061
- [3] Nazin G V, Qiu X H, Ho W. Visualization and spectroscopy of a metal-molecule-metal bridge. *Science*, 2003, 302: 77
- [4] Binnig G, Rohrer H, Gerber C, Weibel E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 1982, 49 (1): 5760

-
- [5] 杨金龙 (Yang J. L.), 李震宇 (Li Z. Y.), 侯建国 (Hou J. G.), 朱清时 (Zhu Q. S.). 单分子科学进展 (Progress in single molecule science). 物理 (Wuli), 2000, 29 (10): 579~583
- [6] Hou J G, Yang J L, Wang H Q, Li Q X, Zeng C G, Lin H, Wang B, Chen D M, Zhu Q S. Identifying molecular orientation of individual C_{60} on a Si (111) - (7×7) surface. Phys. Rev. Lett, 1999, 83 (15): 3001~3004
- [7] Taninaka A, Shina K, Sugai T, Heike S, Terada Y, Hashizume T, Shinohara H. scanning tunneling microscopy/spectroscopy studies of lanthanum endohedral metallofullerenes. Nano Lett, 2003, 3 (3): 337~341
- [8] Wang K D, Zhao J, Yang S F, Chen L, Li Q X, Wang B, Yang S H, Yang J L, Hou J G, Zhu Q S. Unveiling metal-cage hybrid states in a single endohedral metallofullerene. Phys. Rev. Lett, 2003, 91 (18): 185504
- [9] Reed M A, Zhou C, Muller C J, Burgin T P, Tour J M. Conductance of a molecular junction. Science, 1997, 278: 252
- [10] Hou J G, Yang J L, Wang H Q, Li Q X, Zeng C G, Yuan L F, Wang B, Chen D M, Zhu Q S. Topology of two-dimensional C_{60} domain. Nature, 2001, 409: 304
- [11] Yuan L F, Yang J L, Wang H Q, Zeng C G, Li Q X, Wang B, Hou J G, Zhu Q S, Chen D M. Low-temperature orientationally ordered structures of two dimensional C_{60} . J. Am. Chem. Soc, 2003, 125 (1): 169~172
- [12] Wang H Q, Zeng C G, Wang B, Hou J G, Li Q X, Yang J L. Orientational configurations of the C_{60} molecules in the 2×2 superlattice on a solid C_{60} (111) surface at low temperature. Phys. Rev. B, 2001, 63 (8): 085407
- [13] Lu W, Wang B, Wang K D, Wang X P, Hou J G. Synthesis and characterization of crystalline and amorphous palladium nanoparticles. Langmuir, 2003, 19: 5887
- [14] Hou J G, Wang B, Yang J L, Wang K D, Lu W, Li Z Y, Wang H Q, Chen D M, Zhu Q S. Disorder and suppression of quantum confinement effects in Pd nanoparticles. Phys. Rev. Lett, 2003, 90 (24): 246803
- [15] Wang B, Wang K D, Lu W, Wang H Q, Li Z Y, Yang J L, Hou J G. Effects of discrete energy levels on single-electron tunneling in coupled metal particles. Appl. Phys. Lett, 2003, 82 (21): 3767~3769

生物大分子间的相互作用动力学问题

艾希成

(中国科学院化学研究所, 分子动态与稳态结构国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 蛋白-蛋白、蛋白-DNA (或 RNA) 间相互作用是生命科学中重要的基础科学问题之一, 人们已经从生物学、遗传学、生物化学以及生物物理等方面对其稳态结构和功能做了大量的研究, 动力学研究可以使人们对其功能和微观机制的认识和应用提升到更高的层次。动力学研究必须基于在稳态结构研究的基础上广泛开展多学科间的交叉合作, 并发展相应的新概念、新方法和新手段, 这些研究不仅对揭示其微观相互作用机理及结构功能关系, 而且对基因工程、药物设计和肿瘤治疗等诸多方面都具有重要意义。

关键词 生物大分子; 核酸; 蛋白; 动力学研究

对基因工程及随后的蛋白质工程的深入研究, 为生命科学的发展开辟了一个新纪元。人们借此认识到生命体系在分子水平上的活动规律是由多种因素构成的复杂网络共同支配的, 其中广泛涉及金属离子 (及其配合物)、蛋白质、酶、DNA、RNA 以及环境等因素之间的复杂相互作用——既有化学键合 (共价键、非共价键) 的强相互作用, 也有库仑力和分子间力以及亲、疏水性结合的弱相互作用等。这些相互作用不仅限于特定结合位点, 还强烈依赖于分子间的特异性识别区域的识别基团性质, 并且和生物分子的构象变化 (动态结构) 密切相关。在上述复杂相互作用网络中, 蛋白-蛋白、蛋白-DNA (或 RNA) 的相互作用是生命体系中最为重要和基础的环节, 如基因的表达、转录、遗传变异及损伤修复等过程大多都是在蛋白的参与下进行的; 它们同时也是最为复杂的和庞大的相互作用体系 (目前人类基因组研究已经发现了 3 万多个基因片断和对应的 10 万个蛋白表达)。迄今为止研究人员已经利用分子生物学、遗传学、生物物理以及生物化学的手段、方法对生物大分子 (蛋白、核酸) 的稳态结构及相关功能做了大量工作, 也有了一定认识; 但是对其相互作用的动态结构及微观机制尚了解甚少。针对后者, 当前国内外的研究焦点主要集中在探讨蛋白-蛋白、蛋白-DNA (或 RNA) 间相互作用的超快过程动力学的微观机制, 然而很多工作只是处于初步探索阶段。因此, 综合运用已经建立的生物、化学和物理等学科中的概念、方法和手段, 在稳态结构和功能研究结果的基础上, 开展对生物大分子间相互作用的动态结构和过程 (动力学) 的研究, 不仅对揭示其微观作用机理, 而且对基因工程、药物设计以及疾病治疗等诸多应用方面都具有非常重要的理论和实际意义。

蛋白与 DNA 相互作用伴随着相关大分子构型的变化以及随后的特异性区域识别, 两者之间究竟有何关系, 产生特异性识别及构型变化的驱动力是什么, 生物大分子间相互作用的性质(作用力类别)是什么, 所有这些与生理学功能之间又有何对应关系等等, 都是人们关注而又亟待研究的问题。染色体末端的端粒 DNA 结合蛋白 Pot1, 它结合于端粒 DNA 单链末端(TTAGGG), 对保护染色体的稳定性和完整性具有重要作用^[1]; 遗传学和生物化学研究证实, 从酵母到哺乳动物细胞中 DNA 双链断裂损伤的同源复合修复过程是在 Rad52 组蛋白的参与下进行的, 其中包括 Rad51、Rad52 和 Rad54^[2]。Sugimoto 等通过免疫沉淀反应等生物学方法发现 Mec1 和 Ddc1 蛋白与 DNA 损伤位点独立发生作用, 而且 DNA 损伤位点的识别存在两种不同的机制^[3]。R. Kanaar 等采用原子力显微技术系统研究了人体 Rad54 (hRad54) 蛋白与 DNA 的相互作用, 并证实 hRad54 与 DNA 的结合导致了 DNA 构型的变化, 同时 hRad54 在 DNA 靶分子上形成的超螺旋结构是推动 hRad51 蛋白实现 DNA 同源配对的主要动力^[4]。Ito 等利用核磁共振手段研究了 RecA/Rad51 组蛋白与 DNA 的相互作用, 通过 RecA/Rad51 蛋白与单链 DNA 结合的三维结构分析发现了一类新的 DNA 扩展结构, 脱氧核糖的 2'-亚甲基基团与相应碱基的疏水相互作用使得碱基可以水平转动, 是单链和双链 DNA 之间异源复制子联合体形成过程中同源识别和碱基配对的基础^[5]。真核细胞中的基因表达一般都是在与 DNA 特定序列结合的多蛋白复合体系的参与下进行的。控制基因表达的多蛋白复合物可以由结构相似的蛋白组成, 也可以由不同结构类型的蛋白组成, C. Wolberger 等采用多位同型置换和异型置换多波长 X 射线散射法系统研究了 GA-结合蛋白 GABP 与 DNA 的相互作用, 获得了 GABP α / β 中 ETS 类蛋白-锚蛋白异型二聚体与 DNA 特异性结合形成的三元体系的晶体结构^[6] (分辨率为 2.15Å)。另外, D. C. Rees 等进一步在理论上探讨了含有吡咯、咪唑和羟基吡咯环的聚酰胺二聚物对 B 型 DNA 小沟中的 A·T, T·A 区域的识别机理, 并从理论上模拟了 DNA 与结合蛋白的相互作用机理^[7]。蛋白与 DNA 相互作用的理论与结构分析以及遗传学、生物化学研究表明, 蛋白通过与 DNA 的相互作用可以调控许多基因的转录、遗传变异及损伤修复等过程。此外, 来鲁华等采用圆二色谱和等温滴定量热方法研究了通过单体肽 GCN4-M 及以二硫键连接的二聚体肽 GCN4-D 模拟 GCN4 蛋白与 DNA 的特异性相互作用, 证实二聚肽比单体肽与 DNA 结合具有更强的特异性识别能力^[8]。综上所述, 人们已经从生物学、分子生物学、生物物理、生物化学、小分子化学模拟以及化学热力学等不同方面, 对蛋白与 DNA 相互作用的体系确定、与功能直接相关的稳态结构表征、相互作用选择性识别位点的结构表征、相互作用力类型以及选择性识别能力等进行了广泛研究, 这些结果是进一步进行动力学研究的重要基础。

DNA 长程电荷传递体系是进行动力学研究的、最经典的生物大分子相互作