

58.17113
YX11

量子 生物学概论

姚新民 编 著

武汉大学出版社

责任编辑 钟雄文

ISBN 7-307-00811-4/Q·26

定 价：1.70元



量子生物学概论

武汉大学出版社

1990年·武汉

内 容 简 介

全书共分十一章：第一章是绪论，概括地介绍了量子生物学产生的必然性、重要性、理论指数和近似方法；第二～五章主要是在量子生物学中用到的一些量子力学基本概念；第六～十章是量子生物学计算用的分子轨道法；最后一章是量子生物学应用概要。

本书可作生命科学、量子化学和计算物理等有关专业的大学本科生、研究生教材，也可供有关教师和科研技术人员学习参考。

量子生物学概论

姚新民 编著

*

武汉大学出版社出版发行

(430072 武昌 珞珈山)

武汉大学印刷厂印刷

*

787×1092 毫米 1/32 7.625 印张 170 千字

1990 年 9 月第 1 版 1990 年 9 月第 1 次印刷

印数：1—1000

ISBN 7-307-00811-4/Q·26

定价：1.70 元

前 言

近年来,有关量子生物学的研究发展很快,特别是随着分子生物学的进展,要求在电子水平上理解生物现象的本质将进一步增加,因而希望本书能为我国量子生物学的发展起抛砖引玉作用。

在本书有些章的后面加有附录,其内容多半是公式推导和方程求解,这种形式虽不多见,经实践证明对数学不太熟的人是有助益的。

在出版过程中,得到武汉大学教务处、出版社、教材科和物理系等领导的大力支持;在内容和表述形式方面,物理系的黄景宁教授和学报的胡心如编审提出很多有益的修改意见;在具体问题上,生物医学物理教研室和研究室的领导给予很多具体帮助,有些教师和同学参与了部分工作,在此一并感谢。

量子生物学是一门新兴的边缘学科,涉及面很广,由于作者水平有限,再加上时间仓促,肯定有不妥之处,请批评指正。

编著者

1990年5月

于武昌珞珈山

目 录

第一章 绪论	(1)
附录[I] 量子生物学中常用的理论指数	(7)
第二章 波函数和薛定谔方程	(14)
§ 2.1 物质波和测不准关系	(14)
§ 2.2 波函数	(16)
§ 2.3 薛定谔方程、力学量平均值和算符	(20)
附录[II] ∇^2 算符在球坐标系的表达式	(26)
第三章 简单体系的薛定谔方程求解	(30)
§ 3.1 自由粒子	(30)
§ 3.2 势阱中的粒子	(31)
§ 3.3 分子的转动	(36)
§ 3.4 分子的振动	(42)
附录[III] $\Theta(\theta)$ 方程的解法	(48)
附录[IV] 分子振动波函数的归一化系数	(51)
第四章 单电子原子轨道函数	(53)
§ 4.1 波动方程的分离	(53)
§ 4.2 $R(r)$ 方程的求解	(56)
§ 4.3 电子自旋和自旋轨道	(61)
附录[V] $R(r)$ 方程的解法	(65)

第五章 多电子原子轨道函数	(70)
§ 5.1 氢原子	(70)
§ 5.2 Slater 行列式波函数	(78)
§ 5.3 电子组态及其轨道波函数	(81)
§ 5.4 Slater 轨道函数	(84)
附录[VI] 微扰理论	(87)
[VII] $\frac{1}{r_{12}}$ 在球坐标系的展开和求 $E^{(1)}$ 值	(94)
第六章 双原子分子轨道函数	(99)
§ 6.1 BO 近似	(99)
§ 6.2 氢离子	(100)
§ 6.3 氢分子	(107)
附录[VIII] 椭圆坐标计算	(110)
第七章 多原子分子轨道函数	(118)
§ 7.1 ASMO 法	(118)
§ 7.2 ASMO SCF 法	(125)
§ 7.3 Mulliken 布居数	(131)
第八章 单纯 MO 法	(133)
§ 8.1 杂化轨道	(133)
§ 8.2 定域轨道和离域轨道	(135)
§ 8.3 σ - π 分离	(136)
§ 8.4 HMO 法概要	(139)
§ 8.5 分子图	(146)
§ 8.6 推广的 Kückel 分子轨道法(EHMO 法)	(149)

第九章 半经验 MO 法 (153)

§ 9.1 PPP 法 (153)

§ 9.2 CNDO 法和 CNDO/2 参量化 (159)

§ 9.3 其它各种忽略微分重迭法 (164)

附录[X] 单中心和多中心积分 (167)

[X] 重迭积分和双中心库仑积分 (168)

第十章 非经验 MO(或从头算)法 (175)

§ 10.1 Gauss 函数的定义和性质 (175)

§ 10.2 多中心积分的计算 (177)

§ 10.3 基函数系 (180)

附录[XI] 将双中心化为单中心 (184)

[XII] 求归一化系数 (186)

[X III] 几个数学公式的证明 (187)

[X IV] GTO 基重迭积分 (190)

[X V] GTO 基动能积分 (191)

[X VI] GTO 基核吸引能积分 (193)

[X VII] GTO 基电子排斥能积分 (198)

第十一章 量子生物学应用概要 (207)

§ 11.1 研究课题的选择 (207)

§ 11.2 基集合、几何构型和程序的选择 (211)

§ 11.3 坐标系变换 (212)

§ 11.4 对生物体内电子和质子转移的研究 (215)

§ 11.5 对核酸的研究 (218)

§ 11.6 对蛋白质的研究 (222)

主要参考文献..... (235)

第一章 绪 论

1970 年以量子物理学家 Löwdin、分子药理学家 Purcell 等为主发起成立了国际量子生物学学会 (ISQB)。它的成立标志着量子生物学正式诞生并为其发展奠定了基础。

量子生物学也叫量子生物物理学，是理论生物物理的一个重要组成部分。它是以量子力学作为工具在生物学问题上的应用，也就是从电子水平来理解生物现象的学问。

科学发展的历程表明，边缘学科对于促进科学的发展很重要。量子生物学是一门新兴的边缘学科，因而已引起国内外物理学、量子化学、生物学、医学、农学和药理学等各方面工作者的重视，参加研究的人数倍增，特别是年轻的科技工作者更加关心。

量子生物学是现代生物学的重要基础之一。量子力学与化学结合产生了量子化学，而量子化学现已渗透到所有的化学领域，而且到了离开量子化学就不可能论述现代化学的程度。关于不带电荷的氢原子是怎样结合起来成为氢分子的，这个问题使化学家们苦恼了 100 多年，最终是用量子力学才使上述问题得到解决。在生物学中象遇到这类本质问题时，例如蛋白质的螺旋为什么右旋？决定氨基酸三联体密码的因子到底是什么？恐怕不在电子水平上来探讨，其本质是不能阐明的。从化学角度来看，生物的组成成分也是分子。因此，量

子力学在阐明生物的本质时也同样会发挥重要作用。象“花是红的”，今天已经知道这是由于花中色素的易动性 π 电子被可见光激发所造成的结果，人们只有在电子水平上解释其奥秘时，才明白了这一生物现象的本质。

量子生物学是量子力学和分子生物学发展的必然结果。到十九世纪末，经典的物理理论已经发展到相当完善的地步。但同时人们又发现黑体辐射、光电效应和原子光谱等新的物理现象不能用经典理论解释。为了解决这些难题，1900年普朗克提出“能量子”的假说，解释了黑体辐射；1905年，爱因斯坦提出“光量子”假设，解释了光电效应；1913年，玻尔提出电子绕原子核运动的“轨道量子化条件”假设，阐明了原子光谱。通过对上述问题的研究，确立了光的粒子性，关于光的波动性早已确立，因而人们明确了光具有波粒二象性。在这种思想启发下，1924年德布罗意提出物质波的假设，他认为微观粒子（如电子、中子）都具有波动性，后来得到证实。从而人们明确了一切微观粒子都具有波粒二象性。从测不准关系知道，微观粒子的运动不能用牛顿运动方程描述，后来由薛定谔和海森伯同时用不同方法建立了描述微观粒子运动的方程，通常称作薛定谔方程，从而完成了量子力学的建立。量子力学研究的对象从氢原子、氢分子逐步扩大到比较复杂的分子，结果导致量子化学的产生。进一步发展则涉及到有机分子和具有生物意义分子之电子结构及其与活性的关系，从而量子力学开始闯入生物学领域。生物学的发展是从群体、个体、器官与组织、细胞和分子等越来越深入。到1953年由Watson与Crick用X射线衍射分析法研究了遗传的主要物质DNA，提出了DNA的双螺旋结构模型，促进了分子生物学的发展，并带动遗传学、细胞学、药理学、免疫学、病理

学等各学科相继深入到分子领域。不管是作为结构基础的分子内相互作用，还是作为能态变化基础的分子与光子、分子与分子之间的相互作用，都涉及原子与分子外围的电子。可以说，生命过程的进行不能离开电子，并且必须用量子力学来描述电子的运动。其实早在1902年，de Vries就曾提出过生物现象突变的概念，其实质就是量子化的表现。不过当时量子力学还没有产生，不具备两者相互联系的条件。

量子生物学作为生物学的基础，对于生物学的进展还远远没有发挥它的巨大作用，是今后不断发展的科学。同时也要看到生物是无可比拟的复杂和神秘，还受到近似方法的可靠性和计算机容量的限制，不能认为只要进行了量子力学的计算，一切问题都可以立即解决。

量子生物学研究的问题，实际上已经涉及到了分子生物学的各个领域。例如：重要大分子（蛋白质、核酸）的物理性质、各级结构与功能的研究；酶的催化机理和结构关系的研究；酶与底物、酶与辅酶、抗原与抗体之间特异相互作用的研究；高能磷酸物的电子构型与能量关系的研究；药物作用机理的研究；致癌物质作用机理研究；活体中的电子、质子能量转移与转化关系的研究等等。从问题的性质看，大体可分四个方面：①分子间相互作用力的性质，这个问题的研究是整个量子生物学的基础；②生物分子的电子结构与反应活性，这是当前研究的一个重要方面；③生物大分子构象与功能的关系，由于分子生物学的发展，对一些基本问题要求作更深入的了解，加上电子计算机功能的改进，计算这些比较复杂的体系成为可能，因而对这方面的研究目前很受人们重视；④特异相互作用与识别机理的研究，由于这个问题在生物学中占有特别重要的地位，因而也是目前深受人们重视

的一个方面。

量子生物学用的理论指数，是否要考虑特有的指数，处理非生物界现象用的理论指数是否照样适用，这是一个有待研究的课题。作者认为，既然生物成分没有超出化学上所处理的分子范畴，因而，量子化学的指数在量子生物学中应该同样适用；另外，由于生物现象的复杂性也必将补充一些有关指数，这是将来的事，暂不讨论。当然，用量子力学的方法是不能说明一切生命现象的，还要与统计力学、信息论等其它有关学科紧密配合。目前，量子生物学中经常使用的理论指数，即解薛定谔方程后所得到的结果有：轨道能量、总能量、离域能、超离域性、电子密度、键级等。其中有的主要是说明体系的能量状态，即能量指数；有的主要是说明体系中各原子成键的性质，即结构指数。这些指数用计算机可以求得，在实验领域广泛使用。有关这些理论指数的推导见附录 [I]。

生物分子是由许多原子组成的一个复杂体系，量子生物学就是把量子力学用来处理这种复杂体系的全部计算过程，并从计算得到的各种参量（或指数）来说明这个体系的结构、能态及其变化与生物学活性和生命过程的关系。这就必须求解描述此体系中电子状态的薛定谔方程，可是，量子力学目前只能对二体问题精确求解，而对于具有二个以上电子的体系，只能近似求解。因此，到目前为止，提出了许多近似方法，大致分为：分子轨道法（MO 法）和原子价键法（VB 法）。前者认为电子是在整个分子中运动，后者认为电子是局限在原子或键的周围。就计算的容易程度而言，MO 法较优越，因此，目前最常用的是分子轨道法。

根据成键情况把价电子分为 π 电子和 σ 电子。通常说的

全价电子是包含 π 电子和 σ 电子，而全电子是包含内壳层电子在内的整个分子的全部电子。另外在解薛定谔方程时，涉及到电子的动能、势能和电子之间的相互作用能，后者的计算量最大，是多中心积分。MO 法依照近似的程度，大致分为单纯的、半经验的和非经验的等三种 MO 法，如表 1.1 所示。

表 1.1 不同近似程度的 MO 法

种类	名 称	处理的电子	电子间的相互作用
单 M 纯 O 的 法	ILMO 法 (简单 Hückel MO 法)	π 电子	不考虑
	EHMO 法 (推广的 Hückel MO 法)	全价电子	
半 (S C F) 经 验 M O 法	P P P 法	π 电子	考虑(但用 实验值代替 部分精确 计算)
	CNDO 及 MCNDO 法 (全略微分重迭及其改进法)	全 价 电 子	
	INDO 及 MINDO 法 (间略微分重迭及其改进法)		
	NDDO 及 MNDO 法 (略双原子微分重迭及其改进法)		
非 (S C F) 经 验 M O 法	ab, initio 法 (从头算法)	全电子	考虑(精确 计算)

另外考虑波函数的精度和电子的相互作用，还有 SCF 法和 CI 法。从提高近似程度的顺序看：Hückel 法→ASMO 法→ASMO SCF 法→ASMO SCF CI 法。

量子生物学是以量子力学和量子化学作基础，这涉及到一定的数学，给人们的印象是难度较大；对量子力学和量子化学有一定基础的人来讲，由于处理的对象是很复杂的生物体系，所以也感到棘手。当然，想把量子生物学掌握得很好确实存在一定困难，但绝不是可望而不可及。为了满足不同程度读者的需要，这里作如下安排：首先把量子生物学的基本研究方法和它的应用概要作为讨论的主要内容，尽量使数学不熟的人也能读懂；其次把用到的数学或重要推导，选一些作为附录，以便满足想进一步了解量子生物学的读者需要；最后，列出与量子生物学有关的主要参考书目，供给想全面、系统和深入地掌握量子生物学的读者参考。

其中第一个层次是我们讨论的重点，内容大致可分三个方面：第一方面是量子生物学基础，主要是量子力学的基础知识。这里不可能也没必要系统而又严谨地介绍量子力学，因为量子生物学不是量子力学加生物学，所以只扼要地介绍在计算中涉及到的一些量子力学论题。第二方面是量子生物学理论和方法，主要是分子轨道 (MO) 理论及其算法。第三方面是量子生物学应用概要。由于篇幅限制，关于量子生物学的应用这里不可能作系统介绍。

附录

[I] 量子生物学中常用的理论指数

1. 轨道能量*

设 $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$ 为丁二烯 4 个 π 电子(或 1, 2, 3, 4 个位置)的原子轨道。丁二烯的分子轨道是

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3 + c_4\chi_4 \quad (I.1)$$

轨道能量期望值为

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{h} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (I.2)$$

其中 $\hat{h}$ 为有效哈密顿算符。将 (I.1) 式代入 (I.2) 式, 得

$$E = \frac{c_1^2\alpha_1 + \dots + c_4^2\alpha_4 + c_1c_2\beta_{12} + \dots + c_2c_1\beta_{21} + \dots}{c_1^2 + \dots + c_4^2 + c_1c_2s_{12} + \dots + c_2c_1s_{21} + \dots} \quad (I.3)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= \int \chi_1 \hat{h} \chi_1 d\tau \\ \beta_{12} &= \int \chi_1 \hat{h} \chi_2 d\tau \\ s_{12} &= \int \chi_1 \chi_2 d\tau \end{aligned} \right\} \quad (I.4)$$

* 有关公式的推导待学完第六章后可进一步了解。

α_1 称做库仑积分, β_{12} 称做共振积分或交换积分, s 称做重迭积分。为了简单起见, 利用单纯 MO 法的 Hückel 近似进行化简, 得

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha \quad (\text{I. 5})$$

$$\beta_{13} = \beta_{14} = \beta_{24} = \cdots = 0 (\text{不键连}) \quad (\text{I. 6})$$

$$\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{34} = \beta (\text{键连}) \quad (\text{I. 7})$$

$$\left. \begin{aligned} s_{12} = s_{23} = s_{34} = s_{13} = s_{14} = \cdots = 0 \\ s_{11} = s_{22} = s_{33} = s_{44} = 1 \end{aligned} \right\} \quad (\text{I. 8})$$

从而 (I. 3) 式化为

$$E = \frac{\alpha(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2) + 2\beta(c_1c_2 + c_2c_3 + c_3c_4)}{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2}$$

或

$$\begin{aligned} E(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2) &= \alpha(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2) \\ &+ 2\beta(c_1c_2 + c_2c_3 + c_3c_4) \end{aligned} \quad (\text{I. 9})$$

利用变分法, E 的最小值由 E 对 c_1, c_2, c_3, c_4 的偏微分方程式全等于零决定。(I. 9) 式对 c_1 偏微分, 得

$$\frac{\partial E}{\partial c_1}(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2) + 2Ec_1 = 2c_1\alpha + 2c_2\beta \quad (\text{I. 10})$$

因 $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$, 故

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0 \quad (\text{I. 11})$$

同理

$$\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0, c_1\beta + c_2(\alpha - E) + c_3\beta = 0 \quad (\text{I. 12})$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_3} = 0, c_2\beta + c_3(\alpha - E) + c_4\beta = 0 \quad (\text{I. 13})$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_4} = 0, c_3\beta + c_4(\alpha - E) = 0 \quad (\text{I. 14})$$