

化学与生物学中的激发态

C. 瑞 德 著

科 学 出 版 社

化学与生物学中的激发态

G. 瑞 德 著

高 謹 譯

科 学 出 版 社

1 9 6 3

C. Reid
Excited States in Chemistry
and Biology
Butterworths Scientific Publications
London, 1957

內 容 簡 介

在本书开始的章节中，对于量子力学的基础作了简要而清楚的叙述。然后作者力求运用量子力学的基本原理描述了原子和分子光谱、激发的形式和机制、跃迁的规律等。进而对于化学和生物学中的重要问题（分子间和分子内能量交换、荧光反应、高能辐射的效应等问题）从量子力学观点作了详细的探讨。与本书内容有关的一些重要数学问题（如群论）附于书末附录中。本书可供生物物理学、生物化学、物理学、化学工作者阅读。

化学与生物学中的激发态

C. 瑞 德 著
高 謹 譯

*

科学出版社出版（北京朝阳门大街117号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第061号

北京市印刷一厂印刷 新华书店总经售

*

1963年8月第一版

1963年8月第一次印刷

（京）0001—2,900

书号：2803 字数：174,000

开本：850×1168 1/32

印张：6 1/4

定价：1.20元

序 言

生物化学的现代发展速度说明，在不久的将来我们有可能了解大多数生物过程的详细的化学作用。但是，如果我们不比过去更加重视物理机制，即使这种化学作用都知道了，我们还是不能彻底了解这些生物过程是如何实现的，以及细胞组织精密状态是如何维持的。任何研究领域发展为精密科学都要经过几个连续的阶段，这些阶段可粗略分为(1)宏观水平，(2)显微水平，(3)分子水平，(4)亚分子水平。每一阶段一般都是从描述静态现象开始，然后转入对经验关系的探讨，并进而研究现象的动力过程。用充分的远见考察起来，导使各种生物科学达到今天地步的研究规模，似乎是不可避免的。

在有机化学技术发展起来之前，除了在宏观水平和显微水平两方面有完全描述性的研究以外，难得有什么成就。但是，有机化学本身产生于人们对生物材料的兴趣，颇晚才出现的。与有机化学有关的现代生物化学的发展，只是由于这个科目本身的复杂性。

物理学和物理化学在生物学中的应用，遵循着完全不同的途径。生物化学吸收了很少的“经典的”物理化学知识，已经能够对许多代谢途径的化学给予几乎完全的描述。在某些物理学实验方法的帮助下，已经获得关于生物高分子性质的大量知识，并且在较粗糙的水平上获得与特异性催化过程有关的各种酶的知识。

在上述发展时期中，几乎是在科学研究的另一极端，量子理论开始被运用到分子结构问题上来，并且“量子化学”的概念也开始和经典的物理化学融合起来。这就为详细研究化学反应机制提供了新的方法。它最初的定量上的成就是在较简单的各种系统方面，人们期望量子理论能够提供对生物学家在今后若干年内有很大用处的精确计算，看来还是为时过早。但是，由于运用量子力学概念常常可得到有价值的定性结果。由于量子力学并不建筑在一

般所熟悉的宏观现象的基础上，同时也可能由于量子理论本身有一套十分专门的术语，因此大多数生物学家和许多化学家并不采用能级和位垒的概念来研究化学反应，他们只认为，化学反应只是沿着能量上可能的途径所产生的变化。

本书的目的，在于对比较重要的有关分子激发和相互作用的物理概念加以概述，并且试图运用这些概念来阐明少数化学和生物学课题，但并不涉及“经典的”光化学领域，因为在这方面已经有不少出色的著作可供参考。我希望本书能够激起生物科学研究者，在本书所提供的內容的基础上，进一步去求得更全面更系统的量子化学知识。

后面几章所讨论的课题有广泛的征引，编入了截至1956年8月所发表的最新资料。但由于本书篇幅所限，内容方面不能不有所选择（取舍之间主要的是决定于作者的兴趣），因此有许多方面省略了。

G. REID

1957年2月

目 录

序言	(iii)
第一章 导言	(1)
化学反应的物理机制	(1)
活化的络合物	(2)
激发和电离过程在化学反应中的相对作用	(4)
离子、基团以及激发态的寿命	(5)
第二章 电子能级	(8)
早期的量子理论	(8)
波动力学的基本原理	(12)
波动公式	(16)
薛定谔公式应用于束缚电子	(20)
从量子力学的观点研究分子、氢分子	(29)
多原子分子	(37)
第三章 光谱	(47)
原子光谱基础	(47)
分子光谱	(49)
跃迁矩	(52)
$n-\pi$ 跃迁	(53)
跃迁的偏振化	(59)
光谱带上的强度分布	(61)
激发分子的化学性质	(63)
第四章 激发机制	(67)
引言	(67)
激发态的“许可性”及其寿命	(70)
无辐射跃迁	(71)
伴随无辐射跃迁所产生的效应	(72)
顺-反异构化作用	(74)
第五章 三线态	(77)

禁戒性与寿命	(77)
三綫能級的位置	(83)
較高的三綫能級	(86)
三綫态的重要作用	(87)
三綫态与双基团	(88)
沿三綫态进行的化学反应	(89)
有游离氧参加的反应	(92)
蛋白质的长寿命磷光	(101)
第六章 分子間和分子內的能量交換	(105)
交換机制	(105)
重疊轉移 (交換)	(106)
电子轉移	(107)
长距离“偶极-偶极”轉移	(112)
分子內的能量交換	(117)
分子定向	(118)
第七章 螢光反应	(127)
引言	(127)
化学螢光	(128)
活有机体	(134)
第八章 視觉	(142)
一般概述	(142)
視色素	(144)
色素的蛋白质成分	(148)
光譜敏感度实验	(149)
視色素的作用机制	(150)
第九章 高能輻射的效应	(156)
引言	(156)
原发的能量下降阶段	(157)
次級电子	(160)
輻射的化学效应	(161)
氧效应	(169)
溫度效应	(171)

外加物质的影响	(172)
类辐射效应	(175)
附录	(177)
I 在一維空間薛定諤方程式中哈密顿算符的厄密的性质	(177)
II 群論概述	(178)
III 与時間有关的激扰理論	(196)
IV 分子間远距离能量轉移	(199)
V 跃迁几率(簡化的处理)	(202)
名詞索引	(205)

第一章 导 言

化学反应的物理机制

十九世紀化学积累了大量的描述性資料。人們对于化学反应的研究,特别是在有机化学領域內,直到較近时期主要注意了由反应物到产物的轉变。有机化学的巨大成就,的确仍然具有这种特点。但是,持有物理学观点的有机化学家,意識到在反应物相遇和产品分离的中間阶段,必然存在着以前所不了解的原子的結合,因而对于反应的机制日益关心起来。离子和自由基已經不单是动力学家的术语,而逐漸成为化学的普通詞汇了。例如,当酸性試剂作用于芳香族分子时以及在許多其他反应中,我們发现阳碳离子被假定而且屡次被証实为形成的中間产物。至于基团的情形也是一样,我們不再限于考察象三苯甲游基这样的稳定的类型。活性高得多的物质,如甲游基本身,原来首先被假定来解释許多热反应和光分解反应的动力学,目前已用光譜法和质谱法証实甲游基的存在,并且測定了它的浓度。对于反应的中間物的这种确証和描述,較之对反应物和产物的中間环节缺乏知識的这一情况,显然是向前推进了一大步。只有积累了有关这种中間物的大量資料,我們才能对某种反应途径为何优胜于其他途径的問題加以解答。

但是,对于反应机制的研究也可以在另外的水平上进行。当我們所定义的化学反应正在进行时,必然要发生原子的重新排列,这包括重的带正电荷的原子核移动到新的平衡位置。在以后的章节中我們会了解得更清楚,原子核重新排列之所以产生,是由于在电子重新排列而形成的新电場中,原子核趋向于占据位能最小的那些位置。由此可見,原发的化学反应过程显然是电子的过程,而我們的最初想法必然是考虑到分子的几何位置并未改变的反应系統,但电子的分布却和孤立的反应分子不同了。根据量子力学的

观点来看，只有当反应分子内在常态下未被占据的轨道被某些电子所占据时，才可能达到这种情况。换言之，某一化学反应的最初步骤——甚至在离子或基团中间物形成之前——必然涉及到电子激发态。

在我们所研究的反应中，一般说来，参与反应的物质在单独存在时是稳定的。处于原有平衡状态的电子受到最初的激扰时，势必造成该系统的位能暂时性升高，虽然当接近新的平衡构型时这种位能可显著降低。那么催化作用的中心问题，是使引起电子原发移位所必须供给的外源能量减少到最低限度。由于我们可以合理地认为，异质催化作用是生物化学的中心问题，所以对于这种“原发移位”过程的重要意义是不会估计过高的。关于此问题的详细理论探讨，属于化学反应的动力学范围，读者可参阅有关的著作^[1,2]。在这里我们只对某些基本概念加以讨论。

活化的络合物

当两物质间进行反应时，我们可以设想，参与反应的全部原子的构型不断地发生变化。一般说来，在坐标变动很小的情况下，如果除去外界作用，系统仍能恢复原来的状态。但如坐标的变化超过一定的临界限度，则将产生系统的重新排列，而且反应过程将朝着形成产物的方向进行。介乎这两种状态之间的中间构型，是一种亚稳定平衡点，称为活化的络合物。

在直线状三原子系统的情况下（比起非直线状系统来，这种系统更容易设想，并易于加以数学处理），例如在如下的反应中，



我们能很容易地以位能 E 为纵坐标，以 CO 分子和不断接近于它的氧原子间的距离 r 为横坐标所绘成的二维空间曲线图来表示（图 1a）。 r 很大的情况代表分离了的反应物，这种状态的位能常规定为零，而 B 则代表二氧化碳的稳定平衡位置。在这种情况下，假如第二个氧原子从碳原子一边沿着 $\text{C}-\text{O}$ 分子的轴进入体系，则任何重新排列也不需要，而且实际上反应是不具有能垒的。

在多原子分子間发生反应的更为一般的情况下，就不能选用如此简单的单一坐标系統来表示位能的变化。我們可以示意地以二維空間的曲線来表示这种情况，其纵座标表示能量，横座标为“反应坐标”代表整个系統构型进行的变化。如果我仍取分离的反应物的能量为零，則曲線將呈图 1 b 的形式，曲線上的凸起部分 A 代表活化的絡合物的构型和能量。

有时选择系統中分离的原子的能量为零，很大的 r 值相当于“分离的原子”的状态。在这种情况下，存在着两个位能最小值，因为反应物和产物都比分离的原子更为稳定。此种情况如图 1 c 所示。

因此，如何实现某一化学反应的問題，也就是如何能够提供足够的活化能以克服能垒的問題。如果某系統能够被加热的話，可借助加热的方法来解决这一問題；若該系統能够因吸收光而被誘导，也可通过輻射的途径；或者当該反应附近有另外的放热化学反应时，也可由此取得活化能。在本书中將以大量篇幅詳細討論此問題。

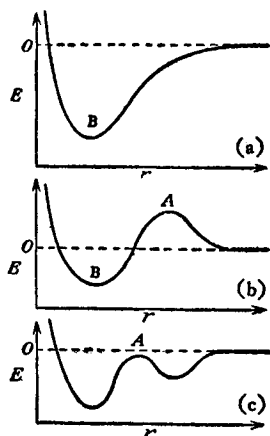


图 1 表示化学反应动力过程的位能曲線类型

(a) 无需活化能的化合；(b) 反应需通过形成活化的絡合物 A ，当 $r=\infty$ 时反应能量等于分离的反应物的能量；(c) 同 (b)，当 $r=\infty$ 时反应能量等于分离的原子的能量。

图 1 中示意曲線的类型，代表两种处于电子基态的分子間发生重新分配过程时的位能变化。换言之，在位能变化过程，虽然电子軌道会发生一定的扰乱(用量子学的術語來說，就是一些电子部分地利用某些新軌道)，但是这种重新排列过程是連續进行的，而且并不伴随电子突然跃迁到更高的能級。因此在第二章中所討論的激发态的含义并不包括“活化的絡合物”在內。实际上为了誘发这种激发态，我們必須深刻地改变位能条件，当然也就是改变反应的进程。这种状况如图 2 所示，图中点線代表試剂在激发态时的

位能。在这种特殊情况下,反应的能垒已完全被激发所排除,因此若系統事先被激发,则可以預期,反应将以較高的速度沿 $R \rightarrow A \rightarrow P$ 途径进行。当然,这并不是激发必然要导致的结果。我們应当考虑到,在多原子分子的反应中,許多原子核可同时改变它們的相对位置。因此,如果要反映过程的真实情况,图 2 应当是多維空間的,而且应当以更为复杂的图形来表示許多可能的激发态与反应物和反应产物的能量之間的关系。在第三章中将对能量曲綫的問題詳加叙述。

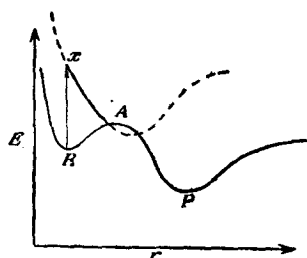


图 2 从反应物 R 沿任一反应物的激发态 x 至产物 P 的反应途径。垂直箭头代表激发过程。

激发和电离过程在化学反应中的相对作用

如果我們供給一个分子的能量足够改变它的构型,則可能发生两种过程。一个电子可能升迁到与分子結合較弱的状态,常常(虽然不是永远)迁移到远离原子核的軌道上;或者在能量足够的情况下,电子可能完全离开分子而留下一个正离子。如果供給的能量大大超过价电子的結合能,例如当物体受到 X 綫或快速粒子的照射时,則这两种过程都可能发生。它們的相对作用决定于如下一些因素,如介质的介电常数,激发态的寿命,离子再結合的几率,以及多余的能量以热能发散的方式。在凝聚相中,由于相邻分子的碰撞,形成的离子并不飞离很远,而通过庫仑力的吸引它們往往重新結合起来。在这种情况下,自由基(具有一个或数个非偶电子的不带电荷的基团)在反应中因而起着重要的作用,而整个反应过程是十分复杂的。因此在研究反应机制时,在一开始我們將探討那些由严格控制的小能量所引起的激发过程,然后再涉及高能現象。可以預期,研究較簡單过程所得到的数据,将有助于了解更为复杂的高能过程。

在正常的生物系統中,我們知道电离在所有代謝过程中起着

重要的作用。我們应当預料得到，因輻射而产生的在正常时不存在的那些离子将会引起机体內深刻地变化。除了实际由激发性輻射所誘导的連鎖反应，例如视觉現象、光合作用、向光性以及在后面章节将叙述的各种“光动力”效应，或例如导致輻射发射的那些反应(生物发光)，关于在正常条件下激发态在生物学反应中的作用問題，目前尚缺乏直接的証据。但是大量間接材料証明，許多生物学反应的进行确实包含激发态的机制。由于新的激发能源的引入将会产生同样深刻的輻射效应。細胞中富有脂肪的区域較之富有水分的区域更难产生电离，在这种区域可以預料激发态反应可能占优势。我們发现直接利用激发能的那些生物器官(叶綠体、視网膜)类脂浓度最高，正好与这一概念相符合。

离子、基团以及激发态的寿命

某种活化的形式，無論是离子、基团或是激发分子，都可能通过如下两种途径之一而消失。

1. 可借助几种途径恢复其原来的非活化形式——离子俘获一个电子，基团与其他活化形式相結合，激发分子通过物理过程而简单地丧失其能量。

2. 在去活化过程未能发生之前，这些活化形式可与临近分子发生反应。

各种活化形式能够抵抗由机制 1 造成的破坏所需要的时间，对于确定它們的化学活性具有重要意义。如果离子和自由基在空間上是完全隔离的，則它們能够无限期地保持稳定状态。它們并不一定原来就具有亚稳定性，但由于在真实系統中它們与临近分子或离子发生反应而达到更稳定状态，因而存在的时间非常短暫。在凝聚相中因为分子十分密集，由比較低的能量过程所形成的离子或基团不能以很快的速度互相分离(籠罩效应，cage effect)。在这种情况下，使原发过程失效的再結合的几率大大超过气相中的再結合几率，并且将有效寿命减少到单个碰撞所需要的时间。如果这些活化形式足够稳定，并且其寿命明显地超过系統中分子

碰撞所需要的时间($\approx 10^{-12}$ 秒),则它们彼此可分离开来并进而与其他化学物质进行反应。

具有激发电子的分子情况又有所不同。它们是不稳定的,甚至在隔离的情况下至多处于亚稳定状态。它们独自可恢复其原来的构型,多余的能量或以辐射形式发散,或以振动能形式(热)消失。产生这种过程所需要的时间变动范围很大,但是与分子处于气态或凝聚状态关系不大。发散辐射的“天然寿命”一般在 10^{-8} 至 10^{-9} 秒数量级,而在多数场合可长达 10^{-3} 秒(参阅第五章),特殊的例子甚可持续数秒之久。转化为振动能的过程如果竞争得过一般的辐射转化的话,必须在短于 10^{-9} 秒内完成。

两种过程的寿命较之碰撞时间是相当长的,因此在溶液中激发分子在其激发能丧失之前,有足够的时间与其他化学物质发生碰撞。如果激发分子借助吸附作用或络合物形成已经与其他物质发生接触,则碰撞的必要性可得以避免,而且激发能可立即被用来激起某一化学反应。在另外的情况下,激发能可传递给另外的化学物质,因而使它们也能参与化学反应。直到最近,关于电离和激发机制在化学反应中的相对作用的知识,大部分来自于在气相中所进行的实验。我们可以有把握地假定,由于液体中离子和基团的再结合作用更为显著,具有激发电子的那些分子在液相的化学反应中的相对作用必然更加重要。显然,从气相实验中得出的大多数概念是完全适用于溶液的。

在生物系统中,我们也应当考虑到某一代谢环节所释放的能量表现为电子激发能的可能性,这种激发能可能转移到同一分子的不同部分,也可能转移到与激发分子形成络合物或相碰撞的邻近分子上。激发能的传递并不伴有物质转移的这种过程,以及与此密切相关的激发电子携带能量而转移的过程,是不伴随直接的化学变化的能量发散的两种仅有的形式。因为这种过程不导致化学变化,所以很难测定,因而它们的重要性在过去是估计不足的。由于对比较少数的几种发光有机体的研究,生物化学家被迫承认,发光分子是在很高的激发态下(70 千卡)形成的。在一般情况下,

如果激发态在代謝上是有用的,激发能在发光前即应被利用,因而激发态的产生并不显示出任何标志。在以后的章节中我們试图指出,在那些并不明显表現輻射的吸收和发散的过程中,激发态的重要作用。

在步入复杂而深奥的生物物理过程的迷津之前,我們应以最低限度的装备来武装我們自己,以便繼續前进。那些在工作中已經掌握量子力学的讀者,可以略去第二章和第三章的前三节不讀。但对那些尚不具备这种知識的讀者,我們只有說:“需要耐心,量子力学并不象初看起来那样神秘。同时对以后的两章則不要略去!”

参 考 文 献

- [1] Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H., The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York, 1951. (Перевод первого издания: С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948.)
- [2] Laidler K. J., The Chemical Kinetics of Excited States, Oxford, 1955.

第二章 电子能級

早期的量子理論

在前一章中，我們已試圖对激发能够影响化学反应进程的問題加以概括的敘述。在以后数章中，我們的任务在于更为詳細地探討激发过程的机制及其导致的后果。虽然在很粗浅的水平上对这些过程也能有一个定性的和近似的理解，但若不涉及量子力学的知識，則只能是略窺門徑而进展不大。因此在轉入叙述生物系統中的复杂現象之前，我們將花費一些時間来探討量子理論的基本知識。我們是从实验者而不是从理論家的观点开始討論問題的。当介紹新的不熟悉的假定时，將着重闡明促使我們做出这种假定的实验事实。在一开始，我們应当指出，在反应系統中处于高度激扰的环境中的复杂分子能級的精确量子力学的計算，目前尚远非我們的知識所能及。但是，我們將看到，通过半經驗式的途径，我們能对反应的物理机制得到深入的了解，而这对于有机化学家和生物学家的工作会提供有益的帮助。在許多关于量子力学的教科书中^[1]，可以找到有关量子理論发展历史的詳細叙述，因此，此处仅作一概述已足够滿足我們的需要。

十九世紀末叶，当人們將法拉第和麦克斯威尔創造的经典电磁学理論应用到“黑体”輻射問題上时，得出了反常的結果。經典理論把輻射体描述为諧振子的集合体。但是对不同頻率所应发射出的能量分布的研究，暗示这种輻射能在量上应当随頻率的增加而不断增加，当頻率无限大时也变成无限大(Rayleigh-Jeans 定律)。这和观察的能量分布的实验結果完全相矛盾(图3)，因为在实验中可以找到严格确定的最大值，对于数百度的物体此值位于近紅外綫端，对于溫度更高的物体則迁移到可見光部分。

經典理論包含的概念认为，每个振子的能量随溫度的变化而

連續变化。普朗克的巨大貢獻，在于他提出了新的概念来代替这一假定。他认为振子只可能具有某种严格确定的能量，因此辐射应当以称为量子的不連續的能量被发射或吸收。于是便产生了能量-頻率分布的新定律，这一定律完全适合于实验所确定的

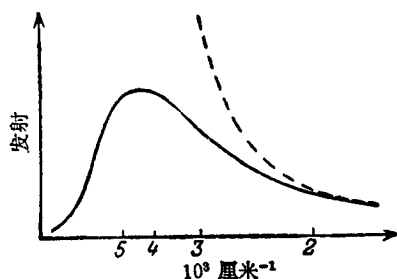


图 3 在 1100°C 时观察到的黑体辐射。点线代表由 Rayleigh-Jeans 定律导出曲线。

曲线。正如物理学中其他许多革新一样，能量的量子化概念也是由于实验结果与根据先入为主的理论所提出的假定不相符合而诞生的。普朗克定律可以准确地叙述如下。

基本频率为 ν 的某一振子可具有能量 $E = nh\nu$ ，式中 h 为通用常数， n 为正整数称为量子数。因此振子的能量和频率的变化是不連續的，这和我們經驗中宏观的，即力学的振子能量变化恰好相反，但却和拉紧的弦或风琴管的天然振动的频率（基频和谐波）所表现出的不連續变化相类似。但是关于此问题的深刻的理论探讨表明，这里并不存在着任何矛盾。因为当运用量子假说来分析宏观系统时，我們所得到的不連續的能量变化非常微小，以至不能被查觉，因此在任何实验中能量的变化好象是連續的过程。

普朗克的假说只是被用来解释个别的物理现象，在当时并没有得到普遍的承认。但自从爱因斯坦以类似的见解对光电效应加以阐明之后，量子化的概念可普遍适用于原子水平的系统中已经是日益明显的事实。实验观察告诉我们，当一块金属受到频率不断增加的单色光照射时，在低频时并无任何变化产生，一旦达到一定的频率阈限，金属表面即开始发射电子。电子的动能 (T) 随辐射频率的增加而增加。这一结果可用下式表示：

$$T = h\nu - W,$$

式中 W 称为发射 1 个电子所需要的阈限能量或所作的功， h 为在