

# 物理学和分子生物学

陈 德 高

(中国科学院生物物理研究所)

多少世纪以来,表面上与物理学的因果论相矛盾的一些生命特性,如生命的可变性、内在主动性和行为的目的性,一直得不到科学的解释,成了生物学中目的论、活力论等唯心主义的利用对象。从本世纪起,由于物理学和化学的渗透,五十年代初诞生了分子生物学。二十多年来,大量的科学事实揭露了生命的物质性,象遗传之类复杂的生命现象是以核酸和蛋白质作为它的物质基础的,是可以根据这些生物大分子的结构和活动规律得到说明的。如同基本粒子成了物理学的基础研究对象一样,分子生物学以构成生命系统的物质基础核酸、蛋白质、多糖和类脂等生物分子作为自己的研究对象,应用物理学和化学的概念、方法和技术,研究这些分子的结构、性质、活动规律以及它们之间的相互作用,从而在分子甚至亚分子的水平上阐明生命现象。

1953年沃森(Watson)和克里克(Crick)提出了脱氧核糖核酸DNA双螺旋结构模型,标志着分子生物学的诞生。这个模型的主要实验根据有两个:一个是物理学家对DNA纤维进行X光衍射的资料,一个是化学家研究DNA化学结构得出的资料。以后,各国对各种生物分子开展了化学结构和晶体结构的广泛研究,目前已经弄清化学结构的核酸和蛋白质各有一百多种,已经用X光衍射测定了近百种蛋白质和数种核酸分子的晶体结构。七十年代又进入了用各种物理化学技术动态地研究生物分子的空间结构与功能的时期,这些技术包括圆二色性和旋光色散、紫外差吸收、荧光、红外和激光拉曼光谱、顺磁和核磁共振、中子散射和小角X光衍射等,跟踪生物分子空间构象的变化与实

现其生物学功能之间的关系。化学家已经在试管内人工合成了具有生物活性的基因(DNA)和蛋白质。物理学家正在对分子量更高、结构更复杂的生物大分子索取高分辨率的X光衍射照片和各种波谱图,为研究生命活动作出了他们的贡献。

本文旨在向物理学者介绍分子生物学的基本方面,从讨论生命系统的特点出发,介绍生物大分子高度有序的结构(化学结构、空间结构和构象变化),它的微观性质和热力学性质,以及生物大分子间的信息传递等,最后讨论生物大分子有序性的起源问题。这些方面是分子生物学的基础,其中涉及许多物理学问题,希望能引起更多的物理学者的注意。

## 一、生命系统的特点

生命是什么?这从来就是科学、哲学、宗教和文学的主题。著名的物理学家薛定谔在他的“生命是什么?”<sup>[1]</sup>一书中阐述了这一主题。首先,他讨论了生命的热力学基础,生命与非生命的区别在于前者具有更高的有序性以及维持并发展这种有序性的能力,其原因在于生命系统能够主动地不断从环境汲取“负熵”,即用环境(物质和能量)的有序性(负熵)作“原料”,制造自身的“秩序之流”,从而避免了衰退至原子混乱的平衡态。然后,他论述了生命有序性的分子基础,把“多原子系统”的基因物质视作“非重复晶体”,提出了遗传的“密码传递”和基因突变的“量子跃迁”等崭新的关于生物学问题的物理概念。薛定谔对生命的精辟论述,对日后分子生物学的诞生和发展产生了深远的影响。

用物理学的观点看,生命是能够自我复制、自我调控的开放系统。(1)生命是高度复杂的非线性开放系统,它通过新陈代谢同环境交换物质和能量,在系统内部建立了分子结构的有序性和分子间相互作用的组织性。正是这种有序性和组织性,蕴藏了系统做功以抗拒平衡所需的自由能。因此,可以同时用分子语言和系统理论来描述生命系统的微观结构和宏观状态,在六十年代诞生了量子生物学和生物热力学。(2)生命是能够自我复制的系统,其关键在于遗传物质 DNA 分子的复制能力,这是由 DNA 分子本身的结构特点决定的——DNA 具有按“互补原理”建立起来的双螺旋结构,通过互补碱基间的配对可以复制出与亲代 DNA 相同的两个子代 DNA,分别参加到细胞分裂后的子代细胞中,使遗传信息一代一代地传下去,保证了生命的连续性。因此,基于遗传物质的自我复制,生命系统可以生长、繁殖、遗传和变异,这些生命现象在非生命系统中是难以见到的。(3)生命系统具有十分精密准确的自我调控功能,主要表现为遗传信息的调控(基因表达的调控)和通过自催化机理的代谢调控,这些过程的基础就是各种生物分子之间的相互作用。自我调控的机能赋予生命系统对环境的高度适应性,是自然选择以推动生物进化的内因。

## 二、生物大分子的有序结构

由于生物大分子是高聚合的多原子系统,非键原子(未成共价键的原子)间可以形成与主

键(共价键)数量级相同的次级键(H-键、极化力和库仑力等),单独或少数次级键是弱相互作用力,但众多次级键协同作用而产生的力却是较强的。因此,主要由次级键决定的空间结构既有较大的稳定性(条件一定),又有较大灵活易变的变构性(条件变化),从而保证了生物大分子执行不断变化的功能。经计算,生物大分子可能出现的空间构象之多,有如天文数字一样,但在一定条件下只出现一种最稳定的以满足其功能所需的特异构象,这是生物大分子的“反熵”或“增加信息”的行为,是其有序性的反映。再者,令人惊奇的是,从二级结构的水平看,生物大分子皆具有螺旋结构。1951年 Pauling<sup>[2]</sup>根据 X 光衍射的结果提出了多肽链的  $\alpha$ -螺旋模型(图 1)。以后沃森和克里克<sup>[3]</sup>又提出了 DNA 双螺旋结构模型(图 2),该模型的最大特点是两条互补的多核苷酸链借氢键相连共同绕主轴盘旋。所谓互补是指碱基配对只能发生在 A 与 T 间和 G 与 C 间(图 2a),这种碱基配对的专一性是 DNA 复制和转录功能的结构基础。

蛋白质由于各种次级键错综复杂的相互作用,其  $\alpha$ -螺旋进一步折叠扭曲,又以特有的方式形成特定的三级结构,有些蛋白质含有两条以上各自具有特定三级结构的多肽,它们合在一起构成一个完整的功能单位,形成蛋白质特定的四级结构。同样, DNA 双螺旋在一定条件下也可进一步盘绕,产生“超螺旋”(三级结构)和“超-超螺旋”(四级结构)以及更高级的空间结构。多糖也能出现螺旋化的空间结构。

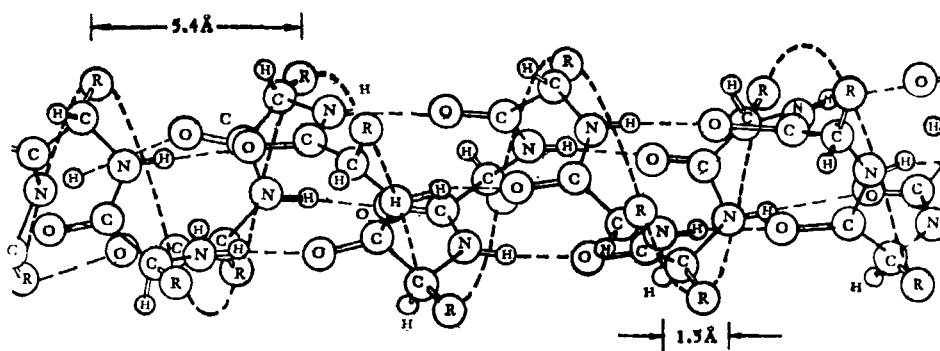
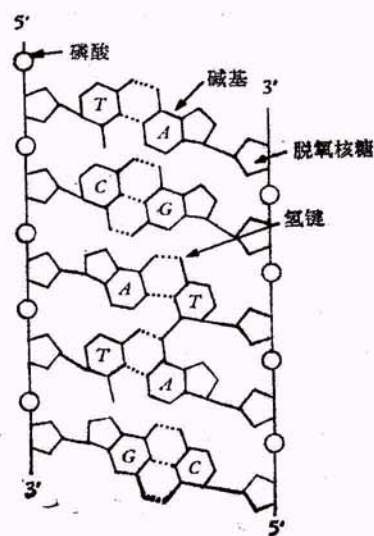
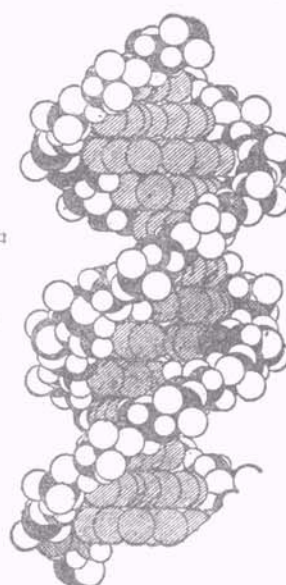


图 1 多肽链的  $\alpha$ -螺旋



(a)

图2 DNA 双螺旋结构模型



(b)

为什么生物大分子的空间结构至少二级结构总是趋向于形成螺旋结构？是多原子系统中有序的原子分布产生的协同相互作用，可归结为整个分子的电子结构及电子水平上的协同相互作用，因此可以说是量子力学的“魔法”使多原子系统的生物大分子趋向于形成螺旋结构。

### 三、生物大分子的构象变化

一个原子的 $\sigma$ 电子云呈球形对称，两个原子的 $\sigma$ 电子云重叠形成的 $\sigma$ 键呈轴向对称，使 $\sigma$ 键可以自由扭转，原子或基团可绕 $\sigma$ 键自由旋转——内旋转。在生物大分子中存在着 $10^2-10^8$ 数量的C—C或C—N $\sigma$ 单键，可见内旋转的自由度是很大的，这是生物大分子的“柔性”或构象变化的内因。由于存在这种柔性，生物大分子的主链便可以折叠卷曲，使得原来从一级结构看起来相距甚远的侧链基团可以靠拢，在众多的非键原子间产生次级键，这样由主链的盘曲方式和侧链基团间的空间关系决定的分子构造形象，称为生物大分子的空间构象。在一定的溶液条件下，由于原子间的空间障碍（斥力）和相互吸引力，内旋转不是自由的，而是限

制在特定角度范围，分子总是遵循“能量最低原理”形成最稳定的空间构象；当条件变化时，由于内旋转的变化而引起次级键的变化或破坏，很易从一种构象变化到另一种构象。而且，具有重要功能意义的识别过程例如DNA局部区域的“选择性转录”、酶-底物反应、抗原-抗体反应和激素-受体反应等，仅在生物大分子的局部区域（活性微区）发生构象变化。用各种物理化学技术跟踪构象变化与功能间的动态关系，是现代分子生物学的一个新的重要方向。

构象角的变化和取值，是互相制约、互相影响的，这种协同效应使得各构象角不能自由变化。即使如此，经计算每个核苷酸也有200种构象，氨基酸有30种构象，而长链分子的构象之多，则可能像天文数字那样大。但是，在一定条件下总是对应着一种确定的构象，这是相当于能量（构象能）最低的也即最稳定的构象。怎样求生物大分子的构象能呢？早期采用半经验法，近来逐渐发展了全电子分子轨道的量子力学法。半经验法采用“硬球模型”近似，将每个原子视作具有一定作用半径（范特瓦尔斯半径）的硬球，由于空间阻碍效应，两个原子间的“最小接触距离”不得小于两原子的作用半径之和。半经验法将系统的能量分成下列几个部份，并分

别借经验公式进行计算:

### 1. 非键相互作用能

$$V_{nb}(r) = (-A/r^6) + (B/r^{12})$$

(式中  $V_{nb}(r)$  是随原子间距离而变的非键位能,  $A$  与原子性质有关,  $B$  与范特瓦尔斯半径有关) 原子在小于某一距离时表现为相互吸引, 但小于“最小接触距离”时则表现为相互排斥。其中吸引项  $(-A/r^6)$  为极化力位能, 包括偶极子相互作用、诱导偶极子相互作用和瞬时偶极子相互作用。

### 2. 静电能

生物大分子是多聚电解质, 在其不同区域的电荷密度不同, 它们之间产生了库仑力,  $V_e = K e_1 e_2 / \epsilon r$  (式中  $V_e$  为依赖于净电荷的能量,  $K$  为常数,  $\epsilon$  为介电率)。

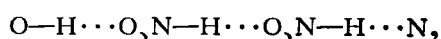
### 3. 内旋转位能

原子绕  $\sigma$  单键旋转的位能  $V_i(\theta)$  在  $\theta=0^\circ$ 、 $120^\circ$ 、 $240^\circ$  时能量最低, 故  $V_i(\theta)$  是构象角  $\theta$  的三重周期函数, 即

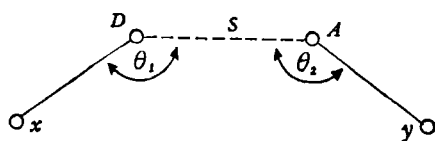
$$V_i(\theta) = \frac{V_0}{2} (1 \pm \cos 3\theta).$$

### 4. H-键能

H-键是  $H^+$  给体与  $H^+$  受体原子之间形成的非共价键如



其几何形可表示为



$D$  为  $H^+$  给体,  $A$  为  $H^+$  受体,  $S$  为  $D, A$  间距离。H-键能是  $S, \theta_1, \theta_2$  的函数, 包括极化力位能、静电能和依赖于  $\theta_1$  和  $\theta_2$  的修正项, 即

$$V_H(S, \theta_1, \theta_2) = \frac{-a}{S^6} + \frac{b}{S^{12}} + K \frac{q_d q_a}{eS} - \frac{G}{S^n} f(\theta_1, \theta_2)$$

上述各部份能量的总和即为分子的构象能:

$$V_c = V_{nb} + V_e + V_i + V_H$$

是构象角  $\theta$  的函数, 通常在  $\theta=60^\circ, 180^\circ, 300^\circ$  时有较低值。

## 四、生物大分子的宏观性质

综上所述, 生物大分子蛋白质和核酸具有高度有序的结构, 这就是早期薛定谔预言的非周期性晶体或准晶体。在这种有序的多原子系统中, 原子间存在着较大强度的相互作用, 使生物大分子的宏观性质表现出“协同性”。这里, 协同性是指系统(分子)的状态(宏观性质), 是系统内各组元(原子、电子)间相互作用的函数; 相互作用程度的变化影响着系统的状态变化, 而状态的变化又反馈地影响着相互作用的强度。在生物大分子中, 某一链节的构象是前后链节构象的函数, 可比拟为马尔可夫链(随机事件总体中每一事件的概率是过去事件的函数), 因此生物大分子的构象具有合作的特征, 生物大分子是多原子强相互作用的协同系统。

协同系统最显著的宏观性质是具有发生相变的临界点, 某一热力学参量超过或低于临界点后, 系统的状态将发生急剧的变化。蛋白质和核酸都具有这种“全或无”的临界现象, 尤其是高度有序的 DNA 双螺旋, 当外界温度超过其固定的热变性温度  $T_m$  后, 维持双螺旋稳定性的各种相互作用遭到“全或无”式的破坏, 有序的螺旋结构急剧转变成无序的“线团”结构, 称为“螺旋-线团转变”, DNA 的一系列物理化学性质也随之发生急剧的变化, 呈典型的相变曲线。DNA 的相变温度或溶解温度较高(可大于  $90^\circ\text{C}$ ), 而且熔程很窄(可  $< \pm 1^\circ\text{C}$ ), 并不亚于物理学中的相变、铁磁、超导和激光等临界现象。

齐姆(Zimm)等<sup>[4]</sup>最先用相变理论中的一维 Ising 模型研究了生物大分子的“螺旋-线团转变”, 根据分子场近似法建立系统的配分函数并推算了这个相变过程的热力学函数。齐姆的理论近来又有很大的发展, 成了统计物理学者注目的领域。

## 五、生物大分子内的作用力

为什么生物大分子内存在协同作用？为什么生物大分子具有高度有序的空间结构？为什么生物大分子之间发生特异相互作用与识别过程？这些问题皆涉及生物大分子的电子结构尤其是外层价电子的行为。量子力学是目前唯一能够精确描述电子结构和行为的手段，应用量子力学的理论、概念和方法研究生命现象，产生了量子生物学。量子生物学首先采用了仅考虑 $\pi$ 电子的分子轨道线性组合法，以后逐渐发展到考虑全部价电子( $\sigma$ 和 $\pi$ 电子)进而全部电子的方法，如完全忽略微分重叠的自洽场分子轨道法和从头算起法。有兴趣者请见综述<sup>[5]</sup>。

用量子力学方法计算生物大分子内各种作用力，可以阐明维持分子有序结构的内因及其相互间的关系，今以 DNA 为对象说明之。首先考虑碱基间的相互作用，可分为平面内“互补碱基间”的 H-键作用力和垂直方向“堆积碱基间”的作用力(图 2a)。早期采用“偶极子近似法”计算，总的极化能为

$$E_D = E_{\mu\mu} + E_{\mu\alpha} + E_L$$

(式中  $E_{\mu\mu}$ 、 $E_{\mu\alpha}$ 、 $E_L$  分别为“偶极子-偶极子”、“偶极子-诱导偶极子”和伦敦色散等相互作用位能)

近来又采用“单极子近似”<sup>[6]</sup>将 H-键系统所有正、负电荷考虑为库仑形式的相互作用：

$$E_M = E_{\rho\rho} + E_{\rho\alpha} + E_L,$$

式中  $E_{\rho\rho}$ 、 $E_{\rho\alpha}$ 、 $E_L$  分别为“单极子-单极子”、“单极子-诱导偶极子”和伦敦色散相互作用，分别为

$$E_{\rho\rho} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\rho_i \rho_j}{R_{ij}}$$

$$E_{\rho\alpha} = -\frac{1}{2} [\alpha_B (\mathbf{E}_{A \rightarrow B})^2 + \alpha_A (\mathbf{E}_{B \rightarrow A})^2]$$

$$E_L = -\frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \frac{\alpha_A \alpha_B}{R_{AB}^6}$$

( $i \in A$  代表分子 A 的第  $i$  个原子， $j \in B$  代表分子 B 的第  $j$  个原子， $\rho$  代表相应原子的净电荷， $\mu_{A \rightarrow B}$

代表由分子 A 的电荷分布对分子 B 诱导产生的偶极矩， $\mathbf{E}_{A \rightarrow B}$  代表分子 A 的电荷在分子 B 中诱导的电场)根据上述公式计算后得到下述结果：

(1) 平面内碱基间 H-键作用能(千卡/克分子)

碱基对 \ 能量	$E_{\rho\rho}$	$E_{\rho\alpha}$	$E_L$	$E_M$
A · U	-4.64	-0.25	-0.69	-5.58
G · C	-15.91	-2.02	-1.25	-19.18

可见，在三部分能量中， $E_{\rho\rho}$  即静电能对于 H-键能的贡献最大，其次是色散能，最后才是极化能。当比较 A · U 与 G · C 的总能量时，G · C 比 A · U 的  $E_M$  低得多，故 G · C 比 A · U 更稳定。

(2) 垂直方向堆积相互作用能(千卡/克分子)

表 1 在 DNA 螺旋中近邻碱基对的相互作用能(大卡/2 克分子碱基)<sup>[6]</sup>

相邻的碱基对	垂直方向相互作用			总的堆积能	平面内相互作用能	总的相互作用能
	$E_{\rho\rho}$	$E_{\rho\alpha}$	$E_L$			
$\begin{array}{c} \uparrow \text{C} \cdot \text{G} \\ \downarrow \text{G} \cdot \text{C} \end{array}$	+0.9	-2.0	-10.2	-11.3	-19.2	-30.5
$\begin{array}{c} \uparrow \text{G} \cdot \text{C} \\ \downarrow \text{C} \cdot \text{G} \end{array}$	-1.6	-2.5	-4.0	-8.5	-19.2	-27.7
$\begin{array}{c} \uparrow \text{G} \cdot \text{C} \\ \downarrow \text{G} \cdot \text{C} \end{array}$	+2.6	-2.0	-8.3	-7.7	-19.2	-26.9
$\begin{array}{c} \uparrow \text{A} \cdot \text{T} \\ \downarrow \text{G} \cdot \text{C} \end{array}$	+1.2	-0.8	-10.3	-9.9	-12.2	-22.1
$\begin{array}{c} \uparrow \text{A} \cdot \text{T} \\ \downarrow \text{C} \cdot \text{G} \end{array}$	-0.6	-1.7	-4.9	-7.2	-12.2	-19.4
$\begin{array}{c} \uparrow \text{T} \cdot \text{A} \\ \downarrow \text{C} \cdot \text{G} \end{array}$	-0.1	-1.7	-5.2	-7.0	-12.2	-19.2
$\begin{array}{c} \uparrow \text{T} \cdot \text{A} \\ \downarrow \text{G} \cdot \text{G} \end{array}$	+1.8	-1.0	-7.8	-7.0	-12.2	-19.2
$\begin{array}{c} \uparrow \text{A} \cdot \text{T} \\ \downarrow \text{A} \cdot \text{T} \end{array}$	+0.5	-0.5	-7.4	-7.4	-5.5	-12.9
$\begin{array}{c} \uparrow \text{A} \cdot \text{T} \\ \downarrow \text{T} \cdot \text{A} \end{array}$	+0.4	-0.3	-6.2	-6.1	-5.5	-11.6
$\begin{array}{c} \uparrow \text{T} \cdot \text{A} \\ \downarrow \text{A} \cdot \text{T} \end{array}$	+1.5	-0.7	-5.8	-5.0	-5.5	-10.5

由表 1 可见，在三部分能量中伦敦色散能的贡献最大，其次是极化能，而静电能在大多数情况下反而呈负的贡献表现斥力 ( $E_{\rho\rho} > 0$ )。

表 1 还列出了平面内 H—键能和总能, 可见在各种类型相邻碱基中,  $\begin{matrix} \uparrow C \cdot G \\ G \cdot C \downarrow \end{matrix}$  的能量最低, 最稳定。

对于使 DNA 双螺旋稳定的作用力, 还要考虑糖—磷酸骨架的构象能。根据计算结果, 仅在糖—磷酸骨架构象能最低的构象时, 才有最适的碱基堆积距离 (3.4 Å) 和形成最多的氢键。因此, 使 DNA 双螺旋保持稳定的作用能主要包括这三部分: 以静电能为主的 H—键能、以色散能为主的碱基堆积能和糖—磷酸骨架的构象能, 在溶液介质中还要考虑由于磷酸基团解离后产生的静电能以及在 DNA 周围“有序水”的水化能。

## 六、生物大分子有序性的起源和进化

19 世纪建立了两个著名的进化理论。一个是热力学第二定律, 物质在孤立系统中自动进化到最大熵即最大无序的状态; 一个是达尔文的生物进化论, 生命系统总是向着增加有序性即熵减少的方向进化。表面看来, 二者似乎相互对立, 关键在于生命不是孤立系统。为了描述生命系统的进化, 需要建立开放系统的非平衡态热力学。早在 40 年代就出现了不可逆过程热力学, 但处理问题时用的是接近平衡态和接近定态的热力学, 仍不适用于生命系统。因为即使最简单的生命系统, 也是时间上和空间上极不均匀的系统, 其中进行着非线性的动力学过程。在这种非均一系统中, 系统内变化的流  $J_i$  与力  $X_i$  之间不存在线性关系, 昂色格倒易关系式  $L_{ik} = L_{ki}$  不再成立。对这样的系统, 在维持恒定流的情况下, 围绕定态可以发生振荡, 导致离开熵的最大值, 使定态不稳定。定态不稳定又将反馈地引起产生过多负熵的涨落, 进而破坏现有定态, 建立新的而且是远离平衡态的定态。普里高金 (Prigogine) 等<sup>[7]</sup>证明, 这种定态的不稳定性就是生命系统进化的原因。在高度非线性系统中远离平衡态的条件下, 联合催化反应和输运过程, 由于能量的耗散而不是由于守恒的分子力, 系统将会出现一种有序的“耗散结

构”。他们讨论了耗散结构在生命系统有序性的起源和维持中的作用, 大胆尝试了用物理学的语言解释生命起源、个体发育和生长、新陈代谢和神经活动等重要的生物学问题。

爱根 (Eigen)<sup>[8]</sup>将微观的分子结构和宏观的系统理论结合起来, 应用统计力学的复杂运算, 在分子水平上建立自然选择(达尔文进化论)的物理理论。他首先从宏观方面阐述了“前生物期”生物大分子的“自组织”, 对于一个不断与环境进行着物质交换并有能量供应的开放系统, 如果描述生物大分子聚合作用的参数大于分解的参数, 大分子就可“活下来”, 反之就会“消亡”。在他的方程中出现了参数“选择价值”, 它表示信息载体的“存活能力”或保持最优状态的能力。信息(有序性)起源于选择, 通过对信息的选择而获得价值, 只有最高选择价值的生命大分子才被大自然选择出来, 存活下去。

爱根进一步从分子水平上分析了核酸与蛋白质经多重相互作用后产生的“核酸-蛋白质超循环”, 它的选择优势、进化优势及其在生物大分子自组织中的作用。核酸最大的特点是具有“互补指令”, 按照“互补指令”核苷酸自我定位地聚合成与亲代链互补的子链, 产生出与亲代分子相同的子分子。核酸这种遵循“互补指令”进行自我复制的特性, 是生物大分子自组织的先决条件。而蛋白质(酶)最大的特点是趋向形成特殊的空间卷曲结构, 使分子内某些特异的识别基团靠拢而形成具有催化作用的活性中心, 因此蛋白质具有形成催化偶联结构的特性。爱根证明, 只有当核酸的复制能力同蛋白质(酶)的催化能力结合起来并协同作用时, 才能形成具有生长本领的自我复制和自我催化的“超循环”。通过一种“全或无”的选择, 选择出“高选择价值”的超循环, 这种超循环能够利用很小的选择优点并进化到有序的生命。

## 结 语

生命, 作为我们地球上物质运动的高级形

式,有其区别于低级运动形式的特殊规律,但就其本质——生命是物质进化的产物而言,它又包含着低级运动的普遍规律,它同样遵从描述物质、场、能量和信息的物理定律.分子生物学的建立已经为物理学和生物学之间搭上了可靠的桥梁,是时候了,联合生物学的各个领域、物理学、化学、数学等自然科学,采用现代的先进技术,共同研究生命活动的规律,总有一天人类可以圆满地回答“生命是什么”.

### 参 考 文 献

[1] Schrödinger, “*What is life?*” Cambridge Univ.

Press, London and New York, (1945).

- [2] L. Pauling et al. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **37**, 964, (1951).
- [3] J. Watson and J. Crick, *Nature* **171**, 964, (1953).
- [4] B. H. Zimm and J. K. Bragg, *J. Chem. Phys.* **31**, 526, (1959).
- [5] 林克林,《生物化学与生物物理进展》,1978年,第2期,第26页.
- [6] A. Pullman and B. Pullman, *Progr. Nucleic Acid Res. and Mol. Biology*, **9**, 327, (1969).
- [7] P. Glansdorff and J. Prigogine, “*Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuation*”, Wiley (Interscience), New York, (1971).
- [8] M. Eigen, *Naturwissenschaften* **58**, 461 (1971); *Quart. Rev. Biophys.*, **4**, 149, (1971).

## 光电子能谱中的一些物理问题

张永福 江绍猷

(上海石油化工总厂研究院)

近十几年来,现代能谱学领域又出现了光电子能谱学.由于它在表面组成和状态分析方面有巨大的潜力,引起了物理学和化学工作者的广泛兴趣.

光电子能谱学的基本原理是光电效应:光照射样品,样品表面会光电离放出光电子.五十年代以来,随着超高真空技术的发展以及电子能量分析器的灵敏度和分辨率的改进到六十年代末,七十年代初期光电子能谱仪开始商品化,开拓了有关电子能谱学的广泛研究和应用.

许多光谱的产生,如X光谱、俄歇谱等都要涉及到两个或三个束缚态电子的能级,而光电子的产生,只涉及一个束缚态电子的能级,即原子或分子中电子的某一能级的直接测量.因此,光电子能谱更直接地反映了物质中的原子或分子的电子结构.

光电子有三个物理量可以测量:光电子的动能分布、角度分布和自旋分布,通常以测定光电子的动能分布为主.目前,国外使用光电子能谱仪,精确地研究原子或分子内层电子和价

电子能级结构,并与试样的有关物理和化学性质联系起来.光电子能谱学在表面组份、电子能态、分子结构、催化剂、防腐蚀、新材料等方面的研究中,以及物理学、量子化学基础理论研究等领域中,日益发挥着它特有的作用.

关于光电子能谱学及其在应用方面的一般性介绍,国内已有许多文章作了说明<sup>[1-3]</sup>,本文将主要限于讨论这门新谱学所涉及的一些物理基础.

### 一、电子的结合能和光电子的动能

对于自由原子A,假定它是静止的,受X光或紫外光作用后发生单电子电离过程,如图1所示.该原子吸收了一个光子的能量 $h\nu$ 后,放出一个速度为 $v_0$ 的电子,同时它本身也具有反冲速度 $v_A^*$ ,此原子受激发由初态 $\phi_i$ 变为终态 $\phi_f$ .就是说,入射光子的能量完全转变为光电子的动能以及原子体系 $A^*$ 的动能和内能.在不考虑相对论质量修正情况下,由能量守恒可得: