

# 在双螺旋结构的发现中物理学的作用与贡献<sup>\*</sup>

向义和<sup>†</sup>

(清华大学物理系 北京 100084)

**摘要** 简述了薛定谔对基因物质的预言和德尔布吕克等人关于 DNA 是遗传物质的确定;介绍了 DNA 结构的 X 射线衍射分析,其中包括在 X 射线晶体学中的布拉格方程,螺旋结构的傅里叶变换,威尔金斯对双螺旋结构的实验验证;介绍了分子模型方法,其中包括键角与键长,杂化轨道理论,碳四面体型轨道的量子力学计算,在分子的空间构型中氢键的作用.

**关键词** X 射线衍射分析,布拉格方程,螺旋结构的傅里叶变换,分子模型,键角与键长,杂化键轨道理论,碳四面体,氢键

## The contribution of physics in the discovery of the double helix

XIANG Yi-He<sup>†</sup>

(Physics Department of Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** Schrodinger's prediction of genes and Delbruck's determination of genetic matter are reviewed. X-ray diffraction, including Bragg's equation in crystallography, the Fourier transform of helical structures, and Wilkins' experimental determination of the double helix are discussed. The molecular model method is presented, with details of the bond angles and lengths, the theory of hybrid bond orbitals, formulae for the tetrahedral orbitals, and effects of the hydrogen bond.

**Keywords** X-ray diffraction, Bragg's equation, Fourier transform of helical structure, molecular model, bond angles and bond length, theory of hybrid bond orbitals, tetrahedral, hydrogen bond

DNA 双螺旋结构的发现是 20 世纪自然科学最重要的三大发现(其中还包括相对论和量子论)之一.这一发现揭示了生命的秘密,开启了分子生物学的新时代,为人类从分子水平上认识生命过程及生命活动的机制奠定了基础.这一发现是物理学和化学与生物学交叉作用的结果,是不同学科的专家科学合作的典范.

本文着重阐述在 DNA 双螺旋结构的发现中物理学的重要作用与贡献.具体分析在判断基因的物质类型上,在 X 射线衍射分析上以及在分子模型的建立上,物理学在科学思想、科学方法、理论依据和实验手段等诸多方面提供了哪些支持和帮助.

当然,物理学和化学与生物学的作用是相互的,学科的交叉作用也为基础物理教学提供了通向前沿

的窗口和接口,有利于教学内容的现代化,增强应用性.将这些科学史料充实到物理教学中去,会使学生在学习物理的过程中,感到有新鲜感,提高学习的兴趣.

### 1 基因是什么物质?

基因最早叫做遗传因子,是奥地利修道士孟德尔(Mendel)于 1865 年在他的《植物杂交实验》论文中提出的.1902 年,哥伦比亚大学的研究生萨顿

<sup>\*</sup> 教育部国家基础课程工科物理教学基地教改基金资助项目  
2008-08-04 收到

<sup>†</sup> Email:xiangyhts@sina.com

(Sutton)用显微镜发现孟德尔假设的遗传因子分离与细胞分裂期间染色体的分离非常相似. 1915年, 美国遗传学家摩尔根在他的《孟德尔遗传机制》一书中明确指出基因位于染色体的一定位置上. 但是基因是什么物质一直是一个难解之谜.

1943年, 奥地利理论物理学家薛定谔(Erwin Schrödinger)在对 Dublin 三一学院高年级学生的讲演中, 后来在以《生命是什么?》作为书名出版的一书中提出了基因物质结构是“非周期性晶体结构”的科学预见. 他写道:“在物理学上迄今我们只涉及到周期性晶体, 与非周期性晶体相比, 它们是既比较简单又比较呆滞.”接着他生动地描述了这个对比, 他说:“结构上的这种差别就像普通的、周期性的、一再重复着同样图样的墙纸和没有呆滞重复, 而是由大师描绘的、一幅精心制作的、连贯的、有意思的图样, 像拉斐尔(Raphael)挂毯一样的装饰杰作之间的差别一样.”薛定谔关于遗传物质是“非周期性晶体”的说法具有深远的意义:一方面, 由于它的非周期性蕴含着分子排列的多样性, 这意味着遗传物质包含了大量丰富的遗传信息;另一方面, 由于具有晶体结构, 所有的原子或分子都与周围的原子或分子连接在一起, 所以相当稳定.

关于基因的功能与作用, 薛定谔提出了基因是遗传信息的载体, “染色体是遗传密码原本”的论断. 他写道:“我们应该说染色体有两组, 一组来自母体(卵细胞), 一组来自父体(精子). 这些染色体以某种密码原本的形式包含了个体未来发展和它的成年状态的功能的全部图画. 每个完整的一组染色体包含了完备的密码, 它们形成了未来个体的早期阶段.”他还用一个生动的比喻来形象地说明基因的多种多样功能, 他说:“它们好像是人类社会中的法典和行政上的权力, 也好像是建筑师的蓝图和建筑工人的技巧.”薛定谔进一步说明每个基因、每个密码子不只是表示一个可能的分子, 而且具有操作分子合成的功能, 他说:“在实际情形中决不是每种排列都表示一种可能的分子;而且每个分子的合成也不是一个任意地采用密码的问题. 这个密码原本一定具有引起事物发展的操作因子”. 他又说:“这个密码不仅对应于高度复杂的、特殊的发展计划, 而且应当以某种方式包含了把操作引入的意思.”

在 20 世纪 40 年代和 50 年代, 薛定谔的生物学观点具有很大的影响, 尤其对年轻的物理学家影响更大, 他将一些物理学家引入到一个科学研究的新前沿, 推动他们转入生物学的新领域. DNA 双螺旋

结构的发现者之一、美国遗传学家沃森(James D. W.)说, 正是这部书引导他去“寻找基因的秘密”. 另一位发现者英国生物物理学家克里克(Francis Crick)对于书中提出的“可以用精确的概念, 即物理学和化学的概念, 来考虑生物学的本质问题”给他留下了深刻的印象, 他读后写道:“伟大的事情就在角落里.”他所说的伟大的事情指的是利用 X 射线对蛋白质和核酸进行研究.

直到 20 世纪 40 年代末还没有解决基因的物质成分问题. 由于染色体中大部分物质是蛋白质, 而且又知道蛋白质是由氨基酸组成的线性序列, 所以都认为遗传物质是蛋白质. 玻尔的学生德国理论物理学家德尔布吕克(Delbruck), 30 年代转入生物学研究, 40 年代成为著名的噬菌体小组的领导人, 该小组以噬菌体作为研究对象, 来解答“传递遗传信息的分子是什么的问题”. 1952 年, 德尔布吕克、赫尔希(Hershey A. D.)和蔡斯(Chase Martha)利用放射性示踪物质对噬菌体侵染过程中分子行为进行了确切研究. 他们用放射性磷标记噬菌体的 DNA, 并用放射性硫标记噬菌体的蛋白质外壳. 结果表明, 当一个噬菌体侵染一个细菌细胞时, 它把 DNA 注入到宿主体内, 而把蛋白质外壳留在了外面. 接下来的研究表明, 只有 DNA, 而没有蛋白质参与了噬菌体颗粒复制的生化过程, 说明 DNA 是遗传物质. 这项研究成果使德尔布吕克、赫尔希和蔡斯获得了 1969 年的诺贝尔生物学奖.

## 2 DNA 结构的 X 射线衍射分析

### 2.1 布拉格方程

1913 年, 英国物理学家布拉格(Bragg W. L.)在研究 X 射线在晶体平面上反射的干涉时, 得到了 X 射线衍射的基本规律: 当相邻平面上的原子在衍射 X 射线时所产生的光程差等于波长  $\lambda$  的整数倍时, 将产生衍射最大值. 设图 1 中相邻两个格点平面的间距为  $d_{(hkl)}$ , 脚标  $hkl$  称为晶面指数, 分别为  $x, y, z$  轴上截距的倒数, 格点平面的取向用指标  $(hkl)$  表示,  $h, k, l$  数值越小, 面间距离越大.  $\theta$  为 X 射线与此组晶面之间的夹角. 因此, 布拉格方程可表示为:

$$2 d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda, \quad (n=1, 2, \dots)$$

当波长  $\lambda$  一定时, 对指定的某一平面格点族  $(hkl)$  来说,  $n$  的数值不同, 衍射的方向也不同, 而  $n=1, 2, 3$  等衍射分别称为一级、二级、三级衍射. 为了研究晶体结构, 把不同级的衍射与不同的平面格

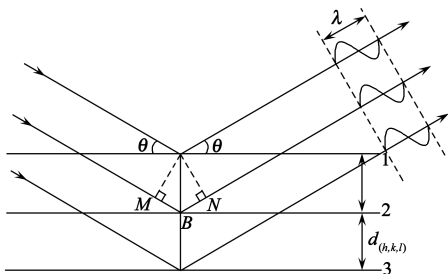


图1 布拉格方程示意图

点族联系起来,上式可以改写为:

$$2(d_{(hkl)}/n)\sin\theta = \lambda.$$

如果引入虚拟间距  $d_{hkl} = d_{(hkl)}/n$  的平面格点族,就可以将  $n$  级  $(hkl)$  衍射视为  $(nh, nk, nl)$  平面格点族的衍射.因此,在 X 射线晶体学中,现在通用的布拉格方程的表达式为:

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = \lambda,$$

上式表示衍射角  $\theta_{hkl}$  与晶面间距  $d_{hkl}$  的关系,可以看出,一组平面格点族的间距  $d_{hkl}$  越小,则  $\theta_{hkl}$  越大,衍射层线的级次越高.

## 2.2 螺旋的变换

1952 年 5 月,克里克、科克兰 (Cochran W.) 和万德 (Vand V.) 在 Acta Crystallographica《结晶学报》上发表了题为《合成多肽的结构、在螺旋上原子的变换》的文章,给出了螺旋结构的傅里叶变换式.他们首先计算了对于半径为  $r$ 、轴向间距为  $p$  的均匀螺旋的傅里叶变换.这个螺旋是由下列方程确定:

$$\begin{aligned} x &= r\cos(2\pi z/p), \\ y &= r\sin(2\pi z/p), \\ z &= z, \end{aligned}$$

如图 2 所示.

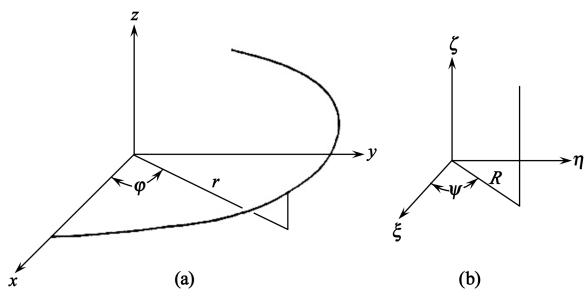


图 2 (a)在螺旋上一个点的笛卡尔坐标  $(x, y, z)$  和柱极坐标  $(r, \varphi, z)$ ; (b)在倒易空间中一个点对应的坐标

在傅里叶变换中,上述方程相当于衍射屏的屏函数.因此,在傅里叶空间(即变换空间或倒易空间)内一个点的傅里叶变换值由下式给出:

$$T_{(\xi, \eta, \zeta)} = \int \exp[2\pi i(x\xi + y\eta + z\zeta)] dV,$$

式中  $dV$  ( $dV = dx dy dz$ ) 是体积元,经过数学推导得到的结果是:

$$T(R, \psi, n/P) = J_n(2\pi Rr) \exp[in(\psi + \frac{1}{2}\pi)],$$

式中  $R, \psi$  是倒易空间中的极坐标,  $n$  是整数,  $J_n$  表示第  $n$  级 Bessel 函数,它是一个衰减振荡函数.在图 3 中画出了从 0 阶到  $n$  阶的 Bessel 函数,图中只包含 1/4 个象限,其他 3 个象限  $x < 0$  的图形可以根据  $J_n(x)$  的对称性得到.上式给出在第  $n$  级层线上  $x$  射线衍射的振幅和位相,表明来自于螺旋的  $x$  射线衍射在倒易空间中限定在高度  $\zeta = n/p$  的层线上.这个函数  $T$  具有两个显著的特征:(1)  $|T| = |2\pi Rr|$  不依赖于  $\psi$ ,也就是说,这个变换的模具有柱面对称性;(2) 对于  $2\pi Rr$  小的值,当  $n$  增加时,  $|T|$  迅速地减少.

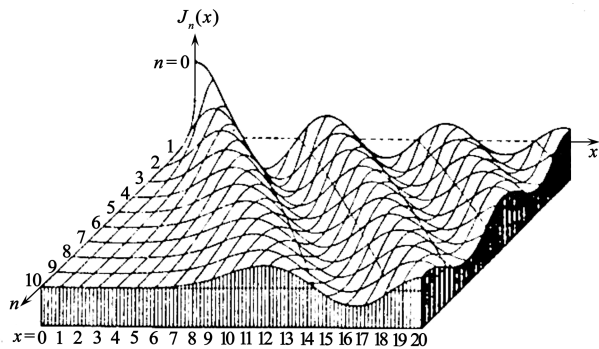


图 3 Bessel 函数的图示

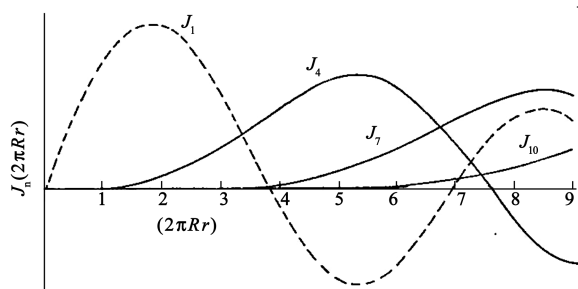


图 4 高阶的 Bessel 函数向  $x$  增加的方向移动

从图 4 中可以看到,当  $n$  增加时,各级 Bessel 函数的波形将离开子午线,向  $x$  增加的方向移动.子午线上不存在任何衍射和交叉方式的图样,只有零阶 Bessel 函数层线(在 DNA 结构中它是第十层线)的最大值通过原点.这个图使我们能够看到这个变换具有的最大值在何处,它为沃森和克里克的 DNA 结构模型提供了支持.

### 2.3 X 射线衍射实验

20 世纪 40—50 年代, 剑桥大学的卡文迪什 (Cavendish) 实验室主要是做蛋白质的 X 射线衍射实验, 分析 DNA 结构的 X 射线衍射实验主要是在伦敦的国王学院 (King's College at London) 进行. 沃森和克里克在构建 DNA 的模型时主要的实验依据来自于伦敦国王学院的威尔金斯 (Wilkins M.) 小组和富兰克林 (Franklin R.) 小组.

1953 年 4 月 25 日, 在沃森和克里克在 Nature (《自然》) 杂志上发表题目为《核酸的分子结构——脱氧核糖核酸的结构》的著名论文时, 威尔金斯与史道克斯 (Stakes A.) 和威尔逊 (Wilson E. R.) 也在该杂志发表了《脱氧核糖核酸的分子构造》一文, 介绍了这项实验工作.

威尔金斯与史道克斯使用的样品是纤维状的 DNA 晶体, 并使其保持在潮湿状态. 实验中 DNA 纤维和照相底片都放置在垂直于 X 射线束的方向上 (见图 5). 当单色 X 射线束垂直通过 DNA 纤维时, 就像通过一个光栅一样, 在照相底片上呈现明暗相间的 X 射线衍射图样. 衍射图上的纵轴和横轴分别以子午线和赤道线相称.

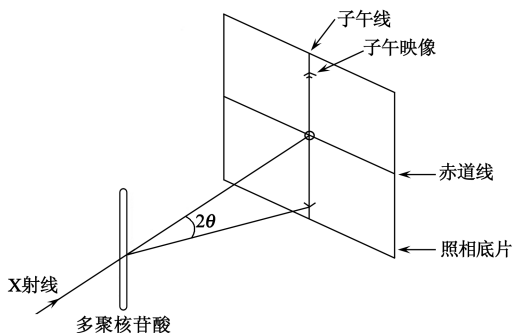


图 5 X 射线照相设置示意图

在这篇论文中, 他们使用的衍射图是富兰克林摄制的 B 型结构的 DNA 的 X 射线衍射图 (图 6). 威尔金斯指出: X 射线衍射图照片是由两个区域组成的. 一个是由沿着这条链的碱基的有规则的空间排列决定的; 另一个是由这条长链的空间构型决定的. 他把子午线上不存在反射看成是有意义的, 而且从 DNA 衍射图上衍射最大值呈十字交叉的分布, 直接地推断出 DNA 分子具有螺旋结构的特征, 交叉式样的倾斜度给出了螺旋的坡度 (见图 7). 他说: “在子午线上及附近反射的减少立即可以得出具有平行于纤维轴的螺旋结构.”

上面一段文字说明了螺旋结构与衍射图间的相

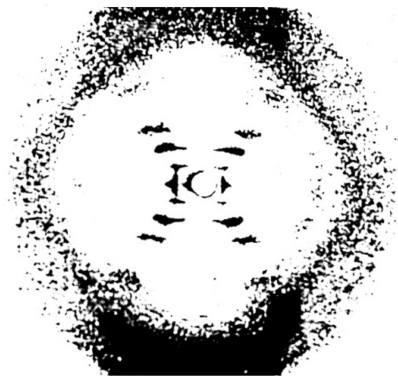


图 6 B 型结构的 X 射线衍射图

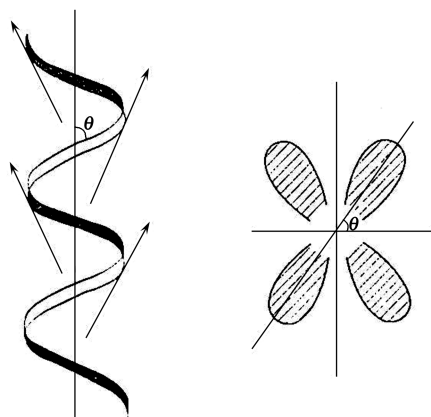


图 7 DNA 螺旋结构说明图

互关系, 可作如下具体解释: 如图 8 所示, 设核苷酸 (或碱基对) 之间的间距为  $h$ , 则  $h=0.34\text{nm}$ , 在衍射空间 (即倒易空间) 中, 对应线段的长度  $h^*=1/h=1/0.34$ , 对应于衍射图上第 10 层线的衍射强度. 设螺旋的螺距为  $p$ , 则  $p=3.4\text{nm}$ , 在衍射空间 (即倒易空间) 中对应线段的长度  $p^*=1/p=1/3.4$ , 对应于衍射图上第 1 层线的衍射强度.

接着, 威尔金斯用 Bessel 函数作了进一步解释. 在 1953 年 4 月的论文中, 他们画出了在直径为  $2.0\text{nm}$  处分布有数量占一半的质量, 而其余质量沿着径向分布的螺旋, 在倒易空间中的 Bessel 函数的平方在层线上的分布曲线如图 9 所示. 威尔金斯说: “一个均匀的连续的螺旋给出了一系列对应于螺距的带有间隔的层线, 沿着第  $n$  层线强度的分布是正比于  $J_n$  的平方. 通过每个 Bessel 函数最内部的最大值和原点画一直线, 这条线与赤道线所成的角度大约等于螺旋元件与螺旋轴之间的角度”. 他解释道: “在衍射图中在子午线及其附近反射的不存在, 对应于图 9 中一个空白区域 AAA, 是这个螺旋结构的直接结果. 而在衍射图中赤道及其附近的空白区

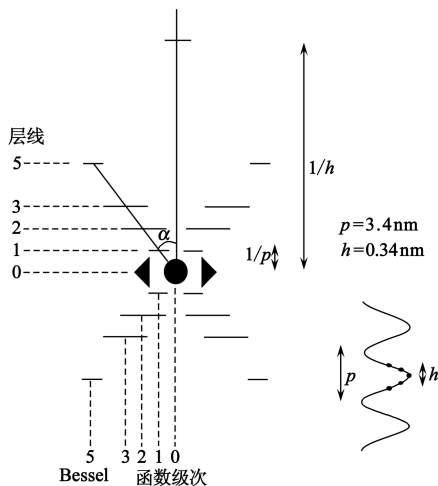


图 8 螺旋结构与衍射图间的相互关系示意图

域对应于图 9 中的一个空白区域 BBB.”这就说明在衍射图上衍射强度最大值呈十字交叉分布是螺旋结构 X 射线衍射的最显著的特征。

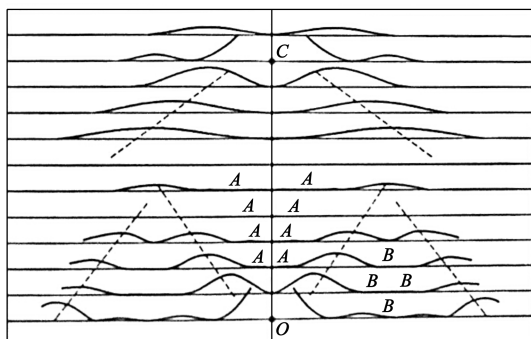


图 9 单螺旋的 Bessel 函数的平方的分布曲线图

### 3 建立分子模型

化学家如欲了解某物质的三维空间构造,有两条重要途径可循:一是按照物质特性使用物理学的工具(如 X 射线衍射法、电子显微镜、核磁共振法)探讨分子中原子的相对位置;另一种方法是制作模型,对分子中的各种原子按照比例作出模型,并根据物理学的计算和实验数据,确定各原子间的距离和键的角度.著名的美国结构化学家鲍林(Pauling, 1926 年曾进入索末菲领导的慕尼黑理论物理研究院学习量子力学)就是通过建立模型的方法确定了蛋白质的  $\alpha$  螺旋结构的。

沃森和克里克曾经认真讨论了鲍林是怎样发现蛋白质的  $\alpha$  螺旋结构的.鲍林认为,大多数已知蛋白质中的多肽链,由于氨基酸之间氢键的作用,会自动卷曲成螺旋状.鲍林提供了一个查看分子中各原子

相对位置的方法,即先根据理论上的考虑建立模型,再用 X 射线衍射结果来检验模型.正如沃森在他的《双螺旋》一书中所说:“鲍林成功的关键在于他运用了结构化学的简单规律.他发现  $\alpha$  螺旋结构并不仅仅靠 X 射线衍射图谱.相反地,其主要方法是探讨原子间的关系.不用纸和笔,他的主要工具是一组分子模型.”

下面我们讨论在建立分子模型中物理学提供的理论依据。

#### 3.1 原子间键的角度和长度的确定

在制作模型时要探讨分子中原子的相对位置,确定各原子间的距离和键的角度,这要根据物理学的计算和 X 射线衍射分析来确定.下面我们先探讨原子间的键角是怎样用物理计算确定的.按照鲍林提出的电子对键的规则,相互结合的两个原子,各贡献一个不配对电子,它们相互作用形成电子对键;而且两电子的自旋方向必定相反;对于一个给定的本征函数,这个键将在本征函数最大值的方向上形成。

##### 3.1.1 s 态和 p 态的本征函数

鲍林在他的《化学键的本质》一文中讨论了量子力学对分子结构的处理,他为了运用电子对键的规则解释正常原子的化合物,首先讨论了电子处于 s 态和 p 态的本征函数.他在文中假设波函数  $\psi_s, \psi_{p_x}, \psi_{p_y}, \psi_{p_z}$  的径向部分极为相近,可以略去它们之间的差别,只剩下包含角度的部分的本征函数  $s, p_x, p_y, p_z$ . 根据由氢原子的薛定谔方程推导出的类氢原子波函数的角度部分,再把这些函数归一化成  $4\pi$  的情况下,可以得到:

$$\begin{aligned} s &= 1, \\ p_x &= \sqrt{3} \sin\theta \cos\phi, \\ p_y &= \sqrt{3} \sin\theta \sin\phi, \\ p_z &= \sqrt{3} \cos\theta. \end{aligned}$$

在图 10 中的  $xz$  平面内表示了 s 态的本征函数  $s$ .  $s$  是球形对称的,在各个方向上具有的值为 1. 图 11 为 p 态的本征函数  $p_x$  的图示.  $p_x$  是由两个球面组成的,沿着  $x$  轴具有最大的值为  $\sqrt{3}$ .  $p_y$  和  $p_z$  是相似的,沿着  $y$  轴和  $z$  轴具有的最大值都为  $\sqrt{3}$ . 这表明 p 电子将形成比 s 电子更强的键,而且由一个原子中的几个 p 电子形成的键趋向于彼此成直角的方向。

对于硫原子,最外层电子结构为  $3s^2, 3p_x^2, 3p_y^1, 3p_z^1$ . 当形成  $H_2S$  时,两个 H 原子的  $1s$  轨道只能分

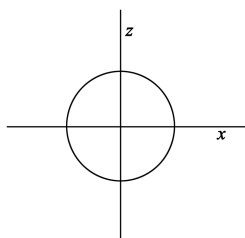


图 10 s 态的本征函数图示

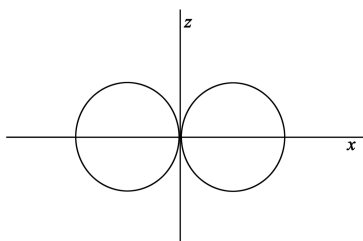


图 11 p 态的本征函数  $p_x$  的图示

别沿  $x$  轴和  $y$  轴方向同硫的  $p_x, p_y$  轨道重叠才能达到最大重叠. 如图 12 所示. 重叠结果, 在  $H_2S$  分子中两个 S—H 键的夹角应为  $90^\circ$ , 而实验值为  $92^\circ$ , 这一微小差别可能是由于两个氢原子核之间以及 S—H 键的电子云之间的排斥力所造成的.

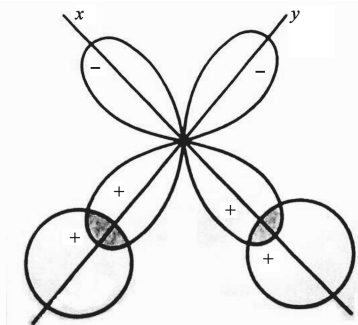


图 12  $H_2S$  分子形成示意图

鲍林指出, 在上面的讨论中, 已经假设量子化作用类型没有改变, 而  $s$  态和  $p$  态的本征函数保持着它们的等同性. 下面将讨论量子化作用的改变对键角的影响.

### 3.1.2 杂化键轨道波函数

对于碳原子从实验上证实, 这些化学键保持几乎相同的长度和强度, 并指向四面体的 4 个角上. 但是, 光谱研究显示, 碳的 4 个成键的电子处于 2 个不同的能级或亚层中. 一个正常的碳原子, 其外层电子组态是  $2s^2 2p^2$ , 两个  $s$  态电子彼此成对, 只有 2 个不配对的  $p$  电子, 这样就只有  $p$  电子能够与别的原子成键. 因此碳的原子价应该是 2, 只能形成 2 个单键

或一个双键. 而实际上这种情况极少, 只有在一氧化碳的情况下, 碳与一个氧原子组成了双键.

为了解决这一矛盾鲍林提出了杂化键轨道理论. 在鲍林写的《化学键的本质》一文中, 他叙述了对四面体型波函数的推导. 他认为, 在 2 个原子的相互作用能是大于  $s$  电子和  $p$  电子能量差的情况下(或者, 如同在正常的碳原子中, 原来具有两个  $s$  电子, 两个  $p$  电子, 存在两倍  $s$  电子和  $p$  电子能量差情况下), 原来的  $s-p$  量子化作用会被破坏, 类氢原子的  $s$  和  $p$  的本征函数重新组合, 将会形成四面体构型的本征函数. 他假定这个本征函数的表示式是:

$$\psi = as + bp_x + cp_y + dp_z,$$

式中这些系数满足归一化的要求, 即

$$\int \psi^2 d\tau = 1 \text{ 或 } a^2 + b^2 + c^2 + d^2 = 1,$$

可以看出, 这个最好的键本征函数将是在键的方向上有最大值的本征函数. 因为键的方向是可以任意选择的, 选取这个方向沿  $x$  轴. 可以证明  $p_y$  和  $p_z$  不是增加而是减弱这个方向上的键强度, 所以可以不用考虑它们. 根据归一化条件, 可用  $\sqrt{1-a^2}$  来代替  $b$ , 因此假设函数的形式是:

$$\psi_1 = as + \sqrt{1-a^2} p_x.$$

这个函数在  $\theta=90^\circ, \varphi=0$  (即  $x$  轴) 的成键方向上的数值代入  $s$  和  $p_x$  表示式后, 可得到:

$$\psi_1 = a + \sqrt{3(1-a^2)}.$$

把它对  $a$  进行微分, 并令结果为零, 即能得到使  $\psi_1$  为极大的  $a$  值为  $1/2$ . 因此在  $x$  方向上最优键波函数是:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2}s + \frac{\sqrt{3}}{2}p_x \\ &= \frac{1}{2} + \frac{3}{2}\sin\theta\cos\varphi, \end{aligned}$$

把  $\theta=90^\circ, \varphi=0$  代入, 得知它的键强度为 2, 显著地大于  $p$  态的本征函数最大值 1.732. 在  $xz$  平面上, 这个函数的图形显示在图 13 中.

可以把第二条键引入  $xz$  平面, 假设其函数的形式是:

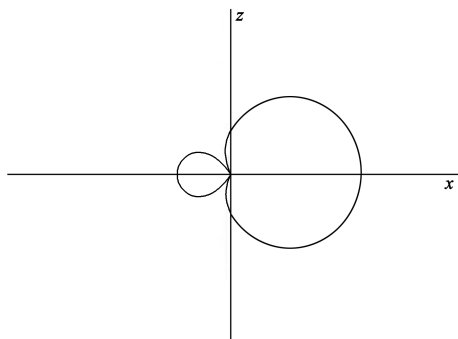
$$\psi_2 = as + bp_x + dp_z,$$

它要和  $\psi_1$  相互正交, 即必须满足下列条件:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \psi_1 \psi_2 \sin\theta d\theta d\varphi = 0,$$

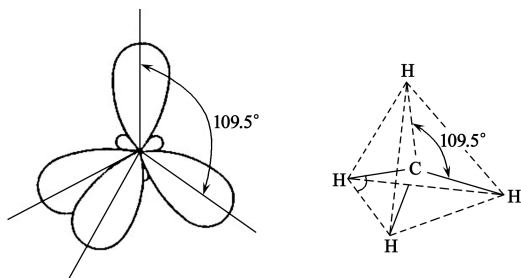
并且它在某个方向上具有极大值. 求解后得出这函数是:

$$\psi_2 = \frac{1}{2}s - \frac{1}{2\sqrt{3}}p_x + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_z.$$

图 13  $sp^3$  杂化轨道波函数图示

考察这个函数即可看出,它和  $\psi_1$  完全等效,在  $\theta=19^\circ 28'$ ,  $\varphi=180^\circ$  时具有 2 的最大值,也就是在  $xz$  平面内,沿反时针方向把  $\psi_1$  转动  $109^\circ 28'$ . 用同样的方式可再构成两个函数,它们除了取向以外,都和  $\psi_1$  完全一样.

于是,鲍林导出了四面体碳原子这个结果,在原子内只有 s 态和 p 态的本征函数对键的形成有贡献. 在量子化作用被破坏的情况下,  $CH_4$  的杂化成键过程可设想为,在形成  $CH_4$  分子时, C 的 2s 电子被激发到 2p 轨道上,同时 1 个 2s 轨道与 3 个 2p 轨道杂化形成 4 个能量相等的杂化轨道,所以 4 个性质完全相同的  $sp^3$  杂化轨道与 H 形成的 4 个键是等同的. 这些键指向四面体的 4 个角,图 14 中显示出 4 个四面体本征函数最大值的方向在空间的相对位置. 这个计算给化学家的四面体碳原子思想提供了量子力学的证明.

图 14  $sp^3$  杂化轨道及  $CH_4$  分子的空间结构示意图

鲍林还在他的《化学键的本质》一书中指出,量子力学的结果和有机化学的实验事实相当一致,而且比经典立体化学的结果更为精确. 他写道:“在经典立体化学中,四面体型碳原子的假定要求原子具有四面体构型,但并不一定是正四面体的构型;只要这 4 个键指向一般四面体的 4 个顶点,旋光现象就能得到解释,因此  $CR_1R_2R_3R_4$  中  $R_1-C-R_2$  的键角并不需要接近  $109^\circ 28'$ , 它可以是  $150^\circ$  或者更大

些. 但是上述的键轨道的处理结果要求碳的键角要接近于正四面体的键角,因为离开了这个数值,就会带来碳轨道的键合强度的损失,从而降低了这个物系的稳定性. 非常值得注意的是,在数以万计的碳原子通过 4 个单键与不同原子相结合的有机物分子中,键角的实验值与相当于正四面体轨道的  $109^\circ 28'$  的偏差几乎毫无例外地是在  $2^\circ$  以内”. 他在表中列出了 48 种碳化物说明了这一问题.

$sp^3$  杂化轨道也可以用来解释  $NH_3$  和  $H_2O$  的分子构型.  $NH_3$  分子中 N 的价层电子构型为  $2s^2 2p^3$ , 杂化以后形成 4 个  $sp^3$  杂化轨道,其中有一个  $sp^3$  杂化轨道为孤对电子对所占据而不能成键,为单电子占据的 3 个轨道与 3 个原子成键,所以 4 个轨道是不等性的. 由于 N 是  $sp^3$  不等性杂化,4 个杂化轨道虽指向四面体的 4 个顶点,但有一顶点因轨道内是孤对电子而无配对原子靠近成键. 所以,在  $NH_3$  的四面体中有一顶点为 N 原子所占据,形成底面为正三角形的三角锥体,如图 15 所示. 又由于孤对电子靠近 N 原子,在被孤对电子占据的轨道上,电子对的电子云较松散,压迫其他 3 个键电子对的电子云,使  $NH_3$  分子中 N-H 键之间的夹角为  $107^\circ 18'$  而不是  $109^\circ 28'$ .

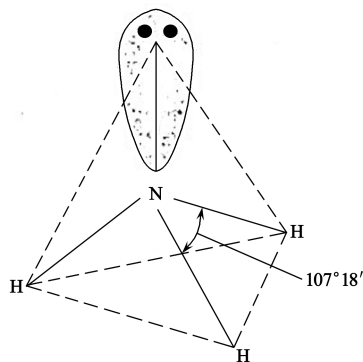


图 15 氨分子的构型

在  $H_2O$  分子中, O 的价层电子构型为  $2s^2 2p^4$ , 杂化以后形成 4 个  $sp^3$  杂化轨道,其中有两个  $sp^3$  杂化轨道为孤对电子对所占据而不能成键,对成键电子对的压迫更大,因而使 O-H 键的夹角更小,为  $104^\circ 5'$ ,  $H_2O$  空间构型为 V 字型,如图 16 所示.

分子中两个成键原子核的平均距离叫键长或键距,它可用 X 射线衍射分析、气体分子带光谱实验和电子衍射方法测知. 通过实验研究,已积累了大量的有关分子和晶体中原子间的距离的知识. 在大多数情况下,在不同的分子和晶体中,以固定型式(单键、双键等)的共价键相连接的两个原子 A 和 B 间

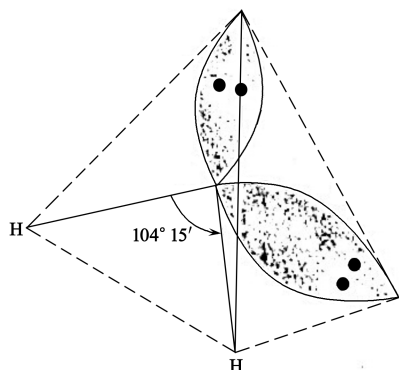


图 16 水分子的构型

的平衡距离非常接近于相同,因此有可能为 A—B 键的键距指定一个能在含有这个键的任何分子中使用的定值.例如金刚石中 C—C 键间距离(代表一个共价单键)是  $1.542\text{\AA}$ ,而在许多其他分子中的数值都在  $1.53\text{--}1.54\text{\AA}$ .其他的共价键距离也显示类似的恒定性.此外,各共价键距离间也常表现出加和性的关系, A—B 键长就等于 A—A 和 B—B 键长的算术平均值.例如金刚石中 C—C 键长是  $1.542\text{\AA}$ ,  $\text{Cl}_2$  中 Cl—Cl 的键长为  $1.988\text{\AA}$ .它们的算术平均值为  $1.765\text{\AA}$ ,这和四氯化碳测得的 C—Cl 键长 ( $1.766\pm 0.003\text{\AA}$ ) 的符合程度在实验值的可能误差之内.实验还发现重键的数目越多,键长越短.例如碳—碳单、双键和三键的长度分别为  $1.54$ ,  $1.33$  和  $1.20\text{\AA}$ .

### 3.2 分子力——氢键的作用

氢键( $\text{X—H}\cdots\text{Y}$ )是处于两个电负性较强的原子 X 和 Y(如 F, O, N 等)之间的氢原子与 Y 原子的结合力(用虚线 $\cdots$ 表示).这里原子 X 和 H 之间是共价键(用实线—表示).分子 X—H 具有较强的电偶极性,它与电负性较强的 Y 原子之间的静电吸引力构成了氢键,氢键弱于使原子结合在一起形成分子的共价键,但它大于范德瓦尔斯力.

例如水分子,量子原理告诉我们,  $\text{H}_2\text{O}$  具有 V 字形的空间构型,两个氢原子从一个较大的氧原子两侧伸出,正好成  $104.5^\circ$ .水分子之间通过氢键而具有亲合力.一个带正电的氢核虽然“属于”氧原子,但它仍被另外一个水分子中带负电的氧原子吸引,这个吸引力就是氢键.水分子之间可以形成这样一种排列,即每一个水分子可以通过氢键与另外两个水分子相连(图 17).

鲍林首先指出,氢键在生物化学和生理过程中起着重要的作用.在他看来,生物大分子与无机分子

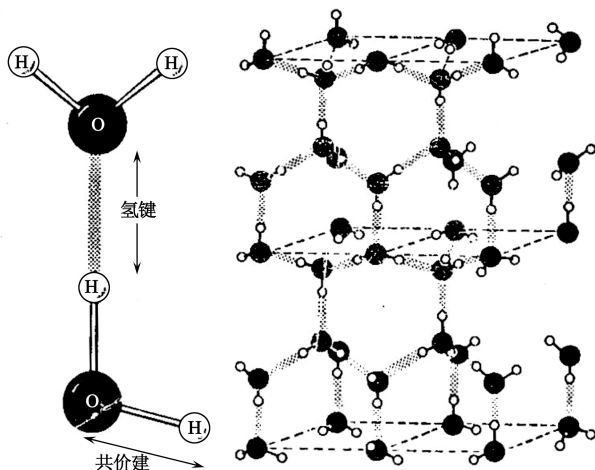


图 17 水分子之间通过氢键而具有亲合力

的化学反应不同.在无机分子中,原子的个性影响着化学键的性质,而生物化学反应中只涉及氢键(通常是氧和氮原子之间的氢键),原子的个性不突出了,重要的是分子的空间构型.鲍林在他的《现代结构化学》一文中说:“我相信物质的特殊的生理性质不是由这些强的分子力决定的,而是由弱力(范德瓦尔斯力和氢键)在分子间起作用.”氢键的概念在他建立蛋白质的  $\alpha$  螺旋模型的过程中起着重要的作用.1936 年,鲍林在一篇关于蛋白质结构的文章中写道:“这一多肽链被折叠为由氢键键合的唯一的结构.就是说强肽键使整个链成为一个整体,但是各部分之间较弱的氢键折叠之后使整个链成为其最终的形状,这最终的形状对蛋白质的功能是至关重要的.”

氢键的概念在沃森和克里克建立双螺旋模型的过程中起着重要的作用.当两条链的碱基键合的问题提上日程的时候,他们就不得不考虑氢键的问题.沃森在《双螺旋》一书中说:“一天(指 1953 年 2 月 28 日),当我正在摆弄碱基模型时,我把碱基移来移去寻找各种配对的可能性.突然之间,我发现,由两个氢键连接的腺嘌呤和胸腺嘧啶的配对与鸟嘌呤和胞嘧啶的配对具有同样的分子形状和直径(见图 18,图中虚线表示氢键).”“我于是精神大振,看来嘌呤的数目为什么会和嘧啶数目完全相同的谜,就要被我们解开了.如果一个嘌呤总是通过碱基同一个嘧啶相联,那么,两条不规则的碱基顺序就可能被规则地安置在螺旋的中心,而且要形成氢键.这就意味着腺嘌呤总是和胸腺嘧啶配对,而鸟嘌呤总是和胞嘧啶配对.这样一来,查伽夫规律也就一下子成了 DNA 双螺旋结构的必然结果.”



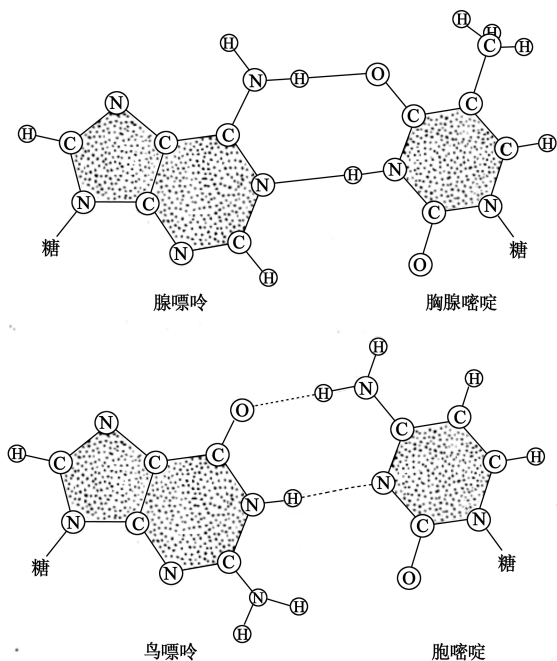


图 18 DNA 中氢键键合碱基互补配对图

## 参考文献

- [1] 向义和. 物理, 2002, 31: 741 [Xiang Y H. Wuli (Physics), 2002, 31: 741 (in Chinese)]
- [2] 向义和. 大学物理, 2005, 24(1): 50 [Xiang Y H. Daxue Wuli (College Physics), 2005, 24(1): 50 (in Chinese)]
- [3] 向义和. 物理与工程, 2005, 15(2, 3): 44, 46 [Xiang Y H. Physics and Engineering, 2005, 15(2, 3): 44, 46 (in Chinese)]
- [4] Crick F H C, Cochran W, Vand V. Acta Cryst., 1952(5): 581
- [5] [美] L. 鲍林著, 卢锡嘉等译. 化学键的本质. 上海: 上海科学技术出版社, 1960. 2, 8, 18—21, 105—107 [Pauling L. Lu J X et al. trans. The Nature of the Chemical Bond. Shanghai Science and Technology Press, 1960. 2, 8, 18—21, 105—107 (in Chinese)]
- [6] 四川大学主编. 近代化学基础(上册). 北京: 高等教育出版社, 2006 [Sichuan University. The Fundament of Modern Chemistry (Book One). Beijing: Higher Education Press, 2006 (in Chinese)]
- [7] 洗鼎昌. 自然杂志, 2006, 28(2): 63 [Xian D C. Chinese Journal of Nature, 2006, 28(2): 63 (in Chinese)]

## • 物理新闻和动态 •

## 伽利略的天文发现及其文化影响

从 1609 年开始, 伽利略自制了一系列不同性能的望远镜. 在这之后的三年中, 他用望远镜观察天空, 作出了许多惊人的发现, 其中包括: 木星拥有 4 颗卫星绕其转动; 金星也有类似于月亮“从新月到满月”的相的变化; 太阳表面布满暗斑, 并且似乎太阳也有自转. 这些观察对哥白尼的地动假说具有关键性的支持作用. 来自美国内华达大学的哲学教授 M. A. Finocchiaro 在一篇最近的评论中, 剖析了伽利略对文化领域的影响.

哥白尼的革命学说不仅需要新的理论论证, 也需要新的观测证据. 进而, 它还不得不面对大量的新老质疑. 这些质疑有的基于原有的天文观测, 有的基于亚里士多德的物理学, 更多的是来自圣经中的描述和传统的认识论. 伽利略用他的观测结果, 用他的运动叠加以及运动守恒原理, 对各种质疑作出了回答. 他指出: 圣经不是科学方面的权威, 因此不应该用圣经中的条文来否定天文学. 伽利略以理性的批评以及开放和公平的精神为指引, 对哥白尼学说给予了强有力的辩护.

伽利略的行为遭到了天主教会的反对. 1616 年教会的图书审查部判定, 地动学说违背圣经; 同年, 红衣主教禁止伽利略继续为哥白尼辩护. 1633 年, 在一次正式的审判后, 宗教裁判所认定伽利略是异教徒并予以监禁. 判决的依据主要是: 伽利略在他 1632 年的《关于两大世界体系的对话: 托勒密和哥白尼》一书中, 批评式地讨论了双方的论据, 暗示哥白尼的假说与真实世界一致.

科学与宗教究竟是相互冲突的还是和谐的? 具有讽刺意味的是: 伽利略否认冲突, 而教会上层则鼓吹冲突. 事实上, 当时有许多神职人员站在伽利略一边; 另有一些科学家站在教会一边. 在这之后的 400 年间, 关于伽利略的“勇气抑或虔诚”之争议从未间断过. 1992 年, 教皇保罗二世公开承认, 审判伽利略不仅是错误的而且是不讲道义的. 他说, 伽利略关于圣经的解释在神学上是正确的, 伽利略提供了科学与宗教和谐的范例. 与众多天主教机构先后为伽利略平反的趋势相反, 部分左倾批评家却把“滥用科技”、“原子弹”、“科学家丧失社会责任”等负面现象归因于伽利略. 这其中的代表人物有: 戏剧《伽利略》(1938) 的作者布莱希特, 社会学批判书《Against Method》(1975) 的作者费耶阿本德. 但众多具有专业本领的科学家则主要致力于自身领域的发扬光大, 不断为人类文明的可持续发展作出贡献.

(戴闻 编译自 Physics World, 2009(3): 54)