

1979.

- Engelman, D. et al.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **77**, 2023—2027, 1980.
- Engelman, D. and Zaccari, G.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **77**, 5894—5898, 1980.
- Gerber, G. et al.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **74**, 5426—5430, 1977.
- Glaeser, R. et al.: *Biophys. J.*, **33**, 218a, 1981.
- Govindjee, R. et al.: *Biophys. J.*, **30**, 231—242, 1980.
- Govindjee, R. et al.: *Abstracts, Am. Soc. Photobiol.*, 1981.
- Henderson, R. and Unwin, P. N.: *Nature*, **257**, 28—32, 1975.
- Honig, B. et al.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **76**, 2503—2507, 1979.
- Hurley, J. et al.: *Nature*, **270**, 540—542, 1977.
- Kalisky, D. et al.: *Biochemistry*, 1981.
- Khorana, M. et al.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **76**, 5046—5050, 1979.
- Lanyi, J. and MacDonald, R.: *Biochemistry*, **15**, 4608—4614, 1978.
- Lewis, A. et al.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **71**, 4462—4466, 1974.
- Lindley, E. and MacDonald, R.: *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **88**, 491—499, 1979.
- Lozier, R. et al.: *Biophys. J.*, **15**, 955—962, 1975.
- Lozier, R. et al.: *Biochim. Biophys. Acta*, **440**, 545—556, 1976.
- Lozier, R. et al.: in *Energetics and Structure of Halophilic Microorganisms* (S. R. Caplan and M. Ginzburg, Eds.), pp. 123—142. Elsevier, New York, 1978.
- Matsuno-Yagi, A. and Mukohata, Y.: *Arch. Biochem. Biophys.*, **199**, 297—303, 1980.
- Matsuno-Yagi, A. and Mukohata, Y.: *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **78**, 237—243, 1977.
- Narva, D. et al.: *Photochem. Photobiol.*, (in press), 1981.
- Ort, D. and Parson, W.: *J. Biol. Chem.*, **253**, 6158—6164, 1978.
- Ort, D. and Parson, W.: *Biophys. J.*, **25**, 341—354, 1979.
- Ovchinnikov, Y. et al.: *FEBS Letters*, **100**, 219—224, 1979.
- Pettei, M. et al.: *Biochemistry*, **16**, 1955—1959, 1977.
- Renard, M. and Delmelle, M.: *Biophys. J.*, **32**, 993—1006, 1980.
- Rosenfeld, T. et al.: *Pure Appl. Chem.*, **49**, 341—351, 1977.
- Stockburger, M. et al.: *Biochemistry*, **18**, 4886—4900, 1979.
- Stoeckenius, W. et al.: *Biochim. Biophys. Acta*, **505**, 215—278, 1979.
- Terner, J. et al.: *Biophys. J.*, **26**, 527—542, 1979.
- Tokunaga, T. and Yoshizawa, T.: in press, *Biophys. Struct. Mech.*, 1981.
- Tsuda, M. et al.: *Nature*, **287**, 351—353, 1980.
- Zingsheim, H. et al.: *J. Mol. Biol.*, **123**, 275—278, 1978.

[本文于1982年1月5日收到]

光合作用的热力学含义*

黄惠慈

(中国科学院生物物理研究所)

一切生物都需要能流维持其生命活动。其中一种极重要的能流,就来源于太阳辐射。如果把一切生物,包括植物和动物,当作一个不可分割的整体来看,那么太阳辐射就可说成是总的能流来源了。作者希望通过本文来说明,(1)生命物质必须处于何种状态,(2)太阳辐射必须满足什么条件,光合作用才能进行,即在什么条件下能流才能为生物所利用,以维持其生命活动。但作者并不强调光合作用的特殊性。

首先,让我们尝试着去理解生命状态是什么。创造生命的途径大致可归纳为如下三条:(1)由生命制造生命。这是目前自然产生生命

的唯一方法,即由细胞制造细胞,由DNA复制DNA,由RNA制造蛋白质等等。(2)人工合成生命。即从 CO_2 , NH_3 , H_2O 等小分子逐步合成各种氨基酸,核苷酸,ATP,甚至具活性的类蛋白质,蛋白质和核酸。(3)生命在早期的地球上由无生命物质逐步合成。

途径(3)的机理已不得而知。但我们从今日地球表面温和环境中不再由无机分子自发合成生命这一事实来看,可推测当初的地球情况和今天大不相同。生物学家们猜测,当时地球表

* 本文为作者在1981年10月27日光合作用原过程学术讨论会上的发言,经修改而成。

面环境是不温和的,火山活动频繁而引起强烈的雷电,而生命就是在这样的情况下产生的。这猜测还可由途径(2),即人工合成生命所要求的实验条件得到支持,因为在实验室中合成生命必需创造一个不温和的环境,如高温,高压、紫外线照射等^[4,2]。类似于雷电作用的高压火花放电^[1],使得途径(2)作为途径(3)的模拟更接近了。总而言之,途径(2)和(3)即人工和天然发生生命,都需要剧烈的环境,即具备一个远离热平衡的初始状态。

由此可以推想途径(1),即生命创造生命,也是以剧烈环境为必要条件的。但今天地球表面环境非常温和,剧烈环境从何而得呢?作者认为,生命体内负责制造生命的分子,如核酸、蛋白质、ATP、叶绿素等,至少是这些分子的一部分自由度,是处在远离热平衡的状态的,即由它们提供了不温和的环境^[3,4]。生命体一般都能维持一个相当稳定的体温,这是由这些关键分子或自由度之外的分子和自由度所提供的,它们几乎达到了热平衡。

首先,从生物学的角度来看,生命将数十亿年前原始地球表面的剧烈环境,当作记忆保存在体内,如此就能繁衍后代,不再需要体外剧烈环境的帮助。地表环境虽已改变,不再能创造生命,但生物保留了原始地球的环境于其体内,仍然可以自体内创造出生命来。生命记载了早期地球的历史,它比目前的地表环境要古老数十亿年!这从生物学家的眼光来看,并不奇怪。胚胎学就认为胚胎的演化过程简略地重演了生命史,因此是个很古老的历史过程。另一例子就是血液,它的成分和海水很相近,由此推测我们的祖先起源于海洋。如此,生命中的关键分子如核酸、酶、叶绿素等仍保存了远古的剧烈环境也并非不可能。

其次,从物理学的观点,由远离热平衡的初始状态,能否演变出生命来呢?生命又是怎样地将远离热平衡的情况逐代地保存下来呢?生命可看作含特定秩序,即信息内容,并且寿命较长的准稳状态,这种状态在热平衡的情况下,出现的几率是微乎其微的(宇宙年龄太短,远不足

以发生生命)。然而,若在地球表面上赋予远离热平衡的起始条件,则无生命物质演化到生命状态,并非不可能,这是作者在最近的论述中所论证的^[4,5,6]。生命所含的特定信息内容,由其组成物质的量子力学所决定,但它的出现,却要依靠一个极度远离热平衡的环境,如原始地球表面。这样,无生命物质由于给予远离热平衡的初始状态,而演化成生命状态;然后它又能作为远离热平衡的源泉,将周围的无生命物质转换成生命,这就是生命的逐代传递或遗传。

请读者们注意,这儿提出的所谓“保留记忆”或“保存了远古的剧烈环境”,其含义是广义的。如果就所保留的记忆的内容来说,这记忆并不是严格的。作者心中有一种广义记忆的概念,即远古时产生生命的环境中,那些远离热平衡的自由度,已转移到了生物大分子中,使这些生物大分子也含有一些远离热平衡的自由度,它们在生命活动(如繁殖)中所起的作用,相当于远古时产生生命的环境中那些远离热平衡的自由度所起的作用。若把“远离热平衡的状态”当作记忆的内容来看,这就是一种广义的记忆保存。这种记忆的重要性是不言而喻的。试想,若生物大分子其一切自由度都和所处的环境达到了热平衡,那生命还能由这些大分子制造出来吗?

但是,生命发生之后,保持和传递却需要能量流入和流出,否则生命信息将会消亡。目前,太阳辐射即是生命为保持其信息所需的能流,注意,如果不给予能量流入与流出,信息便不能保存,这并不违反热力学的第一定律,却违反了第二定律,而生命便成了违反第二定律的永动机了。因此,光合作用的重要性并不在于向生命供应能量,而在于保存生命的信息。这点理解是非常重要的。

用信息和负熵相互等价的概念^[7],生命处于远离热平衡状态要不断消亡信息,即不断产生正熵。因此,要维持生命的信息,就必须不断由外界输入负熵,它是由能量流带人的^[8]。输入负熵的意义仅仅在于输入能量流使系统的熵降低,并不是说输入的能流带着“负值的熵”,这显

然是不存在的。

最近,作者和金龙焕曾分析了一个物质和辐射的混合系统^[5,9],并证明了如下的规律:如果光子(辐射)处于热平衡分布,而粒子(物质)处于非平衡分布而存在着额外的激发,则吸收跃迁能使系统的总熵减少。太阳辐射大致可视作为热平衡辐射,到地表时约为 5700°K 的温度。生命物质呢?我们在本文的前几段推测了它可能远离热平衡,因此生命物质吸收太阳辐射就确实能使生命的信息保存下来。

卓越的植物学家早已理解到光合作用对生物有序性的维持非常重要,并提出了光生物反应伴随着熵的减少^[10]。作者和金龙焕当时就希望通过一个简单的物理模型来分析,在光子和粒子的混合系统中,吸收光子而同时使熵减少的条件如何?由分析得出了粒子必须处在额外的激发状态,正符合作者对生命状态的猜测。这样的结果不但使我们自己满意,同时也对植物学家的工作有所补益吧。现对此规律作一简略的证明。

令粒子在 ε_i 和 ε_j 能级上的占据数各为 n_i 和 n_j ,并设 $\varepsilon_j > \varepsilon_i$ 。光子在 ε_K 能级上占据数为 l_K ,简并度为 ω_K 。 $\varepsilon_K = \varepsilon_j - \varepsilon_i$ 。则粒子吸收一个光子 $h\nu_K$ 而从 i 能级跃迁到 j 能级所伴随的熵变化可以算出,为^[9]

$$\Delta S = -K_B \ln \left[\frac{n_j}{n_i} \left(\frac{\omega_K}{l_K} + 1 \right) \right] + O \left(\frac{1}{n} \right) \quad (1)$$

式(1)中的第二项为小量级项,同第一项相比,可以略去。又在推导(1)式的过程中,假设了 $\omega_K \gg 1$ 和 $l_K \gg 1$ 。这在光合作用所需的太阳辐射范围内,是符合的。

若光子处在温度为 T 的热平衡状态,而粒子有额外的激发,则

$$l_K = \omega_K / [\exp(h\nu_K / K_B T) - 1], \quad (2)$$

$$n_j > n_i \exp[-(\varepsilon_j - \varepsilon_i) / K_B T] \quad (3)$$

将上二式即(2)和(3)代入(1)式,即得到

$$\Delta S < 0 \quad (\text{证明完})$$

倘若在以上的证明中,将生命物质量得的体温(约 300°K)代入式中,即认为生命物质处在 300°K 的热平衡,将会得出什么结果呢?此

时

$$n_j = n_i \exp[-(\varepsilon_j - \varepsilon_i) / K_B \theta] \quad (4)$$

其中 $\theta = 300^\circ\text{K}$ 。将(2)和(4)式代入(1),则得

$$\Delta S = h\nu_K \cdot \left[\frac{1}{\theta} - \frac{1}{T} \right] \quad (5)$$

因为 $T = 5700^\circ\text{K}$, 所以 $\Delta S > 0$, 即系统的熵反而增加了! 因此我们必须把生命和生命周围的环境二者区分开来。生命是远离热平衡的,但它只是生物体中的某些分子的某些自由度而已,剩余的都不妨属于环境,它们即处于温度为 300°K 的热平衡态。

对光合作用的另一重要理解,就是太阳辐射的温度较生命环境的温度为高,这是必要的,否则光合作用便无法进行。这一点在很多文献中提到过^[11],大意是生命分子(叶绿素)作为一热机在 5700°K 和 300°K 即太阳辐射和生命环境二者之间工作,作化学功即合成大分子。公式(5)可近似地算作系统和环境总熵的增加量。

因为生命和环境的宏观界限不明确,使得在生物体内进行熵的量度时发生解释上的困难。生命部分其熵的变化,不能用 $\Delta E / \theta$ 来计算,首先因为 θ 只是生命环境的温度,其次,这公式对远离热平衡的状态不适用。 $\Delta E / \theta$ 是量热熵,只有在热平衡时才和信息熵等同,而在远离热平衡时,量热熵是无法定义的^[12]。在进行光合作用的热力学方面实验时,应对每个测定的量作详细的理解,然后才能对实验的意义作出正确的解释。

作者对汤佩松教授给予的鼓励和支持,表示深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] 原田馨:《生命起源的化学基础》(中文译本),上海科学技术出版社,1978。
- [2] Fox, S. W. ed *Origin of Prebiological Systems*, Academic Press, N. Y. (1965).
- [3] 黄惠慈:《生物化学与生物物理进展》,1981年,1期,1页。
- [4] Huang Wei-tze (黄惠慈): *Communications in Theoretical Physics*, 1, 87, (1982).
- [5] 黄惠慈:《科学通报》,1981年,26卷,856页。
- [6] 黄惠慈:《科学通报》,1982年,27卷,703页。

[7] Brillouin, L.: *Science and Information Theory*, Academic Press, N. Y., 1956.

[8] 黄惠慈:《科学通报》,1980年25卷,300页。

[9] 金龙焕、黄惠慈:《科学通报》,1981年,26卷,587页。

[10] 汤佩松:《化学通报》,1978年,4期,193页。

[本文于1981年11月11日收到]

dsDNA 的内在运动规律

张 德 安

(吉林大学化学系)

迄今,就 dsDNA (即双链 DNA) 的空间结构而言,无论是 DNA 纤维的 X 光衍射已观测到的 A、B、C、D、E 与 S 等各种构象^[1],还是为了解释 DNA 复制和转录所提出的 WC、CL、SBS、CPK 与 ZZ 等各种模型^[2],均可视为在一定条件下相对稳定的静态结构。尽管这些构象彼此相异,模型又不尽相同,但若把许许多多的孤立静态结构依其内在运动相关性联系起来考虑,不但给人以完整的动态概念,从中了

解到其独特的内在运动规律,还可以了解其何以发挥重要生物功能的本质。本文仅就此问题作一简要论述。

一、dsDNA 的内在运动

dsDNA 的 NMR、X 光衍射及理论研究表明^[1],尽管键长、键角和内旋转角均各自有许多差异,但是键长只有微小的变动,键角也无较大的变化,所以其内在运动主要取决于表 1 所示

表 1 dsDNA 内的单键转动规律*

键 \ 转动	构 象 角	可 能 范 围		优 势 构 象 式	
		构 象 式	范 围	核 苷	核苷酸或多核苷酸
C-N	χ	a	0°	a	a
		h	120°		
		s	210°	s (部分 Pu)	
C-O	α	t	180°	t	t
		g^-	-60°		
		g^+	+60°		
	δ	$t\langle g'g' \rangle$	180°	t	t
		$g^-\langle t'g' \rangle$	-60°		
		$g^+\langle g't' \rangle$	+60°		
C-C	ξ	$t\langle {}^2E \rangle$	180°	t	t
		g^-	-60°		
		$g^+\langle {}^3E \rangle$	+60°	g^+	g^+
	σ	$t\langle gt \rangle$	180°	t (部分)	t
		$g^-\langle tg \rangle$	-60°	g^- (部分)	
		$g^+\langle gg \rangle$	+60°	g^+	g^+
P-O	β	g^-g^-	270°		g^-g^-
	γ	g^+g^+	90°		
		⋮			

注: < > 内为不同命名符号

* 据文献[1],[4]制表