

从物理学看光合作用

范义积

(上海师范大学光催化研究室, 上海 200234)

本文简单地介绍了光合作用的基本概念和有关叶绿体结构的实验结果, 光合作用机理, 以及催化电子理论在光合作用中的应用。

人类的食物都是直接或间接地来自光合作用。煤、石油等燃料, 一般来说也是远古时期光合作用的产物。光合作用与人类生活密切相关, 所以自 1771 年 J Priestely 发现光合作用以来, 人们很重视光合作用的研究。今天, 光合作用的研究早已超出了生物学的领域, 成为生物、化学、物理三大学科的一个交叉学科。近年来, 它已被化学家看作是化学中的一个分支。但

是, 它还未被广大物理学工作者看作是物理学有密切关系的一个学科分支。本文的目的就是向物理学工作者介绍一些有关光合作用的基本概念, 希望物理学工作者能对它发生兴趣, 并为它贡献力量, 和其他学科的工作者一起来解决这个与人类生活密切相关的问题。由于光合作用研究已有二百多年的历史, 内容也相当丰富, 不可能在这里作详细的、全面的介绍, 只能

学一个小组在大气和溶液环境下分别观察到了磷酸化激酶的形貌^[1]。另外, 应用 STM 观测蛋白质与 DNA 的复合物的工作也有报道^[12]。

3. 生物膜的研究

与核酸、蛋白质分子相比, 生物膜的尺寸更大, 所以这方面的研究往往是结合其他显微技术的应用, 在不同的层次上进行综合观测。瑞士巴塞尔大学一个小组于 1987 年开始了生物膜的 STM 研究^[13], 他们探索了由电子显微镜得到的结构信息与 STM 图像之间的相关性。研究还表明, 细胞的 STM 研究有助于揭示某些离子在膜间的输运过程。

今天, 由于 STM 及其他相应新技术的发展, 在现代物理与计算机等高技术相结合的基础上诞生了一门崭新的科学技术——纳米科学技术 (nanometer scale science and technology), 开始了人类对纳米尺度上的现象进行系统的研究, 其中也包括纳生物学 (nanobiology)。在思考方式上, 必须放弃在常规尺度上建立起来的宏观概念, 建立起在纳米尺度上的新概念, 例如在电子波动性的量子概念上来考察物体的

导电性等物理概念。对裸露的单个生物大分子的 STM 成像研究表明^[14, 15], 在常规尺度上的生物体一般是不导电的, 但是生物大分子在纳米尺度上均能获得良好的 STM 图像, 即对隧道效应或共振隧道效应这些量子效应而言, 它们是导电的。由此导致了人们对生物大分子的 STM 成像研究的新浪潮。

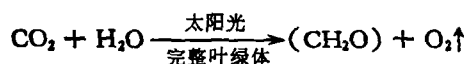
- [1] G. Binnig and H. Rohrer, *Surf. Sci.*, **120** (1983), 236.
- [2] 李民乾, 生物科学信息, **1** (1989), 11.
- [3] 戴道宣, 物理, **14** (1985), 235.
- [4] C. F. Quate, 韩汝珊译, 物理, **16** (1987), 129.
- [5] 汪世才, 物理, **16** (1987), 321.
- [6] 白春礼, 物理, **18** (1989), 361.
- [7] M. Amrein et al., *Science*, **240**(1989), 514.
- [8] Li Min-Qian et al., in "Nuclear Structure and Function", eds. I. B. Zbarsky & J. R. Harris, Plenum Pub. Co., New York, (1990), 285.
- [9] T. P. Beebe et al., *Science*, **243**(1989), 370.
- [10] D. D. Dunlap et al., *Nature*, **342**(1989), 204.
- [11] R. J. Driscoll et al., *Nature*, **356**(1989), 294.
- [12] M. Amrein et al., *Science*, **243**(1989), 1708.
- [13] A. Stemmer et al., *Surf. Sci.*, **181**(1987), 394.
- [14] S. M. Lindsay et al., *Science*, **244**(1989), 1063.
- [15] G. Lee et al., *Science*, **244**(1989), 475.

- 1) G. Lee et al., *J. Vac. Sci. Technol., Proc. STM'90* (to be published).

简略地讲些要点,有兴趣的同志可以进一步参阅有关的文献。

一、光合作用是如何进行的?

光合作用可用下列反应式来表示:



也就是说,光合作用是以完整叶绿体为催化剂,利用太阳光能,把地球表面大量存在的二氧化碳和水合成为碳水化合物,并进而转化为糖、淀粉、纤维素等物质,同时放出氧气。但是,这只是光合作用很粗糙的概念,是一个大框框。根据对光合作用的进一步研究,今天我们可以把光合作用分为光反应和暗反应两大部分。光反应又包含了两个反应:其一是叶绿体利用光能把水分解,并将水中的氢与辅酶 II (NADP) 结合,把 NADP 还原为还原型辅酶 II (NADPH),同时放出氧气;另一个反应是叶绿体利用光能把腺嘌呤核苷二磷酸 (ADP) 和无机磷 (P_i) 结合,合成为高能的腺嘌呤核苷三磷酸 (ATP)。这些由叶绿体利用光能所得到的 NADPH 和 ATP 再一起把 CO_2 同化为碳水化合物的暗反应——碳同化系统(或称 Calvin 循环系统)。在既不要光,也不要叶绿体存在的条件下,只要不断地供应 NADPH 和 ATP,在有关酶的参与下,就可以进行的碳同化过程中, NADPH 中的“H”被转移到“C”上去,自己又氧化为 NADP,同时 ATP 也交出了能量,分解为 ADP 和 P_i 。在暗反应后,所得到的 NADP 和 ADP 及 P_i 又进行光反应,再供暗反应使用。如此循环不断,如图 1 所示。在暗反应中,利用 NADPH 和 ATP 把 CO_2 同化为碳水化合物,其他物质也是循环转化着。

所有这些反应(包括光反应和暗反应)都是由一个称为完整叶绿体的物质来催化完成的。如果把完整叶绿体打开,那么其外膜内很多有关的酶就流失掉了。这时,它就只能进行光反应,而不能进行暗反应了。在离体研究光合作用的实验中,需要把叶绿体从绿色植物中提取出

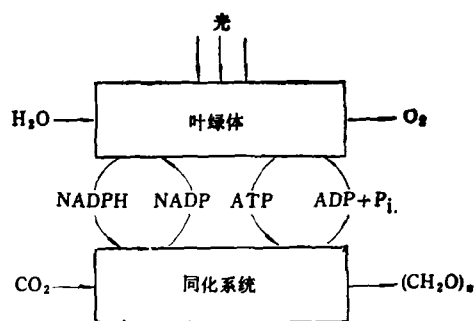


图 1 光合作用示意图

来。在提取过程中,叶绿体的外膜一般都被打破,也就是所谓破碎叶绿体,人们简单地称它为叶绿体。文献中很少见到严格地称它为破碎叶绿体。未破碎的叶绿体则严格地称为完整叶绿体。如果把破碎叶绿体有意识地多洗涤几次,去掉外膜,那么所有能溶解的酶都被洗掉了,剩下的物质称为类囊体。它仍能很好地进行光合作用的光反应,但是已经不能进行暗反应了^[1]。由此可知,光合作用的光反应是在类囊体上进行的。本文所指的叶绿体,也就是指破碎叶绿体或类囊体而言。叶绿体由叶绿素、一些其它色素、蛋白质及其他物质组成。如果把叶绿素从叶绿体中提出,则叶绿素只能吸收光而不能进行光合作用光反应。所以,叶绿素和叶绿体是两种完全不同的物质,不要把它们混为一谈。

关于暗反应和光反应,在 50 年代, M. Calvin 等人利用示踪原子和纸层析技术进行了大量的研究工作,当时认为碳同化系统已基本清楚了。1955 年, E. Racker^[2] 也用实验证实,只要不断供应 NADPH 和 ATP,在有关酶的参与下,既不要光也不要叶绿体,就可以不断地把 CO_2 同化为糖。但是,由于以后一系列工作的深入,特别是 C_4 途径的发现,在光反应问题上出现了一些不同观点。目前,国际上有关光合作用机理的研究也是集中在光合作用的光反应部分。

二、叶绿体的结构和性质

谈到叶绿体的结构和性质,我们首先应该提到 von E. Baur 等人^[3]早在 1927 年就提出的

猜测：光合作用中叶绿体的作用同氧化锌在光解水形成双氧水过程中的作用一样。由于当时科学水平的限制,这个猜测并未引起人们注意。直到第二次世界大战结束后,一批搞核武器的物理学家转到光合作用研究领域,他们在叶绿体的结构研究中作出了贡献。1949年, E. Katz^[4] 在研究了光合作用的光吸收过程之后,提出叶绿体是具有二维排列的晶体的看法。在50年代和60年代,很多人在这方面做了大量的工作。例如, J. C. Goedheer^[5] 观察了叶绿体的二色性、吸收的各向异性及双折射,研究了豆类叶片中叶绿素形成过程中的荧光光谱和吸收光谱; R. A. Olson 等^[6]用电子显微镜研究了叶绿体。他们都得出叶绿体是具有排列结构的结论。W. Arnold 等人^[7,8]在测量了干叶绿体膜的热发光和电阻随温度的变化,以及 G. Tollin 等人^[9]在研究了绿色植物的延迟发光对温度的依赖关系后,都得到叶绿体具有半导体特性的结论。还有很多研究者在实验中也得到同样的结论。特别值得一提的是, J. E. Brugger 等人^[10]在研究了叶绿体的余辉后更明确地指出:叶绿体余辉的规律和无机的离子型晶体的规律一致。从这些结果来看,几乎可以认为叶绿体是一种半导体了。不过,很多专门从事生物学和生物化学研究的人还持反对意见,因此持二种观点的人曾进行过激烈的争论^[11-15]。时至今日,虽然已有一部分研究光合作用的人接受了叶绿体具有半导体特性的观点,但也只是认为叶绿体具有某些半导体特性。直接承认叶绿体是一种半导体的人还不多,要使他们接受叶绿体就是一种半导体的观点,看来还需物理工作者来加入研究行列。

三、目前占统治地位的观点

在光合作用(包括光化学)中,在光强和光合产物成线性关系时,给各种波长的作用光以相等的能量或相等的光子数,所测得的光合作用效率随作用光波长变化的结果称为光合作用的作用光谱。1957年, R. Emerson 等^[16]公布

了一个著名的实验结果,即所谓的“Emerson 双光增益效应”。他们测量了藻的作用光谱后发现,除作用光之外如果再加上一个短波背景光,则作用光谱在长波部分的效率可以提高。图2就是他们在不同温度下测得的作用光谱。

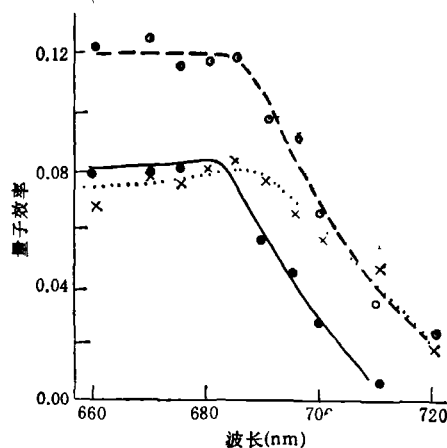


图2 温度及双光效应^[16]
实线——实验温度为20℃时; 虚线——实验温度为5℃时; 点线——实验温度为20℃,并有背景光时

他们将实验所得的结论概括为:当作用光波长较短时,光合作用的量子效率是一常量;当作用光波长超过某一值时(在Emerson实验中是680nm附近),量子效率迅速降低,产生“红降”。如果在测作用光谱时,预先加上一个短波背景光,那么所测得的作用光谱开始产生红降的波长向长波方向移动,同时产生“增益效应”。但是,对短波方向的抑制作用和实验温度为5℃与20℃时的差异,他们未明确讨论。根据这个实验,Emerson提出了叶绿体中存在着两种色素系统在起作用的观点。60年代初,有人在参考了其他一些实验结果后,明确地提出了两个色素系统的“两个光化学反应系统”学说。由于当时主张两个光化学反应系统学说的学者都是光合作用研究方面的知名人士,因此该学说立刻在光合作用领域中占统治地位。

两个光反应系统学说的要点是:在叶绿体中存在着两种色素系统,它们分别吸收不同波长的光进行光化学反应。在色素吸收光后通过一系列的中间物质传递电子,形成一个电子传递链。在电子传递链的一端使水分解,放出氧气,

另一端使辅酶 II 还原,在电子传递链的中间偶联着光合磷酸化(合成 ATP)。但是,从 60 年代初到现在,人们对光系统 I 和光系统 II 所吸收的光波波段的划分(即光系统 I 和光系统 II 所包含的色素的划分)的看法,以及对色素吸收光后最初的电子接受体的认识,都在不断地改变。至于电子传递过程中的中间物质的位置、排列次序,各家看法也未完全一致。甚至两个光系统之间如何串联,各家看法也有所不同。不过,较典型的说法可以用图 3 所示的 Z 形方案来表示。

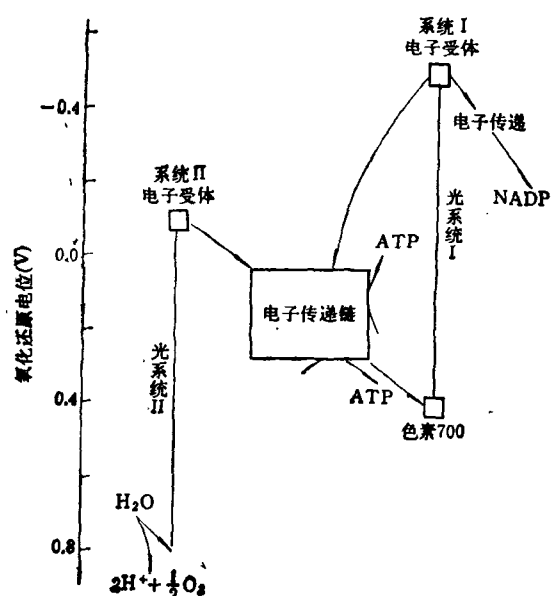


图 3 光合电子传递途径示意图

这个以 Emerson 双光实验为主要依据建立的两个光化学反应系统理论,的确可以说明一些光合作用现象,例如对 Emerson 的双光实验中的增益效应的解释。当只有一个色素系统起作用时,效率就低,所以在长波部分也就产生红降;当两个色素系统同时吸收光进行反应时,效率就提高,因此产生增益效应,并且开始产生红降的波长也向长波方向移动。当然,它还可以说明其他一些实验。由于篇幅关系我们不在这里一一列举了。但是,从图 2 中我们也可以看到,就在 Emerson 的实验中,除了增益效应之外,在短波部分还有“抑制”效应出现。这就不能用两个光化学反应系统理论去解释了。抑

制效应已被很多研究者观察到,是一肯定的光合作用现象。以 Emerson 实验为主要基础建立的理论,却不能说明 Emerson 实验中所出现的实验现象,不能不令人对该理论感到失望。其实,如果我们仔细地分析一下作为二个光化学反应系统理论主要依据的 Emerson 实验,就不难发现,Emerson 论文中的原图(例如图 2)上,在短波方向效率也不是一致的,而是逐步变化的。如果将他们实验结果的各实验点重新按常规画图方法作图,更可以看出,他们的实验结果实际上是短波一侧变动较为缓慢、长波方向变动较为急剧的一条曲线。当有背景光时,作用光谱就有变化,当然也包括光谱峰的移动。改变实验温度,起着与增加一个背景光同样的作用。从这里不难看出,Emerson 等人当时在实验结果处理和分析中的失误,是造成以后一系列困难的原因。此外,在其他一些人所报告的实验结果中,还有大量现象是两个光化学系统学说无法说明的,甚至是与之相矛盾的。详细的分析可参看文献[17],这里就不一一叙述了。总之,两个光化学反应系统的观点是值得商榷的。

四、从物理的观点来看光合作用

叶绿体既有排列结构,又具有半导体特性,那么我们应该承认它就是一种半导体。作为一个半导体催化剂所进行的光合作用过程,就可以用半导体催化电子理论去说明。根据催化电子理论,反应的速率与催化剂表面的费米能级位置有关。如果以 ϵ^* 代表费米能级与满带顶之间的距离, g 代表反应速率,那么在温度与反应物分压一定的条件下,它们之间的关系如图 4 表示。反应速率的最大值 M 的位置和反应物的分压与温度有关。当反应物分压或温度有所变化时,反应曲线也将变化。有关反应曲线的推导我们就不在这里多讨论了。

根据固体物理知识,所有吸附于催化剂(光合作用中为叶绿体)表面的粒子,包括参加和不参加反应的粒子以及反应后还未脱附的反应产

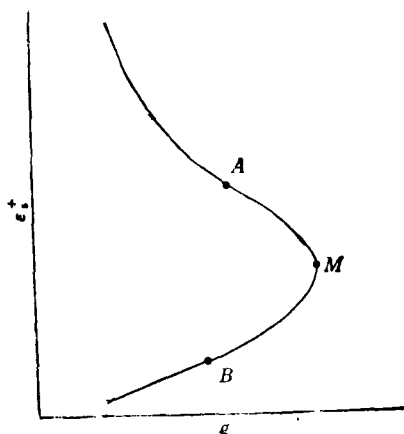


图4 在温度与反应物分压一定时,反应速率与费米能级位置的关系示意图

物,都应看作杂质。所有杂质都将使半导体表面上的费米能级位置发生移动。当温度和反应分压不变时,杂质总浓度的变化将使反应点沿着如图4所示的曲线移动。某杂质浓度如果发生变化,使反应点从A移到B,那么该杂质就从助催化的作用变为“中毒”的作用。

当光照射在半导体表面时,它吸收光电话性频率的光,导致半导体表面电子-空穴浓度的改变,使半导体表面吸附情况发生变化,最终将造成催化速率以致反应类型的改变。光照使半导体表面产生大量电子(空穴),引起吸附情况的变化,使外界平衡相中某些物质的浓度,甚至pH值发生变化。外界平衡相中成分和pH的变化,也将引起晶体表面电子(空穴)浓度的变化。光照引起半导体表面电子(空穴)浓度变化,从而引起吸附的变化,从开始到平衡总要经过一段时间,也就是说要有一弛豫时间。根据上面对半导体催化剂特性的简单阐述,我们就很容易去说明光合作用中的一系列实验现象,例如 Emerson 双光实验现象。从图4我们可以看到,费米能级位置的移动和反应速率之间的关系一般地说是非线性的,因此两种波长的光同时照射时所造成的反应速率,往往并不是二种光分别照射时反应速率之和。如果以 F_{01} , F_{02} 和 $F_{01} + F_{12}$ 分别代表两种光分别和同时照射叶绿体时所造成的叶绿体表面上费米能级位置的位移,那么它们所对应的反应速率变化为 Δg_{01} ,

Δg_{02} 和 $\Delta g_{01} + \Delta g_{12}$ 。这样,对 Emerson 双光效应来说,效应 η 可用下式来表示:

$$\eta = \frac{(\Delta g_{01} + \Delta g_{12}) - \Delta g_{01}}{\Delta g_{02}} = \frac{\Delta g_{12}}{\Delta g_{02}}$$

显然,在一般条件下, $\Delta g_{02} \approx \Delta g_{12}$ 。这样,当 $\Delta g_{02} < \Delta g_{12}$ 时,就产生了增益效应;反之,当 $\Delta g_{02} > \Delta g_{12}$ 时,就产生了抑制效应。正是由于当有背景光出现时,可以看作叶绿体接受了背景光的作用,表面的费米能级位置先产生了一个位移,在此基础上所测得的作用光谱当然和没有背景光时所测得的作用光谱就不同了。至于当反应温度发生变化时,由于反应曲线也发生了变化,作用光谱的情况当然也更不同了。这就是产生 Emerson 实验现象的机理。有关半导体催化电子理论较详细的描述及其对光合作用各种现象的解释,可参看文献[17]。

催化电子理论不但能说明各种光合作用现象,还可以推出一些从经典的光合作用观点无法理解的现象:(1)在没有光时,叶绿体表面费米能级仍然处于一定位置,它们应有一定的催化能力,所以在暗中仍应测到一定量的“光”反应产物(尽管有时可能很小,但应存在)。(2)由于叶绿体是半导体,所以在外加电场等存在时,叶绿体得到一个附加势能,造成能带弯曲,最终使叶绿体表面费米能级位置发生移动,造成催化能力的改变。(3)由于绿色植物本身的生理原因,或提取的离体叶绿体在进行光反应实验时平衡相中辅助因子(杂质)的原因,使叶绿体表面的费米能级位置处于反应曲线的极大值(如图4中的M点)附近,这时如再加上一个光,势必造成费米能级向不利于催化的方向移动,也就是说,光不是起促进作用,而是起抑制作用。这三个推论都已被实验所证实^[17]。如果叶绿体是半导体,那么我们应该可以用无机半导体代替叶绿体进行光合作用的光反应——还原 NADP 和合成 ATP。这一推论也已被实验所证实^[18,19]。

从70年代末至今,生物学工作者仍按两个光反应系统学说的观点进行工作,所以文章虽

飞秒脉冲探测半导体

David H. Auston

在半导体微电子学中,小尺度的高速电子器件始终是人们关注的焦点。要发展更高速的器件,就必须详细了解皮秒(ps)和飞秒(fs)时标上半导体中电子的动力学性质,这就向实验工作者提出了挑战。利用高速电子仪器的传统方法对飞秒测量已不再有效,因为即使是最好的电子仪器也被其中半导体元件的某些物理效应所限制,而这些物理效应恰好是我们希望观察的。解决这个矛盾的办法是选择其他具有超高级时间分辨率的测量工具——短脉冲激光器。在速度方面,光学几乎超过电子学两个量级,而且用光学技术测量半导体器件及线路的电学性质还有其他一些优点,例如微扰最小,灵敏度近乎完美,不存在时间不匹配等。

新型的高精度现代光学技术已用来在更短的时间标度上揭示半导体的性质,这种时标之短是以前人们所无法相信的。本文将介绍这些

最新技术的发展,并举例说明它们如何帮助我们更深入地理解半导体非平衡现象的物理实质。

1. 短脉冲激光器

近年来,短光脉冲的产生和探测技术获得了长足进步^[1],其标志就是平衡碰撞脉冲模式锁定若丹明染料激光器(CPM)。CPM激光器是十几年前由 Charles Shank 和 Erich Ippen 首先开始研制的,经多方改进,现已成为一种重要的飞秒测量实验工具。

让我们看一下一个用于高速光测量的飞秒激光器的主要性能参数。脉冲持续时间为 30 fs,重复率为 100 MHz,平均光功率为 20 mW,波长中心在 625 nm。由于脉冲特别短,谱线就很宽,约为 15 nm。利用非线性光学技术还可把光脉冲“压缩”得更短,突出的例子是把 30 fs 的脉冲压缩到 6 fs,这仅仅相当于三个光周期

多,但是对解决光合作用机理的研究却并无实质性的进展。化学工作者则从叶绿体能光解水放出氧气这一光合作用现象出发,着眼于用半导体作催化剂去光解水产生氢、产生氧,或利用水中的氢、氧去合成某些化学物质。这些工作作为解决将来的能源问题是很有意义的,但对解决光合作用机理问题则远了一点。因此,如果物理学工作者也来关心光合作用的研究,和其他学科的科学工作者相互配合,那么一定可以加快光合作用研究的进展。

- [1] R. B. Park et al., *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **22**(1971), 395.
- [2] E. Racker, *Nature*, **175**(1955), 249.
- [3] Von E. Baur und C. Neuweiler, *Heiv. Chim. Acta*, **10**(1927), 901.
- [4] E. Katz, in "Photosynthesis in Plants", ed. J. Frank, et al., Iowa State College Press, Ames Iowa, (1949), 287.
- [5] J. C. Goddard, *Biochim. Biophys. Acta*, **16**(1955), 471; **51**(1961), 494.
- [6] R. A. Olson et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **88**(1964), 318, 331.
- [7] W. Arnold et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)*, **43**(1957), 105.
- [8] W. Arnold et al., *J. Phys. Chem.*, **63**(1959), 2.
- [9] G. Tollin et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)*, **44**(1958), 1035.
- [10] J. E. Brugger et al., *Arch. Biochem. Biophys.*, **75**(1958), 465.
- [11] E. L. Rabinowitch, *Discu. Faraday Soc.*, **27**(1959), 161.
- [12] B. Rosenberg, *Discu. Faraday Soc.*, **27**(1959), 254.
- [13] S. Ichimura, *Biophys. J.*, **1**(1960), 99.
- [14] K. J. McCree, *Biochim. Biophys. Acta*, **102**(1965), 90, 96.
- [15] 西村光雄, *科学*, **35**(1965), 548.
- [16] R. Emerson et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)*, **43**(1957), 133.
- [17] 范义积, *植物学报*, **18**(1976), 71, 170.
- [18] 范义积等, *中国科学*, No. 5(1976), 504, 509.
- [19] 范义积等, *中国科学*, No. 5(1978), 575.