

手性和生物光谱

王 渭

(中国科学院高能物理研究所)

圆二色谱和磁圆二色谱是一种特殊的吸收谱,它们是研究生物分子结构和功能的重要工具。本文简要地介绍圆二色谱和磁圆二色谱以及 BSRF 3B1B 生物光谱实验站的基本情况。

一、手征性

手征性(Chirality)简称手性,是物质结构的重要特征之一,即具有不能重叠的三维镜像对映异构体。以宏观物体为例,我们的左手和右手互为三维镜像对映体,但不能重叠,脚亦如此,因此手和脚都具有手性。对于生物分子和药物分子,往往都是由许多原子和原子团组成的具有空间结构的大分子,因此对同一种分子而言,就可能出现它们的分子式完全相同,但其中原子或原子团在空间的排列方式不同,即它们的构型(Configuration)不同,也就是分子的空间结构不同;若组成分子的原子基团由于围绕共价单键的不同形式的旋转而形成不同的空间排布,则称它们的构象(Conformation)不同。构型和构象都表征着分子的空间结构(形象地说就是分子的形状),但它们有着本质的区别,构型的改变必始自化学键的断裂和重组,即手性要改变;而构象的改变不破坏化学键,仅通过原子基团环绕单键旋转即可实现,分子的手性也不变。

手性分子的识别一般是困难的。比方说,脚和鞋都是手性物体,水是非手性物体,我们把脚放到水中,左、右脚不会有任何不同的感觉,但左脚穿左鞋,感觉舒服,右脚穿左鞋,则很不舒服了,这说明手性物体(鞋)能够识别手性物体(脚)。手性分子都具有光学活性,亦称为旋光性,即偏振光通过它时偏振面会发生旋转,因此识别手性分子需要借助空间不对称的偏振光。

许多有机物和络合物都具有手性,它们的对映异构体的物理化学性质(熔点、沸点、旋光

度、溶解度、分子式等)几乎完全相同,但旋光方向相反,生理作用更是大不相同,见表 1。

表 1

名 称	对映异构体的生理或药理作用	
氯霉素	抗菌作用强(D型)	无效(L型)
尼古丁	几乎无毒(D型)	剧毒(L型)
谷氨酸钠	无味(D型)	味精(L型)
肾上腺素	D型升压效力比L型大20倍	
巴比妥酸盐	抑制剂(S型)	惊厥剂(R型)
propranolol	心得安(S型)	避孕药(R型)

生物基础分子都具有手性,也都具有光学活性。在对生物分子手性的研究中,发现了令人惊异且至今不解的对称性破缺现象。那就是在自然界中,氨基酸有L型和D型两种对映异构体,天然糖也有L型和D型两种糖。但在生物体中,组成蛋白质的20种氨基酸,除最简单的甘氨酸不具有手性外,其余大都是L型的;而生物体核酸中的糖环则大都是D型的,生物体中这种对称性破缺现象和生命起源的关系,生物分子的手性和生物遗传的关系,生物体中不断发现的D型氨基酸和L型糖又隐藏着什么秘密?这些科学前沿的研究课题都吸引着我们把光生物学和生物光谱学的研究向更深入的领域发展。

二、圆二色谱和磁圆二色谱

当单色左旋与右旋圆偏振光通过手性样品时,该样品对左、右旋圆偏振光的吸收是不同的,这叫做圆二色性(Circular Dichroism),通常用

$$\Delta A_{CD}(\lambda) = A_L(\lambda) - A_D(\lambda)$$

来表示,式中 $A_L(\lambda)$ 和 $A_D(\lambda)$ 分别是样品对左旋与右旋圆偏振光的吸收系数,其差值 $\Delta A_{CD}(\lambda)$ 即为圆二色值,按波长扫描就得到了

圆二色谱 (CD 谱)。若把样品放到外加磁场中, 由于法拉第效应(外加磁场使原来不具有旋光性的介质具有了旋光性的效应), 外加磁场可引起样品附加的对左、右旋圆偏振光的吸收差值:

$$\Delta A(\lambda) = A_L(\lambda) - A_D(\lambda) = \Delta A_{CD}(\lambda) + H \cdot \Delta A_{MCD}(\lambda)$$

$\Delta A_{MCD}(\lambda)$ 就是样品的磁圆二色值, 按波长扫描就得到了磁圆二色谱 (MCD 谱)。原来测不出 CD 信号的样品, 现在也能直接测出 MCD 信号, 这就大大地扩展了研究对象和实验范围。CD 谱和 MCD 谱是一种特殊的吸收谱, 虽然它们的信号值很小, 但由于它们对分子的空间结构十分敏感, 因此是最重要的光谱实验之一。圆二色谱对分子的构象十分敏感, 同步辐射远紫外 (165nm—240nm) CD 谱常用来研究蛋白质、核酸和其它重要生物分子的二级结构即 α 螺旋, β 折叠, 无规则卷曲等。磁圆二色谱对分子的构型十分敏感, 即对分子的共价键和电子结构敏感, 而对分子的构象不敏感, 因此同步辐射远紫外 MCD 谱可用来区分手性不同的分子, 可用来探测普通光谱学无法分辨的分子多重跃迁, 还可用来测定某些分子激发态的角动量。这些对于研究生物分子的结构和功能都是非常重要的。

常规的 CD 谱仪和 MCD 谱仪受到光源强度和波段的限制, 一般只能在可见光和近紫外波段做些实验, 短于 200nm 就没有合适的光源了。而同步辐射光强度高, 准直性好, 高度线偏振, 能谱范围宽, 包含红外、可见光、真空紫外到 X 光的广大波段, 且可单色化, 特别在真空紫外波段, 更是其它光源无法替代的。因此同步辐射 MCD 谱实验站, 在常规谱仪可工作的区域, 由于同步辐射强度高, 仍能开展许多新的实验研究, 在常规谱仪不能工作的 200nm 以下区域, 则独显同步辐射的优越性, CD 谱和 MCD 谱实验站, 必须充分利用同步光的优势:

1. 高强度:

只有高强度的同步光, 才能缩短实验时间, 获得稳定的 CD 和 MCD 信号。对于活性生物样品, 这更是至关重要的。

2. 高度线偏振:

CD 和 MCD 谱实验都要求光源的偏振度要高, 常规办法是利用起偏器来获取线偏振光, 这样光能损失大。同步辐射本身就是线偏振光, 但偏振度有一个分布, 我们在建造 MCD 实验站时, 一定要使束线准直好, 选取偏振度高的部位作为起始光源。

3. 广谱单色化:

常规 CD 和 MCD 谱仪在 200nm 以上

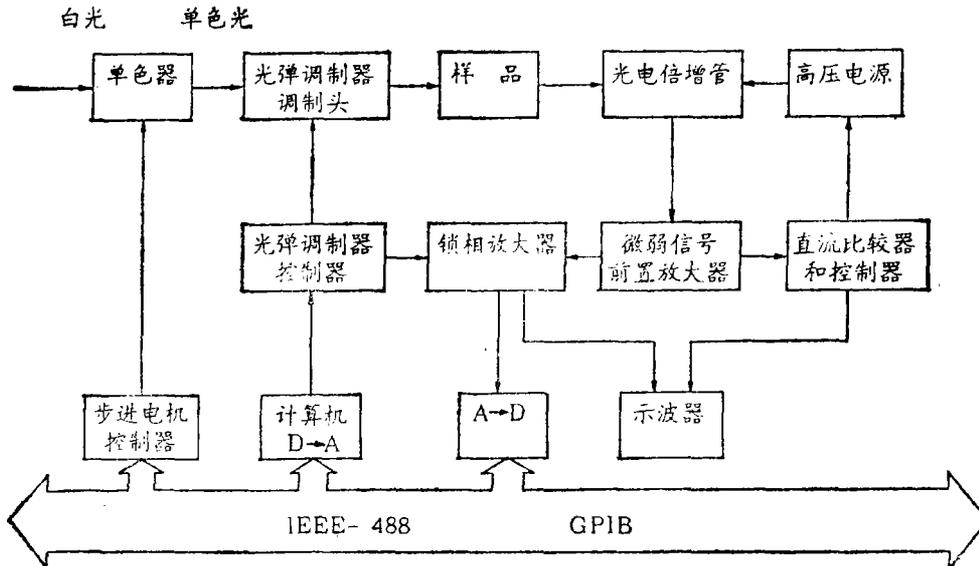


图1 BSRF3B1B 圆二色谱仪框图

波段,可方便地获得样品的 CD 和 MCD 谱.因此,同步辐射 MCD 实验站只有在 200nm 以下开展工作,方显出同步辐射的优越性.若能达到 140nm 甚至 120nm,这就要解决真空紫外光的获取和检测等一系列技术问题.为了充分利用真空紫外光,减少空气吸收,样品室要能方便地抽到低真空状态.

三、实验站主要装置和实验方法

磁圆二色谱实验站主要由光束线、单色器、光弹调制器、加磁场样品室、光电倍增管、微弱信号放大器、锁相放大器和计算机等设备组成,3B1B 结构框图如图 1.

同步辐射线偏振光经单色器单色化后,由光弹调制器 PEM 利用光弹效应,将线偏振光调制为高频振荡的左旋和右旋圆偏振光,再照射到处于磁场中的样品上,由于磁圆二色性,样品对左旋和右旋圆偏振光的吸收不同,这个吸收的差值信号由光电倍增管、微弱信号放大器和锁相放大器等一系列电子学设备处理,就获得了磁圆二色信号,对不同波长,样品的磁圆二色值也不同,计算机控制单色器对波长扫描,即可得到磁圆二色谱.

目前我们 BSRF 3B1B 生物光谱实验站只是一台圆二色谱仪,我们正努力在九五期间将其发展为磁圆二色谱仪.近两年来,我们和北

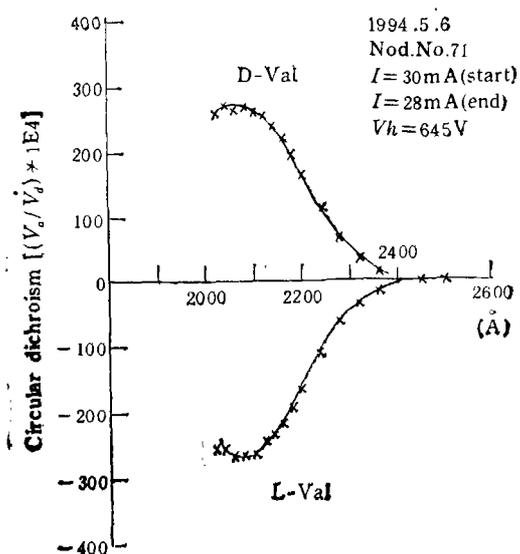


图 2 D-及 L-缬氨酸的 CD 曲线

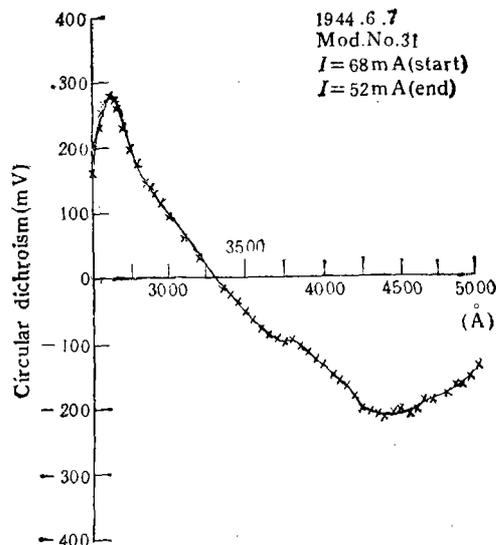


图 3 活性捕光色素 LHC-2 的 CD 谱

京农业大学、北京天文馆、中科院植物所等单位,在该站已测量了 10 多种手性生物和药物样品的 CD 谱(图 2),并首次在国内利用同步辐射光,成功地获取了具有生物活性的捕光色素 LHC-2 的 CD 谱(图 3).

四、国内外发展概况、趋势和需求

我们有关同步辐射生物光谱的研究在国内处于领先地位.合肥 NSRL 和台湾新竹 SRRRC 目前尚未建立同步辐射 CD 谱和 MCD 谱的实验站.在国际上我们则落后十几年,美国 NSLS 早在八十年代初就已开展了同步辐射 MCD 谱的实验研究,并且已拓展到同步辐射的 X 波段,而且多是利用同步辐射的时间结构,同时开展时间分辨荧光寿命等多方面的研究工

表 2

装置名称	开展 SR CD 谱和 MCD 谱的简况	波段 (nm)
中国北京 BSRF	CD	170—500
合肥 NSRL	无	
新竹 SRRRC	无	
美国 BNL NSLS	CD, MCD	140—600
	时间分辨荧光寿命	220—600
Aladdin	CD	
SURFII	CD	
日本 KEK	MCD	5—83
欧洲 ESRF	无	

磁光存储技术及其近期发展

马廷钧

(北京轻工业学院)

进入本世纪以来,磁存储技术经过几十年的发展已日趋成熟。随着计算技术的发展,当今社会对信息存储设备提出了高密度、大容量、小体积和低成本的要求,而磁记录方式在进一步提高记录密度方面受到了局限。

光存储就是在这种条件下应运而生的。光存储密度可高达 10^9bit/cm^2 ,比磁存储高 1-2 个数量级。目前,普通光盘是用光谱烧孔方法写入信息的,属一次性写入不可擦除,称为只读 (ROM) 光盘。这种光盘(如 CD、LV) 现已作为商品广泛用于激光视听领域以及图书、文献的信息存储等方面。

磁光存储属于光存储范围,它集中了光存储的高密度以及磁存储可擦除的特点于一身,形成了可擦重写磁光盘。其主要优越性是:可擦除、不易变、非接触、高密度和适于快速随机存取。

磁光存储采用激光束照射,热磁写入和擦除信息,用磁光克尔效应读出信息。

由于以上优点,近十几年来,磁光存储技术得到了迅速的发展,它的巨大生命力已日益呈现出来。本文介绍了磁光存储的原理、磁光盘材料以及近期的发展情况。

一、磁光存储原理

1. 写入原理

磁光记录是通过一束激光聚焦在特定的磁光记录介质薄膜上实现的。写入信息时,记录介质处在特定的外加磁场中。由于磁光介质有良好的垂直膜面各向异性,在一定条件下,该介质中磁畴的磁化方向可与外加磁场方向一致
作。部分国家情况见表 2。

由于生物样品的光吸收区大都分布在紫外和真空紫外区,生物光谱实验也正向着短波和 MCD 谱的方向发展。而且多是利用同步辐射

或相反。这样,利用介质局部磁化方向的正、反即可代表“0”和“1”两种信息。

磁光写入方式具体分为两种:居里点写入和补偿点写入。图 1 为居里点写入的原理示意图,图 1(a) 为记录开始的瞬间,激光照射在磁光记录介质的某一部位,造成该区域的局部升温。由于在激光照射前外磁场已存在,介质的易磁化轴垂直于膜面,如果该微小区域的温度高于居里温度,就会成为局部顺磁区,受外磁场作用,磁畴可发生反转,激光撤去后,该微区温度下降,其磁化方向即固定下来。(见图 1(b)) 当激光移到下一个微区时,经同一过程该微区的磁化方向同样可受外加磁场的控制。如果对外加磁场进行调制,受外磁场控制的磁畴磁化方向的正、反即代表信息的“0”和“1”。随着激光在记录介质上的扫描就可完成信息的写入过程。

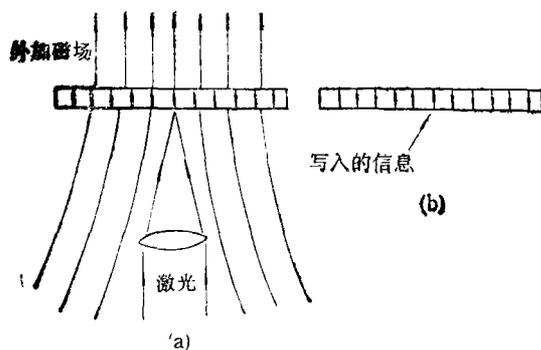


图 1

补偿点写入方式的原理是:亚铁磁性物质在某一温度处(居里点以下)饱和磁化强度为零,而由于矫顽力 H_c 与其饱和磁化强度成反的时间结构,同时开展时间分辨荧光寿命等多方面的研究工作。

我们热忱地欢迎更多的国内外用户到 3B1B 生物光谱实验站来进行实验研究。