

多彩。笔者相信,研究液晶小体系的物理行为,不仅可以大大丰富液晶凝聚态物理的知识,而且也必将对正在发展的 PDLC 材料起到积极的推动作用,对发展新型的液晶电光显示材料提供新的启迪。

参 考 文 献

- [1] J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **157**(1983), 427.
- [2] 李福明、潘宝荣、杨玉良, 功能高分子学报, **3** (1990), 65; **4**(1991), 1.
- [3] 张红东、李福明、杨玉良, 功能高分子学报, **4**(1991), 265.
- [4] F. C. Frank, *Disc. Faraday Soc.*, **25** (1958), 19.
- [5] S. Zumer, J.W. Doane, *Phys. Rev. A*, **34**(1986), 3373.

- [6] J. Ding, Y. Yang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992), 2837.
- [7] 丁建东、杨玉良, 功能高分子学报, **6**(1993), 1.
- [8] J. Ding and Y. Yang, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **XV**, Condensed Matter News, **2** (1993), 14.
- [9] P. Sheng, *Phys. Rev. Lett.*, **37** (1976), 1059. P. Sheng, *Phys. Rev. A*, **26** (1982), 1610.
- [10] 陆建明、于同融、杨玉良, 中国科学(A 辑), **23**(1993), 304.
- [11] 张红东、陆建明、杨玉良, 计算物理, **9**(1992), 197.
- [12] D. W. Allender and S. Zumer, *Proc. SPIE*, **1080** (1989), 18.
- [13] J. W. Doane, A. Golemore, J. L. West et. al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **195** (1988), 511.
- [14] J. H. Erdmann, S. Zumer and J. W. Doane, *Phys. Rev. Lett.*, **64** (1990), 1907.
- [15] B. G. Wu, J. H. Erdmann and J. W. Doane, *Liq. Cryst.*, **5** (1989), 1453.

β 粒子极化与生物分子手性起源¹⁾

王文清 潘宪明 盛湘蓉

(北京大学技术物理系, 北京 100871)

摘要 生物分子的手性均一和破缺是长期困扰科学家们的难题, 具有极性的 β 粒子被认为可能是造成均一手性分子富集的原因之一. 该文对国内外这方面的工作作了一个较为全面的评述。

关键词 宇称不守恒, 生物分子手性, β 粒子极化

1 引言

长期以来, 人们把自然规律应该在镜像反射下是对称的(左右对称)当作一条天经地义的原理, 即是说, 镜中世界也是一个可能的真实世界。在日常生活中, 左和右是有明显区别的。比如, 心脏在左侧, 肝脏在右侧。这种日常生活中的不对称性, 归结为外界环境的偶然的不对称, 或初始条件的不对称。在 1956 年底, 李政道、杨振宁发现左右对称破坏(宇称不守恒)以前, 认为自然规律在左-右变换下理所当然也是对称的。吴健雄等研究了极化钴核 ^{60}Co 的 β 衰变。因为核是极化的, 所以它们的转动方向是互相平行的。实验由两套装置组成, 它们完全相同, 只是初始核的转动方向相反, 即互为镜

像。实验发现, 这两套装置得到的末态电子分布图并不互为镜像, 即初态是互为镜像, 但末态位形不是互为镜像的, 如在计数器上读数不同。这表示如果我们以 β 衰变源看作汽车的点火装置, 造两辆互为镜像的汽车, 汽车甲以一定速度向前行驶, 而汽车乙可以不同速度行驶, 甚至倒退。这就是发现左-右不对称或宇称不守恒的实质, 称“宇称破坏”或“P 破坏”。所以当我们说左右对称时, 其含义是不可能观测到绝对差别, 如能观测到绝对差别, 那么就有左右对称性的破坏。吴健雄的实验还确定了电荷正负号之间的不对称性。

长寿命中性 K 介子 K_L^0 , 不带电荷, 没有电

1) 国家科学技术委员会基础研究与高技术司资助项目, 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目。
1994 年 4 月 4 日收到初稿, 1994 年 8 月 8 日收到修改稿。

磁矩也没有自旋,球对称,质量约为电子的 10^3 倍。它可以衰变成一个负电子 e^- 、一个反中微子和一个正 π 介子,也可以衰变成一个正电子 e^+ 、一个中微子和一个负 π 介子。通过磁偏转来区分 e^+ 和 e^- ,发现两者的衰变率是不同的,衰变到 e^+ 比衰变到 e^- 要快。

$$\frac{(K_L^0 \rightarrow e^+ + \pi^- + \nu) \text{ 的衰变率}}{(K_L^0 \rightarrow e^- + \pi^+ + \bar{\nu}) \text{ 的衰变率}} = 1.00648 \pm 0.00035.$$

右手螺旋可以通过在 K 介子衰变中测量中微子或反中微子的自旋与动量方向来定义。对于中微子,如使左手大拇指与其动量方向平行,则余下四个弯曲手指总指向其自旋方向,这定义为左手螺旋。而反中微子的自旋和动量则定义为右手螺旋。这说明自然界对电荷符号是不对称的,称为“电荷共轭对称破坏”或“C 破坏”。

自然界在 C 或 P 下是不对称的,通过对 K 介子衰变考察,自然界在时间反演 (T) 下也不是对称的。但是三个操作联合进行,自然界是严格对称的。如果同时交换

粒子 $\longleftrightarrow$ 反粒子,左 $\longleftrightarrow$ 右,过去 $\longleftrightarrow$ 未来那么所有物理规律都是对称的,称 CPT 对称性。以上这些物理规律与生命起源中手性起源有哪些联系呢?

2 分子的手性

分子在三维空间中呈现出左手 (L) 和右手 (D) 互不重叠的镜像对称性质,称为分子的手性。手性分子使偏振光平面发生旋转的能力称为光学活性。自 Pasteur 的时代起,手性和光学活性就一直被认为是地球乃至宇宙空间生命存在的标志。蛋白质的氨基酸单体都是 L 型,而 RNA 和 DNA 中的核糖与 2-脱氧核糖单体全都是 D 型。同样,糖元、淀粉和纤维素中的葡萄糖单体也是 D 型。生物分子单体不仅具有自身独特的手性,而且具有完全的手性均一性。Terentev 和 Klabunovski 提出的“没有分子不对称性,生命不能也决不会存在”的假设现在已

基本被接受。更进一步,人们认识到没有手性均一性,分子就不可能完成自我复制,而自我复制对于生命的形成是至关重要的。光学活性起源的理论从总体上可分为两类,即生命学说与非生命学说。生命学说认为,手性选择和手性均一性是生命进化的必然结果。也就是说,手性分子的产生是在生命起源的过程中或生命起源的稍后阶段。Goldanski 和 Kuzmin 通过分子模型证明,多聚核苷酸完全的手性均一性是形成互补双螺旋结构的必要条件。Joyce 观察到在模拟介导的核苷酸寡聚过程中,加入手性不纯的单体强烈抑制互补链的装配。生命学说因此大受怀疑。因为如果没有早已存在的均一手性,生命的自我复制就不会发生。Goldanski 等得出结论:无论是地球还是宇宙空间中的均一手性都只能起源于生命之前,即支持非生命学说。

非生命学说假设分子均一性发生在生命起源之前,随机理论和确定性理论构成了非生命学说的两大学派^[1,2]。随机理论认为分子水平上对称破缺的过程类似于硬币的翻动,产生 D 体或 L 体过剩的概率相等。随机理论的明显弱点是不能说明手性在全球的均一性。地球一部分在累积 L 体和 L 型生命,而另一地区则可能是 D 体和 D 型生命占优势。而确定性理论显得较为合理。确定性理论假设某种非随机的物理力自身有自然的手性性质,与消旋的或原手性的有机底物相互作用,通过绝对的不对称合成或降解过程产生手性。本文对“ β 粒子极化与分子手性”作一评述。

3 β 粒子的极化

人类最早认识的自然力是引力,其次是电磁力,这两种作用力都是长程的。原子核由质子和中子组成,能使许多质子和中子结合在一起的力称为强核力。通过对原子核研究,人们不仅认识到存在强相互作用,而且认识到存在弱相互作用。原子核内只有质子和中子,但是有些核能发生 β 衰变,放出一个电子。电子能

被释放说明电子参与的相互作用比较弱。1933年费米在泡利假说的基础上提出电子、中微子理论。电子和中微子不存在于原子核内,它们是 β 衰变产物,是电子、中微子场与原子核相互作用的结果。这种相互作用是弱相互作用。这种弱核力是电磁力的 $1/10^3$,是强核力的 $1/10^5$ 。1957年李政道、杨振宁发现弱核力宇称不守恒。60年代后,温伯格、萨拉姆和格拉肖提出弱作用力和电磁力统一的理论,预言原子中电子和原子核内的质子和中子有一个新的电弱作用力。70年代证实这个力的存在,它不保持宇称性。

一个基本粒子(电子或正电子)静止时是球对称的,因此是非手征性的。但一个自旋粒子沿着自旋轴的任一方向移动时,它就成为手征性的。 β^- 电子为左手螺旋电子, β^+ 电子为右手螺旋电子。现已证实,世界从基本粒子开始,都是手征不对称的。

4 极化电子和手性分子的相互作用

生命现象和对称性破缺有关。生物分子手性起源是生命起源这一重大理论问题中的重要一环。近年来耗散结构理论提出后^[3],有人把手性归之于非线性化学动力学自发破缺现象。但自发破缺有随机性,仍然无法解释地球上各个地方的蛋白质或RNA都具有同一手性这一事实。因此,必需要有一种不对称的驱动力,才有可能解决这一难题。

自然的设想是把它归之于左右不对称的弱作用力。弱作用对手性分子的影响有两方面:一是在 β 衰变产生的极化电子的辐照下,左、右手分子化学反应速率发生差异;二是中性流弱作用会在原子中引起空间反射不对称的能量转移。

宇称不守恒(parity nonconservation PNC)弱相互作用对应于产生不对称性有两种假说。一种是以带电电流宇称不守恒(charged current PNC)为基础的Vester-Ulbricht(V-U)^[4,5]假说,认为由于CC-PNC, β 衰变产生径向极

化电子,极化电子进入物质内部又产生圆偏振轫致辐射,径向极化电子和圆偏振轫致辐射可以导致底物分子立体选择性光合成或光分解,从而产生手性产物。另一种是以中性电流宇称不守恒(neutral current PNC)为基础的Yamagata假说^[6],认为宇称不守恒影响到对映体的内在性质,造成对映体之间有微小的能量差叫宇称破缺能量差(parity violating energy difference, PVED)。PVED进一步在对映体的物理性质和反应速率上形成差别,这些差别的放大可以产生均一的手性。

值得指出的是我国物理学家罗辽复^[7]对极化电子和手性分子的相互作用进行过深入的理论分析,依据量子力学的理论方法,从 β 衰变电子和手性分子的电磁作用出发,讨论了 β 电子在不对称分子上的非弹性碰撞,证明了对于对映异构体,碰撞截面的相对差值与旋光强度和偶极强度的比值成比例,数值上为 10^{-6} 量级。通过运算得到,当L-型分子旋光强度大于零时,极化电子优先分解D-构型分子;反之,当旋光强度小于零时,极化电子优先分解L-型分子。

1968年, Garay^[8]将0.36mCi的 $^{90}\text{SrCl}_2$ 分别加入到D-,L-酪氨酸的碱性溶液中,室温放置18个月后,发现D-比L-酪氨酸明显分解多。他认为 β 粒子对D-酪氨酸有立体选择分解。1975年, Bonner用可产生自旋反平行(AP)的“左手电子”和自旋平行(P)的“右手电子”的120keV加速器辐照D-,L-亮氨酸。他发现AP电子辐照产生0.74%—1.14%过量的D-亮氨酸,而P电子辐照产生0.6%—1.42%过量的L-亮氨酸。1976年, Darge^[9]等将 ^{32}P 标记的磷酸盐加到消旋的色氨酸水溶液中,观察到19%的D-色氨酸的富集。但Bonner重复Garay和Darge的实验, Hodge重复Bonner的实验,都没得到立体选择的结果。赵健、王文清等^[10]用 ^{90}Sr - ^{90}Y 源辐照升华后的固体D-,L-亮氨酸,用气相色谱(GC)分析,未观察到立体选择的结果。Akaboshi等在77K用 ^{90}Y β 源辐照D-,L-和D,L-丙氨酸,观察到在D-丙氨酸中形成的自由基比L-丙氨酸多14%—21%,

而在常温或用非极化的电子辐照样品,则观察不到这种立体选择。这一实验随后被赵健、王文清^[11], Conte^[12] 和 Akaboshi 进一步证实。

总结了各种实验和理论计算,王文清在1993年巴塞罗那国际生命起源会议上指出:长期以来,人们忽视了构型和旋光并不是同一概念, β 粒子是对氨基酸的旋光性(左旋 $R_n < 0$, 右旋 $R_n > 0$)有选择,而不是对构型(D,L)有选择。Garay 用的酪氨酸与 Darge 用的色氨酸在紫外圆二色谱中的旋光符号相反。他们的实验结果与 β 粒子的选择性并不矛盾。王文清等^[13]在系统地分析了氨基酸的构型和旋光性后,发现对于生命起源的早期存在的氨基酸(如丙氨酸等), β 粒子选择分解的旋光分子都是D-构型,而对一些后期形成的氨基酸,则可由早期氨基酸衍生而来。

正电子是电子的反粒子,由缺中子的放射性核素如²²Na衰变产生,具有与电子相反的“右手螺旋”极性。慢化后的 β^+ 和负电子能形成类氢原子的正子素,两个电子的自旋为平行的三重态正子素(o-Ps)的本征寿命为 1.4×10^{-7} s。Garay 等^[14]首先报道,o-Ps在D-苯丙氨酸的强度大于在L-苯丙氨酸中的强度(L/D=0.83),Conte^[15]和丁翔、王文清等^[16]的研究证实了这一结果。赵健、王文清等则发现,o-Ps在L-亮氨酸中比在D-亮氨酸中更易形成。王文清认为,L-苯丙氨酸和L-亮氨酸在酸性溶液中的旋光度分别为-4.4和+16.0。这些实验也证明了 β 粒子和手性分子作用时,是选择分子的旋光性。由于影响o-Ps强度的原因是多方面的,对于正电子实验是否反映了 β^+ 对手性分子的立体选择国际上有很大争议。

5 结束语

生物分子的手性破缺目前仍没有令人满意的一致解释。大量的实验和理论计算表明, β 粒子对手性分子的选择性分解,可能是造成均一手性分子富集的原因之一。这是生命诞生的必要条件。由于影响分子分解的因素是复杂的、多

样的,现有的很多实验并没有得到重复一致的结果。值得注意的是,在低温条件下, β 粒子对手性分子的立体选择明显大于常温的热平衡条件。1991年,萨拉姆^[17]根据弱电统一理论提出由于 Z^0 相互作用,对映体之间产生能量差异,计算表明,每分子L-型氨基酸比D-型氨基酸能量低 10^{-19} eV。由于电子与电子形成库珀对,在低温临界点发生D-型向低能级L-型凝聚的二级相变。相变和低温时, β 粒子的立体选择性增大,两者之间是否有内在的联系还需要在理论上进一步探讨。但两者都要求低温条件,从逻辑上必然导致生命是在地外空间诞生,在地球上发展、进化。Engel 等在Marchison陨石中发现L-丙氨酸多于D-丙氨酸,这一发现为生命的地外起源提供了例证。

生物分子的手性均一和破缺仍然是一个尚未解决的谜。

参 考 文 献

- [1] W. A. Bonner, *Origins of Life and Evolution on the Biosphere*, 21 (1991), 59.
- [2] 王文清,物理,23-2(1994),116.
- [3] 伊·普里戈金、伊·斯唐热著,曾庆宏、沈小峰译,从混沌到有序,上海译文出版社,(1987),45—52,183—210.
- [4] T. L. V. Ulbricht, *Quart. Rev.*, 13 (1959), 48.
- [5] T. L. V. Ulbricht, *Tetrahedron*, 10(1962), 629.
- [6] Y. Yamagata, *J. Theoret. Biol.*, 11 (1966), 495.
- [7] 王建英、罗辽复,中国科学(B辑),10(1985),913.
- [8] A. S. Garay, *Nature*, 219(1968), 338.
- [9] W. Darge, I. Laczko and W. Thiemann, *Nature*, 261 (1976), 522.
- [10] 赵健、王文清、周玉荣等,核化学与放射化学,15-1(1993),46.
- [11] 王文清、赵健、丁翔,核化学与放射化学,15-4(1993),230.
- [12] E. Conte, *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis.*, 44 (1985), 641.
- [13] W. Q. Wang, J. L. Wu, X. M. Pan et al., *Proceedings of Second Trieste Conference on Chemical Evolution and the Origin of Life*, Editor Julian Chela-Flores, A. Deepak Publishing, (1994).
- [14] A. S. Garay, L. Keszthelyi, L. Demeter et al., *Chem. Phys. Lett.*, 23(1973), 549.
- [15] E. Conte et al., *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis.*, 9D (1987), 288.
- [16] 王文清、赵健、王蕴玉,核化学与放射化学,15-3(1993),161.
- [17] Abdus Salam, *J. Mol. Evol.*, 33 (1991), 105.