



图5 大肠杆菌 E.Coli 核糖体 30S 小单元结构  
(圆圈为中子小角散射确定的蛋白质位置; 轮廓线为  
电子显微镜观察的结果)

工作往往中子源强度还嫌不足, 因而常常需要较大的样品; 动态的工作除了简单的如测氢原子的扩散等之外在生命科学中还不能开展等。但是, 从生物学界已日益熟习这一技术, 有关的论文和工作质量正日益增高这一点的情况看, 在为生命科学这支如日方升的学科提供更多的机会上, 热中子散射的前景无疑是辉煌的。

[1] G. E. Bacon, Neutron Diffraction, Clarendon Press, Oxford, (1975).

## 生命科学中的物理问题讲座

### 第二讲 生命起源中的对称性破缺

王 文 清

(北京大学技术物理系, 北京 100871)

生命起源中的对称性破缺——分子的手性是生物学中长期困惑不解的难题。自然界中组成蛋白质的氨基酸几乎都是 L 型。最近萨拉姆提出, 由于  $Z^0$  相互作用结合玻色凝聚态理论, 在某临界低温有可能引起氨基酸由 D 向 L 型的二级相变, 并通过非线性化学动力学将对称破缺放大。

**关键词** 生命起源, 手性对称破缺, 氨基酸构型, 二级相变

#### Abstract

The problem on the origin of homochirality—symmetry breaking in biosphere has puzzled scientists for a long time. Almost all amino acids utilized in living systems are of the L type. A. Salam suggested that chirality among the twenty amino acids which make up the proteins may be a consequence of phase transition which is analogous to that in BCS superconductivity: starting from  $Z^0$  interactions, in terms of quantum mechanical cooperation and condensation phenomena, second-order phase transitions (including D to L transformation) could occur below a critical temperature  $T_c$ . A crucial form for the transition at temperature  $T_c$  involves dynamical symmetry breaking.

**Key words** origin of life, homochirality—symmetry breaking, configuration of amino acid, second-order phase transitions

在现代物理中对称性是个很重要的问题, 对称性的概念最初来源于生活。通常说的左右对称, 确切说应是镜像对称, 或者说是宇称, 相

应的操作是空间反射(镜面反射)。在这种操作下, 沿反射镜面法线方向的坐标  $Z \rightarrow -Z$ , 其他方向不变, 于是左手变成右手。本文将讨论

生命起源中的对称性破缺。

现代科学揭示,从原子到人类,自然界对于手征是不对称的。在我们周围的世界里,通常显示对其中一种手征性的偏爱,如贝壳一般都有一个偏爱的螺旋性。人类在结构上是手征性的,心脏在中央左侧,肝脏在右侧。在功能上,人也显示了手征性,右手相对左手的优势是一种普通现象,与种族和文化无关。左手和右手没有明显的本质上的优劣,为什么大多数人使用右手?有人认为手征性是固有特征,一旦右手手征性获得优势,它将保持下去。

生命的基本物质是核酸和蛋白质,但核糖核酸 RNA 和脱氧核糖核酸 DNA 只由 D 核糖组成,蛋白质只由 L 氨基酸组成。核酸的正确复制取决于由 L 氨基酸构成的蛋白质的活性,两者的相对手征性是密切相关的。为什么在生物中,尤其是高等动物中这种选择是特有的,是什么力量在所有生物体内,从左、右化合物中挑选出一半呢?有人将此现象归之于对称性自发破缺,并风趣地比喻为萨拉姆 (Abdus Salam 1979 诺贝尔物理奖得主) 设筵请客。吃饭前,服务员将餐具布置于圆桌,各碟子间和相邻碟子间的筷子等距离。入席时客人坐在碟子后,距两边筷子等远。假定所有客人无偏爱某只手拿筷子的习惯,因此未开筵前该圆桌体系是左右对称的。突然某人先拿起左(或右)边一双筷子,邻座的人不得不也拿左(或右)边筷子,这过程迅速影响全桌,最后人人都拿左(或右)边筷子,结果左右对称性打破了。这一过程开端是偶然的,向左或向右的结局也是偶然的,称为自发的对称性破缺。但自发对称破缺具有随机性,无法解释地球上各个地方蛋白质和核酸都具有同一手性的事实。这个问题至今困扰着科学家,如果说生命起源是个谜,那么生命起源中的对称破缺则是谜中之谜。

### 一、氨基酸的构型与旋光性

生物体中蛋白质由 20 种氨基酸组成,除甘氨酸外,其他 19 种全有旋光异构体。有机化合

物理

物的旋光异构现象与有机分子中碳原子四个价键的空间构型有关。单糖和氨基酸分子的 D, L 构型是以甘油醛为标准而确定的,与它们水溶液的旋光方向的(+),(-)没有必然的联系。例如甘油醛是 D(+), L(-), 而丙氨酸则为 D(-), L(+), 即 D 型丙氨酸的光活性是左旋的, L 型丙氨酸的光活性呈右旋。19 种 L 氨基酸水溶液在钠光 589.3nm 下的旋光符号、大小均不相同(见表 1)。

表 1 蛋白质中常见 L 氨基酸的旋光性\*<sup>(1)</sup>

名称	$[\alpha]_D(\text{H}_2\text{O})$	$[\alpha]_D(5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl})$
甘氨酸	—	—
丙氨酸	+1.8	+14.6
缬氨酸	+5.6	+28.3
异亮氨酸	+12.4	+39.5
天冬氨酸	+5.0	+25.4
谷氨酸	+12.0	+31.8
谷氨酰胺	+6.3	+31.8 (1N HCl)
精氨酸	+12.5	+27.6
赖氨酸	+13.5	+26.0
亮氨酸	-11.0	+16.0
丝氨酸	-7.5	+15.1
苏氨酸	-28.5	-15.0
天冬酰胺	-5.3	+33.2 (3NHCl)
组氨酸	-38.5	+11.8
半胱氨酸	-16.5	+6.5
甲硫氨酸	-10.0	+23.2
苯丙氨酸	-34.5	-4.5
酪氨酸	未测	-10.0
色氨酸	-33.7	+2.8 (1NHCl)
脯氨酸	-86.2	-60.4

\* D 和 L 表示构型, + 和 - (或 d 和 l) 表示旋光方向。  
(l 为 levo, d 为 dextro 系法文左、右之意)

在自然界氨基酸有 L 和 D 两种对映异构体,但组成蛋白质的  $\alpha$  氨基酸都是 L 型的,这一特性称做分子手性。手性分子的对映体除有相反而等量的旋光度外,具有截然不同的生理性质。例如天然尼古丁有毒,而其对应体 D 尼古丁的毒性极小; L 谷氨酸钠可作味精,但其对应体几乎无味;猪肉在高剂量  $\gamma$  辐照下会产生微量低毒的 D 丝氨酸等。D 核糖的比旋  $-23.7^\circ$ , D-2 脱氧核糖的比旋  $-60^\circ$ , 是左旋光分子。值得注意的 19 种 L 氨基酸分子并不都是左旋分子。氨基酸的旋光符号和大小取决

于它侧链R基团性质,并与测定时溶液的pH有关。在无人为外加不对称因素时,天然的或实验室化学合成产物中L,D型分子出现的几率是相同的,但在生物体内却只出现一种。这一问题迄今尚未有令人满意的解答。

## 二、弱作用和电磁作用统一理论

大家知道,所有基本粒子都是通过四种力彼此相互作用,引力、电磁力(导致普通的化学反应)、强核力(使原子核本身结合紧密)和弱核力。弱核力比电磁力弱 $10^3$ 倍,比强核力弱 $10^5$ 倍。1957年李政道、杨振宁发现弱核力宇称不守恒。大约有十年认为宇称不守恒仅限于核反应,而取决于电磁力的化学反应、原子和光之间的相互作用都保持宇称性。60年代后期温伯格(Weinberg)、萨拉姆和格拉肖(Glashow)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。这一理论对解开生命分子对称破缺之谜有哪些启示呢?

一个基本粒子(电子或正电子)静止时是球面对称的,因此是非手征性的。但一个自旋粒子沿自旋轴的任一方向移动时,它就成为手征性的,如运动特性像右旋螺钉则称右旋,反之称左旋。在亚原子水平上的手征不对称与宇称不守恒是根本相关的。根据温伯格、萨拉姆和格拉肖提出的基本粒子标准模型,电弱作用力通过“弱荷电流”和“弱中性流”区分为左和右。任何两个基本粒子之间的这些“流”的强度(称为W力和Z力)取决于粒子之间的距离和它们的“荷”。与电相类比,这里使用“荷”,电子具有负电荷,任意两个电子之间的电力是互斥的。相反,弱W荷对于左旋电子是非零的,但对于右旋电子是零。这是弱作用力的基本特性。这种不对称的结果是,受W力支配的核 $\beta$ 衰变产生的基本上都是左旋电子。至于Z力,左旋和右旋电子具有符号相反,数值近乎相等的Z荷。符号上的差别使右旋电子通过Z力与原子核相吸

引;而左旋电子则相排斥。以上有关W和Z荷对手征性电子的效应,只有当电子处于高能,并以接近光速的速度运动时,才被严格证实,但这些观点对于了解低能电子的手征不对称是有用的。

关于电子和原子核间的弱Z力的一个重要推论是,所有的原子都是手征性的。由于Z力,当电子接近原子核时,它的运动方向局部与其自旋轴一致,使它成为右旋的,这意味着电子轨道在原子核附近变成了右螺旋形(在没有Z力时是圆形的)。在稍大尺度上,Z力使一个手征性分子存在于比其对应体高或低的能态上。

假定手征性分子的模型是螺旋形,一个自旋向上的电子沿螺旋线向上运动,则它将是右旋的;反之沿螺旋线向下运动则为左旋。由于在一个分子中,向上和向下运动的电子数概率相等,平均的电子手征性为零。然而分子中电子和原子核之间一般的宇称守恒电磁力趋向于使每一个电子运行轨道的轴线与其自旋轴的方向相反,这种现象称为自旋-轨道耦合。对于右旋分子,自旋-轨道耦合有利于自旋向上的电子向下盘旋;自旋向下的电子向上盘旋。因此,在一个右旋分子中,自旋-轨道耦合产生的左旋电子占大多数;而在左旋分子时,右旋电子占多数。因此,分子显示出不同的电子手征性区域。由于Z力以不同的方式与右旋和左旋电子相互作用,因此在分子中Z力产生了能移:一个对应体的能量增加,而另一个对应体的能量减少。

(1) L氨基酸比D氨基酸、D核糖比L核糖具有更低的能量。1983—1986年S.F.Mason和G.E. Tranter对若干L和D氨基酸能量进行计算,考虑了不对称的Z力,预料中的对应体之间的能量分裂出现。发现在所有的情形下,生物学上占优势的L对应体都具有较低的能量。计算表明由C,H,O,N构成的有机小分子宇称不守恒能差为 $10^{-39}$ J/molecule。统计学的基本原理要求,在任何均衡态下,低能态应当比高能态多。Mason和Tranter指出,L氨基酸比D体数量多 $1/10^{17}$ 。这么微小差值解释

了自 1953 年 S. L. Miller 模拟原始大气合成氨基酸以来,许多学者在实验室中合成得到的 L 和 D 对应体数量为什么是基本相等的。人们不禁要问,这种由弱核力引起的微小差别是否与 L 氨基酸和 D 糖的优势有某种联系。

(2) 弱核力是否可能是造成 L 氨基酸和 D 糖优势的主要原因。自从发现宇称不守恒以来,一直在试图将  $\beta$  衰变及有关现象作为导致一种对映体过剩的机制。F. Vester 和 T. L. V. Ulbricht 注意到  $\beta$  电子是左旋的,发射左旋占优势的电磁辐射,并提出左旋辐射优先分解一种对应体,留下的是其镜像。但由此过程产生的不对称极小。 $\beta$  粒子也能直接分解手性分子, R. A. Hegstron 计算出, L 和 D 对映体分解速率的相对差值约  $1/10^{11}$ , 而 A. Rich 和 J.C. Vanhouse 实验证实,差值小于  $1/10^9$ 。

### 三、萨拉姆的新概念

最近诺贝尔奖得主萨拉姆<sup>[2,3]</sup>提出一个新概念,由于  $Z^0$  相互作用结合玻色凝聚态理论,在某临界低温有可能引起氨基酸由 D 向 L 型的二级相变。1992 年 10 月 24 日至 31 日,他在意大利的里雅斯特的国际理论物理中心,号召各国从事生命起源的实验科学家,全力以赴试验这个理论。

自从温伯格、萨拉姆等统一弱力和电磁力后,自然界的力只有三种:引力、电弱力和强力。电弱力的传播是由三种叫  $W^+$ ,  $W^-$  和  $Z^0$  中间玻色子的场量子进行的。根据  $Z$  力以不同方式与右旋和左旋电子作用,在分子中  $Z$  力产生能移的计算结果,丙氨酸、缬氨酸、丝氨酸和天冬氨酸(L-D)型的能差分别为  $-3.0$ ,  $-6.2$ ,  $-2.3$  和  $-4.8 \times 10^{-19} \text{eV}$ , 糖甘油醛(L-D)为  $+1.8 \times 10^{-19} \text{eV}$ 。萨拉姆认为氨基酸是地球上生命的结构单元,但地球太热不适于生成 L 氨基酸。他设想氨基酸从 D  $\rightarrow$  L 型二级相变的临界温度是 250K。他的想法使他得出结论:“生命起源于宇宙中别的星球,在其他星球上发育之后来到地球上的”。但是,萨拉姆没有给出氨

基酸相变的物理图象。由于氨基酸不是一般场论中自由粒子的多粒子系统,它是原子分子的束缚态,且这种束缚态不具有平移对称性。自由粒子的多粒子系统可以有玻色凝聚,即一切粒子均处于相同的能量基态,但对于氨基酸这种复杂的束缚态,如何运用这个概念还值得研究,实验也有待验证。

### 四、极化电子和手性分子的相互作用

极化电子与手性分子作用的主要过程是通过电磁碰撞,左、右手分子具有不同的非弹性碰撞截面,差别为  $10^{-6}$  量级。依据量子力学的理论方法,从  $\beta$  衰变电子和手性分子的电磁作用出发,罗辽复<sup>[4]</sup>讨论了  $\beta$  电子在不对称分子上的非弹性碰撞,证明对于对应异构体,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。

从 1957 年李、杨发现宇称不守恒后,不少科学家从事  $\beta$  电子照射氨基酸的实验。例如,1968 年 Garay 将  $0.36 \text{ mCi } ^{90}\text{SrCl}_2$  产生  $\beta$  电子照射酪氨酸 18 个月,发现 D 酪氨酸分解明显大于 L 酪氨酸。1975 年 Bonner 用 120keV 线性加速器,产生天然的自旋反平行的左手性电子(AP)和自旋平行的右手性电子(P),净圆偏振达 13%—27%,进行辐射分解 D 和 L 亮氨酸,实验结果 AP 电子优先分解 D 亮氨酸, P 电子优先分解 L 亮氨酸。1976 年 Darge 用  $^{32}\text{P}$  标记磷酸盐加到 D, L 色氨酸水溶液中,  $-25^\circ\text{C}$  下放置 12 周,发现 L 色氨酸先被分解而与 Garay 实验结果相反。过去一直认为两个实验矛盾,实际上酪氨酸与色氨酸在紫外区圆二色谱的旋光符号相反。罗辽复从理论上证明,极化电子和手性分子的相互作用,不仅取决于入射电子的左、右极化和极化度,还取决于对应异构体旋光度的正、负。乍看似乎与生物分子单一手性有悖,但早期产生氨基酸-甘氨酸(无手性)、丙氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、缬氨酸、丝氨酸(酸性条件下)的 L 型旋光性质一致均为右旋,其他氨基酸可由早期氨基酸衍生,这一观点尚

有待进一步实验证实。

$\beta$  衰变电子和手性分子左右不对称碰撞, 导致某些特定的化学反应速率常数的不对称为  $10^{-6}$  量级, 并且对于每一确定的化学反应都有确定的符号。速率常数的不对称性将在反应扩散方程中加入不对称外力项, 在反应扩散方程的解 (L 和 D 型分子的浓度) 中, 这种不对称效应被明显放大。根据丁达夫、徐京华分析<sup>[1]</sup>, 如不对称外力为  $\eta$  的量级, 则解的不对称性可达  $(\eta)^{1/3}$  的量级。因此, 在  $\beta$  电子照射下, 通过适当的化学反应可使 D 和 L 型分子的相对浓度差别达到  $10^{-2}$ — $10^{-3}$ 。另一方面, 如果这种化学反应与多聚链的形成有关, 当链长为  $10^2$ — $10^3$  个分子时, L 和 D 型分子链的浓度差别将达到 0(1) 的量级。这就有可能解释为什么很多生物大分子都具有确定的手性。

## 五、自发对称破坏机制

Z 力影响 L 和 D 氨基酸的生成速率, Z 力效应的差值是  $1/10^{17}$ , 要产生可观察到的 L 氨基酸和 D 糖的优势, 必须有放大机制起作用。自发对称破坏是一种机制, 通过这种机制, 一个系统能自发地从对称状态转到不对称状态。它只在特定的物理条件下发生。如果系统对能量或物质的流入是开放的, 它就不再处于热力学平衡态, 自发对称破坏有效, 这样就能将该系统“抛”到具有数量不等的对应体的手征不对称状态。D. K. Kondepudi 和 G. W. Nelson 从理论上指出, 在非平衡化学系统中确实存在这样一种机制, 条件为系统是开放的, 并远离平衡位置, 以保证自发对称破坏能够发生。在 5—10 万年期间, 弱核力才能强烈影响对称破坏的效果, 此后至少有 98% 机会, 几乎所有分子将成为 L 体(假定弱核力偏爱 L 对应体), 在这种

环境下, 以 L 氨基酸为基础的手征不对称的生命得以进化。

除了弱电统一理论以外, 人们普遍相信, 强作用也可以与弱、电作用统一起来, 称“大统一理论”, 早期也叫 SU(5) 理论(大统一理论)<sup>[2]</sup>。这理论预言, 在早期宇宙温度  $10^{28}$ — $10^{32}$  时代存在过重子数 B 不守恒的过程, 使 B 围绕零产生微小的涨落。在 T 降到  $T_1$  ( $\sim 10^{13}$ K) 以下时, 偶然的涨落被冻结下来, 形成了今天的对称性破缺的世界, 这一理论有待不断完善与证明。

生命向我们显示的乃是宇宙不对称性的功能。宇宙是不对称的, 生命受不对称作用支配。Prigogine 学派发现物质在远离平衡条件下可获得新属性给我们启示, 例如 Bernard 图案, 热膨胀可提高它的重心, 非常小的引力在温差下能引起非平衡态扩大, 从而导致模式的选择。因此, 进一步开展手性分子系统的建立与生命活性内在联系的研究, 在开放体系并远离平衡态开展氨基酸和单糖立体选择机理研究, 对于人类揭开生命起源中对称性破缺之谜, 具有重要的理论和实际意义。

理论物理学的研究对国民经济、对科学技术革命在历史上起过重大作用, 它的最新成就将对整个自然科学发展带来新的理论、新的观念、新的规律、新的探索事物的途径。人类解释生命和生命现象, 揭开生物分子手性起源之谜为期不远。

- [1] 沈同等编著, 生物化学(上册), 人民教育出版社, (1982), 77.
- [2] A. Salam, *J. Mol. Evol.*, **33**(1991), 105.
- [3] A. Salam, *Phys. Lett. B*, **288**(1992), 153.
- [4] 王建英、罗辽复, 中国科学(B辑), **10**(1985), 913—924.
- [5] 丁达夫、徐京华, 中国科学(B辑), **7**(1984), 618—629.
- [6] 赵凯华著, 定性与半定量物理学, 高等教育出版社, (1992), 51.