

分子手性和生物学时间箭头

徐京华 丁达夫

(中国科学院上海生物化学研究所)

摘 要

本文首先研究手性分子旋光强度的对称性质,以此参数描写分子的手性。结果表明,在时间反演和空间反射操作下,此参数改变符号。这意味着不仅在三维空间中,而且在四维时-空流形中分子也是手性的。因而在此意义下,时间反演和空间反射出现偶合。然后,还试图在一种对映体形式占优势的分子系统中,去找出在何种条件下手性特征可以嵌入到系统的 Hamiltonian 中去。文中借助非平衡统计力学,研究了分子手性的热力学或宏观表现,发现为了计及分子系统的手性,经典的 Onsager 倒易关系必须给予修正。最后,根据这些结果讨论了生物学系统的时间箭头问题。

现在一致认为,分子的手性是生命物质的一个显著的特征。已经知道,对映异构体除了有相反的旋光方向外,其它物理和化学的性质几乎一致。但是,在生物系统中,绝大多数的手性分子仅是对映体的一种形式,另一种形式几乎或者完全空缺。长期以来,这件事一直是生物学中困惑不解的难题。这个问题有两个方面:一是这种现象的起源,二是手性分子系统的物理、化学性质及其生物学意义。本文的探讨仅限于这个问题的第二方面。

因为,旋光性是目前唯一确知的手性分子的物理特征,而且它已成为光与物质相互作用理论中的一个经典课题,所以我们把它作为研究的出发点。已由许多作者指出,光学活性理论的成功之处在于指出存在下列关系^[1]:

$$\mu = \alpha E - \beta/c \dot{H},$$

$$m = \kappa H + \beta/c \dot{E}.$$

此处 μ 是分子感应电偶极矩, m 是分子感应磁偶极矩, α 是分子电极化率, κ 是分子磁导率, β 是手性参数。本文首先研究手性参数在空间反射和时间反演下的对称性质,然后指出在何种条件下这种对称关系可以嵌入手性分子系统的 Hamiltonian 中去。借用非平衡统计力学指出,具有手性 Hamiltonian 的分子系统会呈现某些有趣的热力学性质。最后运用 Prigogine^[2] 的因果动力学讨论了生物学时间箭头的问题。

一、模 型

设有 N 个分子组成一个系统, 它们的质心坐标和动量是 $(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$, $i = 1, 2, \dots, N$. 每个分子的手性用手性参数 β_i 描写, $\beta_i = 0$ 表示分子没有手性. 若把每个分子用它的对映体代替, 则此系统称为原系统的对映系统.

每个手性分子待极化光激发后, 参与分子间长程相互作用, 此相互作用可以看成自由分子系统的扰动. 在偶极矩近似下^[3], 手性分子的 Hamiltonian 是

$$\mathcal{H}_i = H_{i0} - \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i - \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{H}_i. \quad (1.1)$$

此处 H_{i0} 是自由分子的 Hamiltonian, $\boldsymbol{\mu}_i$ 和 $\mathbf{m}_i$ 分别是电和磁的偶极矩. $\mathbf{E}_i$ 和 $\mathbf{H}_i$ 是作用在 i 分子上的经典电磁场.

在类似近似下, 长程相互作用的扰动算子是^[7]

$$\mathcal{H}_{ij} = \boldsymbol{\mu}_i \mathbf{T}_{ij} \boldsymbol{\mu}_j + \mathbf{m}_i \mathbf{T}_{ij} \mathbf{m}_j, \quad (1.2)$$

$\mathbf{T}_{ij}$ 是偶极子间的耦合张量. 最后, 分子系统的量子 Hamiltonian 是

$$\mathcal{H}_s = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_i + \sum_{i < j}^N \mathcal{H}_{ij}, \quad (1.3)$$

$\mathcal{H}_s$ 在系统确定态下的均值就成为手性分子系统的能量 Hamiltonian.

二、手性参数及其对称关系

从(1.1)式, 手性分子的 Hamiltonian 由自由项和极化光的扰动项组成,

$$\mathcal{H} = H_0 - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} - \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}. \quad (2.1)$$

令 $|a(t)\rangle$ 是自由分子的能量本征态, $|\varphi_a(t)\rangle$ 是微扰态, 则旋光分子的能量本征态为:

$$|\phi_a(t)\rangle = |a(t)\rangle + |\varphi_a(t)\rangle. \quad (2.2)$$

下面凡不写出其中的 t ——变量者, 均表示相应的空间部分.

运用 Dirac^[4] 的时间依赖扰动理论, 可以求得手性分子的电和磁的偶极矩,

$$\langle \phi_a(t) | \boldsymbol{\mu} | \phi_a(t) \rangle = \langle a | \boldsymbol{\mu} | a \rangle + \alpha_a \mathbf{E} - \beta_a / c \dot{\mathbf{H}}, \quad (2.3)$$

$$\langle \phi_a(t) | \mathbf{m} | \phi_a(t) \rangle = \langle a | \mathbf{m} | a \rangle + \kappa_a \mathbf{H} + \beta_a / c \dot{\mathbf{E}}, \quad (2.4)$$

$$\alpha_a = \frac{2}{3\hbar} \sum_{b \neq a} \frac{\omega_{ba}}{\omega_{ba}^2 - \omega^2} |\langle a | \boldsymbol{\mu} | b \rangle|^2, \quad (2.5)$$

$$\beta_a = \frac{2c}{3\hbar} \sum_{b \neq a} \frac{1}{\omega_{ba}^2 - \omega^2} \text{Im}\{\langle a | \boldsymbol{\mu} | b \rangle \cdot \langle b | \mathbf{m} | a \rangle\}, \quad (2.6)$$

$$\kappa_a = \frac{2}{3\hbar} \sum_{b \neq a} \frac{1}{\omega_{ba}^2 - \omega^2} \text{Re}\{\langle a | \boldsymbol{\mu} | b \rangle \cdot \langle b | \mathbf{m} | a \rangle\}. \quad (2.7)$$

ω_{ba} 是从 a 态到 b 态的转移频率, 等于 $(E_b - E_a)/\hbar$. (2.3)和(2.4)式中的第一项是固有偶极矩, 其它各项是感应偶极矩. α 是电极化率, κ_a 是磁导率, 通常很小甚至为零. 在旋光理论中, β/c 是比旋光度, 单位是弧度-厘米². $\beta > 0$, 分子是右旋的; $\beta < 0$, 分子是左旋的. 因为自由分子的 Hamiltonian H_0 在空间反射和时间反演下不变, 由此吸收边带 ω_{ba} 也不变, 所以手性分子的对称关系仅由旋光强度 R_{ba} 确定,

$$R_{ba} = \text{Im}\{\langle a | \boldsymbol{\mu} | b \rangle \cdot \langle b | \mathbf{m} | a \rangle\}, \quad (2.8)$$

按照 Wigner-Schwinger 理论^[5], 时间反演算子 $\mathcal{T}$ 是某个酉算子 $\mathcal{U}_T$ 和复共轭算子 $\mathcal{K}$ 的乘积

$$\mathcal{T} = \mathcal{U}_T \mathcal{K}. \quad (2.9)$$

可以证明有对称关系:

$$\mathcal{T} R_{ab} = R_{ba} = -R_{ab}. \quad (2.10)$$

事实上, 若 $|a_T\rangle = \mathcal{T}|a\rangle$, $|b_T\rangle = \mathcal{T}|b\rangle$, 则

$$\begin{aligned} \mathcal{T} R_{ab} &= \mathcal{T} \operatorname{Im}\{\langle a|\boldsymbol{\mu}|b\rangle \cdot \langle b|\mathbf{m}|a\rangle\} \\ &= -\operatorname{Im}\{\mathcal{T}(\langle a|\boldsymbol{\mu}|b\rangle \cdot \langle b|\mathbf{m}|a\rangle)\} \\ &= -\operatorname{Im}\{\langle a_T|\boldsymbol{\mu}|b_T\rangle \cdot \langle b_T|\mathbf{m}|a_T\rangle\} \\ &= \operatorname{Im}\{\langle a|\boldsymbol{\mu}|b\rangle^* \cdot \langle b|\mathbf{m}|a\rangle^*\} \\ &= -\operatorname{Im}\{\langle a|\boldsymbol{\mu}|b\rangle \cdot \langle b|\mathbf{m}|a\rangle\} \\ &= -R_{ab} = R_{ba}. \end{aligned}$$

现在来考虑 R_{ab} 的空间反射对称关系. 令 $\langle \mathbf{r}|a_l\rangle$ 和 $\langle \mathbf{r}|a_d\rangle$ 分别为左手和右手分子的波函数. 它们是自由 Hamiltonian 的简并态函数, 即它们同时满足 Schrödinger 方程

$$H_0 \varphi(\mathbf{r}) = E_a \varphi(\mathbf{r}),$$

E_a 是 a 态的能量本征值. 自由 Hamiltonian H_0 在空间反射下的不变性可以表述为:

$$\mathcal{U}_p H_0 \mathcal{U}_p^{-1} = H_0$$

$\mathcal{U}_p$ 是空间反射算子或宇称算子. 若分子不是手性的, 那末从算子

$$\mathcal{U}_p^2 = I \quad (2.11)$$

求得本征方程

$$\mathcal{U}_p |a\rangle = \eta_a |a\rangle$$

的解

$$\eta_a = \pm 1.$$

这表明分子态有确定的宇称, 或是奇宇称, 或是偶宇称. 但是, 当分子是手性时, 则不能从算子方程(2.11)确定分子的奇、偶宇称分类, 而只能有对映关系

$$\mathcal{U}_p |a_l\rangle = |a_d\rangle \asymp (\pm 1) |a_l\rangle. \quad (2.12)$$

可以证明

$$\mathcal{U}_p (R_{ab})_l = (R_{ab})_d = -(R_{ab})_l. \quad (2.13)$$

此方程说明, 在空间反射下左旋分子转变为右旋分子, 而彼此的旋光度绝对值相同, 而方向相反. 由于在讨论手性分子的对称性质时, $\mathcal{U}_p$ 已经不是通常意义下的宇称算子, 没有奇、偶宇称分类, 为了避免混淆, 把 $\mathcal{U}_p$ 改写为 C , 表示一种手性变换.

方程(2.13)的第一个等式是明显的, 利用(2.12)式即可证实. 而第二个等式的证明要利用性质

$$C \boldsymbol{\mu} C^{-1} = -\boldsymbol{\mu}, \quad C \mathbf{m} C^{-1} = \mathbf{m}. \quad (2.14)$$

于是,

$$\begin{aligned} (R_{ab})_d &= \operatorname{Im}\{\langle a_d|\boldsymbol{\mu}|b_d\rangle \cdot \langle b_d|\mathbf{m}|a_d\rangle\} \\ &= \operatorname{Im}\{\langle a_d|C^{-1}C\boldsymbol{\mu}C^{-1}C|b_d\rangle \cdot \langle b_d|C^{-1}C\mathbf{m}C^{-1}C|a_d\rangle\} \\ &= -\operatorname{Im}\{\langle a_l|\boldsymbol{\mu}|b_l\rangle \cdot \langle b_l|\mathbf{m}|a_l\rangle\} = -(R_{ab})_l. \end{aligned}$$

综观之,有下列结论:

$$\mathcal{T}R_{ab} = -R_{ab} \rightleftharpoons R_{ab}, \quad (2.15)$$

$$CR_{ab} = -R_{ab} \rightleftharpoons R_{ab}, \quad (2.16)$$

$$\mathcal{T}CR_{ab} = C\mathcal{T}R_{ab} = R_{ab}. \quad (2.17)$$

这些旋光强度的对称性,使我们对于不可逆问题有某种深入的了解. 因为 R_{ab} 仅在时-空联合变换下保持不变,这就意味着分子的手性不仅是三维空间的图式,而且还处于四维时-空流形之中. 作为四维手性,可以认为分子在任意三维的子流形中都是手性的.

三、手性分子间的相互作用

从(2.3)和(2.4)式知道,当极化光外场消失,则外场引起的感应电、磁偶极矩也随之消失. 但是,从实验结果得知,即使外场移去,感应部分的消失仍有一个弛豫过程,所以扰动态还会存在一段时间. 本文将仅研究外场移去后手性分子系统的弛豫行为. 此时, $\mathcal{H}_i$ 和 $|\phi_{ia}\rangle$ 不含分子系统的动力学时间. 现在来研究两个手性分子的长程相互作用.

把两分子系统的未扰动波函数写成 $|\phi_{ia}\phi_{jb}\rangle$, 显示 i 分子处于 a 态, j 分子处于 b 态. 运用 Rayleigh-Schrödinger 的扰动理论和(1.1), (1.2)式,有

$$\begin{aligned} & \langle \phi_{ia}\phi_{jb} | \mathcal{H}_i + \mathcal{H}_j + \mathcal{H}_{ij} | \phi_{ia}\phi_{jb} \rangle \\ &= \langle \phi_{ia} | \mathcal{H}_i | \phi_{ia} \rangle + \langle \phi_{jb} | \mathcal{H}_j | \phi_{jb} \rangle \\ &+ \underbrace{\langle \phi_{ia}\phi_{jb} | \mathcal{H}_{ij} | \phi_{ia}\phi_{jb} \rangle}_{\text{(偶极-偶极相互作用能)}} \\ &= \underbrace{\sum_a' \frac{|\langle \phi_{ia}\phi_{jb} | \mathcal{H}_{ij} | \phi_{ia}\phi_{jb} \rangle|^2}{\tilde{E}_{ia} - \tilde{E}_{ia}} + \sum_b' \frac{|\langle \phi_{ia}\phi_{jb} | \mathcal{H}_{ij} | \phi_{ia}\phi_{jb} \rangle|^2}{\tilde{E}_{jb} - \tilde{E}_{jb}}}_{\text{(诱导相互作用能)}} \\ &= \underbrace{\sum_a' \sum_b' \frac{|\langle \phi_{ia}\phi_{jb} | \mathcal{H}_{ij} | \phi_{ia}\phi_{jb} \rangle|^2}{\tilde{E}_{ia} - \tilde{E}_{ia} + \tilde{E}_{jb} - \tilde{E}_{jb}}}_{\text{(弥散相互作用能)}}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

其中 $\tilde{E}_{ia}$ 和 $\tilde{E}_{jb}$ 分别为 i 分子和 j 分子在未被相互作用扰动时的能量.

$$\tilde{E}_{ia} = \langle \phi_{ia} | \mathcal{H}_i | \phi_{ia} \rangle = E_{ia} - \langle \phi_{ia} | \boldsymbol{\mu}_i | \phi_{ia} \rangle \cdot \mathbf{E}_i - \langle \phi_{ia} | \mathbf{m}_i | \phi_{ia} \rangle \cdot \mathbf{H}_i, \quad (3.2)$$

$$\tilde{E}_{jb} = \langle \phi_{jb} | \mathcal{H}_j | \phi_{jb} \rangle = E_{jb} - \langle \phi_{jb} | \boldsymbol{\mu}_j | \phi_{jb} \rangle \cdot \mathbf{E}_j - \langle \phi_{jb} | \mathbf{m}_j | \phi_{jb} \rangle \cdot \mathbf{H}_j. \quad (3.3)$$

Mavroyannis^[6] 和 Craig^[7] 曾经详细研究过自由旋转手性分子的相互作用. 我们的表达式与他们的类似,不再赘述. 但是要强调,在我们的模式中,相互作用的手性分子已经俘获了极化光的激活能,所以不仅原手性识别项,而且其它各项也显示手性对称特征. 这一点可在下节中予以澄清.

四、能量本征谱

从(3.2)和(3.3)式知,期望能量谱有两项组成. 一项是自由分子的能量谱,另一项是极化光的激励项. 而其中的偶极矩由固有偶极矩和感应偶极矩组成,见(2.3)和(2.4)式.

令入射光是平面极化光

$$\mathbf{E} = \text{Re}\{\mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}\}, \quad \mathbf{H} = \text{Re}\{\mathbf{H}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}\}$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0, \mathbf{H}_0 = \mathbf{k} \times \mathbf{E}, \quad (4.1)$$

其中 $\mathbf{k}$ 是单位传播矢量, 取单位极化矢量为:

右圆偏振光

$$\mathbf{e}^d = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}, \quad \mathbf{h}^d = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -i \\ 1 \end{bmatrix},$$

左圆偏振光

$$\mathbf{e}^l = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}, \quad \mathbf{h}^l = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} i \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (4.2)$$

于是一般极化矢量可表示为:

$$\mathbf{E}_0 = E_0(f_1 \mathbf{e}^d + f_2 \mathbf{e}^l), \quad \mathbf{H}_0 = H_0(f_1 \mathbf{h}^d + f_2 \mathbf{h}^l), \quad (4.3)$$

特别, 当 $f_1 = 1, f_2 = 0$ 时, 入射光是右圆偏振光; 当 $f_1 = 0, f_2 = 1$ 时, 入射光是左圆偏振光;

当 $f_1 = f_2 = \frac{1}{2}$ 时, 入射光是线性偏振光.

利用公式

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \text{Re}(\mathbf{a}), \quad \mathbf{B} = \text{Re}(\mathbf{b}), \\ \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} &= \frac{1}{2} \text{Re}\{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^*\}, \end{aligned} \quad (4.4)$$

可以计算(3.2)式中的激励能量项

$$\begin{aligned} & \left(\alpha_a \mathbf{E} - \frac{\beta_a}{c} \dot{\mathbf{H}} \right) \cdot \mathbf{E} + \left(\kappa_a \mathbf{H} + \frac{\beta_a}{c} \dot{\mathbf{E}} \right) \cdot \mathbf{H} \\ &= \alpha_a \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \kappa_a \mathbf{H} \cdot \mathbf{H} - \frac{\beta_a}{c} (\dot{\mathbf{H}} \cdot \mathbf{E} - \dot{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{H}) \\ &= \alpha_a \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \kappa_a \mathbf{H} \cdot \mathbf{H} - \frac{2\beta_a}{c} \dot{\mathbf{H}} \cdot \mathbf{E}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

而

$$\dot{\mathbf{H}} = -\omega \text{Re}\{i \mathbf{k} \times \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}\}, \quad (4.6)$$

$$\dot{\mathbf{H}} \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{2} \text{Re}\{i \omega \mathbf{k} \cdot (\mathbf{E}_0^* \times \mathbf{E}_0)\}. \quad (4.7)$$

把(4.5), (4.6)和(4.7)式代入(3.2)式得

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{ia} &= E_{ia} - (\langle a_i | \boldsymbol{\mu} | a_i \rangle + \alpha_{ia} \mathbf{E}_i) \cdot \mathbf{E}_i - (\langle a_i | \mathbf{m}_i | a_i \rangle \\ &+ \kappa_{ia} \mathbf{H}_i) \cdot \mathbf{H}_i + \frac{\beta_{ia}}{c} \text{Re}\{i \omega \mathbf{k} \cdot (\mathbf{E}_{i0}^* \times \mathbf{E}_{i0})\}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

至此已经明显, 当入射光为线性偏振时, $\mathbf{E}_{i0}^* \times \mathbf{E}_{i0} = 0$, 带有手性参数的能量项消失; 而入射光是圆偏振时, $\mathbf{E}_{i0}^* \times \mathbf{E}_{i0} \neq 0$, 有关系式

$$\begin{aligned} & \text{Re}\{i \omega \mathbf{k} \cdot (\mathbf{E}_{i0}^* \times \mathbf{E}_{i0})\} \\ &= \begin{cases} -\omega E_{i0}^2 = s \omega E_{i0}^2, & s = -1, \text{ 当使用右圆偏振光,} \\ +\omega E_{i0}^2 = s \omega E_{i0}^2, & s = +1, \text{ 当使用左圆偏振光,} \end{cases} \end{aligned}$$

最后求得(4.8)式中的手性能量项

$$\frac{\beta_{ia}}{c} \operatorname{Re}\{i\omega \mathbf{K} \cdot (\mathbf{E}_{i0}^* \times \mathbf{E}_{i0})\} = \frac{\beta_{ia} \omega E_{i0}^2}{c}, \quad (4.9)$$

这表明:

- 1) 对于右手分子,右圆偏振光致使系统量减少,左圆偏振光致使系统能量增加;
- 2) 对于左手分子,右圆偏振光致使系统能量增加,左圆偏振光致使系统能量减少.

五、手性分子系统的统计力学

按照前面各节的结果,可以把手性分子系统的 C -数 Hamiltonian 概括为

$$H = \sum_{i=1}^N H_i(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i, \beta_i) + \sum_{i<j}^N H_{ij}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, \beta_i, \beta_j). \quad (5.1)$$

第一部分描写单个分子的行为,除了包括由(4.8)式确定的能量项外,还包括分子的动能项. 因为,在计算中默认了 Born-Oppenheimer 的绝热假设,得到的仅是内部自由度的 Hamiltonian, 现在应该把外部自由度的 Hamiltonian 恢复. 第二部分描写两两分子间的相互作用.

根据手性参数的对称关系,可以知道获得手性特征的系统 Hamiltonian 有下列对称关系:

$$\mathcal{T}H \cong H, CH \cong H, \mathcal{T}CH = H. \quad (5.2)$$

从手性分子系统的 Hamiltonian 的这些本质性特征,可以得到非常有趣的统计力学性质. 为了相互参照,我们采用 Berne^[8] 的一套记号.

令系统的动力学变量是

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_M \end{bmatrix}, \quad (5.3)$$

其 Liouville 动力学方程是

$$\frac{d\mathbf{A}(t)}{dt} = iL\mathbf{A}(t), \quad (5.4)$$

L 是 Liouville 算子. 动力学变量 $\mathbf{A}(t)$ 的相关矩阵是

$$\mathbf{C}(t) = \langle \mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{A}^+(0) \rangle. \quad (5.5)$$

此处“+”表示对矢量取 Hermitian 共轭, $\langle \cdot \rangle$ 表示关于初始分布取平均.

定义投影算子

$$P = \langle \cdot \mathbf{A}^+(0) \rangle \mathbf{C}(0)^{-1} \mathbf{A}(0). \quad (5.6)$$

利用 Zwanzig 和 Mori 投影技术^[8,9],可获得广义 Langevin 方程:

$$\frac{d\mathbf{A}(t)}{dt} = i\mathbf{Q}\mathbf{A}(t) - \int_0^t d\tau \mathbf{K}(\tau) \mathbf{A}(t-\tau) + \mathbf{F}(t), \quad (5.7)$$

$$\mathbf{Q} = \langle L\mathbf{A}(0) \cdot \mathbf{A}^+(0) \rangle \mathbf{C}(0)^{-1}, \mathbf{K}(\tau) = \langle \mathbf{F}(\tau) \cdot \mathbf{F}^+(0) \rangle \mathbf{C}(0)^{-1},$$

$$\mathbf{F}(\tau) = e^{iQLQ\tau} QiL\mathbf{A}(0).$$

$\mathbf{Q}$ 称为频率矩阵, $\mathbf{K}(\tau)$ 称为记忆矩阵, $\mathbf{F}(\tau)$ 称为随机力. 在 Markov 近似下

$$\frac{d\mathbf{A}(t)}{dt} = i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{A}(t) - \Gamma \mathbf{A}(t) + \mathbf{F}(t). \quad (5.8)$$

因为弛豫矩阵

$$\Gamma = \int_0^\infty d\tau K(\tau),$$

所以动力学系数矩阵 $\mathbf{A}$ 可以写成:

$$\mathbf{A} = \Gamma \mathbf{X} = \beta_B \int_0^\infty d\tau \langle \mathbf{F}(\tau) \cdot \mathbf{F}(0)^+ \rangle, \quad (5.9)$$

$$\mathbf{X} \equiv \mathbf{C}(0)/\beta_B, \quad \beta_B = (k_B T)^{-1}.$$

k_B 是 Boltzmann 常数, T 是系统的初始绝对温度. Berne 在 H 是时-空反演对称的约束下, 详细研究了许多弛豫方程的对称性质, 其中包括著名的 Onsager 倒易关系. 经过一些不难的代数演算, 我们得到手性分子系统的相应对称关系式, 列于表 1.

表 1

时间反演	
非手性系统	手性系统
$C_{\mu\nu}(t) = \gamma_\mu \gamma_\nu C_{\nu\mu}^*(t)$	$C_{\mu\nu}(t) = \gamma_\mu \gamma_\nu \widetilde{C_{\nu\mu}^*}(t)$
$Q_{\mu\nu} = -\gamma_\mu \gamma_\nu Q_{\mu\nu}$	$Q_{\mu\nu} = -\gamma_\mu \gamma_\nu \widetilde{Q_{\mu\nu}}$
$\langle F_\mu(t) \cdot F_\nu(0)^* \rangle = \gamma_\mu \gamma_\nu \langle F_\nu(t) \cdot F_\mu(0)^* \rangle^*$	$\langle F_\mu(t) \cdot F_\nu(0)^* \rangle = \gamma_\mu \gamma_\nu \langle \widetilde{F_\mu(t)} \cdot \widetilde{F_\nu(0)^*} \rangle^*$
$A_{\mu\nu} = \gamma_\mu \gamma_\nu A_{\nu\mu}^*$	$A_{\mu\nu} = \gamma_\mu \gamma_\nu \widetilde{A_{\nu\mu}^*}$
空间反映	
非手性系统	手性系统
$C_{\mu\nu}(t) = \epsilon_\mu \epsilon_\nu C_{\mu\nu}(t)$	$C_{\mu\nu}(t) = \epsilon_\mu \epsilon_\nu \widetilde{C_{\mu\nu}}(t)$
$Q_{\mu\nu} = \epsilon_\mu \epsilon_\nu Q_{\mu\nu}$	$Q_{\mu\nu} = \epsilon_\mu \epsilon_\nu \widetilde{Q_{\mu\nu}}$
$\langle F_\mu(t) \cdot F_\nu(0)^* \rangle = \epsilon_\mu \epsilon_\nu \langle F_\mu(t) \cdot F_\nu(0)^* \rangle$	$\langle F_\mu(t) \cdot F_\nu(0)^* \rangle = \epsilon_\mu \epsilon_\nu \langle \widetilde{F_\mu(t)} \cdot \widetilde{F_\nu(0)^*} \rangle$
$A_{\mu\nu} = \epsilon_\mu \epsilon_\nu A_{\mu\nu}$	$A_{\mu\nu} = \epsilon_\mu \epsilon_\nu \widetilde{A_{\mu\nu}}$

此处 γ_μ 是 A_μ 的时间反演标志, ϵ_μ 是 A_μ 的空间反射宇称, 记号“ $\widetilde{}$ ”表示关于对映系统取值. 从表 1 我们得到两点结论:

1) 经典的 Onsager 倒易关系仅在非手性分子系统中成立; 而手性分子系统的动力学系数, 恰与对映系统的倒易动力学系数相等.

2) 在非手性分子系统中, 宇称相异的两个动力学变量不会偶合; 而在手性分子系统中, 不同宇称的动力学变量之间可以偶合.

为了避免平凡而过多的数学推导, 我们仅给出几个关键关系式的证明,

$$\begin{aligned} C_{\mu\nu}(t) &= \langle A_\mu(t) \cdot A_\nu(0)^* \rangle = \langle e^{iL_t} A_\mu(0) \cdot A_\nu^*(0) \rangle \\ &= \gamma_\mu \gamma_\nu \langle e^{-iL_t} A_\mu(0) A_\nu^*(0) \rangle = \gamma_\mu \gamma_\nu \langle A_\mu(0) (e^{iL_t} A_\nu(0))^* \rangle \\ &= \gamma_\mu \gamma_\nu \langle e^{iL_t} A_\nu(0) A_\mu(0) \rangle^* = \gamma_\mu \gamma_\nu \widetilde{C_{\nu\mu}^*}(t). \end{aligned}$$

这里用到了变换关系式:

$$\begin{aligned} &\text{当} \quad \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q}, \quad \mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}, \\ &\text{则} \quad H \rightarrow \widetilde{H}, \quad iL \rightarrow -i\widetilde{L}, \\ &\text{又} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle F_\mu(t) \cdot F_\nu(0)^* \rangle &= \langle e^{iQLQ^*} Q i L A_\mu(0) \cdot (Q i L A_\nu(0))^* \rangle \\
 &= e_\mu e_\nu \langle e^{iQLQ^*} Q i L A_\mu(Q i L A_\nu)^* \rangle \\
 &= e_\mu e_\nu \langle F_\mu(t) \cdot F_\nu(0)^* \rangle.
 \end{aligned}$$

这里用到了变换关系式, 当

$$q \rightarrow -q, p \rightarrow -p,$$

则

$$H \rightarrow H, iL \rightarrow iL.$$

六、分子手性和时间箭头的关系

几十年以来;在不可逆过程热力学方面取得了显著进展,但是许多基本问题却依然悬而未决. 不可逆性或时间箭头问题就是其中一个问题^[10]. 最近, Prigogine 及其比利时学派在非平衡统计力学方面建立了一个精致的体系,它特别适合用于时间箭头问题的讨论. 我们的结果已经指出,手性参数耦合了时间反演和时空反射,因而时间不对称和空间不对称是等价的. 于此,我们将利用 Prigogine^[2] 的理论框架来讨论不可逆性问题.

如果分子系统的 Hamiltonian 获得手性特征,那么系统的 Liouville 算子将服从下列变换:

$$t \rightarrow -t, L \rightarrow -L. \quad (6.1)$$

于是, Prigogine 理论中的 Lt -不变性改为 LtC -不变性. 而且因果动力学也照例修正用 Prigogine 的记号,推迟解 ρ' 的 Liouville 方程是^[2]

$$i \frac{\partial \rho'(t)}{\partial t} = L \rho'(t), t > 0. \quad (6.2)$$

在时间反演下,它转变为:

$$i \frac{\partial \rho'(-t)}{\partial t} = L \rho'(-t), t > 0. \quad (6.3)$$

这表明在 LtC 联合变换下(6.2)和(6.3)是不变的. 由因果动力学,超前解是

$$\rho^a(t) = (\rho'(-t))', t > 0, \quad (6.4)$$

此处“'”表示变换 $L \rightarrow -L$. 分布函数的物理表象 $\rho'(t)$ 和 $\rho^a(t)$ 应修正为:

$$\rho'(t) = \Lambda(L) \rho^p(t), \rho^a(t) = \Lambda(L) \rho^a(t). \quad (6.5)$$

此处 $\Lambda(L)$ 算子是由 Prigogine 引进的星西变换^[2]. 此时因果动力学方程变为:

$$i \frac{\partial \rho^p(t)}{\partial t} = \Phi(L) \rho^p(t) = (\hat{\Phi}(L) + i\check{\Phi}(L)) \rho^p(t), \quad (6.6)$$

$$i \frac{\partial \rho^a(t)}{\partial t} = -\Phi(L) \rho^a(t) = (\hat{\Phi}(L) - i\check{\Phi}(L)) \rho^a(t), \quad (6.7)$$

$$\rho^a(t) = (\rho^p(-t))', \quad (6.8)$$

其中 $\Phi(L) = \Lambda^* L \Lambda$, 而耗散算子 $\Phi(L)$ 的奇对称部分和偶对称部分分别是

$$\hat{\Phi}(L) = -\hat{\Phi}(-L), \check{\Phi}(L) = \check{\Phi}(-L) \quad (6.9)$$

此处 Λ^* 表示 Λ 的星共轭^[2].

类似地,对映系统的 Liouville 方程为:

$$i \frac{\partial \rho^r(t)}{\partial t} = \underline{\underline{L}} \rho^r(t), \quad (6.10)$$

$$\rho^a(t) = (\rho^r(-t))', \quad t > 0. \quad (6.11)$$

对映系统的分布函数的物理表象是:

$$\rho^r(t) = \Lambda(\underline{\underline{L}})^p \rho^r(t), \quad \rho^a(t) = \Lambda'(\underline{\underline{L}})^p \rho^a(t). \quad (6.12)$$

它们的因果动力学方程是:

$$i \frac{\partial \rho^r(t)}{\partial t} = \Phi(\underline{\underline{L}})^p \rho^r(t) = (\overset{\circ}{\Phi}(\underline{\underline{L}}) + i \overset{\circ}{\Phi}(\underline{\underline{L}}))^p \rho^r(t), \quad (6.13)$$

$$i \frac{\partial \rho^a(t)}{\partial t} = -\Phi(\underline{\underline{L}})^p \rho^a(t) = (\overset{\circ}{\Phi}(\underline{\underline{L}}) - i \overset{\circ}{\Phi}(\underline{\underline{L}}))^p \rho^a(t), \quad (6.14)$$

$$\rho^a(t) = (\rho^r(-t))', \quad t > 0.$$

按照 Prigogine 理论, 时间不对称性由所谓一般耗散条件, $\overset{\circ}{\Phi} \neq 0$ 决定. $\overset{\circ}{\Phi} = 0$ 导致非手性系统的推迟解和超前解的动力学方程,

$$i \frac{\partial \rho^r(t)}{\partial t} = (\overset{\circ}{\Phi}(\underline{\underline{L}}) + i \overset{\circ}{\Phi}(\underline{\underline{L}}))^p \rho^r(t), \quad (6.15)$$

$$i \frac{\partial \rho^a(t)}{\partial t} = (\overset{\circ}{\Phi}(\underline{\underline{L}}) - i \overset{\circ}{\Phi}(\underline{\underline{L}}))^p \rho^a(t)$$

之间的差别消失. 所以 $\overset{\circ}{\Phi}$ 是唯一的不可逆性流. 在手性分子系统中, 虽然其动力学方程在形式与非手性系统的动力学方程类似, 然而在物理意义上十分不同. 在时间反演下系统转变为对映系统, 所以伴随的动力学方程是属于不同的物理系统. 在这种情况下, 时空耦合因子 (5.2) 式不仅影响动力学方程的耗散部分 $\overset{\circ}{\Phi}$, 而且也影响可逆部分 $\overset{\circ}{\Phi}$, 或言之动力学方程是不可倒转的. 这是无须值得惊奇的, 因为来自分子手性的不可逆性是微观的性质. 分子生物学的发展给我们描绘了一幅清晰的图案, 显示微观机制对于生命系统是如何重要. 所以, 由分子手性引入的不可逆性, 对于生物学具有特殊的价值.

广义 H 定理^[2]对于两个对映的系统分别成立

$$\frac{dS^r}{dt} \geq 0, \quad \frac{dS^a}{dt} \geq 0 \quad (6.16)$$

但是在时间反演下熵产生的不变性却不再成立, 而有

$$\sigma^r = -\sigma^a, \quad \sigma^a = -\sigma^r, \quad (6.17)$$

这表明两个对映系统的熵产生是不同的.

七、讨 论

长期以来, 分子手性对于生物学的重要性已被许多生物学家、化学家和物理学家所确

认^[11]。人们认为手性系统与它们的消旋体之间的差别有某种重要的生物学意义。但是,这是很为难的问题,因为在确定混合物和溶液的性质时,分子形状比起分子大小和相互作用能来说重要性差得多。Craig^[8], Mavroyannis^[7]和其他作者的研究表明,相互作用能量中的手性识别项比起非手性项通常小得很多,因而也给实验检验带来很大的困难。然而,我们的结果给此问题迎来了新的气氛。因为,它揭示了手性参数在四维流形中的特殊的对称性,从而在手性系统中,时间演化方向不仅由外场所决定,而且也由分子的内禀手性所决定。不管该参数如何微弱,它都会给予系统深刻的影响。

在第五节中, Onsager 倒易关系修正为

$$\Lambda_{ij} = \Lambda_{ji},$$

即

$$\Lambda_{ij} \rightleftharpoons \Lambda_{ji}, \Lambda_{ij} - \Lambda_{ji} = e_{ij} \rightleftharpoons 0.$$

动力学系数矩阵的反对称部分具有不为零的非对角线元素这件事表示,系统进入循环运动。而这种循环运动也是时间不对称的,因此它确定了时间的演化方向。此项特殊的热力学性质可以看作微观分子手性的宏观表现。

参 考 文 献

- [1] Condon, E. U., *Rev. Mod. Phys.*, 8(1936), 432—451.
- [2] Prigogine, I., et al., *Chem. Scripta*, 4(1973), 5—32.
- [3] Louiseld, W. H., *Quantum Statistical Properties of Radiation*, John Wiley and Son, New York, 1973, 514—517.
- [4] Avery, J., *The Quantum Theory of Atoms, Molecules and Photons*, McGraw-Hill, London, 1972, 328—330.
- [5] Frauenfelder, H. & Henly, E. N., *Nuclear and Particle Physics, A: Background and Symmetries*, Benjamin, W. A., Inc., London, 1975, 442—430.
- [6] Mavroyannis, C. & Stephen, M. J., *Mol. Phys.*, 5(1962), 629—638.
- [7] Craig, D. P., et al., *Proc. Roy. Soc. London, A*, 332(1971), 165—179.
- [8] Berne, B. J. & Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*, Wiley, New York, 1976, 279—296.
- [9] Zwanzig, R., *Phys. Rev.*, 124(1961), 983, Mori, H., *Prog. Theor. Phys.*, 33(1965), 423.
- [10] Gal-Or, B., *Science*, 176(1972), 11—17.
- [11] Costa de Beauregard, O., *Proc. Int. Cong. for Logic, Methodology and philosophy of science* (ed. Y. Bar-Hillel), North Holland, Amsterdam, 1964, 313.