

生命系统的对称性破缺

——选择定则、灵敏度和手性匹配

丁 达 夫 徐 京 华

(中国科学院上海生物化学研究所)

摘 要

本文报道了具有一般非线性生物化学反应的球形反应扩散系统的空间对称性破缺与系统的临界本征态的内秉宇称之间的相互关系,并讨论了生物化学系统的对称性破缺中微环境效应、选择定则、灵敏度和系统与环境间的手性匹配问题。

如文献 [1—5] 中已经表明,理论生物学中主要问题之一是生物序的显现、维持和演化。这些现象可看成为一类“对称性的破缺”。换句话说,在某个控制参数 λ 的给定取值范围内,系统具有一个在某对称群之下不变的稳定解。当 λ 跨越临界值 λ_c 后,新的解可能出现,而这个解仅在一个子群下保持不变性。这并不意味着巴斯德-居里关于不对称性的原则失效(“不对称的现象必须有不对称性的原因” 1874 年),因为不对称性可能来自涨落,通过失稳而被放大。

所谓对称性的破缺可以包括空间与时间的对称性的破缺。在所有的时间对称性破缺问题的研究中,实验事实与理论推导吻合较好的是酵母中无氧酵解的振荡行为的研究。

空间对称性破缺(可称为 Turing 结构)有很多具有不同生物学含义的例子,如:核酸的自复制模型^[1]、蛋白质合成^[2]、胚胎发育和形态发生^[3]。

人们可以很容易地从布鲁塞尔器^[4]中看到,在分岔分析和图形选择问题中临界本征态的宇称是系统的内秉性质。在本文中我们将试图寻求 Turing 型对称性破缺与一般非线性生物化学反应扩散系统的临界本征态的内秉宇称之间的关系。然后,在这些基础上我们将讨论生物化学系统手性对称性破缺的微环境效应、选择定则、灵敏度和系统与环境间的手性匹配。

一、分岔分析的形式理论

设一个球状系统具有半径 R , 含有 N 种化学物质,并存在无流边界条件。一般,取下列微分方程组来描述这个系统的行为:

$$\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial t} = \mathcal{D} \nabla^2 \mathbf{X} + \mathbf{f}(\mathbf{X}, \lambda). \quad (1.1)$$

在这里 $\mathbf{X}$ 是个向量,它的组份是系统中不同化学物质的浓度。 λ 是控制参数,这个参数驱使系统远离平衡态。第一项来自 Fick 的扩散定律,向量 $\mathbf{f}$ 代表系统的非线性生物化学动力学行

为. 扩散矩阵 $\mathcal{D}$ 取为常数对角矩阵.

设 $\mathbf{X}_s$ 为一均匀的热力学分支, 描述系统没有任何生物序:

$$\mathbf{f}(\mathbf{X}_s, \lambda) = 0, \quad (1.2)$$

把 $\mathbf{X}$ 写成

$$\mathbf{X} = \mathbf{X}_s + \mathbf{x}. \quad (1.3)$$

这里 $\mathbf{x}$ 表示一个扰动, 从而可把 (1.1) 转化为一个 $\mathbf{x}$ 的方程

$$\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} = \mathcal{L}(\lambda) \cdot \mathbf{x} + \mathbf{h}(\mathbf{x}, \lambda). \quad (1.4)$$

这里

$$\mathcal{L}(\lambda) = \mathcal{D} \nabla^2 + \mathbf{f}_x(\lambda). \quad (1.5)$$

带有下标的 $\mathbf{f}$ 代表 $\mathbf{f}$ 在 $\mathbf{X}_s$ 处对变量 $\mathbf{x}$ 的微分, $\mathbf{h}(\mathbf{x}, \lambda)$ 含有所有 $\mathbf{f}(\mathbf{X}, \lambda)$ 中的非线性项.

$$\mathbf{h}(\mathbf{x}, \lambda) = \frac{1}{2!} \mathbf{f}_{xx}(\lambda) \cdot \mathbf{x} \mathbf{x} + \frac{1}{3!} \mathbf{f}_{xxx}(\lambda) \cdot \mathbf{x} \mathbf{x} \mathbf{x} + \cdots. \quad (1.6)$$

在此形式理论中我们定义两个向量 $\mathbf{X}_1$ 及 $\mathbf{X}_2$ 的内积为

$$\langle \mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2 \rangle = \int \mathbf{X}_1 \cdot \bar{\mathbf{X}}_2 dv \quad (1.7)$$

积分空间为整个球域. $\bar{\mathbf{X}}$ 代表 $\mathbf{X}$ 的复共轭量. $\mathcal{L}^*(\lambda)$ 为 $\mathcal{L}(\lambda)$ 的共轭算子:

$$\langle \mathcal{L}(\lambda) \cdot \mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2 \rangle = \langle \mathbf{X}_1, \mathcal{L}^*(\lambda) \cdot \mathbf{X}_2 \rangle. \quad (1.8)$$

从 (1.5) 我们知道

$$\mathcal{L}^*(\lambda) = \mathcal{D} \nabla^2 + \mathbf{f}_x^*(\lambda). \quad (1.9)$$

这里 $\mathbf{f}_x^*(\lambda)$ 是 $\mathbf{f}_x(\lambda)$ 的转置 Jacobian 矩阵.

根据 (1.4) 我们可有下列方程的分岔稳定解,

$$\mathcal{L}(\lambda) \cdot \mathbf{x} + \mathbf{h}(\mathbf{x}, \lambda) = 0, \quad (1.10)$$

令 $(j_l(k_{nl}r)Y_{lm}(\theta, \varphi), -k_{nl}^2)$ 为 Laplace 算子的本征函数和本征值:

$$\nabla^2 j_l(k_{nl}r)Y_{lm}(\theta, \varphi) = -k_{nl}^2 j_l(k_{nl}r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.11)$$

这里 $j_l(k_{nl}r)$ 及 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 是相应的 l -阶球形贝赛函数及球形调谐函数.

k_{nl} 的值由无流边界条件所决定

$$\frac{\partial j_l(k_{nl}R)}{\partial r} = 0. \quad (1.12)$$

热力学分支 $\mathbf{X}_s$ 的分岔点由零本征值方程决定

$$\mathcal{L}(\lambda) \cdot \boldsymbol{\phi} = 0, \quad (1.13)$$

对一组特殊的 $i \equiv (nl)$, (1.13) 的零本征向量是

$$\boldsymbol{\phi}_{i1} = \sum_{m=-l}^l \alpha_m \mathbf{C}_{ij1}(k_{nl}r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.14)$$

α_m 值待定, $\mathbf{C}_i$ 满足矩阵本征值方程

$$(\mathbf{f}_x(\lambda_i) - k_{nl}^2 \mathcal{D}) \cdot \mathbf{C}_i = 0. \quad (1.15)$$

分岔点 λ_i 由下列行列式方程求出,

$$\det |\mathbf{f}_x(\lambda_i) - k_{nl}^2 \mathcal{D}| = 0, \quad (1.16)$$

因此,

$$\mathcal{L}(\lambda_i) \boldsymbol{\phi}_{i1} = 0.$$

为方便起见,我们定义

$$\Phi_{im} = C_{ijl}(k_i r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.17)$$

$$\xi_{i1} = \sum_{m=-l}^l \frac{\alpha_m}{\mu} \Phi_{im}, \quad (1.18)$$

$$\mu = \sum_{m=-l}^l |\alpha_m|^2, \quad (1.19)$$

从而

$$\phi_{i1} = \mu \xi_{i1}. \quad (1.20)$$

同样, $\mathcal{L}^*(\lambda_i)$ 的零本征向量是

$$\phi_{i1}^* = \mu \xi_{i1}^*, \quad (1.21)$$

$$\xi_{i1}^* = \sum_{m=-l}^l \frac{\alpha_m}{\mu} \Phi_{im}^*. \quad (1.22)$$

$$\Phi_{im}^* = C_{ijl}^*(k_i r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.23)$$

C_i^* 满足

$$(f^*(\lambda_i) - k_{nl}^2 \mathcal{D}) \cdot C_i^* = 0. \quad (1.24)$$

在 λ 处于分岔点 λ_i 附近时,我们把 x 及 $\lambda - \lambda_i$ 展开成小参数 ε 的幂级数:

$$\begin{aligned} x &= \varepsilon \phi_{i1} + \varepsilon^2 \phi_{i2} + \cdots, \\ \lambda - \lambda_i &= \varepsilon \gamma_{i1} + \varepsilon^2 \gamma_{i2} + \cdots. \end{aligned} \quad (1.25)$$

将(1.25)式代入(1.10),并令 ε 的同幂次的系数为零,我们可得一组循环方程,从中求得 ϕ_{ij} 及 γ_{ij} . 特别有:

$$\mathcal{L}(\lambda_i) \cdot \phi_{i1} = 0, \quad (1.26)$$

$$\mathcal{L}(\lambda_i) \cdot \phi_{i2} = -\gamma_{i1} f_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \phi_{i1} - \frac{1}{2!} f_{XX}(\lambda_i) \cdot \phi_{i1} \phi_{i1}, \quad (1.27)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\lambda_i) \cdot \phi_{i3} &= -\gamma_{i2} f_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \phi_{i1} - \gamma_{i1} \left(\frac{1}{2!} f_{XX\lambda}(\lambda_i) \cdot \phi_{i1} \phi_{i1} + f_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \phi_{i2} \right) \\ &\quad - \frac{1}{2!} f_{XX}(\lambda_i) \cdot (\phi_{i1} \phi_{i2} + \phi_{i2} \phi_{i1}) - \frac{1}{3!} f_{XXX}(\lambda_i) \cdot \phi_{i1} \phi_{i1} \phi_{i1}. \end{aligned} \quad (1.28)$$

在本文中我们都要求 ϕ_{i1} 满足归一条件:

$$\langle \phi_{i1}, \phi_{i1}^* \rangle = 1, \quad (1.29)$$

即

$$\mu^2 C_i \cdot C_i^* \int_0^R j_c^2(k_i r) r^2 d\tau = 1. \quad (1.29')$$

用下式的 Fredholm 可解条件

$$\mathcal{L}(\lambda_i) \cdot \phi_{ij} = \rho_j, \quad (1.30)$$

即

$$\langle \rho_j, \Phi_{im}^* \rangle = 0, \quad m = -l, \cdots, l \quad (1.31)$$

人们可以从(1.27)得到二阶分岔方程

$$\gamma_{i1} \langle f_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \phi_{i1}, \Phi_{im}^* \rangle + \left\langle \frac{1}{2!} f_{XX}(\lambda_i) \cdot \phi_{i1} \phi_{i1}, \Phi_{im}^* \right\rangle = 0, \quad m = -l, \cdots, L. \quad (1.32)$$

同样, 用 (1.28) 我们可以得到三阶分岔方程

$$\begin{aligned} \gamma_{i2} \langle f_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \phi_{i1}, \Phi_{im}^* \rangle + \gamma_{i1} \left\langle \frac{1}{2!} f_{XX\lambda}(\lambda_i) \cdot \phi_{i1} \phi_{i1} + f_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \phi_{i2}, \Phi_{im}^* \right\rangle \\ + \left\langle \frac{1}{3!} f_{XXX}(\lambda_i) \cdot \phi_{i1} \phi_{i1} \phi_{i1} + \frac{1}{2!} f_{XX}(\lambda_i) \cdot (\phi_{i1} \phi_{i2} + \phi_{i2} \phi_{i1}), \Phi_{im}^* \right\rangle = 0. \quad (1.33) \end{aligned}$$

ϕ_{i2} 可以用基函数 $j_{l'}(k_{n'l'}, \gamma) Y_{l'm'}(\theta, \varphi)$ 展开. 展开系数由 (1.27) 唯一决定.

因为 (1.1) 式在三维旋转变换下是协变的, γ_{i1} 及 γ_{i2} 与 α_m 的选取无关, 但与临界本征态的内秉宇称密切相关. 这种特性意味着 Turing 式的对称性破缺现象有某种选择定则存在. 这个问题将在下一节中加以清晰地说明.

二、对称性破缺的选择定则

角本征函数 $Y_{lm}(\mathcal{Q})$ 根据下述公式变换

$$Y_{lm}(\mathcal{Q}') = \sum_{m'=-l}^l Y_{lm'}(\mathcal{Q}) \mathcal{D}_{m'm}^{(l)}(\alpha\beta\gamma), \quad (2.1)$$

旋转矩阵 $\mathcal{D}_{m'm}^{(l)}(\alpha\beta\gamma)$ 描述通过 Euler 角 α, β, γ 从坐标系 $\mathcal{Q}$ 旋转到坐标系 $\mathcal{Q}'$. 如果我们取

$$\alpha_m = \mu \mathcal{D}_{m0}^{(l)}(\alpha\beta\gamma), \quad (2.2)$$

ϕ_{i1} 的角变量部分可简化为

$$\sum_{m=-l}^l \alpha_m Y_{lm}(\mathcal{Q}) = \mu Y_{l0}(\mathcal{Q}'). \quad (2.3)$$

我们引入下列记号

$$J_i(s) \equiv \int_0^R j_i^2(k_i r) r^2 dr, \quad (2.4)$$

$$\begin{pmatrix} s_1 & s_2 \\ n_1 & n_2 \\ l_1 & l_2 \end{pmatrix} \equiv \int_0^R j_{l_1}^2(k_{n_1 l_1} r) j_{l_2}^2(k_{n_2 l_2} r) r^2 dr \quad (2.5)$$

现在我们来说明分岔方程 (1.32) 和 (1.33) 是通过 μ 而不是直接依赖于 α_m .

因为旋转变换的么正特征, 很容易看到

$$\begin{aligned} \int d\mathcal{Q} Y_{l0}^2(\mathcal{Q}') &= 1, \\ \int d\mathcal{Q} Y_{l0}^3(\mathcal{Q}') &= (2l+1) \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \begin{pmatrix} l & l & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2, \\ \int d\mathcal{Q} Y_{l0}^4(\mathcal{Q}') &= (2l+1)^2 \sum_L \left(\frac{2L+1}{4\pi} \right) \begin{pmatrix} l & l & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^4. \end{aligned}$$

此处用的记号是所谓 Wigner 的 $3j$ 记号^[7].

以同样的方式我们得到

$$\begin{aligned} \langle f_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \phi_{i1}, \Phi_{im}^* \rangle &= \mu \langle f_{X\lambda}(\lambda_i) \xi_{i1}, \xi_{i1}^* \rangle \mathcal{D}_{m0}^{(l)}(\alpha\beta\gamma) \\ &= \mu (f_{X\lambda} \cdot C_i \cdot C_i^*) J_i(2) \mathcal{D}_{m0}^{(l)}(\alpha\beta\gamma), \\ \langle f_{XX}(\lambda_i) \cdot \phi_{i1} \phi_{i1}, \Phi_{im}^* \rangle &= \mu \langle f_{XX}(\lambda_i) \cdot \xi_{i1} \xi_{i1}, \xi_{i1}^* \rangle \mathcal{D}_{m0}^{(l)}(\alpha\beta\gamma) \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$= \mu^2 (\mathbf{f}_{XX}(\lambda_i) \cdot \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i \cdot \mathbf{C}_i^*) J_i(3)(2l+1) \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \begin{pmatrix} l & l & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \mathcal{D}_{m0}^{(l)}(\alpha\beta\gamma), \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{f}_{XXX}(\lambda_i) \boldsymbol{\phi}_{i1} \boldsymbol{\phi}_{i1} \boldsymbol{\phi}_{i1}, \boldsymbol{\Phi}_{lm}^* \rangle &= \mu^3 \langle \mathbf{f}_{XXX}(\lambda_i) \cdot \boldsymbol{\xi}_{i1} \boldsymbol{\xi}_{i1} \boldsymbol{\xi}_{i1}, \boldsymbol{\xi}_{i1}^* \rangle \mathcal{D}_{m0}^{(l)}(\alpha\beta\gamma) \\ &= \mu^3 (\mathbf{f}_{XXX}(\lambda_i) \cdot \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i \cdot \mathbf{C}_i^*) J_i(4)(2l+1)^2 \sum_L \left(\frac{2L+1}{4\pi} \right) \begin{pmatrix} l & l & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^4 \mathcal{D}_{m0}^{(l)}(\alpha\beta\gamma), \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{f}_{XX\lambda}(\lambda_i) \boldsymbol{\phi}_{i1} \boldsymbol{\phi}_{i1}, \boldsymbol{\Phi}_{lm}^* \rangle &= \mu^2 \langle \mathbf{f}_{XX\lambda}(\lambda_i) \cdot \boldsymbol{\xi}_{i1} \boldsymbol{\xi}_{i1}, \boldsymbol{\xi}_{i1}^* \rangle \mathcal{D}_{m0}^{(l)}(\alpha\beta\gamma) \\ &= \mu^2 (\mathbf{f}_{XX\lambda}(\lambda_i) \cdot \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i \cdot \mathbf{C}_i^*) J_i(3)(2l+1) \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \begin{pmatrix} l & l & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \mathcal{D}_{m0}^{(l)}(\alpha\beta\gamma). \end{aligned} \quad (2.9)$$

我们从 (1.27) 的解来估计在 (1.33) 式中含有 $\boldsymbol{\phi}_{i2}$ 的项。把 $\boldsymbol{\phi}_{i2}$ 写成 $\mu^2 \boldsymbol{\xi}_{i2}$, (1.27) 式变为

$$\mathcal{L}(\lambda_i) \boldsymbol{\xi}_{i2} = -\frac{\gamma_{i1}}{\mu} \mathbf{f}_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \boldsymbol{\xi}_{i1} - \frac{1}{2!} \mathbf{f}_{XX}(\lambda_i) \cdot \boldsymbol{\xi}_{i1} \boldsymbol{\xi}_{i1}, \quad (2.10)$$

把 $\boldsymbol{\xi}_{i2}$ 和 (2.10) 式右侧的项用本征函数 $j_{l'}(k_{n'l'r}) Y_{l'm'}(\theta, \varphi)$ 展开, 我们得到

$$\boldsymbol{\xi}_{i2} = \sum_{n', l', m'} \alpha_{n'l'm'} j_{l'}(k_{n'l'r}) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \quad (2.11)$$

和

$$-\frac{\gamma_{i1}}{\mu} \mathbf{f}_{X\lambda}(\lambda_i) \boldsymbol{\xi}_{i1} - \frac{1}{2!} \mathbf{f}_{XX}(\lambda_i) \cdot \boldsymbol{\xi}_{i1} \boldsymbol{\xi}_{i1} = \sum_{n'l'm'} \mathbf{N}_{n'l'm'} j_{l'}(k_{n'l'r}) Y_{l'm'}(\theta, \varphi). \quad (2.12)$$

这里

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{n'l'm'} &= -\frac{\gamma_{i1}}{\mu} (\mathbf{f}_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \mathbf{C}_i) \delta_{n'n} \delta_{l'l} \mathcal{D}_{m0}^{(l')'}(\alpha\beta\gamma) \\ &\quad - \frac{1}{2!} (\mathbf{f}_{XX}(\lambda_i) \cdot \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i) \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ n & n' \\ l & l' \end{bmatrix} \frac{(2l+1)}{J_{l'}(2)} \sqrt{\frac{2l'+1}{4\pi}} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} l & l & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \mathcal{D}_{m0}^{(l')'}(\alpha\beta\gamma), \end{aligned} \quad (2.13)$$

将 (2.11) 和 (2.12) 代入 (2.10), 我们得到

$$\begin{aligned} \alpha_{n'l'm'} &= \frac{\mathbf{N}_{n'l'm'}}{\sigma_{n'l'}} = -\frac{\gamma_{i1}}{\sigma_{n'l'} \mu} (\mathbf{f}_{X\lambda}(\lambda_i) \mathbf{C}_i) \delta_{n'n} \delta_{l'l} \mathcal{D}_{m0}^{(l')'}(\alpha\beta\gamma) \\ &\quad - \frac{1}{2! \sigma_{n'l'}} (\mathbf{f}_{XX}(\lambda_i) \cdot \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i) \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ n & n' \\ l & l' \end{bmatrix} \frac{(2l+1)}{J_{l'}(2)} \\ &\quad \times \sqrt{\frac{2l'+1}{2\pi}} \begin{pmatrix} l & l & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \mathcal{D}_{m0}^{(l')'}(\alpha\beta\gamma). \end{aligned} \quad (2.14)$$

其中 $\sigma_{n'l'}$ 是下列本征方程的本征值:

$$(\mathbf{f}_X(X_i) - k_i^2 \mathcal{D}) \mathbf{A}_{n'l'} = \sigma_{n'l'} \mathbf{A}_{n'l'}, \quad (2.15)$$

$$\alpha_{n'l'm'} = \mathbf{A}_{n'l'} \mathcal{D}_{m0}^{(l')'}(\alpha\beta\gamma). \quad (2.16)$$

然后用 (2.14) 得到

$$\begin{aligned}
\langle f_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \psi_{i2}, \Phi_{lm}^* \rangle &= \mu^2 \langle f_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \xi_{i2}, \xi_{i1}^* \rangle \mathcal{D}_{m0}^{(l)}(\alpha\beta\gamma) \\
&= -\frac{\mu^2 \gamma_{i1}}{\sigma_{nl}\mu} (f_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot f_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \mathbf{C}_i \cdot \mathbf{C}_i^*) J_l(2) \mathcal{D}_{m0}^{(l)}(\alpha\beta\gamma) \\
&\quad - \frac{\mu^2}{2! \sigma_{nl}} (f_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot f_{XX}(\lambda_i) \cdot \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i \cdot \mathbf{C}_i^*) \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ n & n' \\ l & l' \end{bmatrix} \frac{J_l(2)}{J_{l'}(2)} \\
&\quad \times \sqrt{\frac{2l'+1}{4\pi}} \begin{pmatrix} l & l & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \mathcal{D}_{m0}^{(l)}(\alpha\beta\gamma) \quad (2.17)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle f_{XX}(\lambda_i) \cdot \psi_{i1} \psi_{i2}, \Phi_{lm}^* \rangle &= \mu^3 \langle f_{XX}(\lambda_i) \cdot \xi_{i1} \xi_{i2}, \xi_{i1}^* \rangle \mathcal{D}_{m0}^{(l)}(\alpha\beta\gamma) \\
&= -\frac{\mu^3 \gamma_{i1}}{\sigma_{nl}\mu} (f_{XX}(\lambda_i) \cdot \mathbf{C}_i f_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \mathbf{C}_i \cdot \mathbf{C}_i^*) \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ n & n' \\ l & l' \end{bmatrix} (2l+1) \\
&\quad \times \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \begin{pmatrix} l & l & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \mathcal{D}_{m0}^{(l)}(\alpha\beta\gamma) - \frac{\mu^3}{2!} (2l+1)^2 (f_{XX}(\lambda_i) \\
&\quad \cdot \mathbf{C}_i f_{XX}(\lambda_i) \cdot \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i \cdot \mathbf{C}_i^*) \sum_{n'l'} \frac{(2l'+1)}{4\pi \sigma_{n'l'} J_{l'}(2)} \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ n & n' \\ l & l' \end{bmatrix}^2 \\
&\quad \times \begin{pmatrix} l & l & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^4 \mathcal{D}_{m0}^{(l)}(\alpha\beta\gamma). \quad (2.18)
\end{aligned}$$

其中我们用了下列变换关系:

$$\sum_{m_1 m_2} (-1)^m \mathcal{D}_{m_1 0}^{(l_1)}(\alpha\beta\gamma) \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \mathcal{D}_{m_2 0}^{(l_2)}(\alpha\beta\gamma) = \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathcal{D}_{m_1 0}^{(l)}(\alpha\beta\gamma), \quad (2.19)$$

现在可以看清楚

$$\begin{aligned}
\frac{\gamma_{i1}}{\mu} &= -\frac{\left\langle \frac{1}{2!} f_{XX}(\lambda_i) \cdot \xi_{i1} \xi_{i1}, \xi_{i1}^* \right\rangle}{\langle f_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \xi_{i1}, \xi_{i1}^* \rangle} = -\frac{(f_{XX}(\lambda_i) \cdot \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i \cdot \mathbf{C}_i^*) J_l(3)}{(f_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \mathbf{C}_i \cdot \mathbf{C}_i^*) J_l(2)} \\
&\quad \times (2l+1) \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \begin{pmatrix} l & l & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2. \quad (2.20)
\end{aligned}$$

与 α_m 无关. 而且 $(f_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \mathbf{C}_i \cdot \mathbf{C}_i^*)$ 总是正的, 因为当 $\lambda > \lambda_i$ 时原来的系统失去它的稳定性^[8].

再把 (2.6), (2.7), (2.8), (2.9), (2.17) 和 (2.18) 代入三阶分岔方程, 我们证明它也不依赖于单个的 α_m .

有了这些结果我们可以把分岔方程写成

$$\left(P_3 + \frac{\gamma_{i1}}{\mu} P_3' \right) \beta^3 + \frac{\gamma_{i1}}{\mu} P_1 \beta^2 - (\lambda - \lambda_i) P_1 \beta = 0. \quad (2.21)$$

这里

$$P_1 = -\langle f_{X\lambda}(\lambda_i) \xi_{i1}, \xi_{i1}^* \rangle, \quad (2.22)$$

$$P_3 = \left\langle \frac{1}{3!} f_{XXX}(\lambda_i) \cdot \xi_{i1} \xi_{i1} \xi_{i1} + \frac{1}{2!} f_{XX}(\lambda_i) \cdot (\xi_{i1} \xi_{i2} + \xi_{i2} \xi_{i1}), \xi_{i1}^* \right\rangle, \quad (2.23)$$

$$P'_3 = \left\langle \frac{1}{2!} f_{xx\lambda}(\lambda_i) \cdot \xi_{i1} \xi_{i1} + f_{x\lambda}(\lambda_i) \xi_{i2}, \xi_{i1}^* \right\rangle. \quad (2.24)$$

$$\beta = \mu \varepsilon = \text{分岔解的幅度} \quad (2.25)$$

由于(2.21),我们可以看到幅度 β 与临界本征向量的参数坐标 α_m 无关,而通过 Wigner $3j$ 记号中的 l 与临界本征态的字称密切相联. 由此我们可以得到 Turing 对称性破缺的选择定则. 可总结如下:

(1) 如果临界本征态字称为奇的,即 $l = \text{奇数}$, 则

$$\begin{pmatrix} l & l & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0, \quad \beta = \pm \sqrt{\frac{\lambda - \lambda_i}{P_3/P_1}}. \quad (2.26)$$

(2) 如果临界本征态字称为偶的,即 $l = \text{偶数}$, 则

$$\begin{pmatrix} l & l & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \neq 0, \quad \beta = \frac{\lambda - \lambda_i}{P_2/P_1} + O((\lambda - \lambda_i)^2), \quad (2.27)$$

$$P_2 = \left\langle \frac{1}{2!} f_{xx}(\lambda_i) \cdot \xi_{i1} \xi_{i1}, \xi_{i1}^* \right\rangle, \quad (2.28)$$

分岔分枝最后变为

$$\begin{aligned} X &= X_s + \beta C_{ji}(k_i r) Y_{l0}(Q') - \frac{\beta^2}{\sigma_{nl}} \left(\frac{\gamma_{il}}{\mu} \right) (f_{x\lambda}(\lambda_i) \cdot C_i) j_l(k_i r) Y_{l0}(Q') \\ &- \frac{1}{2!} (f_{xx}(\lambda_i) \cdot C_i C_i) \sum_{n'l'} \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ n & n' \\ l & l' \end{pmatrix} \frac{(2l+1)}{\sigma_{n'l'} J_{l'}(2)} \sqrt{\frac{2l'+1}{4\pi}} \\ &\times \begin{pmatrix} l & l & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 j_l(k_i r) Y_{l0}(Q') + O(\beta^3) \end{aligned} \quad (2.29)$$

我们看到,如果在三维旋转下生物化学反应仍然不变,则 α_m 的值有不确定性. 就是说, Turing 结构的方向有不确定性. 这个现象犹如量子力学中围绕 z 轴的进动轨道的测不准现象. 因此, 可解条件(1.31)可写成

$$\langle \rho_i, \xi_i^* \rangle = 0.$$

由于临界本征态可有奇或偶的字称,对称性破缺可分为两类,完整与不完整的,如晶体那样. 它们都是镜像对称的,但前者是在系踪意义上讲的,而后者是严格的. 就是说,奇宇称的对称性破缺分岔分支有双重兼并,即有正及负的极性. 换用另一种说法,跨过分岔点,系统可以同样的几率演化为两种镜像中的任意一个. 因为这种不对称性以偶然的会出现的,它不能在较大的空间和较长时间中相干存在. 总起来看,它们将保持对称. 但这种预手性(即单体是有手性的,从系踪意义上讲是消旋的)对生物学的演化中的镜像破缺却是很重要的,我们将在下节中详细讨论.

三、手性对称性破缺^[9]

巴斯德首先观察到与生命有关的分子常常是不对称的. 地球上的生命系统中,蛋白质的氨基酸几乎全是 L 型的,核酸的核糖全是 D 型的. 蛋白质与核酸中这些单体的数目是如此巨大,但都属于一种手性,而在无机世界中却都是消旋的.

有名的 Miller 型的试验, 从无机物合成氨基酸, 所得产物都是消旋的。直至现在, 任何在对称条件下合成光学活性分子的企图均归失败。

一个世纪以来关于这种不对称性起源问题曾有很多不同的说法, 但没有一个能令人信服。我们的兴趣在于什么样的手性微环境的偏向导致系统的手性对称的破缺和系统对这种扰动的灵敏度。

我们假定微环境对一个生物化学反应系统的作用可以用一个空间依赖的浓度扰动来描述:

$$\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial t} = \mathcal{D} \nabla^2 \mathbf{X} + \mathbf{f}(\mathbf{X}, \lambda) + \eta \mathbf{g}(\mathbf{r}). \quad (3.1)$$

$\mathbf{r}$ 代表空间坐标向量, η 是扰动幅度, $\mathbf{g}(\mathbf{r})$ 是扰动的分布。

扰动方程 (3.1) 的稳定分岔解满足:

$$\mathcal{D} \nabla^2 \mathbf{X} + \mathbf{f}(\mathbf{X}, \lambda) + \eta \mathbf{g}(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.2)$$

把 (3.2) 在热力学分支附近以 Taylor 级数展开, 我们得一个 $\mathbf{x}$ 的方程:

$$\mathcal{L}(\lambda) \cdot \mathbf{x} + \mathbf{h}(\mathbf{x}, \lambda) + \eta \mathbf{g}(\mathbf{r}) = 0. \quad (3.3)$$

把 (3.3) 的解在分岔点 λ_i 附近以小参量展开:

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= \varepsilon \underline{\phi}_{i1} + \varepsilon^2 \underline{\phi}_{i2} + \cdots \\ \lambda - \lambda_i &= \varepsilon \gamma_{i1} + \varepsilon^2 \gamma_{i2} + \cdots, \\ \eta &= \varepsilon \eta_1 + \varepsilon^2 \eta_2 + \cdots \end{aligned} \quad (3.4)$$

把 (3.4) 代入 (3.3), 然后把 ε 相同幂的系数等于零, 得到

$$\mathcal{L}(\lambda_i) \cdot \underline{\phi}_{i1} = -\eta_1 \mathbf{g}(\mathbf{r}), \quad (3.5)$$

$$\mathcal{L}(\lambda_i) \cdot \underline{\phi}_{i2} = -\gamma_{i1} \mathbf{f}_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \underline{\phi}_{i1} - \frac{1}{2!} \mathbf{f}_{XX}(\lambda_i) \cdot \underline{\phi}_{i1} \underline{\phi}_{i1} - \eta_2 \mathbf{g}(\mathbf{r}), \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\lambda_i) \cdot \underline{\phi}_{i3} &= -\gamma_{i2} \mathbf{f}_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \underline{\phi}_{i1} - \gamma_{i1} \left(\frac{1}{2!} \mathbf{f}_{XX\lambda}(\lambda_i) \cdot \underline{\phi}_{i1} \underline{\phi}_{i2} + \mathbf{f}_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \underline{\phi}_{i2} \right) \\ &\quad - \frac{1}{2!} \mathbf{f}_{XX}(\lambda_i) \cdot (\underline{\phi}_{i1} \underline{\phi}_{i2} + \underline{\phi}_{i2} \underline{\phi}_{i1}) - \frac{1}{3!} \mathbf{f}_{XXX}(\lambda_i) \cdot \underline{\phi}_{i1} \underline{\phi}_{i1} \underline{\phi}_{i1} - \eta_3 \mathbf{g}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.7)$$

首先, 如果扰动分布中的一个组份具有与临界本征态相同的宇称, 那么根据选择定则可有下列结论:

(1) 临界本征态具有奇宇称

$$\text{如 } \langle \mathbf{g}(\mathbf{r}), \xi_{i1}^* \rangle \neq 0, \text{ 则 } \eta_1 = 0, \text{ 且 } \underline{\phi}_{i1} = \underline{\phi}_{i1} \quad (3.8)$$

从 (3.6) 式根据可解条件及选择定则, 我们得到

$$\gamma_{i1} \langle \mathbf{f}_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \underline{\phi}_{i1}, \Phi_{im}^* \rangle + \eta_2 \langle \mathbf{g}, \Phi_{im}^* \rangle = 0. \quad (3.9)$$

(3.9) 意味着

$$\gamma_{i1} = \eta_2 = 0. \quad (3.10)$$

否则, 当 $\lambda \rightarrow \lambda_i$ 时, $\underline{\phi}_{i1}$ 的幅度趋于无界。于是,

$$\underline{\phi}_{i2} = \underline{\phi}_{i2}. \quad (3.11)$$

从 (3.7) 我们导出下列扰动的分岔方程

$$\gamma_{i2} \langle f_{X\lambda}(\lambda_i) \cdot \underline{\psi}_{i1}, \Phi_{im}^* \rangle + \left\langle \frac{1}{3!} f_{XXX}(\lambda_i) \cdot \underline{\psi}_{i1} \underline{\psi}_{i1} \underline{\psi}_{i1} \right. \\ \left. + \frac{1}{2!} f_{XX}(\lambda_i) \cdot (\underline{\psi}_{i1} \underline{\psi}_{i2} + \underline{\psi}_{i2} \underline{\psi}_{i1}), \Phi_{im}^* \right\rangle + \eta_3 \langle \mathbf{g}, \Phi_{im}^* \rangle = 0 \quad (3.12)$$

如 (2.21) 一样我们可以得到一个简化的扰动分岔方程:

$$P_3 \beta^3 - (\lambda - \lambda_i) P_1 \beta + \eta \langle \mathbf{g}, \xi_{i1}^* \rangle = 0 \quad (3.13)$$

因为微环境效应, 幅度 β 现在与 α_m 的细节有关. 但这里我们观察幅度 β 随着 λ 控制参数在 α_m 的方向上的变化. 我们可以画出 (β, λ) 图解来表明在旋转后的坐标 Q' 中的扰动解的分岔图.

如果

$$\lambda - \lambda_i < \left| \frac{3P_3}{P_1} \left(\frac{\eta \langle \mathbf{g}, \xi_{i1}^* \rangle}{2} \right)^{2/3} \right| = \delta, \quad (3.14)$$

很容易证明 (3.13) 只有一个实根. 而当 $\lambda - \lambda_i > \delta$, (3.13) 有叁个实根.

扰动解的分支在 (图 1) 画出. s 是两个根之差, 代表扰动系统的灵敏度,

$$s = 3 \left(\frac{\eta}{2} \left| \frac{\langle \mathbf{g}, \xi_{i1}^* \rangle}{P_3} \right| \right)^{1/3} = O(\eta^{1/3}), \quad (3.16)$$

由此, 在奇宇称的情况下出现了手性对称性破缺, 它的灵敏度为 $O(\eta^{1/3})$ 数量级.

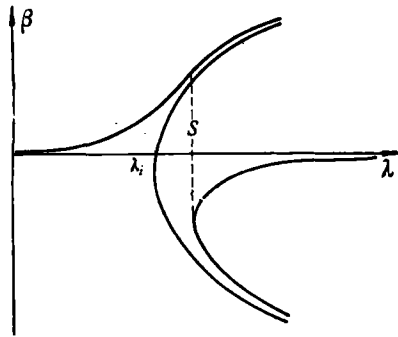


图 1 扰动解的分支

(s 为两根之差, 代表扰动系统灵敏度)

(2) 临界本征态具有偶宇称:

据选择定则,

$$P_2 \approx 0, \quad (3.17)$$

由此,

$$\eta_2 \approx 0. \quad (3.18)$$

像 (2.21), 我们可得一个简化的分岔方程, 忽略高阶小项,

$$P_2 \beta^2 - P_1 (\lambda - \lambda_i) \beta + \eta \langle \mathbf{g}, \xi_{i1}^* \rangle = 0. \quad (3.19)$$

图 2(a) 和图 2(b) 表示扰动的分岔图. 如果

$$(\lambda - \lambda_i)^2 > \frac{4P_2 \eta \langle \mathbf{g}, \xi_{i1}^* \rangle}{P_1^2}, \quad (3.20)$$

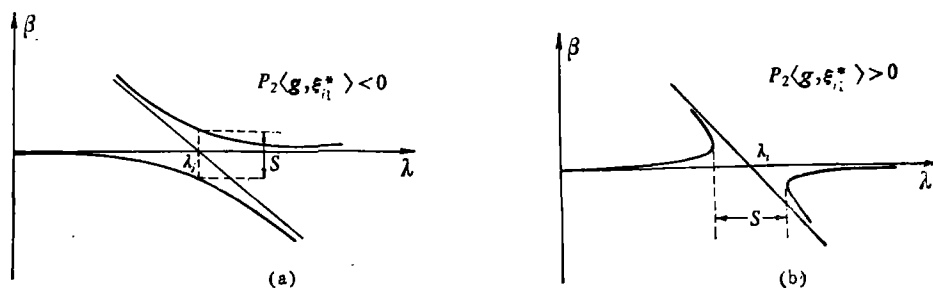


图 2 扰动的分岔图

(3.19) 有两个实根, 当 $P_2\langle g, \xi_{i1}^* \rangle < 0$, 这些分支对所有 λ 值都存在. 当 $P_2\langle g, \xi_{i1}^* \rangle > 0$, 对

$$(\lambda - \lambda_i) > \frac{2}{|P_1|} \sqrt{P_2 \eta \langle g, \xi_{i1}^* \rangle}$$

有两个分支, 对

$$(\lambda - \lambda_i) < -\frac{2}{|P_1|} \sqrt{P_2 \eta \langle g, \xi_{i1}^* \rangle}$$

有两个分支. 在 $|\lambda - \lambda_i| = \frac{2}{|P_1|} \sqrt{P_2 \eta \langle g, \xi_{i1}^* \rangle}$ 处, $\left| \frac{d\beta}{d\lambda} \right| \rightarrow \infty$.

同样, 我们也可定义这些系统的灵敏度, 如(图 2(a) 及(图 2(b)) 所示

$$S = 2 \left(-\frac{\eta \langle g, \xi_{i1}^* \rangle}{P_2} \right)^{1/2} = O(\eta^{1/2}) \quad (3.21)$$

和

$$S = \frac{4}{|P_1|} (P_2 \eta \langle g, \xi_{i1}^* \rangle)^{1/2} = O(\eta^{1/2}). \quad (3.22)$$

也就是说, 偶宇称的情况下并无手性对称破缺出现, 虽然分岔图是受到了扰动, 它的灵敏度为 $O(\eta^{1/2})$ 数量级.

如果扰动分布 $g(r)$ 具有与临界本征态 ϕ_{i1} 不同的宇称,

$$\langle g(r), \xi_{i1}^* \rangle = 0.$$

根据 Fredholm 可解条件, η_1 或 η_2 可以不为零. 用 (1.27) 中寻求 ϕ_{i2} 的方法, 从 (3.5) 我们可以得到,

$$\phi_{i1} = \phi_{i1} + \eta_1 \cdot Z_i, \quad (3.23)$$

其中 Z_i 是

$$\mathcal{L}(\lambda_i) \cdot Z_i = -g(r). \quad (3.24)$$

的特殊解. 从而二阶扰动分岔方程为

$$\begin{aligned} & \gamma_{i1} \langle f_{XX}(\lambda_i) \cdot \phi_{i1}, \xi_{i1}^* \rangle + \left\langle \frac{1}{2!} f_{XXX}(\lambda_i) \cdot \phi_{i1} \phi_{i1}, \xi_{i1}^* \right\rangle \\ & + \eta_1 \left\langle \frac{1}{2!} f_{XX}(\lambda_i) \cdot (\phi_{i1} Z_i + Z_i \phi_{i1}), \xi_{i1}^* \right\rangle \\ & + \eta_1^2 \left\langle \frac{1}{2!} f_{XX}(\lambda_i) \cdot Z_i Z_i, \xi_{i1}^* \right\rangle = 0. \end{aligned} \quad (3.25)$$

(1) 临界本征态具有偶宇称

在 (3.25) 中含有 η_1 的项全部为零, 简化扰动分岔方程变为

$$P_2\beta^2 - (\lambda - \lambda_i)P_1\beta + \eta^2 \left\langle \frac{1}{2!} f_{xx}(\lambda_i) \cdot \mathbf{Z}_i \mathbf{Z}_i, \xi_{i1}^* \right\rangle = 0 \quad (3.26)$$

如在 (3.19) 中所作的解释, 扰动系统的灵敏度的数量级为 $O(\eta)$. 同时, 由 (3.24) 的结果, 手性对称破缺来自微环境的相反宇称, 出现在分岔方程的前项之中, 即

$$\beta \phi_{i1} = \beta \xi_{i1} + \eta \mathbf{Z}_i. \quad (3.27)$$

(2) 临界本征态具有奇宇称

在此条件下, (3.25) 式中包含 η_1^2 和 P_2 的项消失, 且 (3.25) 变为

$$\gamma_{i1} \langle f_{xx}(\lambda_i) \cdot \phi_{i1}, \xi_{i1}^* \rangle + \eta_1 \left\langle \frac{1}{2!} f_{xx}(\lambda_i) \cdot (\phi_{i1} \mathbf{Z}_i + \mathbf{Z}_i \phi_{i1}), \xi_{i1}^* \right\rangle = 0. \quad (3.28)$$

以 (3.10) 的同样理由, $\gamma_{i1} = \eta_1 = 0$, 我们从 (3.6) 得到 ϕ_{i2} .

由此, 容易得到

$$\phi_{i2} = \mu^2 \xi_{i2} + \eta_2 \mathbf{Z}_i. \quad (3.29)$$

那么, 简化扰动分岔方程成为

$$P_3\beta^3 + \left\{ \eta \left\langle \frac{1}{2!} f_{xx}(\lambda_i) \cdot (\xi_{i1} \mathbf{Z}_i + \mathbf{Z}_i \xi_{i1}), \xi_{i1}^* \right\rangle - (\lambda - \lambda_i)P_1 \right\} \beta = 0, \quad (3.30)$$

由此可见

$$\beta = \pm \sqrt{\frac{(\lambda - \lambda_i)P_1 - \eta \left\langle \frac{1}{2!} f_{xx}(\lambda_i) \cdot (\xi_{i1} \mathbf{Z}_i + \mathbf{Z}_i \xi_{i1}), \xi_{i1}^* \right\rangle}{P_3}}. \quad (3.31)$$

因此没有手性对称破缺, 但分岔点有一个移动, 其大小为

$$S = \frac{\eta \left\langle \frac{1}{2!} f_{xx}(\lambda_i) \cdot (\xi_{i1} \mathbf{Z}_i + \mathbf{Z}_i \xi_{i1}), \xi_{i1}^* \right\rangle}{P_1}. \quad (3.32)$$

并代表扰动系统的灵敏度.

把以上结果总结为下表:

系 统	环 境	灵 敏 度	手性破缺
奇	偶	$O(\eta)$	无
偶	奇	$O(\eta)$	弱
偶	偶	$O(\eta^{1/2})$	无
奇	奇	$O(\eta^{1/3})$	强

四、讨 论

第二节中的分岔分析的形式理论使我们得到了关于对称破缺的选择定则. 这个定则的最重要的生物学意义在于, 如果没有微环境的不对称的诱导, 虽然系统的临界本征态的宇称是奇的, 也只能产生预手性, 在系踪意义形态形成仍然是消旋的. 所以, 我们的结论是, 没有不对称的原因, 自发的手性对称破缺是不可能产生的.

最近我们对于对称性破缺问题的理解有了比较深刻的认识, 但巴斯德关于不对称的原理仍然是生物界的主要原则. 本文的另外一个意义是, 除去不对称的原因以外, 手性对称的破缺还有灵敏度的问题, 这个问题与系统与环境之间的宇称匹配^[10]密切相关. 简单地讲, 如果系统的临界本征态的宇称与环境扰动的极性相同, 则灵敏度高; 反之, 则低.

关于分岔解的稳定性问题, 由于生物化学反应在三维旋转下不变性, 这个形式演算是比较容易, 而且与 Sattinger^[8] 所述相同, 在这里就略去了.

参 考 文 献

- [1] Xu Jing-hua & Ding Da-fu, *Scientia Sinica*, **22** (1979), 1206—1219.
- [2] Lu Kan & Zheng Bao-fa, *ibid.*, **24** (1981), 1313—1324.
- [3] Chen Run-sheng, *Scientia Sinica (ser. B)*, **25** (1982), 1044—1051.
- [4] Liu Wei-min, *ibid.*, **25** (1982), 822—826.
- [5] Gierer, A. & Meinhardt, H., *Kybernetik*, **12** (1972), 30.
- [6] Nicolis, G. & Prigogine, I., *Selforganization in Non-equilibrium Systems, From Dissipative Structure to Order through Fluctuations*. Wiley-Interscience, New York, 1977.
- [7] Edmonds, A. R., *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey, 1957.
- [8] Sattinger, D., *Topics in Stability and Bifurcation Theory*, Springer-Verlag, Berlin, 1973.
- [9] Kondepudi, D. K. & Prigogine, I., *Physica*, **107A** (1981), 1—24.
- [10] Xu Jing-hua & Ding Da-fu, *Scientia Sinica*, **24** (1981), 997—1009.