

В.Е. ЖВИРЬЛИС

ЧТО НАРУШАЕТ СИММЕТРИЮ?

Более века тому назад Луи Пастер обнаружил, что некоторые органические вещества могут существовать в виде двух изомеров, молекулы которых отличаются друг от друга лишь как предмет и его отражение в зеркале. В принципе такие зеркальные изомеры, или антиподы, должны быть совершенно равноценными, их можно различить только по оптической активности – вращению плоскости поляризации света либо вправо, либо на такой же угол влево. Но до сих пор нет окончательного ответа на вопрос, почему живая природа всегда и везде предпочитает одни и те же зеркальные изомеры одних и тех же веществ. Скажем, почему во всех живых организмах – от амебы до человека, не исключая и растений, – встречаются одни и те же левовращающие аминокислоты, одни и те же правовращающие углеводы.

Как возникла и сохранилась эта молекулярная дисимметрия? Суть проблемы можно пояснить так. Представьте себе, что, играя в «орлянку», вы видите, что у вашего соперника монета всегда падает на одну и ту же сторону, в то время как согласно теории вероятностей она должна падать то так, то эдак. Можно, конечно, сославшись на ту же теорию вероятностей, сказать, что вы просто столкнулись с чрезвычайно редкой флуктуацией. Но можно попытаться найти этому факту и более правдоподобное объяснение – скажем, что монета с секретом или что соперник больно уж ловкий. Беда только в том, что вы не можете обнаружить никакого секрета, никакой уловки, хотя на ваших глазах происходит явное жульничество...

Существование молекулярной дисимметрии в живой природе – это тоже что-то вроде ловкого жульничества. Ведь если антиподы совершенно равноценны, то они должны встречаться одинаково часто. Вероятность же флуктуации, произошедшей одновременно на всей первобытной Земле с неподдающимся исчислению множеством молекул, столь исчезающе мала, что ее просто нельзя принимать в расчет: с таким же успехом можно ожидать, что сам собой закипит океан, так как вероятность подобного события, строго говоря, не равна нулю...

Но тогда в чем заключается уловка природы? Согласно одной из современных гипотез, выдвинутой в 1966 г. Ю. Ямагата (Япония), секрет заключается в том, что на электромагнитные силы, действующие между атомами в молекулах и между электронами и ядрами в атомах, оказывают влияние так называемые слабые взаимодействия (обычно они проявляют себя при β -распаде, но способны, как считается, порождать постоянный «нейтральный ток», в результате чего антиподы могут стать не совсем равноценными). Сам же Пастер предполагал, что различия в свойствах антиподов возникают под действием какого-то внешнего фактора, какого-то космического излучения.

Однако обнаружить какие-либо различия в свойствах антиподов до сих пор никому не удалось.

Как можно в принципе обнаружить различия в свойствах зеркальных изомеров, если эти различия очень малы, порядка 10^{-6} – 10^{-7} измеряемой величины? Сложность такого эксперимента связана прежде всего с тем, что его результаты будут доказательными только в одном случае: если мы будем уверены, что имеем дело с совершенно чистыми антиподами, нацело отделенными один от другого. В то же время убедиться в чистоте ан-

типов можно, лишь сравнивая их свойства, которые, согласно определению, должны быть совершенно одинаковыми. Получается замкнутый круг: даже если в свойствах антиподов мы и обнаружим какие-то очень малые различия, то не сможем ответить на вопрос, принадлежат ли эти различия самим изомерам или же они возникли из-за различной чистоты образцов.

В 1963 году, работая на химфаке МГУ, я придумал, как мне показалось, остроумный выход из этого принципиального затруднения. Антипод вращает плоскость поляризации света влево или вправо по той причине, что группировка атомов, поглощающая свет той или иной длины волны (так называемый хромофор), находится в окружении трех различных группировок, расположенных либо по левой, либо по правой спирали (рис. 1).

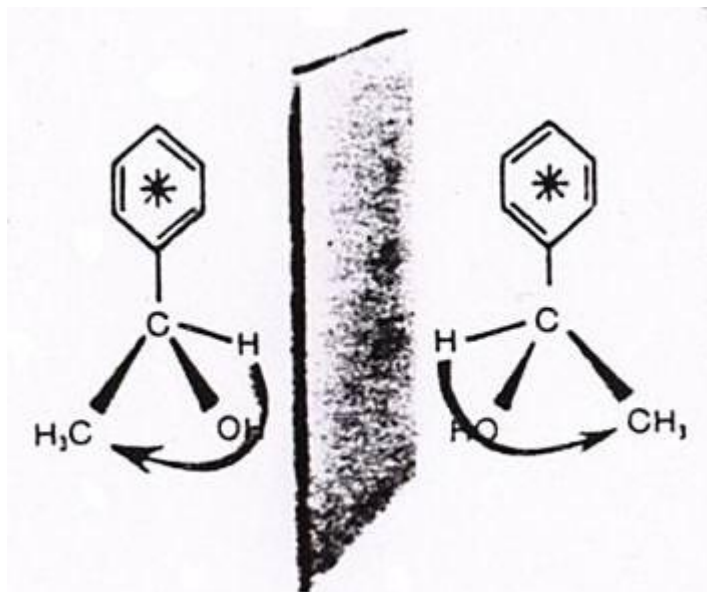


Рис. 1. Знак вращения плоскости поляризации света зависит от пространственного расположения заместителей, окружающих хромоферную группировку атомов (помечена звездочкой) в молекулах антиподов.

Но если взять молекулу, у которой два одинаковых хромофора лежат по разные стороны от плоскости симметрии, а два других заместителя различны, то вокруг одного хромофора группировки атомов будут расположены по правой спирали, а вокруг другого – по левой (рис. 2), в результате чего, молекула окажется не способной вращать плоскость

поляризации – противоположные по знаку, но равные по абсолютной величине эффекты скомпенсируются.

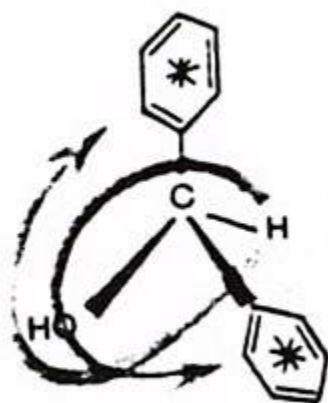


Рис. 2. В молекуле, у которой есть плоскость симметрии, хромоферные группировки оказывают на плоскость поляризации света влияние, противоположное по знаку, но одинаковое по абсолютной величине, в результате чего суммарный эффект оказывается равным нулю. Но если плоскость симметрии исчезнет, вещество станет оптически активным.

При одном лишь условии: если правое окружение хромофора совершенно равноценно левому. Если же эта равноценность нарушена, полной компенсации не произойдет, и вещество окажется оптически активным. То есть молекулы с плоскостью симметрии должны служить надежными индикаторами нарушения зеркальной симметрии электромагнитных сил – вне зависимости от того, какой

причиной это нарушение вызвано.

Однако задумать такой эксперимент оказалось гораздо проще, чем осуществить. Дело в том, что максимумы оптической активности веществ лежат в области поглощения света, когда результаты измерений малых углов вращения оказываются весьма ненадежными.

Устройство прибора, позволяющего измерять оптическую активность, - поляриметра – в принципе крайне просто. Свет от источника, проходя через так называемую призму Николя, становится плоскополяризованным – это значит, что электрические векторы всех электромагнитных волн начинают совершать колебания в одной плоскости. Положение этой плоскости можно определить, поставив на пути луча вторую призму Николя, служащую анализатором: свет будет проходить через нее без задержки лишь в том случае, если обе призмы совершенно одинаково расположены относительно колебаний электрического вектора. Если же призму-анализатор повернуть вокруг оптической оси прибора влево или вправо на 90° , плоскополяризованный луч полностью поглотится (рис. 3).

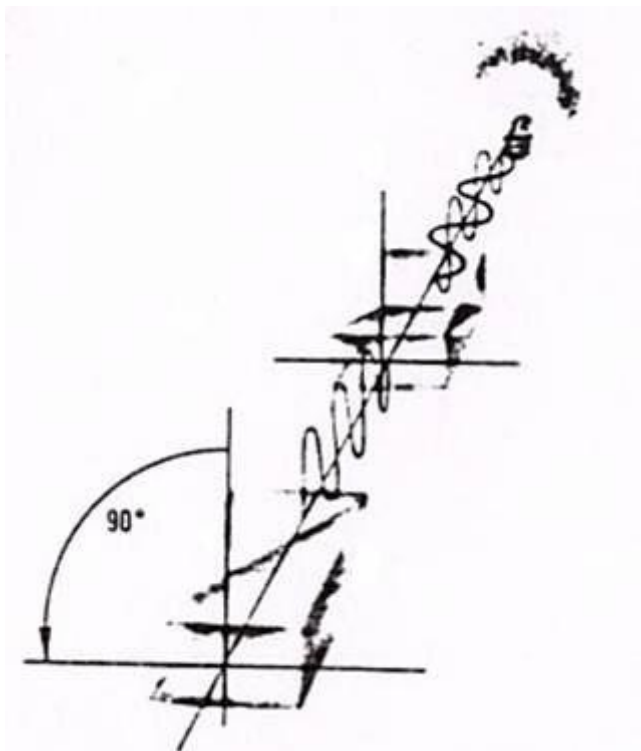


Рис. 3. Принципиальная схема поляриметра. Луч света, проходя через призму Николя, поляризуется и гасится второй такой же призмой, повернутой на угол 90° по отношению к первой. Поместив между поляризатором и анализатором кювету с веществом, можно определить угол, на который это вещество вращает плоскость поляризации.

Чтобы измерить угол, на который вещество вращает плоскость поляризации, призму-анализатор сначала устанавливают в положение, когда свет поглощается наиболее сильно, то есть определяют положение нулевой точки прибора по минимуму пропускания; затем между поляризатором и анализатором помещают кювету с веществом или его раствором и снова находят положение анализатора, когда пропускание минимально. Разность двух отсчетов по круговой шкале дает искомую величину выраженную в угловых

градусах.

То есть точность измерения оптической активности определяется точностью двух отсчетов – одного с веществом, а другого без вещества. И если велика ошибка в установлении нулевой точки, то затем нет никакого смысла добиваться большей точности, определяя оптическую активность вещества.

Оптическую активность веществ, молекулы которых имеют плоскость симметрии, я пытался обнаружить с помощью прецизионного фотоэлектрического спектрополяриметра. В этом приборе источником света служила ртутная лампа высокого давления, питаемая от аккумуляторной батареи; кварцевый монохроматор позволял делать измерения как в видимой, так и ультрафиолетовой областях спектра; интенсивность света проходящего через оптическую систему, определялась фотоумножителем с чувствительным зеркальным гальванометром, причем фотоумножитель питался от стабилизирующего выпрямителя; шкала прибора позволяла делать отсчеты с точностью до $0,001^\circ$.

Но хотя прибор был в полной исправности, с его помощью почему-то удавалось надежно измерять только сравнительно большие углы – около $0,1^\circ$.

В лаборатории никто на это особого внимания не обращал: ведь при обычных измерениях оптической активности значительная ошибка не мешала, можно было взять кювету подлиннее или раствор сделать более концентрированным... Мне же надо было добиться от прибора максимума того, на что он был в принципе способен, то есть снизить ошибку измерения по меньшей мере до $\pm 0,005^\circ$.

Естественно, прежде всего надо было добиться высокой точности при определении положения нулевой точки. И вот тут я столкнулся с одним весьма странным явлением, помешавшим выполнить задуманный эксперимент.

Любое измерение неизбежно связано с ошибкой, которую можно оценить, сделав достаточно большую серию отсчетов и вычислить среднеквадратическое отклонение. Определив, скажем, что это отклонение равно $0,005^\circ$, можно быть уверенным, что и в другой такой же серии измерений, при соблюдении прежней методики, получится то же самое отклонение. А зная это отклонение, можно оценить и вероятность того, что измеренная величина не выходит за те или иные пределы (обычно убедительными считаются результаты с вероятностью более 0,95).

Но при определении положения нуля фотоэлектрического спектрополяриметра среднеквадратическое отклонение никак не удавалось определить: оно то становилось предельно малым, около $\pm 0,005^\circ$, то возрастало без всяких видимых причин до $0,03^\circ$: более того, заметно менялось и само положение нуля, а это вообще было непонятно.

Тогда я сделал очень большую серию измерений, определяя положение нулевой тонки в среднем каждые 1,5 минуты на протяжении 20 часов. Скользящее сглаживание результатов этого эксперимента, сделанное группировкой по 10 точек (это значит, что для всего ряда измерений вычислялись средние арифметические каждых десяти последовательных отсчетов), дало вместо ожидаемой горизонтальной прямой своеобразную плавную кривую (рис. 4), причем иногда смещения нуля оставались стабильными на протяжении 20 – 40 минут и явно превышали среднеквадратическое отклонение, то есть не могли быть случайными. Более того, само среднеквадратическое отклонение менялось со временем вполне закономерно; создавалось впечатление, что в показаниях прибора периодически, примерно каждый час, возникают сильные помехи.

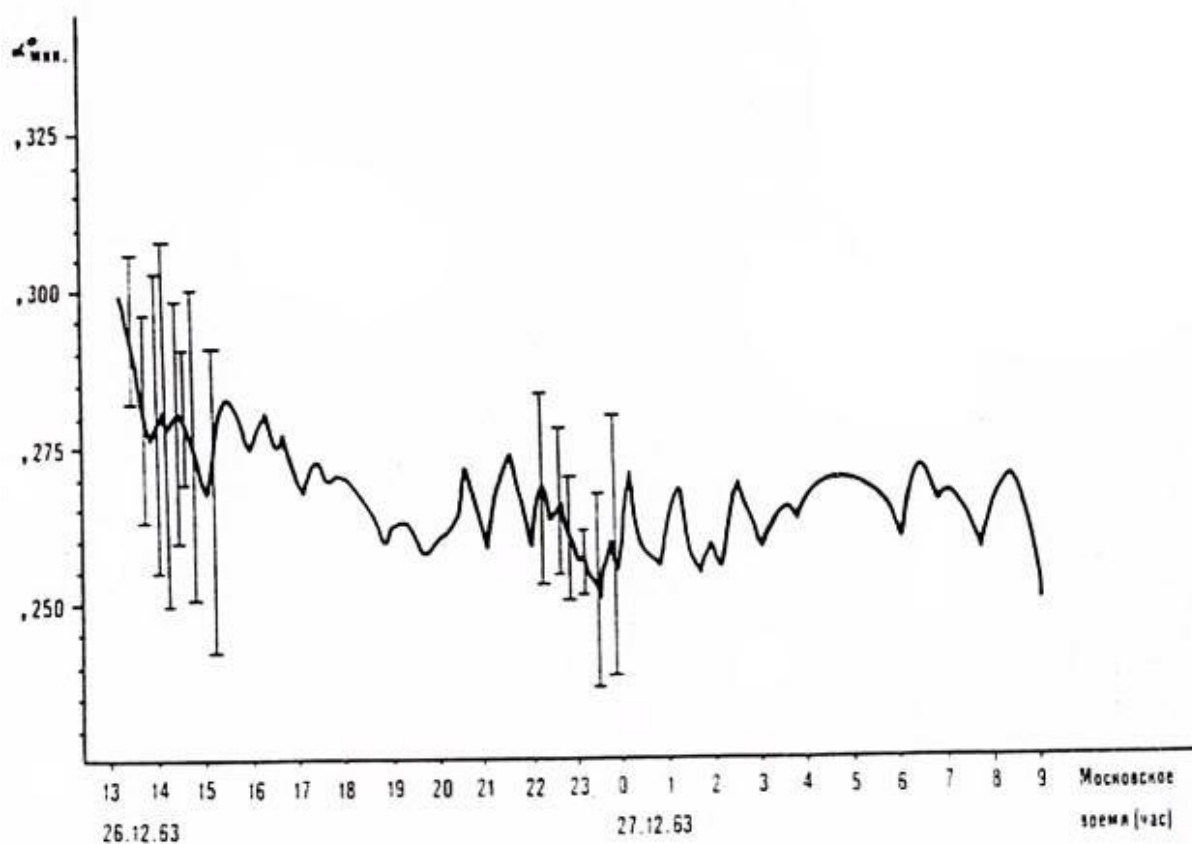


Рис. 4. Дрейф нулевой точки фотоэлектрического спектрополяриметра со ртутной лампой, определенный 26-27 декабря 1963 г. по минимуму пропускания на длине волны 297 нм. Вертикальными отрезками обозначены среднеквадратические отклонения (в этом интервале измеряемая величина лежит с вероятностью 0,95).

Но может быть, я сам был причиной нестабильности результатов, может быть, я был просто необъективным экспериментатором?

Проверить это удалось очень просто. Все сотрудники лаборатории, работавшие на спектрополяриметре, начиная измерения (обычно в начале рабочего дня), записывали в специальную тетрадь дату, длину волны и положение нулевой точки – разумеется, без всякой предвзятости; эти записи охватывали почти весь 1963 год.

Результаты, получавшиеся в каждый из дней на одних и тех же длинах волн, я усреднил, затем сделал скользящее сглаживание группировкой по 3 точки и снова вместо прямой горизонтальной линии получил ярко выраженную кривую (рис. 5). Более того, по этим же данным оказалось, что смещения нуля происходили закономерно по всему доступному спектру ртутной лампы (рис. 6), что вообще исключало всякую случайность.

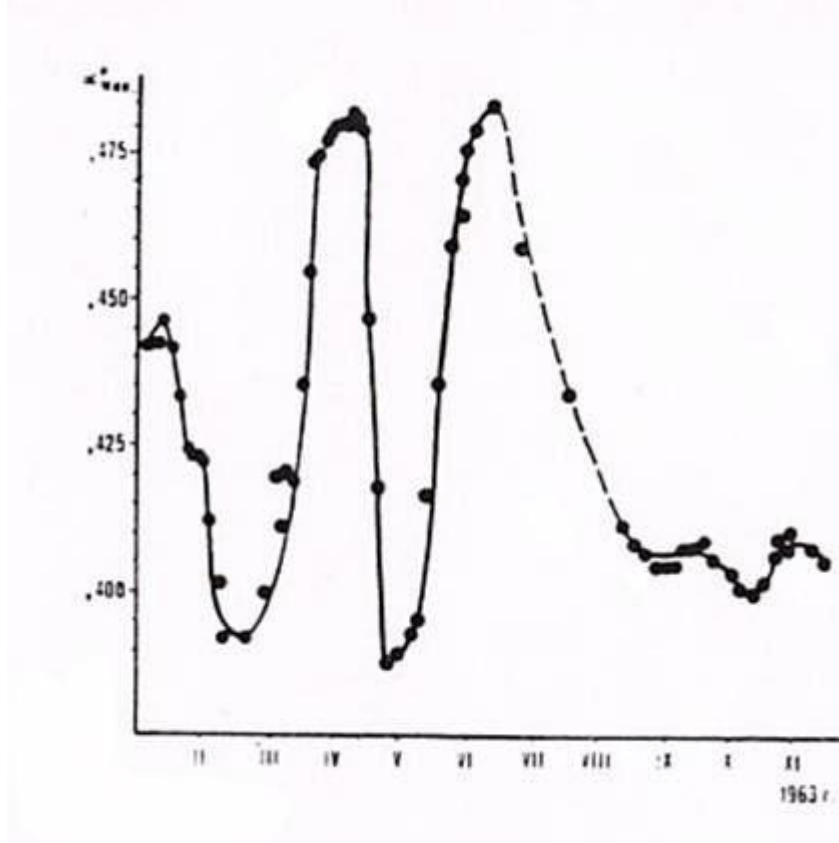


Рис. 5. Дрейф нулевой точки спектрополяриметра, определенный по минимуму пропускания по результатам измерений разных лиц на протяжении 1963 г. на длинах волн 578, 546, 436 и 405 мм.

В чем могла заключаться причина этого явления? Ведь конечный результат измерений сводился к определению положения призмы-анализатора относительно призмы-поляризатора, жестко закрепленной на массивном основании. Что могло вызывать вращение плоскости поляризации, если между поляризатором и анализатором находился только оптически неактивный воздух?

Вообще говоря, кривые дрейфа нулевой точки прибора были очень похожими по форме на вариации напряженности магнитного поля Земли. Можно было предположить, что показания поляриметра меняются из-за этих вариаций – в результате так называемого эффекта Фарадея. Однако расчет показывал, что при длине прибора около 50 см магнито-оптическое вращение воздуха могло вызвать лишь исчезающе малую долю наблюдавшегося смещения нуля.

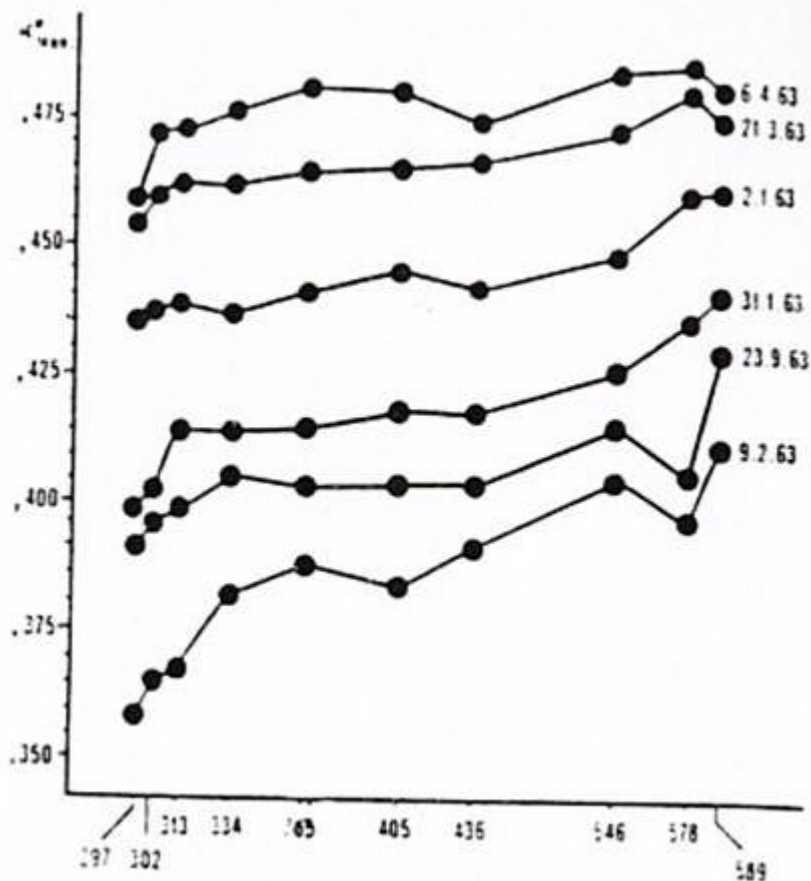


Рис. 6. Смещение нулевой точки фотоэлектрического спектрополяриметра происходило одновременно на разных длинах волн (по результатам измерений разных лиц).

Но вспомним гипотезу Пастера. Если предположить, что действительно существует какое-то космическое излучение, нарушающее симметрию антиподов, то есть, в конечном счете электромагнитную симметрию, то это же излучение должно оказывать влияние и на поляриметр, поскольку принцип его работы основан на тех же электромагнитных взаимодействиях. Иначе говоря, сам поляриметр (имеющий, кстати, плоскость симметрии) может служить индикатором такого излучения, если его интенсивность периодически меняется – никакого особого вещества для этого и не требуется.

Действие фактора, нарушающего электромагнитную симметрию, должно приводить к эллиптической поляризации света (в этом случае электрический вектор электромагнитного поля описывает более или менее удлинённый эллипс). При этом надо учесть, что оптическая система поляриметра не может быть идеальной: свет никогда не может стать полностью плоскополяризованным, в нем всегда присутствует неполяризованная (или эллиптически поляризованная) компонента; свет не может быть и полностью монохроматичным, он всегда содержит близкие длины волн. А сложение (или, как говорят, суперпозиция) двух или более эллиптических волн разной длины даст сложные несимметричные колебания, форма которых должна сильно изменяться в зависимости от степени нарушения симметрии: причем при смещении большей оси образующейся несимметричной фигуры влево ее малая ось будет смещаться вправо, и наоборот (рис. 7), что и может наблюдаться как дрейф нуля.

Простой опыт подтвердил это предположение. Если колебания электрического вектора действительно несимметричны, то угол между положениями призмы-анализатора при минимальном и максимальном пропускании должен быть, вообще говоря, отличным

от 90° предписываемых теорией поляризационных явлений для случая колебаний симметричной формы. И действительно, измерения по всему спектру ртутной лампы показали, что этот угол, как правило, существенно отличается от 90° (рис. 8).

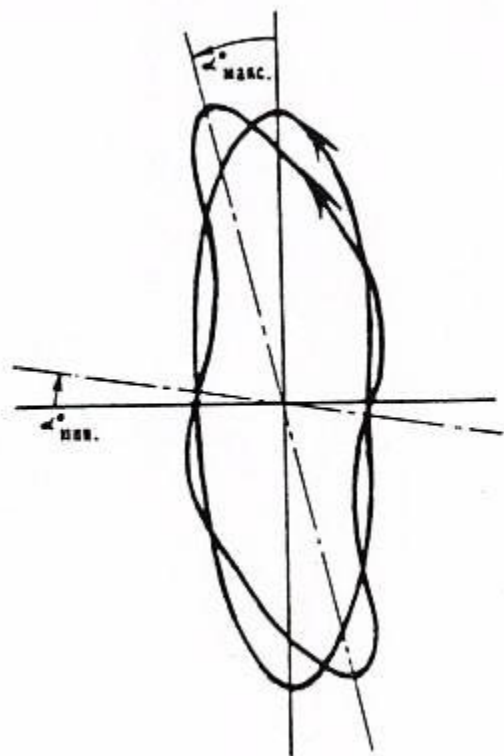


Рис. 7. Смещение нулевой точки поляриметра может происходить из-за влияния внешнего фактора, нарушающего электромагнитную симметрию и вызывающего эллиптическую поляризацию плоскополяризованного света: сложение эллиптических колебаний близкой частоты должно приводить к колебаниям несимметричной формы, с осями, расположенными одна относительно другой под углами, большими или меньшими 90° .

Следовательно, кривые дрейфа нулевой точки поляриметра и впрямь могут отражать периодические вариации интенсивности фактора, нарушающего симметрию прибора и приводящего к своеобразной круговой интерференции из-за неполной монохроматичности света.

Но действительно ли это космический фактор Пастера? Не проще ли предположить, что в дрейфе нуля повинны какие-либо более прозаические причины? Это приходило в голову в первую очередь, так как в начале 60-х годов возможность нарушения электромагнитной симметрии почти не обсуждалась, хотя мысль об этом была впервые высказана Я.Б.Зельдовичем еще в 1959 году, вскоре после открытия несохранения четности при β -распаде.

Однако, начиная примерно с 1974 года проблема влияния слабых взаимодействий на электромагнитные силы стала более актуальной, и я решил продолжить опыты с поляриметром, стараясь полностью исключить возможность любых известных земных воздействий на прибор.

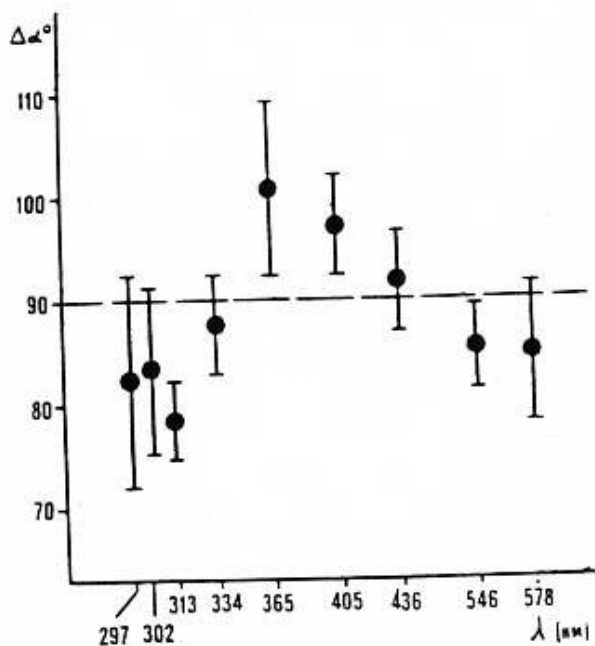


Рис. 8. Зависимость угла между положениями анализатора фотоэлектрического спектрополяриметра при полном пропускании и полном поглощении от длины волны (январь 1964 г.). Вертикальными отрезками обозначены среднеквадратические отклонения.

Результаты измерения углов между минимумом и максимумом пропускания на разных длинах волн указывали на то, что дрейф нуля должен наблюдаться и по максимуму пропускания, причем в этом случае следовало ожидать более значительных отклонений – до нескольких угловых градусов. В связи с этим в марте 1976 года я сделал серию новых экспериментов, воспользовавшись самым простым поляриметром, позволяющим делать отсчеты по максимуму пропускания.

ния с точностью всего $0,1^\circ$.

В этом приборе источником света служила обычная лампа накаливания с желтым фильтром, выделяющим D-линию натрия, а положение нуля определялось визуально по полутеневому методу, то есть по выравниванию видимой яркости двух полей. Возможной причиной помех могли служить лишь колебания напряжения сети, от которой питалась лампа; однако эти колебания сглаживались автотрансформатором – перед каждым отсчетом с его помощью устанавливалось напряжение 125 вольт с отклонениями не более $\pm 0,5\%$. Причём специальная проверка показала, что яркость лампы вообще заметно не сказывается на положении нуля.

Тем не менее оказалось, что нулевая точка прибора, устанавливаемая по максимуму пропускания, испытывает статистически достоверные, причем и впрямь значительные (до 6° и более) смещения (рис. 9); как и в прежних опытах угол между минимумом и максимумом пропускания существенно отличался от 90° . Характер дрейфа заметно воспроизводился изо дня в день, что исключало возможность субъективной ошибки и свидетельствовало о существовании суточного цикла. Наиболее устойчиво воспроизводимой характеристикой дрейфа оказались циклы с периодами от 54 до 60 минут, что хорошо заметно на графике. Возможность влияния неравномерного нагрева оптической системы исключалась, так как аналогичные результаты получались и в непрерывном режиме, и в случае, когда лампа включалась лишь на время измерения (10-15 секунд каждую минуту).

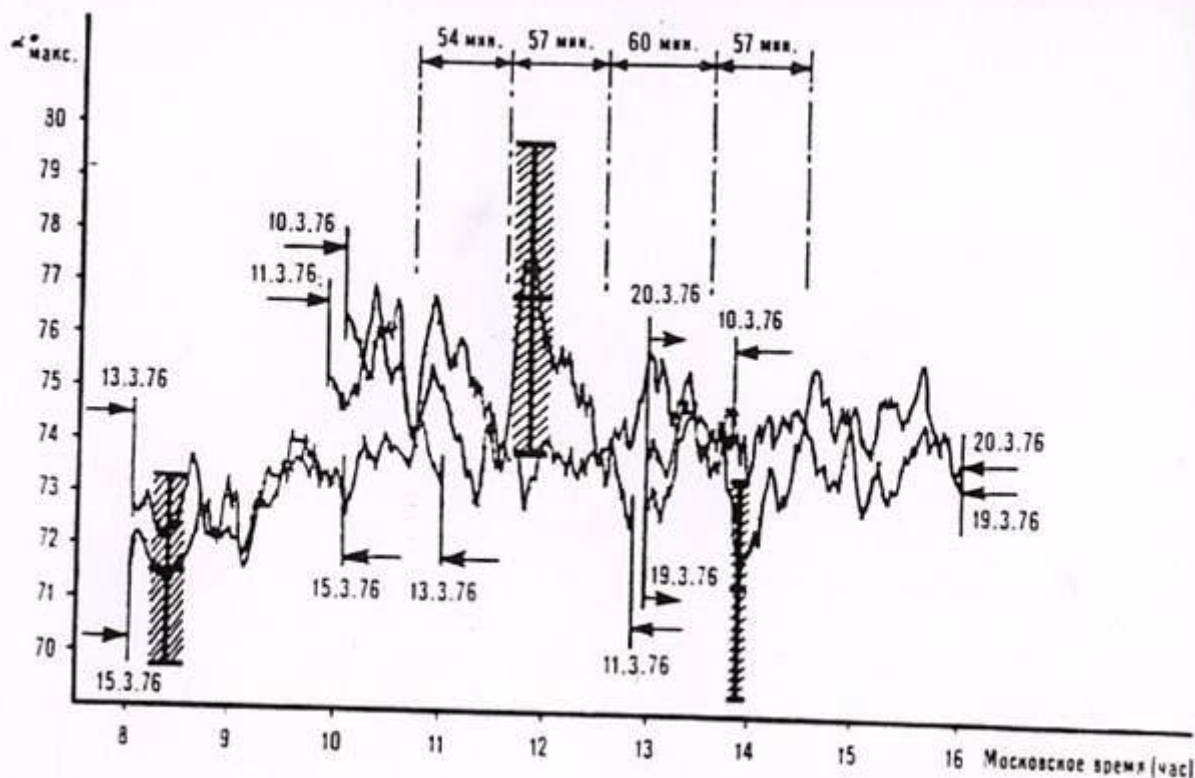


Рис.9. Дрейф нулевой точки поляриметра с лампой накаливания (D-линия натрия) и визуальной установкой на нуль по полутеневому методу, определенный по максимуму пропускания в марте 1976 г. Измерения делались каждую минуту (скользящее сглаживание группировкой по 10 точек); горизонтальные стрелки указывают начало и конец каждой серии измерений. Вертикальными отрезками обозначены среднеквадратические отклонения.

Окончательное подтверждение того, что дрейф вызывается не аппаратурной ошибкой или каким-либо обычным внешним воздействием, было получено сравнением одновременных показаний двух независимых поляриметров. Один прибор, с лампой накаливания и желтым фильтром, использовался для определения дрейфа по максимуму про-

пускания; другой поляриметр, с натриевой лампой в качестве источника света, позволял визуально определять положение нуля по минимуму пропускания с точностью до $0,0001^\circ$.

Измерения делались попеременно на обоих приборах с интервалами 30 секунд на протяжении 3 часов в каждой серии: во избежание субъективной ошибки показания шкал считывались после выравнивания яркости полей обеих приборов. Три такие серии измерений были сделаны в одно и то же время суток (с точностью ± 10 секунд). Затем результаты, полученные за все три дня, были усреднены по точкам и сглажены группировкой по 10 точек; однако, несмотря на такое сильное усреднение (каждая точка представляла среднее арифметическое 30 отсчетов), кривые коррелировали с коэффициентом минус 0,485 (рис. 10). Этот коэффициент мал, но достоверен, так как рассчитанная вероятность случайного совпадения менее $0,01^1$.

Интересно, что пошаговый сдвиг коррелирующих рядов приводит к периодическому изменению коэффициента корреляции; это позволило выявить ярко выраженный цикл с периодом 51 минута, а также менее заметный цикл с периодом 27 минут.

Существенно, что коэффициент корреляции оказался отрицательным: смещение большой оси (максимума пропускания) влево, как и ожидалось, связано с одновременным смещением малой оси (минимума пропускания) вправо, и наоборот.

Трудно поверить, что все концы сошлись с концами чисто случайно...

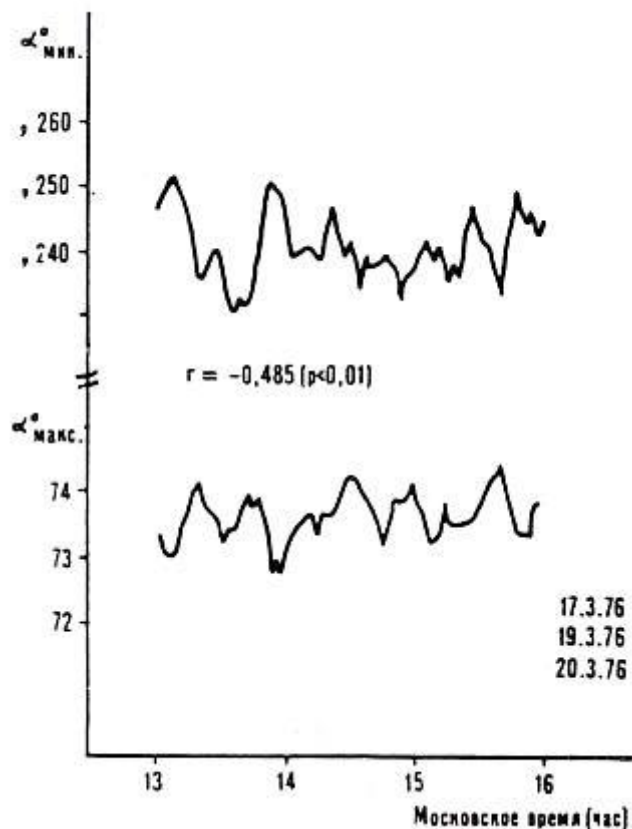


Рис. 10. Результаты одновременных измерений дрейфа нуля двух поляриметров с установкой на нуль по полутеневому методу. Усредненные результаты измерений, выполненных за три дня в одно и то же время суток, сглажены группировкой по 10 точек; полученные кривые заметно зеркально симметричны, то есть при смещении нулевой точки одного прибора влево нулевая точка другого прибора, как правило, смещается вправо, и наоборот.

Таким образом получается, что симметрия поляриметра может нарушаться только каким-то внешним фактором, имеющим скорее всего внеземное, космическое происхождение. Причем этот фактор влияет на вещество явно неспецифично, так как одинаково проявляет себя при работе на трех разных приборах, на разных длинах волн. Значит, этот фактор должен оказывать воздействие и на молекулы антиподов, нарушать их симметрию. Не беда, что

не удалось оценить величину этого нарушения – достаточно того, что удалось обнаружить ее изменения².

¹ Расчет выполнен М.М.Сметаниным.

² В 1976 году я попытался обнаружить круговой дихроизм у веществ, имеющих плоскость симметрии. Однако оказалось, что даже лучшие современные приборы-дихрографы не обладают необходимой чувствительностью: с их помощью можно обнаружить эффект лишь порядка $10^{-4} - 10^{-5}$, в то время как он не может быть более $10^{-6} - 10^{-7}$.

Существование фактора, неспецифично нарушающего электромагнитную симметрию, может объяснить не только возникновение и сохранение в живой природе избытка одних и тех же зеркально симметричных форм молекул – ведь если их свойства различны, то это должно было проявиться усилиться в ходе эволюции. Можно предположить, что воздействием того же фактора объясняются и другие случаи нарушения симметрии в природе – вплоть до несохранения четности при слабых взаимодействиях.

Более того. Периодическими колебаниями интенсивности этого космического фактора можно объяснить и взаимосвязь циклических процессов жизнедеятельности с циклическими процессами, происходящими в космосе. Ведь скорость обмена веществ зависит от активности ферментов (они же существуют в виде одной из возможных зеркально симметричных форм), а эта активность резко меняется даже при минимальном изменении пространственного строения молекул, их стереохимии. Не исключено, что действием того же фактора определяются и некоторые другие циклические процессы.

Остается последнее. Остается ответить на вопрос, что именно может представлять собой космический фактор, приводящий к неспецифическому нарушению электромагнитной симметрии.

К сожалению, тут пока еще нельзя выйти за рамки чисто умозрительных спекуляций. Мы знаем лишь один вид неспецифических взаимодействий – гравитационные. Но как могут эти взаимодействия влиять на электромагнитные силы? В качестве еще одного кандидата на роль фактора, нарушающего симметрию, можно выдвинуть нейтрино (кстати, эти частицы принимают участие и в слабых взаимодействиях). Но как может нейтрино нарушать симметрию вещества? Но если в нарушении электромагнитной симметрии повинно прозаическое магнитное поле, его способность действовать на вещество неспецифическим образом все равно заслуживает самого пристального внимания.

Впрочем, все эти вопросы слишком сложны, чтобы ответить на них походя. Да и прежде чем искать на них ответы, в существовании описанных явлений должны убедиться помимо автора статьи и другие люди. Приглашаю их повторить и продолжить мои опыты...

Адрес страницы: <http://www.nkozyrev.ru/bd/011.php>