

548.12+577

**СПОНТАННОЕ НАРУШЕНИЕ ЗЕРКАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ
В ПРИРОДЕ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЖИЗНИ****В. И. Гольданский, В. В. Кузьмин**

(Институт химической физики АН СССР)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	3
2. Хиральная чистота и саморепликация	6
3. Рацемизация, парадокс Хунда и проблема дерацемизации	11
4. Основные типы процессов в хиральных системах	13
5. Гипотеза фактора преимущества (ФП) — сценарий последовательной эволюции	19
5.1. «Правила отбора» для ФП. 5.2. Локальные ФП. 5.3. Глобальные ФП.	
6. Спонтанное нарушение зеркальной симметрии — сценарий «хиральной ката-	29
строфы»	
6.1. Схема спонтанного нарушения зеркальной симметрии. 6.2. «Усиление»	
ФП в ходе спонтанной дерацемизации.	
7. Физические условия дерацемизации предбиосферы	35
8. «Холодная предыстория» жизни	38
8.1. Стабилизация хиральности антиподов в «холодном» сценарии. 8.2. Проблема	
дерацемизации среды в «холодном» сценарии.	
9. Критические уровни рацемизации биосферы	42
10. Заключение	45
Список литературы	46

1. Введение. Со времени открытия Луи Пастером «демаркационной линии» между живым и неживым — зеркальной диссимметрии организмов — прошло уже более ста лет¹. За этот срок практически любая область исследований (в том числе и эта), казалось бы, должна быть исчерпана. Однако тот факт, что живые организмы используют лишь один из двух зеркальных изомеров таких молекул, как аминокислоты и сахара, и совершенно не используют другой (в нуклеиновых кислотах содержатся лишь D-изомеры сахаров, а в ферментах — лишь L-изомеры аминокислот), до сих пор представляет собой интригующую загадку.

Этот феномен — нарушение зеркальной симметрии молекулярной основы жизни, — по-видимому, первый и один из самых ярких примеров нарушения симметрии в естествознании. Интерес к этой проблеме, казалось бы, чисто биологической, проявляли в большей степени химики и физики, нежели биологи. Дань ей отдали П. Кюри², лорд Кельвин³, П. Иордан⁴, Э. Фишер⁵, Дж. Бернал⁶ и многие другие.

Однако прежде чем приступить к обсуждению современного состояния проблемы нарушения зеркальной симметрии в живой природе, а точнее на ее молекулярном уровне, напомним читателям некоторые основные понятия, которые будут использованы в дальнейшем.

Хиральными (или зеркально антиподными) называются объекты, не обладающие центром и плоскостью инверсии. Если такой объект отразить в зеркале, то получится объект, несовместимый в пространстве с исходным, как левая и правая руки. Отсюда, кстати, происходит и термин «хиральность»,

или, как говорят физики, «хиральность»: $\chi\epsilon\rho$ — рука (*греч.*). Сам термин был введен в научный обиход лордом Кельвином. К хиральным объектам, в частности, относятся молекулы, содержащие так называемый асимметрический атом углерода, — аминокислоты, сахара и т.д. Эти молекулы обладают свойством хиральности в том случае, если все четыре заместителя (лиганда), связанные с центральным атомом углерода, различны (рис. 1). Зеркальные

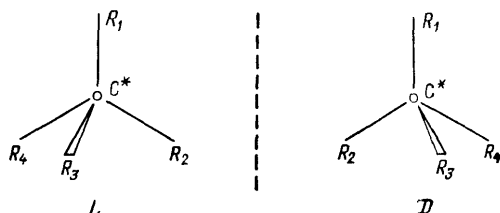


Рис. 1. Зеркальные изомеры (L и D) молекулы с асимметрическим атомом углерода (C)

изомеры (энантиомеры) таких молекул обычно называют «левыми» и «правыми» изомерами и в биофизической литературе обозначают их буквами L (от *laevo* — левый) и D (от *dextro* — правый). Этими символами мы и будем пользоваться в дальнейшем. (Отметим, что в химической литературе для обозначения зеркальных изомеров чаще используется так называемая R-, S-номенклатура, рекомендованная IUPAC.) Зеркальные изомеры замечательны тем, что вещества, образуемые только L- или только D-изомерами (например, растворы, кристаллы), обладают идентичными физическими свойствами — одинаковой внутренней энергией, растворимостью, температурой плавления, кипения и т.д. Единственное их физическое различие состоит в том, что эти вещества вращают

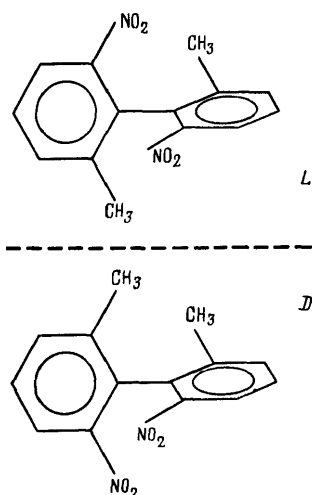


Рис. 2. Зеркальные изомеры замещенного бифенила. Хиральность обусловлена «пропеллерной» структурой молекулы

плоскость поляризации проходящего через них света в противоположных направлениях, т.е. они обладают оптической активностью. Химические свойства зеркальных изомеров при их взаимодействии с нехиральными молекулами также идентичны. Отметим, что в качестве асимметрического центра могут, кроме углерода, выступать также атомы фосфора и азота. Известны молекулы, хиральность которых обусловлена не наличием какого-либо асимметрического центра (атома), а пространственной структурой, например бифенилы (рис. 2), обладающие «пропеллерной» структурой⁷. Но наибольший интерес, с точки зрения проблемы нарушения зеркальной симметрии молекулярной основы живого, представляют в первую очередь сахара и аминокислоты.

Хиральная чистота, в отличие от хиральности индивидуальной малой молекулы (типа молекулы аминокислоты или сахара), — свойство объекта (макромолекулы — белка или нуклеиновой кислоты, или среды, состоящей из молекул-изомеров), образованной хиральными молекулами.

Это свойство состоит в том, что такой объект содержит лишь молекулы одного типа хиральности (либо L, либо D). В том случае, когда объект содержит поровну зеркальных антиподов, он является рацемическим.

В неживой природе левые и правые молекулы содержатся в равных количествах, однако в живой природе мы наблюдаем резкий дисбаланс между левыми и правыми изомерами — как уже говорилось выше, молекулярная основа живого хирально чиста. Таким образом, хиральная чистота наряду с единым для всего живого на Земле генетическим кодом является отличительным и ключевым свойством живого.

Естественно, что без решения вопроса о механизме возникновения хиральной чистоты (или, как еще говорят, о нарушении зеркальной симметрии) не может быть создан ни один сценарий происхождения жизни. В связи с этим

вот уже более ста лет не прекращаются попытки найти ответ на этот вопрос. Такой неослабевающий интерес к этой проблеме обусловлен и тем, что хиральная чистота биополимеров является необходимым условием их нормального функционирования. Именно поэтому вопрос о возникновении этого свойства становится одним из ключевых в понимании процессов, ведущих к образованию самовоспроизводящихся биологических систем.

До недавнего времени можно было выделить два основных подхода к решению проблемы возникновения хиральной чистоты. Первый из них основан на идее биогенного происхождения этого свойства. Суть его состоит в том, что один тип изомеров был отобран в ходе жизнедеятельности первых организмов⁸. При этом предполагается, что хирально чистые первичные организмы, построенные из тех же изомеров, что и современные, имели некое эволюционное преимущество перед рацемическими организмами, построенными из рацемической смеси изомеров, и в ходе борьбы за существование победили первые. Однако такой подход сталкивается с принципиальными трудностями, обсуждаемыми в разделе 2.

Второй подход базируется на идее абиогенного пути возникновения хиральной чистоты на предбиологическом, химическом этапе эволюции за счет физико-химических процессов в «первичном бульоне».

Выбор между этими двумя подходами может быть сделан на основе решения «вспомогательного» вопроса: возможно ли возникновение свойства саморепликации молекулярных структур (типа протонуклеиновых кислот) в рацемической среде. Если возможно — допустима версия биогенного происхождения хиральной чистоты, если нет — нарушение зеркальной симметрии произошло абиогенным путем. Анализ этого вопроса является центральным моментом раздела 2.

В рамках абиогенного подхода развиваются два направления решения вопроса о возникновении хиральной чистоты. Один из них связывает нарушение зеркальной симметрии органической среды с воздействием какого-либо асимметрического фактора, обеспечивающего преимущество одному типу зеркальных изомеров, а постепенное «накопление» этого преимущества и привело к доминированию этого типа изомера. Такой сценарий нарушения зеркальной симметрии можно назвать сценарием последовательной эволюции или просто «эволюционным сценарием». Обсуждению этого подхода посвящен раздел 5.

Совершенно иной путь возникновения хиральной чистоты органической среды рассматривается в рамках сценария спонтанного нарушения зеркальной симметрии на стадии химической эволюции. Суть его в том, что процесс дерацемизации предбиосферы связывается не с внешним асимметрическим воздействием, а с самоорганизацией хиральности в «первобытном бульоне». Достижение хиральной чистоты первоначально рацемической средой происходит как своеобразный неравновесный «фазовый переход». Следует заметить, что в основе этого сценария лежит не только теоретический анализ кинетики процессов в неравновесных хиральных системах (раздел 4), но и экспериментально наблюдаемая кооперативность поведения даже маловязких растворов зеркальных изомеров^{9–12}. Сценарий спонтанного нарушения зеркальной симметрии обсуждается в разделе 6. В этом же разделе мы проанализируем интенсивно обсуждаемый в настоящее время вопрос о возможности усиления слабых асимметрических воздействий системами со спонтанным нарушением зеркальной симметрии. Интерес к этой проблеме связан в первую очередь с гипотезой о связи дерацемизации предбиосферы с несохранением четности в слабых взаимодействиях элементарных частиц.

Рассматривая процесс дерацемизации предбиосферы как своеобразный «фазовый переход», можно оценить физические условия, необходимые для достижения хиральной чистоты и, в частности, время ожидания начала необратимого нарушения зеркальной симметрии. Этому вопросу посвящен раздел 7.

В последнее время вновь возродился интерес к «космическим» сценариям возникновения жизни на Земле. Это обусловлено, с одной стороны, открытием в космическом пространстве достаточно сложных (вплоть до аминокислот) органических соединений, что говорит о том, что синтез таких молекул происходит и в экстремальных с точки зрения земной химии условиях^{13,14}. С другой стороны, впечатляющие геологические открытия последних лет со всей определенностью указывают на то, что уже 3,5–3,8 млрд лет тому назад на Земле существовала достаточно развитая биосфера^{15,16}. Поскольку возникновение жизни возможно только после формирования твердой земной коры, происшедшего 4 млрд лет назад, то длительность предбиологического этапа эволюции не может превышать 0,2–0,5 млрд лет. Столь жесткие временные рамки процесса биопоза (процесса возникновения жизни), охватывающие период от формирования «первичного бульона», содержащего все необходимые молекулярные «кирпичики» живого, до протоклеток и примитивных организмов, породили у некоторых исследователей сомнения в справедливости «стандартной» модели происхождения жизни — теории Опарина — Холдейна^{17–19}. Следует заметить, однако, что восходящая еще к «панспермии» С. Аррениуса²⁰ гипотеза о внеземном происхождении жизни сама по себе не снимает принципиального вопроса этой проблемы — вопроса о процессах, способных привести к появлению ключевых свойств живого, и в первую очередь — хиральной чистоты органической среды. Гипотеза «холодной предыстории жизни» должна быть проанализирована с этой точки зрения. Возможности нарушения зеркальной симметрии в этом варианте рассматриваются в разделе 8, где основное внимание сосредоточено на «стабилизации» хиральности в условиях низких температур (когда химические реакции протекают по туннельному механизму).

Наконец, в разделе 9 обсуждается возможность разрушения хиральной чистоты биосферы при долговременных рацемизирующих воздействиях.

Таким образом, настоящий обзор посвящен в основном физическим аспектам проблемы нарушения зеркальной симметрии в ходе предбиологической эволюции органической среды. Нам представляется, что привлечение физиче-

ских идей и методов для решения этой проблемы позволяет не только глубже понять саму проблему возникновения хиральной чистоты биосферы, но и проанализировать те процессы, которые определили ход биопоза.

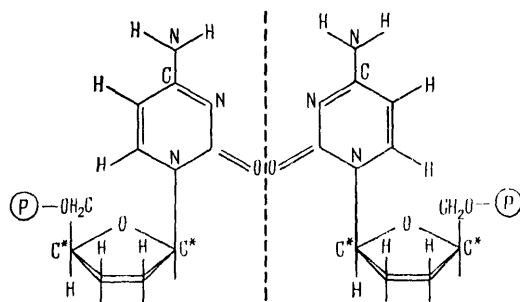


Рис. 3. Зеркальные изомеры нуклеотида. Сахара обладают противоположной хиральностью

не зависит принципиальным образом от хирального состава ее первичной последовательности. Рассмотрим этот вопрос подробнее. Как известно, молекула ДНК — двунитевая структура, первичная последовательность которой образована нуклеотидами (фосфатная группа + молекула сахара + азотистое основание) (рис. 3). Нити соединяются между собой по правилу комплементарности: каждое из четырех азотистых оснований — аденин (А), гуанин (Г), тимин (Т) и цитозин (Ц) — образует связи только с комплементарным себе основанием, а именно А — Т, Г — Ц. Выше уже говорилось, что в нуклеиновых кислотах используются лишь D-изомеры молекул сахаров. Существует ли связь между хиральностью сахаров и свойством комплементарности двойной спирали нуклеиновой кислоты? Ответ на этот вопрос был дан в работах^{21,22}.

2. Хиральная чистота и самореplikация. Биогенный сценарий возникновения хиральной чистоты неявно предполагает, что функционирование носителя информации — молекулы нуклеиновой кислоты —

Кажется почти очевидным, что замена единичного природного D-нуклеотида (т.е. нуклеотида, содержащего D-изомер молекулы сахара) в двунитевой структуре (например, ДНК) на зеркально сопряженный ему L-изомер приведет к образованию структуры с большей энергией. Но сохранится ли комплементарность такой хирально дефектной пары в двунитевой структуре и, более того, оказывается ли такой дефект локальным или он разрушает большую область двунитевой структуры? Качественный ответ на эти вопросы можно получить, построив молекулярную модель, имитирующую такую ситуацию. Наиболее подходящими для этой цели являются молекулярные модели Кори — Полинга — Колтуна.

Для сравнения были построены два фрагмента двунитевой структуры, включающих по пять комплементарных пар А — Т. Нуклеотидные нити каждого фрагмента содержали только один тип нуклеотидов (поли-А нити

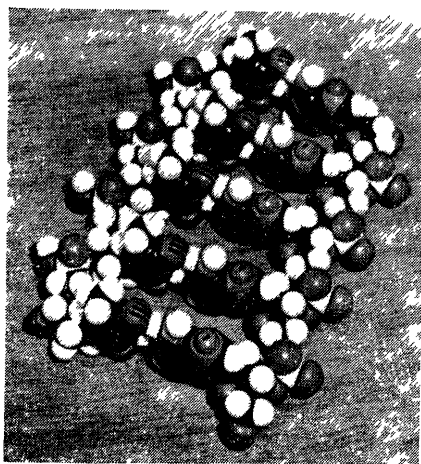


Рис. 4. Гомохиральная двунитевая А — Т-структура

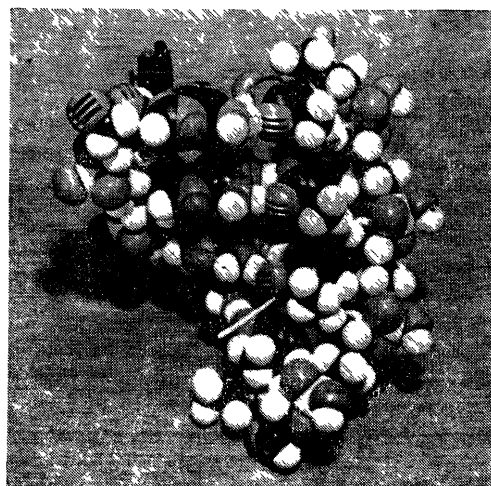


Рис. 5. Фрагмент двойной спирали поли-А — поли-Т

и поли-Т-нити соответственно). Эти фрагменты моделируют полинуклеотидную цепь, характерную для ДНК (или РНК, если Т-основание — тимин заменить на У-основание — урацил, а дезоксирибозу — на рибозу).

В первом фрагменте обе нити были хирально чистыми. Естественно, что его структура регулярна (рис. 4) и образуют фрагмент так называемой В-формы обычной двойной спирали (рис. 5). Второй фрагмент отличается от первого тем, что Т-нуклеотид в третьем звене заменен на зеркально сопряженный ему изомер (т.е. D-сахар заменен на неприродный L-сахар). Такой нуклеотид был встроен так, чтобы сохранялась целостность поли-Т-нити (рис. 6). Эта структура имитирует хиральный дефект в полинуклеотидной цепи.

Вид В-формы, содержащей хиральный дефект, показан на рис. 7. В такой структуре положение пиримидинового кольца «дефектного» Т-нуклеотида оказывается развернутым относительно нормального положения азотистого основания в двойной спирали на угол $\sim 100^\circ$. Это обстоятельство делает невозможным образование водородных связей между А- и Т-основаниями дефектной пары и, следовательно, приводит к исчезновению основной причины возникновения А — Т (а равно и Г — Ц- или А — У- для РНК)-комплементарности, поскольку в этом случае сочетание оснований нуклеотидов дефектной пары может быть произвольным. Такая ситуация сохраняется и при рассмотрении еще одной встречающейся формы двойной спирали, так называемой А-формы, содержащей хиральный дефект.

Нетрудно понять, что произойдет при встраивании в гомохиральную двунитевую структуру одного звена (пары нуклеотидов), хиральность обоих партнеров которой противоположна хиральности остальных нуклеотидов. В этом случае также невозможно образование встроенной чужеродной пары.

Таким образом, хиральная чистота полинуклеотидов является необходимым условием комплементарности.

В отсутствие ферментативных механизмов репликации (характерных для современных организмов) эта проблема становится весьма актуальной.



Рис 6. Двунитевая структура с хиральным дефектом



Рис 7. Фрагмент двойной спирали с хиральным дефектом

В частности, образование хирального дефекта может иметь место в процессе матричной олигомеризации. Такой процесс абиогенного образования полинуклеотидов, весьма вероятно, был характерен для условий предбиологической эволюции²³ и представляет значительный интерес, особенно после того, как было обнаружено, что РНК обладает автокаталитической активностью и способна к саморепликации и в отсутствие специального ферментативного аппарата^{24,25}.

Однако, после того как установлена однозначная связь между комплементарностью и хиральной чистотой полинуклеотидных цепей, возникает следующий вопрос. Пусть случайным образом и рацемической среде собралась одиночная хирально чистая полинуклеотидная цепь (прото-РНК). Сможет ли она реплицироваться в такой среде посредством процесса матричной олигомеризации? В 1984 г были поставлены эксперименты по исследованию влияния хирального состава среды на процесс матричной олигомеризации²⁶⁻²⁸.

Суть экспериментов состояла в следующем. Синтезированные полинуклеотидные цепи (матрицы) помещали в раствор нуклеотидов-мономеров, который в одном случае был хирально чистым, а в другом — рацемическим. Через определенный промежуток времени изучали результат процесса матричной олигомеризации нуклеотидов на матрицах, т.е. изучали зависимость длины хирально чистых «реплик» от хирального состава мономерной среды.

В этих экспериментах было обнаружено, что процесс сборки комплементарной цепи на хирально чистой матрице сильно подавлен, если раствор мономеров рацемичен. Этот результат легко понять, приняв во внимание связь хиральности полинуклеотидов с их комплементарностью. Более того, эксперименты такого типа позволяют построить качественную модель, связывающую процесс репликации с хиральным составом среды^{29,30}.

Пусть в среде с хиральной поляризацией $\eta = |(L - D)/(L + D)|$ ³¹ (здесь L и D — количества левых и правых мономеров в среде; для рацемата $\mu = 0$, а для хирально чистой среды $|\eta| = 1$) случайным образом возникло некоторое количество хирально чистых полинуклеотидов длиной n . Мы уже видели, что обязательным условием комплементарности каждого звена исходной матрицы и реплики является одинаковая хиральность нуклеотидов, попарно входящих в эти звенья (например, пары А — Т, Г — Ц). Тогда неперенным условием формирования реплики сколько-нибудь существенной длины при любых n является хиральная чистота исходной полинуклеотидной матрицы (при $\eta = 1$ это задается самим исходным условием, а при $\mu \neq 1$ является следствием продемонстрированного в^{26,27} экспоненциального подавления). Для простоты не будем далее проводить различия между репликой и исходной матрицей (это предположение оправдано, поскольку на следующем этапе реплика сама становится матрицей). Введем константу скорости репликации $K_n^+(\eta)$ полимеров длиной n в среде с хиральной поляризацией η и константу скорости их распада $K_n^-(\eta)$. Под распадом

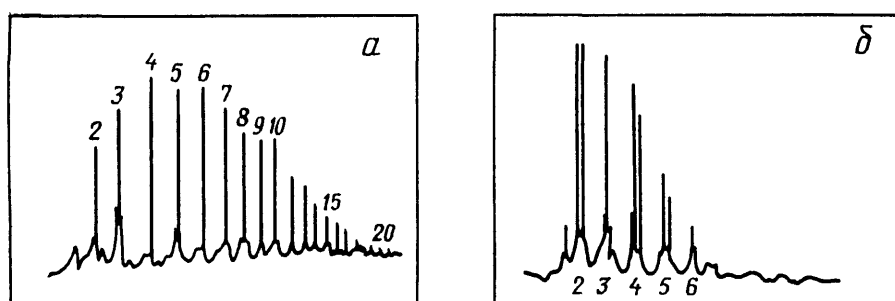


Рис. 8. Распределение реплик, синтезированных на хирально чистой матрице. а — Репликация в хирально чистом растворе нуклеотидов. б — Репликация в рацемическом растворе нуклеотидов

хирально чистого полинуклеотида понимается не только его деструкция, но и любые процессы, приводящие к потере полимером свойства саморепликации, например появление в полимерной цепи звена с мономером антиподной хиральности. Запишем кинетическое уравнение для числа x_n хирально чистых полимеров длиной n в следующем виде:

$$\frac{dx_n}{dt} = (K_n^+(\eta) - K_n^-(\eta)) x_n. \quad (1)$$

Процесс репликации будем называть устойчивым, если $dx_n/dt > 0$ (x_n растет со временем), и неустойчивым, если $dx_n/dt < 0$.

Для анализа проблемы устойчивости процесса саморепликации полимеров длиной n в среде с хиральной поляризацией η необходимо знать зависимость констант скоростей репликации и деструкции полимеров от этих параметров. Естественно ожидать, что при фиксированном значении n характерное время сборки реплики на матрице будет увеличиваться, по крайней мере, для $n > n'$. Следовательно, $K_n^+(\eta)$ должна быть убывающей функцией n . С другой стороны, следует ожидать, что при фиксированном n $K_n^-(\eta)$ должна убывать при уменьшении хиральной поляризации среды. Эти рассуждения базируются на результатах экспериментов^{26,27}. Распределения накопленных за время эксперимента хирально чистых полинуклеотидов в зависимости от их длины n (рис. 8) могут быть интерпретированы как распределения вероятностей образования таких полимеров в среде с определенным значением хиральной поляризации η . Легко видеть, что распределения хирально чистых реплик весьма существенно зависят как от длины реплики, так и от хиральной чистоты состава среды. Вид этих распределений, по крайней мере, начиная с некоторого n , может быть аппроксимирован^{29,30} экспо-

ненциальным распределением

$$P(n, \eta) = \frac{x_n(\tau)}{\tau} \sim e^{-\alpha(\eta)n}$$

с уменьшающимся с ростом η показателем $\alpha(x_n(\tau))$ — число олигомеров длиной n , образовавшихся за время эксперимента τ в среде с хиральной поляризацией η). На основе этих данных константа скорости процесса репликации, введенная выше (см. уравнение (1)), может быть определена следующим образом:

$$K_n^+(\eta) = f(t) \frac{dx_n}{dt} \approx C_\eta(n, \tau) \frac{x_n(\tau)}{\tau};$$

здесь $C_\eta(n, \tau)$ — множитель, связывающий $K_n^+(\eta)$ с экспериментально найденными значениями $x_n(\tau)/\tau$ (для процесса поликонденсации $C_\eta(n, \tau)$ является невозрастающей функцией n). Таким образом, для введенной зависимости $K_n^+(\eta)$ от n и η можно выбрать простейшую интерполяцию $K_n^+(\eta)$, используя линейную зависимость α от η :

$$K_n^+(\eta) = A_n \exp[(\alpha_0 - \alpha_1)n\eta], \quad (2)$$

где $\alpha_0 \equiv \alpha(\eta = 0)$, $\alpha_1 \equiv \alpha(\eta = 1)$, $A_n = A \exp(-\alpha_0 n)$ — константа скорости репликации полимера длиной n в рацемической среде.

Для $K_n^-(\eta)$ можно принять следующую простейшую аппроксимацию: $K_n^-(\eta) = K^- = \text{const}$, что соответствует предположению о том, что характерное время распада полимера ($\tau_p = 1/K^-$) не зависит ни от длины полимера, ни от хиральной поляризации среды η . Поскольку $K_n^-(\eta)$, вообще говоря, должна возрастать как при росте n , так и при убывании η , то учет зависимости K^- от этих величин может лишь усилить полученные ниже результаты. Из (1) и (2) следует, что процесс репликации хирально чистых полимеров длиной n в среде с хиральной поляризацией η устойчив, если

$$K_n^+(\eta) = A_n \exp[(\alpha_0 - \alpha_1)n\eta] > K^-,$$

т. е. при

$$\eta > \frac{\ln(K^-/A) + \alpha_0 n}{(\alpha_0 - \alpha_1)n} \equiv \eta_n^{\text{кр}}. \quad (3)$$

Следует отметить, что если $\eta_n^{\text{кр}} > 1$ для каких-либо значений α_0 , α_1 , K^- , A и n , то это означает, что процесс репликации полимеров длины n неустойчив в среде с любой хиральной поляризацией, поскольку $|\eta| \leq 1$ по самому определению величины η . Отметим также слабую (логарифмическую) зависимость $\eta_n^{\text{кр}}$ от вариации константы скорости распада K^- и значительно более сильную зависимость от длины полимера n .

Оценим величину $\Delta\eta_n^{\text{кр}} = 1 - \eta_n^{\text{кр}}$, описывающую отклонение $\eta_n^{\text{кр}}$ от поляризации хирально чистой среды. Из (3) получаем

$$\Delta\eta_n^{\text{кр}} = \frac{(1/n) \ln(A/K^-) - \alpha_1}{\alpha_0 - \alpha_1}. \quad (4)$$

Соотношение (4) показывает, что с ростом длины полимера «шель» $\Delta\eta_n^{\text{кр}}$ становится все более узкой — для устойчивой репликации более длинных полимеров необходимо все большее приближение к хиральной чистоте среды. Более того, из (4) следует, что существует максимальная длина n_{max} полимера, способного к устойчивой репликации. Для всех полимеров длиной $n > n_{\text{max}}$ процесс репликации неустойчив даже в хирально чистой среде. Величину n_{max} можно найти, положив в (4) $\Delta\eta_n^{\text{кр}} = 0$:

$$n_{\text{max}} = \frac{1}{\alpha_1} \ln \frac{A}{K^-}.$$

Верхнюю границу значений n_{max} легко получить, используя грубые оценки параметров α_0 , α_1 , A , которые можно извлечь из приведенных в ^{26, 27} экспериментальных данных для полинуклеотидов: $\alpha_0 \sim 3$, $\alpha_1 \sim 10^{-1}$, $A \sim 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, и в предположении, что характерное время распада этих поли-

меров τ_p соизмеримо со временем существования Земли, т.е. принимая явно заниженное значение $K^- \approx 10^{-17} \text{ с}^{-1}$. Это приводит к $n_{\max} \sim 3 \cdot 10^2$. Более длинные полинуклеотиды не могут устойчиво реплицироваться даже в хирально чистой среде. Способные к репликации хирально чистые полимеры с $n > 300$ возникали, по-видимому, уже на дальнейших стадиях предбиологической эволюции в результате взаимодействия хирально чистых полинуклеотидов длиной $n \sim 300$ с хирально чистыми олигопептидами и/или полипептидами (а возможно, и с протоферментами). Следует подчеркнуть, что длина полимеров, способных к устойчивой репликации, быстро убывает с уменьшением η и в рацемической среде составляет всего $\sim 10^1$ (даже при явно заниженной K^-).

Эти качественные оценки, вкупе с установленной жесткой связью между хиральной чистотой полинуклеотидов и их свойством комплементарности, позволяют прийти к выводу о том, что возникновение уже простейших самореплицирующихся систем могло произойти только в среде с сильным нарушением зеркальной симметрии, а практически — только в хирально чистой среде. Следовательно, именно на предбиологических этапах эволюции обязательно должны были осуществиться физико-химические процессы, ведущие к глобальному нарушению зеркальной симметрии органической среды.

Эти результаты позволяют заключить, что биогенный сценарий возникновения хиральной чистоты биосферы не мог быть, даже в принципе, реализован в ходе эволюции, поскольку без хиральной чистоты среды не может появиться аппарат саморепликации, являющийся основой процесса самовоспроизведения любых организмов, — в рацемической среде жизнь возникнуть не может.

Более того, неприемлемыми также оказываются сценарии, в которых хиральная чистота предбиосферы связывается со стадией отбора на этапе формирования и отбора предшественников важнейших биополимеров. Как показано выше, процесс их образования и накопления не может идти в рацемической среде.

Таким образом, единственным реальным сценарием возникновения хиральной чистоты остается абиогенный сценарий. Детальному рассмотрению различных аспектов этого подхода к проблеме нарушения зеркальной симметрии и посвящены последующие разделы настоящего обзора.

3. Рацемизация, парадокс Хунда и проблема дерацемизации. На протяжении длительного времени считалось, что любые химические превращения, ведущие к образованию хиральных молекул, и любые превращения самих хиральных молекул могут привести лишь к их рацемической смеси. Наиболее распространенные аргументы могут быть сведены к следующим рассуждениям. Рассмотрим реакцию образования хиральной молекулы из ахиральной, а именно реакцию замещения одного из Двух одинаковых лигандов Y по тетраэдру химических связей на лиганд R (рис. 9). Совершенно очевидно, что лиганды Y равноправны, и в такой реакции равновероятно замещение как одного, так и другого лиганда. Следовательно, в результате возникает рацемическая смесь L - и D -изомеров.

Легко видеть также, что в симметричных условиях (в изотропном пространстве) минимуму термодинамического потенциала F системы зеркальных изомеров с концентрациями их x_L и x_D

$$F = Nk_B T (x_L \ln x_L + x_D \ln x_D) - u(x_L + x_D)$$

отвечает рацемическая смесь ($x_L = x_D$), поскольку в этом случае энтропия смешения максимальна (u — внутренняя энергия молекул-изомеров). Таким образом, даже если в начальный момент времени существовал избыток одного из изомеров, то рано или поздно, в результате химических превращений, система придет к рацемическому состоянию, отвечающему термодинамическому равновесию. Говорят, что система рацемизируется.

Процесс рацемизации (или инверсии антиподов) можно представить в виде следующей реакции:



(k_r — константа скорости рацемизации). Эта схема описывает не только процесс непосредственной инверсии антиподов, но и другие процессы, эффективно сводящиеся к схеме (5). При температурах порядка комнатных (и выше) рацемизация происходит за счет надбарьерного перехода, т.е. обусловлена

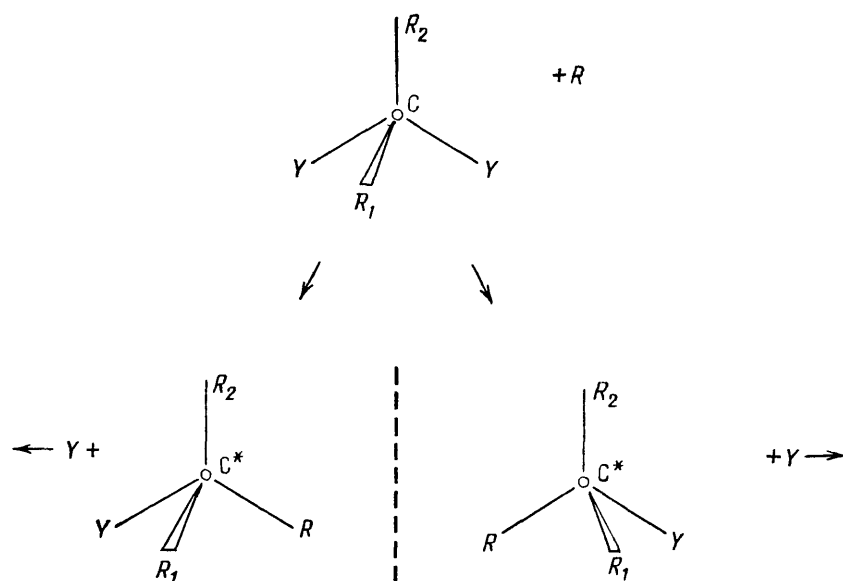


Рис. 9. Реакция образования хиральной молекулы из ахирального предшественника

тепловыми возбуждениями. Процесс рацемизации может быть и индуцированным, например, излучениями — так называемая фото- и радиационная рацемизация. Отметим, что характерное время рацемизации сильно зависит от внешних условий (температуры, pH среды, присутствия в среде ионов тяжелых металлов и т.д.)^{32–36}. Некоторые экспериментальные данные по рацемизации приведены в табл. I. Следует отметить, что еще в 1927 г. Хунд³⁷ обратил внимание на то, что рацемизация является, если можно так выра-

Таблица I. Характерные времена рацемизации аминокислот

Аминокислота	Температура, °C	pH среды	Время полурацемизации, годы
Аланин	0	7	$1,4 \cdot 10^6$
	25	7	$1,2 \cdot 10^4$
Аспарагиновая кислота	0	7	$4,3 \cdot 10^5$
	25	7	$3,5 \cdot 10^3$
Валин	135	7	0,25
	135	0,9	1,33
Изолейцин	0	7	$6 \cdot 10^6$
	25	7	$4,8 \cdot 10^4$
	100		1,6
	200		$5 \cdot 10^{-5}$
Фенилаланин	0	7	$1,6 \cdot 10^5$
	25	7	$2 \cdot 10^3$

зяться, внутренне присущей хиральным молекулам. Дело в том, что зеркальные изомеры представляют собой с точки зрения квантовой механики вырожденные по энергии состояния (рис. 10), и, следовательно, они не являются собственными состояниями молекулы, ибо L- и D-состояния обладают хиральностью, но не обладают определенной четностью. Собственными состояниями молекулы, способной существовать в двух зеркально-изомерных формах, являются симметричная и антисимметричная комбинация $|+\rangle$ -, $|-\rangle$ -состояний:

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|L\rangle + |D\rangle), \\ |-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|L\rangle - |D\rangle), \end{aligned} \quad (6)$$

которые обладают определенной четностью, но нехиральностью. Следовательно, молекула «осциллирует» между L- и D-состояниями посредством туннелирования с характерной частотой

$$\Omega = \tau^{-1} \exp \left[- (2ME)^{1/2} \frac{Q}{\hbar} \right], \quad (7)$$

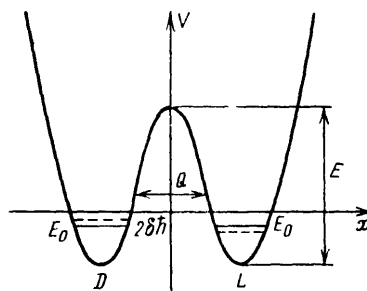


Рис. 10. Хиральная молекула как двух-уровневая система. x — коллективная координата молекулы; E — высота барьера, разделяющего L- и D-состояния; Q — ширина барьера

где M — масса молекулы, E — высота энергетического барьера, разделяющего L- и D-состояния, Q — его ширина, τ — характерное время внутримолекулярных движений. Следовательно, если в начальный момент времени молекула находилась, например, в L-состоянии, то через время $T = \Omega^{-1}$ она окажется в состоянии D. Таким образом, на временах $t \gg T$ вероятность обнаружить молекулу либо в L-, либо в D-состоянии будет одинакова и равна 1/2. Это означает, что система изомеров на временах $t \gg T$ рацемизируется.

Процессы рацемизации препятствуют нарушению зеркальной симметрии, стремясь вернуть систему в рацемическое состояние. Следовательно, дерацемизация могла произойти только в том случае, если существуют процессы, способные эффективно противостоять тенденции к рацемизации.

4. Основные типы процессов в хиральных системах. Пусть имеется система, содержащая хиральные (L и D) молекулы (с концентрациями x_L и x_D) и ахиральные молекулы (с концентрациями $x_A, \dots$), которые могут претерпевать различные химические превращения. Кинетика реакций, приводящих к изменению концентраций хиральных молекул, описывается уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{dx_L}{dt} &= f_L(x_i; \{k_i\}), \\ \frac{dx_D}{dt} &= f_D(x_i; \{k_i\}), \end{aligned} \quad (8)$$

где $x_i = (x_L, x_D, x_A, \dots)$, а $\{k_i\}$ — множество констант скоростей реакций. Обычно модели хиральных систем записываются и исследуются в переменных x_L и x_D . Однако, как показано в ^{31,38}, динамику хиральных систем значительно удобнее исследовать в переменных «хиральная поляризация»

$$\eta = \frac{x_L - x_D}{x_L + x_D}$$

и «безразмерная концентрация антиподов» в системе

$$\theta = v(k_i, x_A, \dots) (x_L + x_D),$$

где $v(k_i, x_A)$ — коэффициент, зависящий от констант скоростей реакций. Хиральная поляризация η играет для хиральных систем роль параметра

Таблица II. Основные типы процессов в хиральных системах

Номер блока	Схема реакций	Тип процесса	Динамическое уравнение для η ($\eta = (x_L - x_D)/(x_L + x_D)$, $\theta = v(k_i)(x_L + x_D)$)		$\eta_{\max}(t \rightarrow \infty)$	
			$\Phi\Pi = g = 0$	$\Phi\Pi = g \neq 0$	$g = 0$	$g \neq 0$
I	$A \xrightarrow{k^L} L$, $A \xrightarrow{k^D} D$, синтез	Рацемизирующий	$\dot{\eta} = -\left(\frac{kA}{\theta}\right) \eta$	$\dot{\eta} = \left(\frac{kA}{\theta}\right) \times (g - \eta)$	0	g
II	$L \xrightleftharpoons[k_r]{k} D$, рацемизация	»	$\dot{\eta} = -2k_r \eta$		0	0
III	$A + L \xrightarrow{k} L + D$, $A + D \xrightarrow{k} L + D$, «ошибочный» автокатализ	»	$\dot{\eta} = -2kA\eta$		0	
IV	$L + L \xrightarrow{k^L} L + D$, $D + D \xrightarrow{k^D} L + D$, парная рацемизация	»	$\dot{\eta} = -k\theta\eta$		0	
V	$L + L \xrightarrow{k^L} A + B$, $D + D \xrightarrow{k^D} A + B$, парная деструкция	»	$\dot{\eta} = -k\theta(\eta - \eta^3)$	$\dot{\eta} = -\frac{1}{2} \times k\theta(g - \eta) \times (1 - \eta^2)$	0	g
VI	$A + 2L \xrightarrow{k} 2L + D$, $A + 2D \xrightarrow{k} 2D + L$, «ошибочный» сверхавтокатализ	»	$\dot{\eta} = -\frac{k}{2} \times A\theta(\eta + \eta^3) - kA\theta\eta$		0	
VII	$L \xrightarrow{k^L} A$, $D \xrightarrow{k^D} A$, деструкция	Нейтральный	$\dot{\eta} = 0$	$\dot{\eta} = kg(1 - \eta^2)$	η_0	$ 1 $
VIII	$A + L \xrightarrow{k^L} 2L$, $A + D \xrightarrow{k^D} 2D$, автокатализ	»	$\dot{\eta} = 0$	$\dot{\eta} = kAg(1 - \eta^2)$	η_0	$ 1 $
IX	$L + D \xrightarrow{k^L} L + L$, $L + D \xrightarrow{k^D} D + D$, кросс-инверсия	»	$\dot{\eta} = 0$	$\dot{\eta} = 2k\theta g(1 - \eta^2)$	η_0	$ 1 $
X	$L + D \xrightarrow{k} A + B$, «аннигиляция»	Дерацемизирующий	$\dot{\eta} = \frac{k}{2} \theta(\eta - \eta^3)$		$ 1 $	
XI	$A + 2L \xrightarrow{k^L} 3L$, $A + 2L \xrightarrow{k^D} 3D$	»	$\dot{\eta} = \frac{k}{2} \times A\theta(\eta - \eta^3)$	$\dot{\eta} = \frac{k}{2} \times A\theta(g + \eta) \times (1 - \eta^2)$	$ 1 $	$ 1 $

порядка³¹: полностью упорядоченному — хирально чистому — состоянию отвечает $|\eta| = 1$, а рацемическому — $\eta = 0$. Исследование поведения хиральных систем в переменных (x_L, x_D) и (η, θ) полностью эквивалентно, поскольку преобразование $(x_L, x_D) \rightarrow (\eta, \theta)$ не меняет ни числа, ни типа особых точек системы.

В зависимости от характера химических превращений в системе, т. е. в зависимости от процессов в хиральной подсистеме и взаимодействия хиральной и ахиральной подсистем, можно указать основные типы динамических процессов в хиральных системах. Их всего три (табл. II).

а) Р а ц е м и з у ю щ и й (р). К этому типу относятся процессы с релаксацией хиральной упорядоченности к рацемическому состоянию. Из табл. II видно, что это, во-первых, реакции нулевого порядка по хиральным реагентам и, во-вторых, процесс собственно рацемизации и процессы, обусловленные конечной стереоселективностью взаимодействий хиральных молекул (блоки I — VI в табл. II). Общий вид динамического уравнения для процессов рацемизирующего типа можно записать в виде

$$\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_p = -a\eta.$$

Характерный вид зависимости $\eta(t)$ представлен на рис. 11.

б) Н е й т р а л ь н ы й (н). Процессы этого типа характерны тем, что они не меняют хиральной упорядоченности системы, оставляя без изменения начальное значение ее хиральной поляризации:

$$\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_n = 0.$$

Из табл. II следует, что к процессам нейтрального типа относятся процессы автокаталитического синтеза зеркальных изомеров (VIII), процессы их деструкции (VII) (т. е. все необратимые реакции первого порядка по концентрациям антиподов) и процесс кросс-инверсии (IX). На рис. 12 приведен вид зависимости $\eta(t)$ для процессов нейтрального типа.

в) Д е р а ц е м и з у ю щ и й (др). Этот тип процессов ведет к росту хиральной упорядоченности системы (рис. 13). Характерная особенность процессов

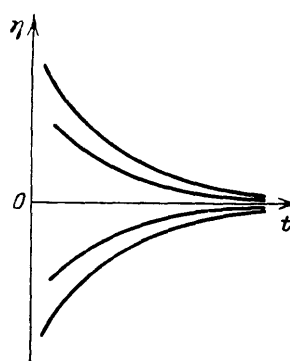


Рис. 11. Зависимость $\eta(t)$ для процесса рацемизирующего типа

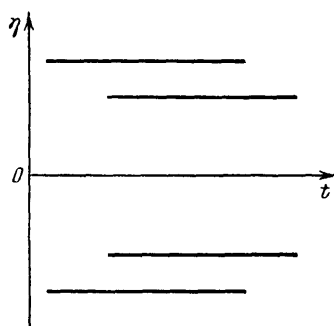


Рис. 12. Зависимость $\eta(t)$ для процесса нейтрального типа

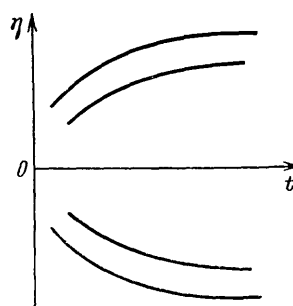


Рис. 13. Зависимость $\eta(t)$ для процесса дерацемизирующего типа

этого типа — положительная обратная связь по хиральной поляризации, возникающая за счет «взаимодействия» зеркальных изомеров. К процессам этого типа, как видно из табл. II, относятся «аннигиляция» антиподов при их взаимодействии ($L + D \rightarrow A$) (X) и «сверхавтокатализ» ($A + L + L \rightarrow 3L$,

$A + D + D \rightarrow 3D$) (XI). Общий вид динамического уравнения для хиральной поляризации в случае процессов дерацемизирующего типа

$$\left(\frac{d\eta}{dt} \right)_{\text{др}} = \alpha(\theta) \eta - \beta(\theta) \eta^3 \quad (9)$$

аналогичен известным уравнениям теории неравновесных фазовых переходов (см., например, ^{39,40}). Такая форма уравнения характерна для систем с критическим поведением: при $\alpha/\beta < 0$ в системе устойчиво рацемическое состояние, при достижении критических условий — $\alpha/\beta = 0$ — рацемическое состояние теряет устойчивость, и при $\alpha/\beta > 0$ возникают устойчивые хирально поляризованные состояния — происходит спонтанное нарушение зеркальной симметрии.

Прокомментируем кратко табл. II. В ней представлены «реакционные блоки», с помощью которых можно весьма просто построить достаточно сложные схемы процессов. При этом легко записать динамические уравнения, прямо указывающие на характер поведения хиральной поляризации в сконструированной схеме. С другой стороны, эта таблица может использоваться как «трафарет» при анализе любой предлагаемой схемы реакций. В этом основное достоинство классификации, основанной на использовании переменных (η, θ) . Следует заметить, что она позволяет выделить класс процессов, способных эффективно обеспечить нарушение зеркальной симметрии — дерацемизирующих процессов — и указывает минимальный набор реакций — «блоков», реализующих такой процесс (табл. III).

Для того чтобы более четко выделить основные типы процессов в хиральных системах — рацемизирующий, нейтральный и дерацемизирующий — мы не рассматривали возможного влияния на эти процессы асимметрических воздействий — фактора преимущества (ФП). Наличие фактора преимущества приводит к тому, что константы скоростей зеркально-сопряженных реакций (для L- и D-изомеров) уже не равны друг другу. Мера ФП может быть введена как относительное различие констант скоростей зеркально-сопряженных реакций:

$$g = \frac{k_i^L - k_i^D}{k_i^L + k_i^D}.$$

Учет фактора преимущества приводит к появлению дополнительных членов в уравнениях для хиральной поляризации. Для процессов рацемизирующего типа вклад ФП имеет вид

$$\left(\frac{d\eta}{dt} \right)_p^{(g)} = b_1 g,$$

а для процессов нейтрального и дерацемизирующего типов —

$$\left(\frac{d\eta}{dt} \right)_{\text{н, др}}^{(g)} = b_2 g (1 - \eta^2). \quad (10)$$

Коль скоро в отсутствие ФП уравнение для хиральной поляризации, для процессов нейтрального типа имеет вид $(d\eta/dt)_{\text{н}} = 0$, возникает впечатление, что при наличии ФП нейтральный процесс становится дерацемизирующим. Однако это не так. Дело в том, что в неживой природе нет процессов с абсолютной стереоселективностью. Это означает, что параллельно «правильным» реакциям идут и «ошибочные» реакции. Например, процесс нейтрального типа (VIII)

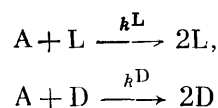
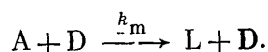
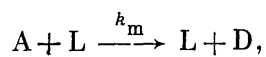


Таблица III. Модели возникновения хиральной упорядоченности

Тип модели	Набор блоков	Набор реакций	Конечное состояние ($\eta_{\max}$)	Литература
Простая (эволюционная)	VIII (н)	$A + L \rightarrow 2L, A + D \rightarrow 2D$ ($k = k^L = k^D$), схема Иордана — Куна	$\eta_{\infty} = \eta_0$	4, 43,
То же	VII (н), g —ЦПС	$L \xrightarrow{k^L} A, D \xrightarrow{k^D} A$	1	47, 48
» »	I (р)	$A \xrightarrow{k^L} L, A \xrightarrow{k^D} D,$	$\frac{g}{k}$	103, 112
	VII (н)	$L \xrightarrow{k^L} A, D \xrightarrow{k^D} A,$ $L \xrightarrow{k} D$		
	II (р), g —СНТ			
» »	VII (н)	$L \xrightarrow{k^L} A, D \xrightarrow{k^D} A,$ $L \xrightarrow{k} D$	$\frac{g}{k}$	111
	II (р), g — β - радиолиз			
Бифуркационная	VIII (н)	$A + L \xrightarrow{k} 2L,$ $A + D \xrightarrow{k} 2D$	1	148
	X (др)	$L + D \xrightarrow{k_a} B,$ схема Франка		
»	I (р)	$A \xrightarrow{k^L} L, A \xrightarrow{k^D} D$	0 при $\rho < \rho_c,$	151–156
	VIII (н)	$A + L \rightleftharpoons 2h, A + D \rightleftharpoons 2D$	$\pm \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho}\right)^{1/2}$ при $\rho > \rho_c,$	
	X (др), g —СНТ	$L + D \rightarrow B,$ модифицированная схема Франка	$\rho = f(k_i, x_A)$	
»	VI (р)	$A + 2L \rightarrow 3L,$ $A + 2D \rightarrow 3D$	0 при $\rho < \rho_c,$	144
	XI (др)	$A + 2L \rightarrow 2h + D,$ $A + 2D \rightarrow 2D + L,$ схема «сверхконкуренции»	$\pm \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho}\right)$ при $\rho > \rho_c,$ $\rho = f(k_i, x_A)$	
Различные наборы реакций как с ФП, так и без ФП подробно проанализированы в 38, 125–127				

реально всегда сопровождается процессом рацемизирующего типа (III)



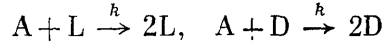
Такой процесс дает следующий вклад в уравнение для хиральной поляризации: $-2k_m\eta$. В результате получаем следующее уравнение для хиральной

поляризации:

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{d\tau} &= g(1 - \eta^2) - k_R \eta \\ \left(\tau \equiv \frac{1}{2} (k^L + k^D) At, \quad k_R \equiv \frac{4k_m}{k^L + k^D} \right), \end{aligned} \quad (11)$$

и хиральная поляризация системы стремится не к 1, как это вытекало из (10), а к значению $\sim g/k_R$. Мы оценим порядок этой величины в разделе 5 при обсуждении гипотезы о возникновении хиральной чистоты органической среды за счет воздействия на «первобытный бульон» фактора преимущества.

Подчеркнем, что анализ динамики хиральных систем в переменных (η, θ) дает однозначный ответ о типе процессов в данной системе в отличие от такого же исследования в других переменных. Покажем это на примере довольно популярной гипотезы об автокаталитическом возникновении хиральной чистоты, предлагавшейся рядом авторов^{4,41,42}. В ее основе лежит следующая схема реакций:



(причем константы скоростей зеркально-сопряженных реакций совпадают — ФП отсутствует). Авторы гипотезы исходили из того, что динамическое уравнение для разности антиподов $\alpha = (x_L - x_D)/A$ имеет вид

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \alpha \quad (\tau \equiv kAt),$$

и, основываясь на его решении

$$\alpha(\tau) = \alpha(0) e^{\tau},$$

сделали вывод о том, что поскольку разность антиподов (возникающая флуктуационно в начальный момент времени) экспоненциально нарастает, то такой процесс мог обеспечить доминирование одного из антиподов в биосфере. Однако этот вывод ошибочен. Действительно, уравнение для суммы антиподов $\theta = (x_L + x_D)/A$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \theta$$

имеет тот же вид, что и уравнение для разности, следовательно, сумма антиподов также растет экспоненциально (с тем же показателем экспоненты). Хиральная упорядоченность системы, описываемая значением хиральной поляризации $(\eta = \alpha/\theta)$, не меняется, оставаясь равной ее исходному значению: $\eta(\tau) = \eta(0)$.

Отметим, что к этому же типу моделей относится и предложенная в⁴⁸ модель возникновения хиральной чистоты биосферы, базирующаяся на идее гиперциклов М. Эйгена⁴⁵. Действительно, уравнения модели Эйгена для двух зеркальных изомеров можно записать в виде

$$\frac{dx_i}{dt} = (A_i Q_i - D_i) x_i - \varphi_0 x_i + \sum_{i \neq j} \varphi_{ij} x_j \quad (i = L, D),$$

где A_i и D_i — константы скорости автокаталитического синтеза и деструкции изомеров, Q_i — доля «точно» воспроизводимых изомеров, φ_0 — константа скорости вывода изомеров из реакционной области, φ_{ij} — константа скорости «ошибочного» синтеза, т.е. рацемизирующего процесса. Эти уравнения могут быть переписаны в терминах η и θ :

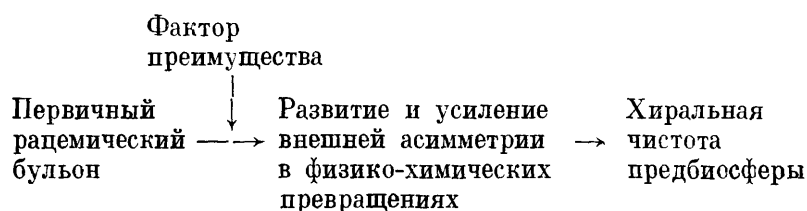
$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{d\tau} &= g(1 - \eta^2) - k_R \eta, \\ \frac{d\theta}{d\tau} &= \left(1 - \frac{\varphi_0 - \varphi_{ij}}{\Sigma W} \right) \theta + g\theta\eta; \end{aligned}$$

здесь $g = (W^L - W^D)/(W^L + W^D)$ ($W^i = A_i Q_i - D_i$, $i = L, D$) — ФП, обусловленный «селективной ценностью» ⁴³ изомера L-типа, а k_R — эффективная константа рацемизирующего процесса ($k_R = 2\phi_{ij}/(W^L + W^D)$). Легко видеть, что это типичная модель нейтрального процесса под действием ФП, учитывающая наличие рацемизирующего процесса (см. уравнение (11)). Следовательно, максимально достижимая степень хиральной поляризации в такой системе не может превышать величину g/k_R и при реальных значениях g и k_R , $g/k_R < 1$.

Таким образом, при анализе процессов в хиральных системах с целью установить их способности к сильному нарушению зеркальной симметрии следует с большой осторожностью делать выводы на основе использования уравнений для концентраций зеркальных изомеров (по их виду трудно сделать заключение о пригодности данной схемы в проблеме возникновения хиральной упорядоченности в ходе эволюции) и уравнений для разности антиподов, поскольку они могут привести к ошибочным заключениям.

Перейдем теперь к обсуждению двух альтернативных гипотез абиогенного возникновения хиральной чистоты.

5. Гипотеза фактора преимущества — сценарий последовательной эволюции. В основе этой гипотезы лежит представление о том, что константы скоростей реакций, в которых участвуют молекулы — зеркальные изомеры, могут при наличии асимметрического воздействия (ФП) различаться, и эти различия сыграли решающую роль в нарушении зеркальной симметрии предбиологической органической среды. Схематически эта гипотеза может быть представлена в следующем виде:



Идея о том, что диссимметрия живой материи — следствие каких-либо физических причин, восходит еще к Пастеру ⁴⁴. Эта идея возникла еще на заре проблемы возникновения хиральной чистоты биосферы и доминировала в этой проблеме до недавнего времени, поскольку среди исследователей господствовало убеждение, что в отсутствие ФП физико-химические процессы не обладают ресурсами для нарушения зеркальной симметрии (см. раздел 3).

В настоящее время в литературе можно найти самые разнообразные предположения о природе ФП, обусловившего нарушение зеркальной симметрии в ходе биопоза (см., например, ссылки в ⁴⁵). Все предлагавшиеся физические источники неравноправия левых и правых изомеров можно отнести к двум классам.

Первый — локальные ФП. К ним относятся, например, циркулярно-поляризованный свет ^{46–49}, различные комбинации статических электрического и магнитного полей ^{50–52}, так называемые «механические» ФП — например, комбинация гравитационного поля и сил, возникающих при вращении, сила Кориолиса ^{53–55}, а также «смешанные» ФП — сочетание механических сил и электромагнитных полей ⁵¹. Сюда же можно отнести влияние грозových разрядов ⁵⁴, комбинацию магнитного поля и линейно-поляризованного света ^{56,57}. Предлагались и более экзотические «кандидаты», например циркулярно-поляризованное электромагнитное излучение, порождаемое солнечными вспышками ⁵⁸. Термин «локальные ФП» использован для того, чтобы подчеркнуть, что ФП такого рода могут существовать или отсутствовать в каком-либо регионе пространства (на земной поверхности) и меняться

от региона к региону либо действовать в течение определенного промежутка времени.

Второй класс — глобальные ФП. В этот класс входят источники ФП, обусловленные несохранением четности в слабых взаимодействиях элементарных частиц. Проявляться такие ФП могут либо в ходе радиолиза под

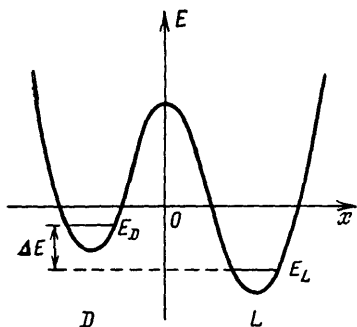


Рис. 14. Хиральный потенциал с учетом несохранения четности. ΔE — расщепление уровней L- и D-состояний молекул

действием поляризованных продуктов β -распада (так называемая гипотеза Вестера — Ульбрихта^{59,60}) либо во влиянии слабых нейтральных токов^{61,62}.

Рассмотрим, как возникает различие констант скоростей химических процессов под действием ФП.

Возможны два механизма воздействия ФП. Один из них связан со снятием энергетического вырождения молекул — зеркальных изомеров (см. раздел 3) (рис. 14). В этом случае антиподы обладают уже различной внутренней энергией ($E_L \neq E_D$), и за счет такого различия их реакционная способность несколько различается. Такой механизм приводит к внутреннему различию молекул-изомеров. Он реализуется в слу-

чае ФП, обусловленного слабыми нейтральными токами. Если $\hat{H}_{\text{WNC}}$ — гамильтониан, ответственный за слабые нейтральные токи, то энергетическое различие изомеров ΔE_{WNC} определяется как

$$\Delta E_{\text{WNC}} = \langle L | \hat{H}_{\text{WNC}} | L \rangle - \langle D | \hat{\sigma}^{-1} \hat{H}_{\text{WNC}} \hat{\sigma} | D \rangle \quad (12)$$

($\hat{\sigma}$ — оператор инверсии).

Во втором механизме различие реакционных способностей молекул-антиподов возникает за счет неодинакового взаимодействия их с хиральным ФП (например, с циркулярно-поляризованным светом, поляризованными излучениями β -распада и т. п.). Под действием ФП определенной хиральности (скажем, левого или правого циркулярно-поляризованного света) изомеры одного типа хиральности возбуждаются эффективнее, чем изомеры противоположной хиральности, и, следовательно, легче претерпевают химические превращения, хотя их внутренняя энергия в невозбужденном состоянии остается одинаковой. Различие в энергии активации изомеров определяется следующим образом:

$$\Delta E_{\beta} = \langle L | \hat{H}_{\beta\beta} | L \rangle - \langle D | \hat{H}_{\beta\beta} | D \rangle$$

($\hat{H}_{\beta\beta}$ — гамильтониан взаимодействия молекулы-изомера с ФП). Если меру фактора преимущества определить как относительную разность констант скоростей зеркально-сопряженных реакций

$$g = (k_i^L - k_i^D) (k_i^L + k_i^D)^{-1}$$

и использовать аррениусовскую зависимость константы скорости реакции от энергии активации

$$k^L = A \exp \left(-\frac{E_L}{k_B T} \right), \quad k^D = A \exp \left(-\frac{E_D}{k_B T} \right), \quad E_L = E_D \pm \Delta E,$$

то для меры фактора преимущества получаем следующее выражение:

$$g = \frac{\exp(-E_L/k_B T) - \exp(-E_D/k_B T)}{\exp(-E_L/k_B T) + \exp(-E_D/k_B T)} \approx \frac{\Delta E}{k_B T}. \quad (14)$$

Формально для обоих механизмов мера ФП определяется одинаково, однако подчеркнем, что смысл ΔE для них различен.

Очень важную роль при анализе сценария нарушения зеркальной симметрии играет вопрос о максимально достижимой степени асимметрии, которую может дать тот или иной сценарий. Это связано с требованием необходимости хиральной чистоты среды как обязательного этапа, предшествующего формированию самореплицирующихся систем.

В сценарии последовательной и непрерывной эволюции обычно рассматриваются в качестве основных такие процессы, как деструкция изомеров (VII)



простой синтез (I)



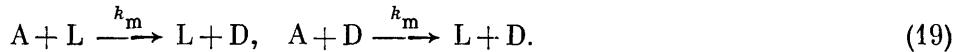
или автокаталитический синтез (VIII)



изомеров из ахирального субстрата в присутствии ФП (k_i^L, k_i^D — константы скоростей соответствующих реакций). Согласно классификации раздела 4 реакции (15) и (17) относятся к процессам нейтрального типа, а реакция (16) — к процессу рацемизирующего типа. В рамках абиогенного сценария нарушения зеркальной симметрии в дополнение к реакциям (15) и (17) необходимо рассмотреть и соответствующие им процессы рацемизирующего типа. Для реакции (15) — процесс индуцированной рацемизации



а для реакции (17) — либо процесс индуцированной рацемизации (18), либо «ошибочную» реакцию синтеза, проявляющуюся за счет неабсолютной стереоселективности химических реакций



Для реакции простого синтеза (16) даже без учета дополнительных рацемизирующих процессов получаем следующее значение максимально достижимой асимметрии системы (см. табл. II):

$$\eta_{\max} = g.$$

Для реакций (15) и (17), с учетом рацемизирующих процессов (18) и (19), максимально достижимая асимметрия системы может быть представлена в виде (см. табл. III) и уравнение (11))

$$\eta_{\max} = \frac{g}{k_R} \left\{ 1 + \left[1 + \left(\frac{g}{k_R} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}^{-1} \approx \frac{g}{k_R}, \quad (20)$$

где k_R — безразмерная эффективная константа процесса рацемизирующего типа.

Таким образом, $\eta_{\max}$ в рамках «эволюционного» сценария определяется либо прямо величиной g , либо отношением g/k_R .

5.1. «Правила отбора» для ФП. Выше уже говорилось о большом разнообразии предлагавшихся источников асимметрии. Однако в действительности не все они годятся на роль ФП. Физический источник ФП должен удовлетворять определенным симметричным требованиям.

Напомним, что свойство хиральности в простейшем случае описывается псевдоскаляром χ , величиной, меняющей знак при переходе от правой

системы координат к левой, т.е. при зеркальном отражении:

$$\hat{\sigma}\chi = -\chi$$

($\hat{\sigma}$ — оператор инверсии). Такая величина может быть построена как скалярное произведение аксиального (**A**) и полярного (**P**) векторов, связанных с хиральным объектом:

$$\chi = (\mathbf{A}\mathbf{P}).$$

Действительно, хорошо известно, что оптическая активность (естественная) наблюдается только у хиральных молекул, принадлежащих к точечным группам, не содержащим зеркально-поворотных элементов (и для которых разрешены как электродипольный, так и магнитодипольный переходы):

$$\langle i|\mathbf{d}|j\rangle \langle j|\mathbf{m}|i\rangle \neq 0;$$

здесь **d** и **m** — операторы электрического и магнитного моментов перехода $i \rightarrow j$ соответственно.

Следовательно, любая комбинация полярного и аксиального полей в принципе может, казалось бы, рассматриваться в качестве возможного источника ФП. Однако фактически требования к источнику ФП еще более жесткие. Дело в том, что, как показывает анализ^{63–72}, комбинация статических полей, одно из которых описывается аксиальным, другое — полярным векторами (например, **E** и **B** или гравитационное поле и центробежная сила), не является «истинным» ФП (по крайней мере, для равновесных процессов) в том смысле, что воздействие такого ФП на химические превращения в хиральной системе не приводит к асимметрии, т.е. неравенству концентраций L- и D-изомеров. Для того чтобы продемонстрировать это, рассмотрим, следуя⁶⁷, простой пример.

Пусть имеется химическая система, в которой происходит превращение ахиральных молекул в L- и D-молекулы-изомеры в присутствии ФП, источником которого является комбинация статических полярного **P** и аксиального **A** полей: $L \rightleftharpoons B \rightleftharpoons D$. Состояние молекул в присутствии ФП обозначено символом (*M*, **P**, **A**), где *M* = L, D. Введем две операции симметрии — обращение времени (*T*) и операцию зеркального отражения ($\hat{\sigma}$). Поскольку

$$\hat{\sigma}\mathbf{P} = \mathbf{P}, \quad \hat{\sigma}\mathbf{A} = -\mathbf{A}$$

и

$$\hat{T}\mathbf{P} = \mathbf{P}, \quad \hat{T}\mathbf{A} = -\mathbf{A},$$

то можно записать

$$(L, \mathbf{P}, \mathbf{A}) \xrightarrow{\hat{\sigma}} (D, \mathbf{P}, -\mathbf{A}) \xrightarrow{\hat{T}} (D, \mathbf{P}, \mathbf{A}). \quad (21)$$

Уравнение (21) указывает, что L-изомеры имеют ту же самую энергию, что и D-изомеры. Поскольку статистические суммы молекул-изомеров идентичны, то из (21) следует, что их равновесные концентрации будут равны, и в присутствии ФП

$$x_L = x_D.$$

«Истинным» ФП (по терминологии, предложенной Л. Барроном) является такое асимметрическое воздействие, которое обладает свойством «спиральности», т.е. те физические поля, излучения и т.д., которые «могут существовать в двух энантиомерных формах, преобразующиеся в свой антипод под действием пространственной инверсии, но не меняющиеся при обращении времени в сочетании с каким-либо пространственным вращением»^{68–72}. К таким ФП из перечисленных выше относятся следующие: циркулярно-

поляризованный свет, комбинация магнитного поля и линейно-поляризованного света, поляризованные продукты β -распада, слабые нейтральные токи (табл. IV).

Таблица IV. Физические факторы преимущества

Тип ФП	«Истинный» (+) или «мнимый» (-)	g
Циркулярно поляризованный свет	+	$10^{-2} \div 10^{-4}$
Статическое магнитное поле (СМП) (В)	—	
Статическое электрическое поле (СЭП) (Е)	—	
Гравитационное поле (ГП) (G) СМП+СЭП	—	$\chi_i (EB)$
Вращение (кориолисовы силы)+ГП	—	$\chi_j ([\omega v] G) - \chi_j (\Omega G)$
СМП+ГП	—	$\chi_m (BG)$
Вращение+СМП+СЭП	+	$\chi_n (\omega [EB])$
Вращение+СМП+ГП	+	$\chi_p (B [\omega G])$
СМП+линейно поляризованный свет	+	$\chi_r (BK)$
Слабые нейтральные токи	+	$\chi_q z^5 10^{-20} \frac{1}{k_B T} \sim 10^{-17}$
Продольно поляризованные β -частицы	+	$h_e \frac{\sigma^L - \sigma^D}{\sigma^L + \sigma^D} \sim 10^{-11}$

Обозначения: χ — фактор, определяемый молекулярной структурой; h_e — «спиральность» β -частиц $\langle \hat{s} \hat{p} \rangle$, где $\hat{s}$ и $\hat{p}$ — операторы спина и импульса β -частицы; $\sigma^{L, D}$ — сечения взаимодействия поляризованных β -частиц с молекулами; z — заряд ядра

5.2. Локальные ФП. 5.2.1. *Циркулярно-поляризованный свет* (ЦПС). Асимметрия продуктов реакции при фотолизе рацемата с помощью ЦПС была экспериментально обнаружена почти 60 лет назад⁷³ и до сих пор этот метод асимметрического синтеза используется в лабораторной практике (см., например,⁷⁴). Солнечный свет, циркулярно поляризованный в сумерки у поверхности в ИК области спектра (800 нм), составляет величину 0,1 % всего потока⁷⁵. Однако в УФ области, являющейся наиболее реакционно-способной для фотохимических процессов, не обнаружено циркулярной поляризации, достаточной для асимметрического фотолиза, т.е. она составляет величину, меньшую 0,01 %. Следует также подчеркнуть, что циркулярная поляризация солнечного света является следствием сохраняющих четность электромагнитных взаимодействий в атмосфере Земли, и таким образом ЦПС может быть лишь локальным ФП и, в среднем по всей поверхности Земли и с учетом ее вращения эффект, обусловленный ЦПС, должен исчезнуть.

5.2.2. *Магнитное поле, гравитационное поле и т.д.* Поскольку такие источники, как магнитное, гравитационное поле, центробежные силы, возникающие в вихрях и т. п., не удовлетворяют даже необходимому простейшему требованию, предъявляемому к источникам ФП (им нельзя сопоставить псевдоскаляр), то они не могут рассматриваться в качестве ФП.

5.2.3. *Комбинации статических аксиальных и полярных полей.* Согласно разделу 5.1 в химических реакциях, протекающих в равновесных условиях, невозможно получить асимметрию с помощью подобных ФП.

Отметим также, что недавно предложенная гипотеза о ФП, обусловленном взаимодействием индуцированного движением ионов среды магнитного момента молекул с магнитным полем Земли^{76–78}, также сталкивается с указанными выше трудностями: такой ФП, как показывает анализ, по классификации Баррона не является истинным.

Следовательно, к сообщениям об асимметрии продуктов реакций, полученных в экспериментах с такими ФП (например, реакция асимметрического синтеза в коллинеарных электрическом и магнитном полях⁵⁰, синтез во вращающемся сосуде^{51,53,55}), следует относиться с большой осторожностью. Отметим, что в тщательных экспериментах⁵⁴, где изучалась возможность асимметрических превращений во вращающемся сосуде, асимметрия продуктов реакции не была обнаружена.

Есть основания полагать, что выводы, полученные при рассмотрении равновесных процессов под действием таких ФП, применимы и к процессам, протекающим в неравновесных условиях⁶⁷, хотя высказывается и противоположная точка зрения^{70–71}. Однако этот вопрос требует дальнейших исследований⁷².

Допустим, однако, что ФП данного типа для неравновесных процессов является «истинным». К. Мид и А. Московитц, исходя из условий эксперимента по асимметрическому синтезу во вращающемся сосуде⁵³, оценили величину эффекта и показали, что в данном случае $g < 10^{-17}$. Если учесть, что скорость вращения реакционного сосуда составляла величину $\sim 1,4 \cdot 10^4$ об/мин, что, конечно, намного превышает скорости вращения в атмосферных вихрях и вращения газовых струй при извержениях вулканов, то в естественных условиях $g \ll 10^{-17}$. Следовательно, $\eta_{\max} = g \ll 10^{-17}$. Очевидно, что ФП с такой амплитудой не мог играть никакой роли в нарушении зеркальной симметрии «первичного бульона».

Заканчивая краткий обзор гипотезы локальных факторов преимущества, обратим внимание читателей на присущие ей принципиальные трудности. Во-первых, максимально достижимая асимметрия не превышает (даже в эксперименте) величин $\sim 10^{-2}$ (эксперименты по фотолизу в пучке ЦПС), чего в свете результатов, изложенных в разделе 2, явно далеко недостаточно с точки зрения проблемы происхождения хиральной чистоты. Во-вторых, до сих пор не было предложено ни одного реального локального ФП, распределение которого на Земле обладало бы асимметрией для планеты в целом. Отметим также, что и один из наиболее «старых» и популярных источников ФП — энантиоморфные кристаллы кварца, на которых может происходить стереоселективная сорбция молекул-изомеров — представлен на Земле, как показывают детальные исследования распространенности таких кристаллов, рацемической смесью^{77,78} — вопреки многочисленным утверждениям, что распространенность L-кварца на 0,1 % выше, чем его D-антипода. Этот факт является серьезным аргументом против популярной ныне гипотезы Кэйрнса — Смита⁷⁹ о ключевой роли глинистых минералов в происхождении самореплицирующихся систем.

Таким образом, процессы, протекающие под действием локальных ФП на Земле, могут приводить к образованию на нашей планете лишь рацемической смеси зеркальных изомеров, по крайней мере, в рамках эволюционного сценария возникновения хиральной чистоты.

5.3. Г л о б а л ь н ы е ФП. Открытие несохранения четности в слабых взаимодействиях элементарных частиц^{80,81} дало физическую основу для предположения о том, что асимметрия биосферы — следствие несохранения четности в слабых взаимодействиях.

В литературе обсуждаются два механизма возможного влияния несохранения четности. Один из них связан с так называемыми нейтральными токами. Отметим, что еще в 1925 г. Ле-Бель⁸² высказал смелое, но в то время чисто умозрительное предположение о том, что атомы обладают внутренней хиральностью. Физическая основа такого предположения была обнаружена значительно позже и связана с ролью слабых взаимодействий во взаимодействии электронов атомных оболочек с нуклонами ядра — существованием нейтральных токов⁸³. Нарушение четности связано с векторным нейтральным бозоном z_0 ⁸⁴. Благодаря нейтральным токам электронная структура атома

может обладать незначительной внутренней хиральностью. (Экспериментальное изучение оптической активности, обусловленной нейтральными токами, в настоящее время ведется в парах тяжелых металлов^{85–88}.) Правые и левые молекулы — зеркальные изомеры — вследствие этого могут, как уже упоминалось ранее, весьма незначительно различаться энергетически (теоретические оценки возможной энергетической неэквивалентности молекул-антиподов будут даны ниже). Соответственно и константы скоростей химических реакций (синтеза, деструкции, полимеризации и т.д.), в которых участвуют энантиомеры, могут быть, хотя и в очень слабой степени, различными. Экспериментальное обнаружение подобных различий, по-видимому, находится за пределами современных возможностей, однако многие авторы высказывали предположение, что физико-химические процессы, которые предположительно лежат в основе химической эволюции, обладают способностью накапливать и усиливать подобные незначительные различия, что могло привести, в принципе, к макроскопическому избытку одной из изомерных форм органического вещества (см., например,^{61,89–91}).

Другой возможный механизм связан с влиянием радиоактивных излучений на процессы химических превращений (синтеза или деструкции) зеркальных изомеров. Несохранение четности при β -распаде приводит, как известно, к преимущественному появлению продольно-поляризованных электронов (или позитронов). Такие электроны (позитроны), либо прямо взаимодействуя с хиральными молекулами, либо порождая в веществе тормозное излучение, содержащее циркулярно-поляризованную компоненту, селективно взаимодействующую с антиподами, могут приводить к появлению избытка одного из антиподов в ходе физико-химических превращений в химической системе.

5.3.1. *Слабые нейтральные токи.* Слабые нейтральные токи (СНТ) возмущают стационарные состояния атомов и молекул, «снимая» энергетическое вырождение для антиподных состояний хиральной молекулы. Действительно,

$$\langle L | \hat{H}_{\text{WNC}} | L \rangle = - \langle D | \hat{\sigma}^{-1} \hat{H}_{\text{WNC}} \hat{\sigma} | D \rangle,$$

и уровни энергии двух антиподов различаются за счет СНТ на величину

$$\Delta E_{\text{WNC}} = 2 \langle L | \hat{H}_{\text{WNC}} | L \rangle$$

($\hat{H}_{\text{WNC}}$ — потенциал, описывающий вклад СНТ, $\hat{\sigma}$ — оператор пространственной инверсии).

Используя модель атома в хиральном потенциале, можно получить оценку ΔE_{WNC} по порядку величины^{92–95}:

$$\Delta E_{\text{WNC}} \approx qZ^5 \cdot 10^{-20} \text{ а.е.} = qZ^5 \cdot 10^{-14} \text{ Дж/моль},$$

где Z — атомный номер, а q — фактор структурной асимметрии. Потенциал H может быть представлен в виде суммы трех потенциалов парных взаимодействий^{93–95}:

$$\hat{H}_{\text{WNC}} = \hat{H}_{\text{WNC}}^{\text{ee}} + \hat{H}_{\text{WNC}}^{\text{pe}} + \hat{H}_{\text{WNC}}^{\text{ne}},$$

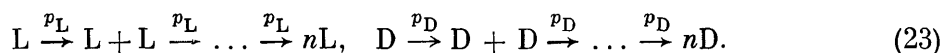
где $\hat{H}_{\text{WNC}}^{\text{ee}}$ — электрон-электронный, $\hat{H}_{\text{WNC}}^{\text{pe}}$ — протон-электронный, $\hat{H}_{\text{WNC}}^{\text{ne}}$ — нейтрон-электронный потенциалы. Потенциал $\hat{H}_{\text{WNC}}^{\text{ne}}$ дает преимущественный вклад в расщепление ΔE_{WNC} энергии хиральных молекул-антиподов за счет СНТ. Два других потенциала — $\hat{H}_{\text{WNC}}^{\text{ee}}$ и $\hat{H}_{\text{WNC}}^{\text{pe}}$ — зависят от $(1 - 4 \sin^2 \theta_{\text{W}})$, т.е. от угла Вайнберга. Экспериментальные значения $\sin^2 \theta_{\text{W}}$ лежат в интервале 0,215–0,23^{99,100}, следовательно, $\hat{H}_{\text{WNC}}^{\text{ee}}$ и $\hat{H}_{\text{WNC}}^{\text{pe}}$ действительно дают существенно меньший вклад, чем $\hat{H}_{\text{WNC}}^{\text{ne}}$. Подробности расчета ΔE_{WNC} можно найти в^{92–98}.

В ряде работ С. Мэзона и Г. Трантера^{93–98,101,102} были проведены расчеты ΔE_{WNC} , обусловленной СНТ, для нескольких органических соединений, в том числе и для некоторых аминокислот (аланин, валин, серин)^{93–95}, пептидов^{93–98} и возможных предшественников сахаров — тетрагидрофуранов^{101,102}. Авторам удалось показать, что СНТ сдвигают энергетические уровни антиподов, так что L-изомеры аминокислот обладают меньшей энергией, чем D-изомеры. Аналогичный результат получен и для предшественников Сахаров — D-изомеры имеют энергетическое преимущество перед L-изомерами. Это означает, что знак хиральности биосферы и знак хиральности ФП, обусловленного СНТ, совпадают. Энергетическое различие антиподов (как аминокислот, так и тетрагидрофуранов) составляет величину порядка 10^{-20} а.е. (10^{-14} Дж/моль), и мера такого ФП составляет величину

$$g \approx \frac{\Delta E_{\text{WNC}}}{k_B T} \approx 10^{-17} \quad (22)$$

($T = 300$ K).

Таким образом, ФП, обусловленный СНТ, крайне мал. Однако до недавнего времени гипотеза о том, что в процессе синтеза полимеров даже такой слабый ФП, как СНТ, может привести к доминированию одной из изомерных форм, была весьма популярной. Суть этой гипотезы, которая впервые была предложена японским химиком Ямагатой⁸⁹, в следующем. Пусть в химической системе идет процесс образования левых (L) и правых (D) полимеров длиной n по схеме



В присутствии ФП вероятности p_L и p_D немного различаются:

$$p_L = p(1 + g), \quad p_D = p(1 - g).$$

Решение кинетических уравнений, соответствующих схеме (23), приводит к следующему соотношению числа левых и правых полимеров длиной n :

$$\frac{N_L^{(n)}}{N_D^{(n)}} = e^{gn}.$$

Однако легко видеть, что даже очень больших молекул ($n = 10^6$) при реальном значении $g \sim 10^{-17}$, хиральная поляризация в такой системе не будет превышать величины

$$\eta_{\max} = \frac{1 - \exp(gn)}{1 + \exp(gn)} \approx gn \sim 10^{-11} \quad (24)$$

(ранее предполагали, что несохранение четности в слабых взаимодействиях может приводить к значениям $g \gg 10^{-7}$). Более того, как показано в работе¹⁰³, учет обратных реакций в схеме (23), которые реально всегда протекают наряду с прямыми реакциями, и конечной стереоселективности приводит к тому, что

$$\frac{N_L^{(n)}}{N_D^{(n)}} = 1,$$

т.е. среда остается рацемической.

Оценим $\eta_{\max}$ и другим способом. Пусть константа скорости (вероятность p) включения изомера чужой хиральности в синтезируемую цепь не превышает $10^{-6} \div 10^{-8}$ (что является заниженной для химических процессов оценкой, характерной для биохимических реакций в современных организмах). Тогда из (24) получаем

$$\eta_{\max} \approx \frac{g}{p} = 10^{-11} - 10^{-9}.$$

Таким образом, в рамках «простых», эволюционных гипотез проблема возникновения хиральной чистоты биосферы за счет ФП, обусловленного СНТ, не получила своего решения.

5.3.2. β -распад. Наиболее популярный на сегодня механизм влияния продуктов β -распада на хиральные молекулы — их асимметрический радиолиз под действием продольно поляризованных электронов и позитронов (см., например, ^{104–106}). Наибольший интерес представляет радиолиз при распаде таких ядер, как ^{14}C , ^{40}K , ^{235}U и ^{26}Al , широко представленных в земной коре, океане и биосфере.

Асимметрия радиолиза молекул-антиподов при их взаимодействии с продольно-поляризованными β -излучениями может быть представлена в следующем виде ^{107–108}:

$$A_R = |h(e^\pm)| H_R(E, Z); \quad (25)$$

здесь $h(e^\pm) = \langle \hat{s}_i \hat{p}_i \rangle$ — спиральность i -го электрона (позитрона) — степень корреляции между спином частицы $\hat{s}_i$ и ее импульсом $\hat{p}_i$, Z — атомный номер ядра, а

$$H_R = \frac{\sigma^+(L) - \sigma^-(L)}{\sigma^+(L) + \sigma^-(L)} = \frac{\sigma^\pm(L) - \sigma^\pm(D)}{\sigma^\pm(L) + \sigma^\pm(D)} \quad (26)$$

— асимметрия взаимодействия продольно-поляризованных β -частиц с L- и D-изомерами ($\sigma^\pm$ — сечение взаимодействия молекул с частицами положительной (отрицательной) «спиральности»). В интервале энергий $100 < E < 500$ кэВ, H_R (в нерелятивистском борновском приближении) может быть представлена в виде ¹⁰⁹

$$H_R \approx \frac{q_R (\alpha Z)^2}{2E \ln E}, \quad (27)$$

где q_R — фактор молекулярной диссимметрии при радиолизе молекул (зависящий от структуры конкретных молекул). Для $E = 100$ кэВ (типичное значение энергии электронов при β -распаде) (27) сводится к

$$H_R = 10^{-5} q (\alpha Z)^2. \quad (28)$$

Если взять $q_R \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$ (амплитуда кругового дихроизма на полосах поглощения аминокислот), то для асимметрии H_R радиолиза аминокислот ($Z = 6$) получаем

$$H_R = 10^{-10} \div 10^{-11}. \quad (29)$$

Таким образом, даже в случае 100 %-ной поляризации β -частиц

$$10^{-11} < A_R < 10^{-10}. \quad (30)$$

Реально же $h(e^\pm) = f(E) \ll 1$ и $A_R < 10^{-11}$. Следует учесть также, что $h(e)$ растет с ростом E , в то время как реакционная способность β -частиц при этом падает, что еще более уменьшает асимметрию продуктов реакции.

В работе Я. Б. Зельдовича и Д. Б. Саакяна ¹¹⁰ получены аналогичные результаты для асимметрии радиолиза хиральных молекул релятивистскими β -частицами:

$$H_R \approx \alpha^2 \frac{v}{c} \frac{\text{Im}(\mathbf{d}\mathbf{m})}{|\mathbf{d}|^2}, \quad (31)$$

где $\mathbf{d}$ и $\mathbf{m}$ — электро- и магнитодипольные моменты при переходе молекулы из одного состояния в другое в ходе реакции радиолиза, v — скорость электрона. Переходы на сильных полосах поглощения, которые доминируют в сечении реакции, приводят к следующей оценке:

$$\frac{(\mathbf{d}\mathbf{m})}{|\mathbf{d}|^2} \sim 10^{-6}.$$

В этом случае для электронов с $E = 100$ кэВ вновь получаем

$$H_R = 10^{-11}.$$

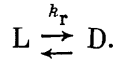
Легко видеть, что A_R практически совпадает с g , т.е. для радиолиза под действием продольно-поляризованных частиц β -распада оценка для амплитуды ФП

$$g \approx A_R \lesssim 10^{-10} \div 10^{-11}. \quad (32)$$

Асимметрический радиолиз антиподов описывается следующей схемой реакций:



Однако при этом идет и эффективная радиорацемизация



Согласно табл. III и формуле (20) максимально достижимое значение хиральной поляризации в таком процессе зависит от отношения меры ФП g к эффективной константе скорости рацемизирующего процесса $k_R = 2k_r/(k_d^L + k_d^D)$ следующим образом:

$$\eta_{\max} = \frac{g}{k_R} \left\{ 1 + \left[1 + \left(\frac{g}{k_R} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}^{-1}. \quad (34)$$

Величина k_R для радиолиза легко оценивается. Константа скорости k_d радиолиза варьируется для различных аминокислот от $5 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ (в случае β -распада ^{40}K и ^{14}C) до $5 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$ для «природного» ядерного реактора (типа Окло)^[11]. Константа скорости радиорацемизации составляет величину $k_r \sim 10^{-14} - 10^{-12} \text{ с}^{-1}$ ^[12]. Таким образом, $k_R \sim 10^{-5} - 10^{-2}$. Следовательно, из (34) получаем следующую оценку для величины:

$$r_{\max} = \frac{g}{k_R} \sim 10^{-9} \div 10^{-11}. \quad (35)$$

Более подробные расчеты (на основе формулы (34)) с учетом зависимости констант скоростей реакций от температуры даны в ^[11] и приведены на рис. 15.

Оценка (35) приводит к выводу, что ФП, обусловленный несохранением четности при β -распаде, не мог быть источником сильного нарушения зеркальной симметрии в ходе предбиологической эволюции в рамках эволюционного сценария..

Основываясь на результатах настоящего раздела, можно сделать вывод, о том, что и те сенсационные результаты по β -радиолизу рацематов, о которых время от времени сообщалось в научной литературе, например ^[113-116], являлись артефактами и впоследствии либо признавались ошибочными самими авторами (см., например, ^[117]), либо убедительно опровергались (см., например, ^[118-120]).

Подводя итоги обсуждению гипотезы влияния ФП на нарушение зеркальной симметрии в ходе эволюции первобытной органической среды, можно с уверенностью заключить, что эта гипотеза сталкивается со столь принципиальными трудностями, что возникают весьма серьезные сомнения в том, что она способна послужить основой сценария возникновения хиральной

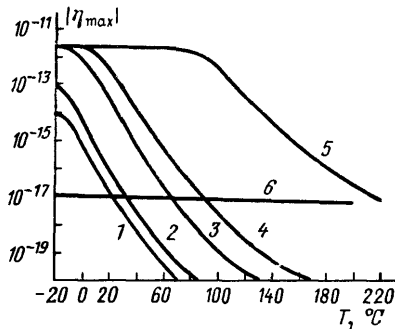


Рис. 15. Зависимость $|\eta_{\max}|$ от T для радиолиза аланина в водном растворе под действием естественных источников β -излучения ^[11]. 1 — ^{40}K , ^{14}C в океанах, 2 — средняя β -радиоактивность земной коры, 3 — урановые месторождения, 4 — ^{26}Al , 5 — «естественный» урановый реактор (^{235}U) (типа Окло), 6 — СШТ(WNC)

чистоты биосферы. Совершенно очевидно, что рацемизирующие и нейтральные процессы, рассматривавшиеся в рамках данной гипотезы, даже при наличии ФП не способны разрушить исходно рацемическое состояние органической среды. Теоретический анализ и экспериментальные данные, имеющиеся на сегодня, лишь подтверждают этот вывод.

С другой стороны, к середине 70-х годов нашего столетия были накоплены экспериментальные данные, свидетельствующие о неустойчивости рацемического состояния при стереоселективном, кооперативном взаимодействии молекул — зеркальных изомеров даже в маловязких жидкостях. В это же время начало складываться новое направление в исследовании неравновесных процессов и явлений самоорганизации — синергетика. Именно на этой основе был сделан шаг к новым представлениям в проблеме нарушения зеркальной симметрии в ходе предбиологической эволюции на Земле. Следует подчеркнуть, что весьма важную роль в разработке этого направления сыграли работы Л. Л. Морозова^{124–126}, в которых была сформулирована концепция спонтанного нарушения зеркальной симметрии органической материи в ходе эволюции.

6. Спонтанное нарушение зеркальной симметрии — сценарий «хиральной катастрофы». Как ни привлекательна идея объяснения «левизны» биоорганического мира нарушением симметрии между левым и правым в мире элементарных частиц, результаты, изложенные в предыдущем разделе, исключают такую «трансляцию» асимметрии, по крайней мере, в рамках «эволюционного сценария», т.е. при постепенном и непрерывном накоплении ФП в ходе биопоэза.

Альтернатива сценарию постепенного накопления ФП — спонтанное нарушение зеркальной симметрии предбиологической органической среды, самоорганизация оптических изомеров в процессе химической эволюции.

Нарушение зеркальной симметрии и образование хирально чистых форм органического вещества с этой точки зрения явилось следствием развития и усиления в ходе предбиологической эволюции таких флуктуации, которые соответствовали незначительному вначале преобладанию одного из энантиомеров. Впервые эта мысль была высказана Пирсоном¹²¹ при обсуждении известной работы Джеппа «Стереохимия и витализм»¹²². Пирсон предположил, что молекулярные образования на ранних стадиях эволюции случайно могли иметь нерацемический состав. Отбор в дальнейшем молекул того же типа хиральности из рацемического окружения послужил основой для появления макроскопического избытка одного из антиподов.

Гипотеза спонтанного нарушения зеркальной симметрии, согласно которой при определенных условиях зеркально-симметричное состояние теряет устойчивость и происходит спонтанное нарушение зеркальной симметрии, скачкообразный переход к хирально-упорядоченному состоянию, получила в последние годы серьезное обоснование^{38,123–129}. Согласно этой теории процесс, ведущий к самоорганизации хирально-чистых форм органического вещества, основан на кооперативных взаимодействиях флуктуации антиподного состава среды в ходе совокупности физико-химических превращений, определившей формирование первых живых систем. Таким образом, рассматриваемая проблема лежит в русле широко обсуждающейся в современном естествознании проблемы спонтанного нарушения симметрии.

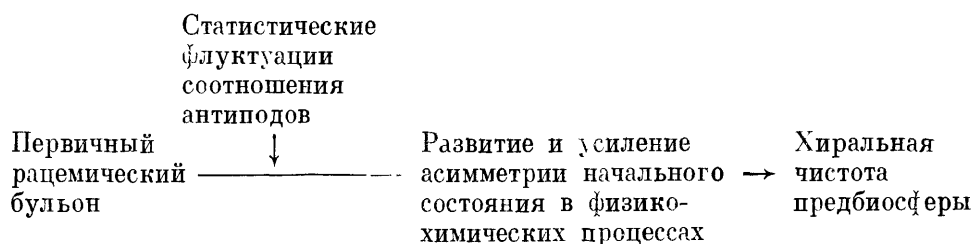
Представления о спонтанном нарушении симметрии играют важную роль в теории таких явлений, как фазовые переходы, приводящие к ферромагнетизму, сверхпроводимости, сверхтекучести^{130,131}, возникновению когерентных излучений³⁹. Эти же представления лежат в основе современных концепций о свойствах физического вакуума¹³², о ходе эволюции Вселенной в «горячей модели»¹³⁴ и в основе современной теории взаимодействия элементарных частиц¹³⁴. Спонтанное нарушение симметрии — основа теории возникновения пространственной и временной упорядоченности в химиче-

ских и биохимических процессах, развиваемой в работах школы Пригожина⁴⁰ и основа нового направления в науке — синергетики³⁹. К спонтанному нарушению симметрии фактически сводятся такие ключевые для биологии проблемы, как морфогенез и дифференциация, вопросы популяционной динамики^{135,136}. Даже само возникновение жизни рассматривалось с этих позиций¹³⁷.

Помимо единой концепции эти проблемы объединены и общим математическим аппаратом — теорией бифуркаций^{39,40,138}.

На основе представлений и методов теории неравновесных процессов, (диссипативных структур) удалось установить общие физические принципы нарушения зеркальной симметрии в эволюции органического вещества^{38,124–129}. Причину дерацемизации органической первобытной среды с этой точки зрения не следует искать в виде каких-либо априорных различий в динамике эволюции левых и правых зеркально-изомерных молекул. В основе нарушения симметрии лежит неустойчивость рацемического состояния, благодаря которой любые, сколь угодно малые, флуктуационные отклонения соотношения концентрации изомеров от рацемата, автокаталитически усиливаясь, способны привести к практически полному преобладанию одной из изомерных форм в конечном состоянии эволюционного процесса на стадии предбиологической эволюции.

Гипотезу спонтанного нарушения зеркальной симметрии можно представить в виде следующей схемы:



Подчеркнем, что согласно гипотезе спонтанной дерацемизации повторение всей совокупности событий, приведших к появлению хиральной чистоты, а затем и жизни на Земле, с равным успехом способно привести к такой биосфере, которая использует D-аминокислоты и L-сахара.

Следует отметить, что в последнее время этот сценарий завоевывает все большее признание, в том числе и среди сторонников идеи решающего влияния ФП фундаментальной природы (СНТ, поляризованные излучения), которые привлекают идею спонтанной дерацемизации для «усиления» ФП в ходе неравновесного фазового перехода рацемат — хирально упорядоченная среда^{139,140}.

Спонтанное нарушение зеркальной симметрии при кристаллизации растворов оптически активных соединений наблюдал еще Л. Пастер¹⁴¹. Он же впервые обнаружил, что для этого необходимо выполнение определенных условий: если кристаллизация идет при температуре ниже критической (для данного соединения), то выпадают хирально-чистые кристаллы, если же температура выше критической, то выпавшие из раствора кристаллы оказываются рацемическими.

Теоретическое объяснение этому явлению было дано в работе⁹, где на базе теории регулярных растворов было показано, что спонтанное разделение рацемической смеси антиподов обусловлено при наличии критических условий стереоселективностью взаимодействий молекул-изомеров различной хиральности (различие энергий взаимодействий изомеров — $E_{LL} = E_{DD} \neq E_{LD}$). Переход от совместной к раздельной кристаллизации связан с переходом типа «беспорядок — порядок».

Идея доминирующей роли стереоселективных, кооперативных взаимодействий антиподов, приводящих к возникновению положительной обратной связи по хиральной упорядоченности, лежит и в основе сценария спонтанного нарушения зеркальной симметрии органического вещества в ходе химической эволюции. Уже на самых ранних этапах предбиологической эволюции произошел своеобразный «фазовый переход», дерацемизовавший «первобытный бульон».

6.1. Схема спонтанного нарушения зеркальной симметрии. Возможные схемы превращений молекул-изомеров, моделирующие спонтанную дерацемизацию, изучаются в последние десятилетия весьма интенсивно (см., например, ^{142–147}). Однако общие требования к схемам такого типа, независимо от конкретных реализаций и деталей, были установлены в ^{38,124–129}. Обратившись к табл. III раздела 4, легко увидеть, что любая схема спонтанного нарушения симметрии должна содержать дерацемизующий «блок»:

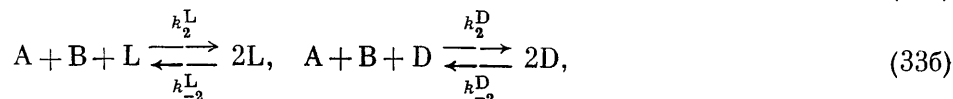


или



(блоки X и XI в табл. II). Следует подчеркнуть, что за реакциями (36) и (37) могут скрываться сложные цепи многостадийных превращений, эффективно сводящиеся к ним.

Наибольшую популярность приобрела схема, впервые предложенная Ф. Франком ¹⁴⁸ (табл. III), которая в современной литературе обычно записывается в следующем виде:



где $k_i^{L,D}$ — константы скоростей соответствующих реакций. (В исходной схеме Франка отсутствовали стадия (38a) и обратные реакции в стадии (38b).) На этой схеме мы продемонстрируем основные особенности сценария спонтанной дерацемизации (бифуркационного сценария).

В переменных η и $\theta = (k_2/2k_1)(x_L + x_D)$ динамические уравнения, отвечающие модели (38), будут иметь вид ($k_i^L = k_i^D = k_i$):

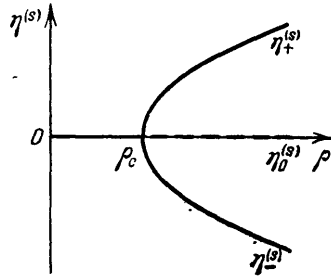
$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{d\tau} &= -\frac{\rho}{\theta} \eta + a\theta(\eta - \eta^3), \\ \frac{d\theta}{d\tau} &= \rho + \rho\theta - b\theta^2 - a\theta^2(1 - \eta^2); \end{aligned} \quad (39)$$

здесь

$$\begin{aligned} \tau &= k_2 Q t, \quad Q = \frac{4k_1 k_{-2}}{k_2^2 (k_3 - k_{-2})}, \\ \rho &= \frac{x_A x_B}{Q}, \quad a = \left(\frac{k_3}{k_{-2}} - 1 \right), \quad b = \left(\frac{k_3}{k_{-2}} + 1 \right). \end{aligned}$$

Обратим внимание на то, что уравнение для η имеет характерную структуру вида $\alpha(\theta)\eta - \beta(\theta)\eta^3$. Выберем в качестве управляющего параметра $\rho = x_A x_B / Q$ (x_A и x_B — концентрации ахиральных предшественников). Легко видеть, что существует значение $\rho = \rho_c$, такое, что в области $\rho < \rho_c$ (докритическая область) единственным устойчивым состоянием системы (38),

является рацемическое ($\eta = 0$). При достижении точки бифуркации $\rho = \rho_c$ это состояние теряет устойчивость, и в закритической области $\rho > \rho_c$ появляются два устойчивых зеркально сопряженных состояния



$$\eta_{\pm}^{(s)} = -\eta_{\mp}^{(s)} = \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho}\right)^{1/2}$$

(бифуркационная диаграмма приведена на рис. 16).

Тис. 16. Бифуркационная диаграмма уравнения (39)

Следует подчеркнуть, что формирование асимметричных состояний $\eta_{-}^{(s)}$ и $\eta_{+}^{(s)}$ (дерецемизация системы) не связано с действием ФП (как, например, в системах нейтрального типа), а обусловлено динамическими свойствами самой системы, процессами превращений зеркальных

изомеров. Если в начальный момент времени система находилась в рацемическом (в среднем) состоянии, то вероятность обнаружить ее в состоянии $\eta_{+}^{(s)}$ равна вероятности обнаружить ее и в состоянии $\eta_{-}^{(s)} = -\eta_{+}^{(s)}$. Таким образом, в сценарии спонтанного нарушения зеркальной симметрии «знак» хиральной чистоты предбиосферы — результат запоминания случайного выбора знака флуктуации $\text{sign}(\eta^{(s)}) = \text{sign}(\eta_0)$ начального состояния^{38, 128, 129}.

6.2. «Усиление» ФП в ходе спонтанной дерецемизации. В последние годы активно дискутируется вопрос о том, мог ли ФП,

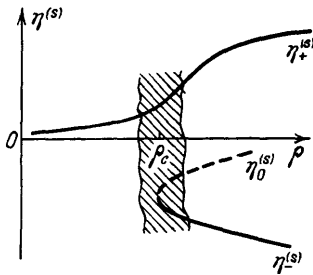


Рис. 17. Бифуркационная диаграмма системы (38) при наличии ФП. Заштрихована область сильного поля

обусловленный СНТ, определить «знак» хиральной чистоты биосферы (см. раздел 5 и, например, 38, 108, 149–155 и цитированную в этих работах литературу). При этом высказывается точка зрения, что системы, способные к спонтанной дерецемизации, обладают способностью «усиления» даже таких слабых ФП. Более того, авторы работ^{151–153} выдвинули гипотезу об аномально высокой чувствительности кооперативных хиральных систем типа (38) при «медленном прохождении критической точки». Предполагается, что в результате такой динамики системы и ничтожно малый ФП ($g \sim 10^{-17}$), даже при наличии флуктуации, сможет определить знак хиральности конечного состояния системы. Таким образом, физически

вопрос об «усилении» ФП в системах дерецемизующего типа сводится к вопросу о конкуренции ФП и статистических флуктуаций.

Динамические уравнения, отвечающие системе (38), при наличии ФП приобретают вид

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{d\tau} &= \frac{\rho}{\theta} (g - \eta) + a\theta (\eta - \eta^3), \\ \frac{d\theta}{d\tau} &= \rho + \rho\theta - b\theta^2 - a\theta^2 (1 - \eta^2), \end{aligned} \quad (40)$$

где $g = (k_1^L - k_1^D)/(k_1^L + k_1^D)$; остальные обозначения те же, что и в (39). Бифуркационная диаграмма, соответствующая (40) (рис. 17), отличается от бифуркационной диаграммы для случая ФП = 0. Анализ показывает, что действие ФП приводит к существенным изменениям $\eta^{(s)}(\rho)$ лишь в области «сильного поля» $|\rho/\rho_c - 1| \sim g^{2/3}$. Вне этой области («слабое поле») изменения $\eta^{(s)}(\rho)$ малы, $\sim g$. Нетрудно видеть, что ФП выделяет одну ветвь устойчивых стационарных состояний, а именно $\eta_{+}^{(s)}$ при $g > 0$. Следовательно, если химическая система, стартующая из рацемического (в среднем) состояния, несмотря на наличие статистических флуктуаций, достигает $\eta_{+}^{(s)}$,

то роль ФП в формировании «знака» хирально упорядоченного состояния естественно считать определяющей. В ^{154,155} показано, что механизмы «усиления» ФП в области «сильного поля» и в области «слабого поля» существенно различны.

В области «слабого поля» ($\rho \gg \rho_c$), хотя рацемическое состояние и попадает в область притяжения стационара $\eta_+^{(s)}$, при $\rho \gg \rho_c$ граница $\eta_0^{(s)}$ области притяжения альтернативного состояния $\eta_-^{(s)}$ находится на расстоянии $\sim g$ от значения $\eta = 0$. Поэтому в силу малости g проблема «усиления» ФП — прежде всего проблема «приготовления» начального состояния. Нетрудно понять, что эффективного усиления можно ожидать лишь в случае, если амплитуда флуктуации $\sigma_{\eta}^{1/2}$ в начальном состоянии много меньше g ^{38,149}. Поскольку амплитуда флуктуации хиральной поляризации определяется ресурсом хирального материала N_x ($\sigma_{\eta} = N_x^{-1}$), то при $g \sim 10^{-17}$ усиление возможно лишь в системах «глобального» масштаба ^{38,149,156}:

$$N_x \gg g^{-2} \sim 10^{34}. \quad (41)$$

В противном случае ($N_x \ll g^{-2}$) вероятности достижения стационарных состояний $\eta_+^{(s)}$ и $\eta_-^{(s)}$ различаются на величину $\sim (g/\sigma_{\eta}^{1/2}) \ll 1$. Смысл условия (41) прост: амплитуда флуктуации хиральной поляризации в рацемической среде подавляет ФП в системах меньшего масштаба, и знак хиральной поляризации конечного состояния определяется флуктуациями, а не ФП.

Оценка (41) получена в предположении пространственной гомогенности системы. Однако в области слабого поля характерное время эволюции системы мало, и следует учитывать возможную гетерогенность столь больших систем. Я. Б. Зельдович и А. С. Михайлов ¹⁵⁷ исследовали влияние СНТ на кооперативную хиральную систему типа (38) с учетом пространственной диффузии. Они показали, что даже если на самой ранней стадии эволюции произошло случайное разделение среды на «домены» с различными «знаками» хиральности, то ФП, обусловленный СНТ, не может противостоять диффузии и не способен детерминировать хиральность всей предбио-сферы.

В области «сильного поля», т.е. при $|\rho/\rho_c - 1| \lesssim g^{2/3}$, $|\eta| \lesssim g^{1/3}$, временные масштабы изменения переменных η и θ сильно различаются: скорость изменения суммарной концентрации антиподов ($x_L + x_D$) существенно выше скорости изменения хиральной поляризации. Следовательно, θ достигает своего стационарного значения значительно быстрее, чем η . Это позволяет, используя процедуру адиабатического исключения быстрой переменной, редуцировать систему уравнений (40) к одному уравнению, описывающему динамику параметра порядка η (подробности см. в ^{154,155}):

$$\frac{d\eta}{d\tau} = -A\eta^3 + A\left(\frac{\rho}{\rho_c} - 1\right)\eta + Cg, \quad (42)$$

где

$$A = \frac{k_3 - k_2}{2k_3}, \quad C = \frac{k_3 - k_2}{2k_{-2}}.$$

Стохастическое уравнение, соответствующее (42), в рамках ланжевеновского подхода имеет вид

$$\frac{d\eta}{d\tau} = -A\eta^3 + A\left(\frac{\rho}{\rho_c} - 1\right)\eta + Cg + \varepsilon_{\eta}^{1/2}\xi_{\eta}(\tau), \quad (43)$$

где $\varepsilon_{\eta}^{1/2}\xi_{\eta}(\tau)$ — «белый шум» с нулевым средним и амплитудой $\varepsilon_{\eta}^{1/2}$. Подчеркнем, однако, что описание динамики системы (40), эволюционирующей из рацемического состояния, на основе уравнения (43) возможно лишь в области «сильного поля» $|\rho/\rho_c - 1| \lesssim g^{2/3}$, $|\eta| \lesssim g^{1/3}$ и на временах $\tau \lesssim g^{-2/3}$. Вне этой области эволюция системы должна анализироваться на основе системы уравнений (40) с учетом флуктуации.

Прежде чем переходить к исследованию механизма усиления в области сильного поля, заметим, что рацемическое состояние $\eta = 0$ попадает в зону притяжения стационарного состояния $\eta_+^{(s)}$, но находится от границы $\eta_0^{(s)}$ зоны притяжения $\eta_-^{(s)}$ уже не на расстоянии $\sim g$, как в случае слабого поля, а на расстоянии $\sim g^{1/3}$. Следовательно, если амплитуда флуктуации начального рацемического состояния $\sigma_0^{1/2} \ll g^{1/3}$, то система целиком оказывается в зоне притяжения $\eta_+^{(s)}$, выделенного ФП. Условию $\sigma_0^{1/2} \ll g^{1/3}$ в принципе нетрудно удовлетворить. Амплитуда флуктуации хиральной поляризации $\sigma_0^{1/2}$ определяется исходным числом хиральных частиц: $\sigma_0^{1/2} = N_x^{-1/2}$ ($N_x = N_A V \theta$, где N_A — число Авогадро, а V — объем системы). Для систем лабораторного масштаба ($N_x \sim 10^{24}$) и $g \sim 10^{-17}$ имеем $\sigma_0^{1/2} \sim 10^{-12}$, что заведомо меньше величины $g^{1/3} \sim 10^{-6}$. Таким образом, задача об усилении ФП в области сильного поля при $N_x > g^{-2/3}$ сводится к анализу динамики среднего значения хиральной поляризации $\bar{\eta}(\tau)$ и ее дисперсии $\sigma(\tau)$.

Эволюция хиральной поляризации в области, охватывающей почти весь интервал $|\eta| \lesssim g^{1/3}$ (за исключением окрестности $\sim g^{2/3}$ стационарных значений $\eta^{(s)} \sim g^{1/3}$), определяется значительно более простым, чем (43), уравнением:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = Cg + \varepsilon_\eta^{1/2} \xi_\eta(\tau). \quad (44)$$

Уравнение Фоккера — Планка, соответствующее (44), есть

$$\frac{\partial}{\partial \tau} P(\eta, \tau) = -\frac{\partial}{\partial \eta} (CgP(\eta, \tau)) + \frac{1}{2} \varepsilon_\eta \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} P(\eta, \tau). \quad (45)$$

Отметим, что для $g = 10^{-17}$ это уравнение неприменимо лишь в очень узкой окрестности значений $\eta^{(s)}$, составляющей всего 10^{-6} от полного интервала изменения η в области сильного поля.

Из (45) получаем уравнения для среднего значения хиральной поляризации $\bar{\eta}(\tau)$ и ее дисперсии $\sigma(\tau)$:

$$\frac{d\bar{\eta}}{d\tau} = Cg, \quad \frac{d\sigma}{d\tau} = \varepsilon_\eta. \quad (46)$$

Отсюда

$$\bar{\eta}(\tau) = Cg\tau, \quad \sigma(\tau) = \varepsilon_\eta \tau \quad (\sigma_0 = 0). \quad (47)$$

Следовательно, отношение «сигнал/шум» $N = \bar{\eta}(\tau)/\sigma^{1/2}(\tau)$, характеризующее «усиление» ФП («сигнал») на фоне флуктуации («шум»), зависит от времени следующим образом (см. также ¹⁵³):

$$N(\tau) = Cg\varepsilon_\eta^{-1/2} \tau^{1/2}. \quad (48)$$

Таким образом, в области сильного поля механизм «усиления» ФП состоит в накоплении ФП и полностью эквивалентен по физическому смыслу сценарию «постепенной эволюции». Действительно, как показано в ^{154,155}, точно так же происходит «усиление» ФП на фоне флуктуации в системах нейтрального типа. Этот вывод представляется скорее естественным, чем неожиданным, поскольку почти во всей области сильного поля доминирующую роль в динамике системы играет именно ФП. Вклад же нелинейных η^3 (дерацемизующих) членов, как, впрочем, и линейных, вдали от стационарных состояний пренебрежимо мал. Следовательно, кооперативные системы не обладают аномально высокой чувствительностью к ФП в окрестности критической точки.

Усиление ФП в области сильного поля, как показывает соотношение (48), зависит не только от величин g и ε_η , но и от длительности T пребывания системы в этой области. Для заданного ФП с мерой g время T не может превышать величину $\tau \sim g^{-2/3}$. При этом максимально достижимое значение-

отношения «сигнал/шум» $N_{\max}$ определяется как

$$N_{\max} = Cg\epsilon_{\eta}^{-1/2}T^{1/2} = Cg^{2/3}\epsilon_{\eta}^{-1/2}. \quad (49)$$

В отличие от нейтральных систем, где эффект «накопления» реализуется только при достаточно слабых рацемизирующих процессах^{154,155}, возможности усиления ФП в области сильного поля ограничены длительностью нахождения системы в этой области, которая имеет масштаб $|(p/p_c) - 1| \sim g^{2/3}$ и для очень малых ФП исключительно узка. Это приводит к тому, что для эффективного усиления необходима жесткая фиксация параметров системы при больших временах $\sim T$. Обойти возникающую проблему, казалось бы, можно путем прохождения окрестности критической точки (области сильного поля) за счет изменения параметра управления с некоторой очень малой скоростью γ . Оценим скорость движения системы через эту область, при которой время T нахождения в ней оказывается достаточным для «накопления» ФП ($N > 1$). Полагая $\tau = \Delta\rho/\gamma$, из (48) получаем ($\Delta\rho \ll g^{2/3}$)

$$N = Cg^{4/3}\epsilon_{\eta}^{-1/2}\gamma^{-1/2}. \quad (50)$$

Следует подчеркнуть, что поскольку эффект накопления определяется только временем T (при заданных g и ϵ_{η}), величину γ нельзя выбирать произвольно — она жестко задается временем $\tau \sim T$.

При анализе вопроса об усилении ФП в сценарии возникновения хиральной чистоты предбиосферы, необходимой для следующего этапа биопоэза — формирования самореплицирующихся структур, необходимо помнить, что речь должна идти о таком усилении, при котором конечное состояние среды должно быть хирально чистым ($\eta = 1$). Это означает, что по крайней мере конечный этап эволюции химической системы должен проходить в области слабого поля. Казалось бы, при медленном прохождении критической точки можно ожидать накопления ФП, достаточного для фиксации системы в окрестности $\eta_{\pm}^{(S)}$. Однако область сильного поля для ФП, обусловленного СНТ, столь узка, что при скорости прохождения, способной обеспечить накопление ФП, оказывается невозможным достичь хирально чистого состояния. Анализ работы¹⁵³ показывает, что даже при благоприятных для гипотезы медленного прохождения параметрах химической системы за время существования Земли ($t = 4,5 \cdot 10^9$ лет) при скорости прохождения, предложенной авторами ($\gamma = 3,2 \cdot 10^{-17} \text{ М}^2\text{с}^{-1}$) и обеспечивающей достаточное накопление ФП, система окажется в области, где достижимое значение хиральной поляризации не будет превышать малую величину $\ll 10^{-2}$, что, конечно, неприемлемо с эволюционной точки зрения. Гипотеза «медленного» прохождения требует дополнительных предложений о весьма специфических условиях, которые могли бы обеспечить резкий переход системы из области сильного поля далеко за критическую точку. И до тех пор, пока отсутствуют основания для таких предложений, определяющую роль СНТ в прохождении биомолекулярной хиральности не только эволюционным, но и бифуркационным путем следует считать необоснованной.

Таким образом, следует признать, что «усиление» не спасает гипотезу о решающей роли глобального ФП в установлении хиральной чистоты, и факт использования в земной биосфере именно L-аминокислот и D-сахаров, несмотря на то, что они выделяются ФП, обусловленным СНТ, является случайным. В ходе химической эволюции на Земле, по-видимому, с тем же успехом могла возникнуть биосфера, основанная на D-аминокислотах и L-сахарах.

7. Физические условия дерацемизации предбиосферы. Критические параметры, определившие переход к хирально чистой предбиологической среде, обуславливаются ее состоянием, т. е. ее физико-химическими характеристиками. Действительно, введенный в разделе 6 управляющий параметр

имеет достаточно сложную структуру:

$$\rho = \rho(x_A, x_B, \dots, \{k_i^{L, D}\}),$$

т. е. зависит от концентраций исходных продуктов (субстрата) А и В, а через константы элементарных взаимодействий зависит от стереоселективности процессов с участием антиподов, температуры среды, рН и т. д. Следовательно, возможность дерацемизации определяется состоянием и физическими параметрами исходного рацемического «первобытного бульона».

В сценарии неравновесного фазового перехода (бифуркационном сценарии) можно сформулировать критерий способности среды к необратимому нарушению зеркальной симметрии, т. е. к возникновению в ней необходимых предпосылок для зарождения жизни. Этот критерий — время ожидания начала необратимой дерацемизации предбиологической среды^{128,129,158,159}.

Существование времени ожидания, отличного от нуля, вытекает из следующих качественных соображений.

Пусть система (среда) достигла критических условий. Тогда вследствие некоторой индивидуальной флуктуации в момент времени $t_{кр} + \tau_0$ ($t_{кр}$ — время достижения критических условий, а τ_0 — характерное время ожидания индивидуальной флуктуации в среде) начинается развитие хиральной поляризации, которое, в принципе, может завершиться полной дерацемизацией среды. Если за время, необходимое для этого, других флуктуаций не возникает или они возникают редко, а распределение, соответствующее флуктуациям хиральной поляризации, узкое (мала вероятность того, что вскоре за первой последует другая большая флуктуация противоположного знака), то состояние с нарушенной симметрией, порожденное первой флуктуацией, распространится на всю доступную среду; в этом случае время ожидания $\tau_{ex} = \tau_0$. Если же флуктуации часты, а их распределение широкое (достаточно велика вероятность того, что вскоре за любой флуктуацией последует другая, способная «повернуть» нарушение симметрии в противоположном направлении), хиральная поляризация будет случайным образом колебаться около нулевого значения (рацемического состояния) до тех пор, пока в некоторый момент времени $\tau_{ex} + t_{кр}$ не возникнет большая «критическая» флуктуация, с которой начнется устойчивая эволюция к хирально чистому состоянию среды.

Поскольку вблизи точки фазового перехода (как I, так и II рода) фазы мало отличаются друг от друга, то возможно образование зародышей большого размера менее симметричной фазы в более симметричной. Получим оценку τ_{ex} в следующих предположениях. Пусть в исходной симметричной среде в результате флуктуации возникают «зародыши» новой фазы с нарушенной симметрией. Обозначим характерное время возникновения такого зародыша τ_0 , а дисперсию флуктуации числа хиральных частиц в зародыше — σ_0 . Считаем, что динамика хиральной поляризации после $t_{кр}$ подчиняется простейшему уравнению для дерацемизующих процессов в окрестности критической точки (с исчезающе малым ФП):

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \eta - \eta^3.$$

Для оценки учет влияния множества таких флуктуаций можно свести к замене η ее средним значением и добавлением в правую часть уравнения «рацемизующего» члена, обусловленного стохастикой процессов в системе. Можно показать, что этот член в данном случае равен $(\sigma_0/k_0\tau_0)\eta$ ^{129,158}. Из бифуркационного уравнения для модифицированного таким образом динамического уравнения $d\eta/d\tau$ находим, что дерацемизация начнется, если (в среднем по системе)

$$\Lambda \equiv \frac{k_0\tau_0}{\sigma_0} > 1 = \Lambda_{кр}.$$

Если же в среднем $\Lambda < 1$, причем для каждого отдельного зародыша этот параметр — случайная величина, а именно $\Lambda_i = \lambda_i \Lambda$ (λ_i — некоторая случайная функция), то началом нарушения симметрии является образование зародыша с $\lambda_{кр} > 1/\Lambda$. Поскольку $\lambda_{кр}$ для распределения λ_i — величина большая, то можно считать ее подчиняющейся статистике экстремальных значений, дающей следующую связь между амплитудой флуктуации и временем ее ожидания¹⁶⁰:

$$x - \bar{x} = \sigma_0 \ln \frac{t}{\tau_0}.$$

Таким образом, для времени ожидания начала дерацемизации имеем

$$\tau_{ex} = \tau_0 \exp \frac{\sigma_\theta}{k_0 \tau_0}. \quad (51)$$

В интервале времени между $t_{кр}$ и $t_{кр} + \tau_{ex}$ предбиологическая среда существует как «метастабильная» фаза с сохраняющейся симметрией и растущей массой хирального материала, которая характеризуется величиной θ .

Очевидно, что величины, определяющие τ_{ex} , т. е. σ_θ , τ_0 и k_0 , зависят от состояния среды. Связь этих величин с состоянием среды проанализирована в¹⁵⁹. В развиваемой там модели

$$\begin{aligned} \sigma_\theta &= \left(\frac{4}{3} \pi R_c^3 \rho_0 \right)^{1/2}, \\ \tau_0 &= \frac{4}{3} \pi R_{кр}^3 J, \\ k_0 &= 4\pi\omega\gamma R_c^2 I, \end{aligned} \quad (52)$$

где $R_{кр}$ — критический размер зародыша, J — скорость образования зародышей, I — поток θ через поверхность зародыша. Предполагая, что в данном случае применимы законы образования зародышей новой фазы¹⁶¹, для τ_{ex} получаем уравнение (подробности расчетов см. в¹⁵⁹):

$$\tau_{ex} = \tau_0 \exp \left[\frac{\delta}{\omega\gamma} \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\mu \left(\frac{\Delta H}{k_B T} \right)^\nu \right], \quad (53)$$

где ρ и ρ_0 — плотность хирального вещества в среде и в зародыше соответственно, ΔH — энергия связи молекул в зародыше, δ и μ — безразмерные величины, зависящие от состояния вещества в среде: для газовой фазы $\delta = 10^3$, $\mu = 1$; для раствора $\delta = 10^{-1}$, $\mu = 2/3$; $\nu = 9/4$; $\omega = \exp(\Delta H/k_B T)$ — так называемый коэффициент «прилипания» в теории зародышеобразования; $0 < \gamma < 1$ — коэффициент, характеризующий избирательность взаимодействия молекул зародыша с молекулами-изомерами среды.

Прокомментируем некоторые оценки, следующие из уравнения (53). Во-первых, для ранних этапов эволюции Вселенной — адронной, лептонной и барионной эр — получаем $\tau_{ex} > 10^{10^{14}}$ с, что несоизмеримо велико по сравнению со временем существования Вселенной ($\tau \sim 10^{17}$ с). Такой вывод, конечно, и следовало ожидать.

Во-вторых, в сценарии возникновения жизни из «первичного бульона» на планете земного типа (при $\rho \sim 10^{21}$ частиц/см³; $T^{(0)} = 300$ К) $\tau_{ex} \sim 10^{13} - 10^{14}$ с, что не превышает нескольких процентов времени предбиологической эволюции. В этом же сценарии существует ограничение сверху на величину энергии связи молекул в зародыше, в пределах которой τ_{ex} не превышает времени существования Земли, а именно при $\Delta H/k_B T \leq 30$, $\tau_{ex} < 4 \cdot 10^9$ лет. Отметим, что эта оценка ΔH соответствует энергии водородных связей. Таким образом, уже простейшие оценки достаточно точно указывают (учитывая грубость предположений) на то, что физические условия на ранней Земле наиболее адекватны для формирования живых систем за те времена, на основе тех взаимодействий и из тех частиц (оценки размеров частиц, минимизирующих время ожидания, дают величину $\sim 10^{-7}$ см), которые наблюдаются в действительности.

Время ожидания — критерий возможности возникновения жизни в тех или иных условиях, на тех или иных космических объектах. Действительно, зная параметры среды, характерные для данного космического объекта (например, планеты, газо-пылевого облака и т. д.), можно оценить время ожидания начала необратимой рацемизации среды. И если τ_{ex} превышает время существования космического объекта, то следует признать, что возникновение жизни невозможно, поскольку не произойдет дерацемизация среды — необходимая предпосылка появления живых структур.

Концепция времени ожидания начала нарушения зеркальной симметрии позволяет подойти к решению еще одной широко дискутируемой проблемы: было ли появление жизни на Земле следствием единичного события или же результатом конкуренции нескольких, независимо возникающих предбиосфер. К решению этого вопроса можно подойти с точки зрения дерацемизации предбиосферы. Появление и сосуществование ареалов с различными знаками хиральности органического вещества в каждом из ареалов эквивалентно возникновению множества конкурирующих предбиосфер, т. е. «множественности» актов зарождения. Если же процесс дерацемизации, порожденный «критической флуктуацией», захватил всю планету, то «акт зарождения» был единственным.

Рассмотрим следующий мысленный эксперимент. Пусть «первобытный рацемический бульон» достиг критического состояния, необходимого для перехода к хиральной упорядоченности, и занимает два соприкасающихся между собой ареала (например, северное и южное полушария). Пусть также в каждом из ареалов действует ФП, причем природа и мера ФП идентичны для обеих областей, но знаки ФП противоположны. Действие ФП будет приводить к избытку одного из антиподов — «своего» для каждого ареала. Однако если перемешивание вещества достаточно интенсивно, то в целом вся среда остается рацемической. Поскольку такая среда находится в неустойчивом относительно флуктуации хиральной поляризации состоянии, то первая же критическая флуктуация, появляющаяся через время τ_{ex} , положит начало процессу дерацемизации. Пусть даже критическая флуктуация такова, что ресурс хирального материала N_x удовлетворяет условию доминирования ФП при формировании знака нарушения симметрии $N_x \gg g^{-2}$. Однако, поскольку появление критической флуктуации в том или ином ареале равновероятно, следует признать, что знак хиральности предбиосферы, с равной вероятностью будет определяться знаком ФП любого из ареалов, т. е. будет случаен для предбиосферы в целом. Нетрудно понять, что результат этого мысленного эксперимента не зависит от числа рассматриваемых ареалов и природы локального ФП. Поскольку «колонизация» среды критической флуктуацией произойдет за время $\sim 10^2 - 10^4$ лет (перемешивание за счет течений и т. п.), что существенно меньше времени ожидания следующей за первой критической флуктуацией $\tau_{ex} \sim 10^7$ лет, то можно с уверенностью говорить о дерацемизации предбиосферы как результате единичного события, а не следствия множества локальных актов дерацемизации (причем независимо от наличия или отсутствия ФП).

8. «Холодная предыстория» жизни. В предыдущих разделах обзора обсуждались различные физические аспекты возникновения хиральной чистоты предбиологической среды в рамках так называемого «теплого» (земного) сценария происхождения жизни. В данном разделе мы рассмотрим совершенно иной подход к проблеме возникновения жизни — так называемый «холодный» (космический) сценарий, предполагающий возможность протекания хотя бы некоторых этапов биопоэза в космическом пространстве.

В этой связи обратимся к некоторым работам последних лет, возродившим интерес к, казалось бы, прочно забытой гипотезе панспермии, выдвинутой С. Аррениусом еще в начале нашего века. Как уже говорилось во введении, недавние геологические открытия «сжали» время, отпущенное при-

родой на предбиологическую эволюцию, практически в 10 раз — с 2 млрд до 200 млн. лет. В результате возникли сомнения в том, что столь небольшой отрезок времени достаточен для предбиологического этапа биопоэза — от малых молекул до формирования структур, способных к самовоспроизведению. С другой стороны, в космическом пространстве были обнаружены разнообразные и весьма сложные — вплоть до аминокислот и олигомеров — органические соединения^{13,14}. Все это привело к возрождению космических сценариев происхождения жизни — от гипотезы «направленной панспермии» Ф. Крика¹⁶² до гипотезы «живых межзвездных облаков» Ф. Хойла и Ч. Викрамасингхе^{163,164}. Первая гипотеза в действительности является вариантом «теплого» сценария, но не земного, а инопланетного. Вторая же гипотеза носит принципиально иной характер: она переносит основные этапы биопоэза, включая формирование самовоспроизводящихся структур, в открытый космос, а точнее в темные газо-пылевые облака. На возможность «холодной предыстории жизни» впервые указал В. И. Гольданский (см. ^{165–167} и цитированную там литературу), исходя из открытого им же низкотемпературного квантового предела скорости химических реакций. Именно упомянутые астрофизические открытия и экспериментально подтвержденное существование отличной от нуля скорости химических превращений при низких температурах и заставляют более внимательно отнестись к гипотезе «холодной предыстории жизни».

Космический сценарий, базирующийся на современных представлениях химии глубокого холода и на данных о составе межзвездной среды, в крайне схематичном изложении может выглядеть следующим образом.

В темных газопылевых облаках (время жизни $\sim 10^5$ — 10^6 лет, характерные размеры $\sim 10^{17}$ — $5 \cdot 10^{19}$ см, $T^{(0)} \sim 20$ К, общий вес пыли $\sim 10^{-2}$ от веса газа; пылинки размером $\sim 10^{-5}$ см состоят из кремнеземового или графитового ядра, покрытого «шубой» из грязного льда толщиной $\sim 10^{-6}$ см, содержащего CO , NH_3 , HCN и т. п.) за счет химических процессов, стимулированных действием длиннопробежных протонов, жесткого УФ- и γ -излучения, в основном в «грязном льду» на поверхности пылинок могут синтезироваться все более сложные органические соединения — вплоть до предшественников биологически важных молекул.

По мере развития гравитационной неустойчивости в темном газопылевом облаке происходит дифференциация вещества и образование протозвезды. Из газопылевого диска, образующегося вокруг звезды, аккрецируются планетозимали, вырастающие до планет. Следовательно, органические соединения, образовавшиеся в газопылевом облаке, могут попасть на планету за счет двух процессов: во-первых, при ее аккреции (хотя при рождении звезды, а также при разогреве планеты они, по-видимому, подвергаются достаточно сильной деструкции) и, во-вторых, уже после образования планеты благодаря адсорбции на ее поверхности из окружающего пространства. Органические соединения, таким образом попавшие на планету, могли послужить «исходным сырьем» для формирования «первобытного бульона».

Однако как сама эта гипотеза, так и мыслимые ее варианты «проходят» только в том случае, если в условиях космического пространства (низкие температуры, жесткие излучения, малые плотности вещества и т. п.) хотя бы в принципе реализуется ситуация, в которой становится возможным нарушение зеркальной симметрии органического вещества. Заметим, что для гипотезы Хойла и Викрамасингхе о «живых межзвездных облаках» это требование становится более жестким: для возникновения живых систем необходимо не просто нарушение зеркальной симметрии, а полная дерацемизация среды (в противном случае не может сформироваться ключевое свойство живого — саморепликация).

Необходимо указать на существенное отличие проблемы нарушения зеркальной симметрии в «теплом» и «холодном» сценариях. В первом из них химические процессы протекают достаточно быстро на эволюционной шкале

времен, и в ходе химических превращений молекулы-изомеры сохраняют «знак» хиральности (само понятие хиральности отдельной молекулы имеет вполне определенный смысл). В «холодном» сценарии скорости химических превращений чрезвычайно малы и в силу эффективной туннельной асимметрии или рацемизации, инициированной жесткими излучениями, характерные времена которых сравнимы со скоростями самих химических процессов, молекулы могут многократно менять «знак» своей хиральности. Таким образом, процесс $L \rightleftharpoons D$ в «холодном» сценарии может приводить к тому, что на характерных временах физико-химических процессов «теряется» понятие «знака» хиральности молекулы-изомера (см. раздел 3).

Следовательно, первая проблема, связанная с нарушением зеркальной симметрии в «холодной предыстории жизни», — проблема стабилизации хиральности молекул зеркальных изомеров.

8.1. Стабилизация хиральности антиподов в «холодном» сценарии. Посмотрим теперь, какие существуют возможности для стабилизации хиральности молекул в рамках «холодного» сценария. Этот вопрос удобно анализировать в терминах двухуровневых систем¹⁶⁸.

Рассмотрим вначале поведение изолированной хиральной молекулы при условии, что возможны лишь туннельные переходы между L- и D-состояниями молекулы. Пусть ось x соответствует положению какого-либо атома (атомной группы) или некоторой другой коллективной координате молекулы. В симметричном потенциале $(+x)$ соответствует L-, а $(-x)$ — D-состоянию. Определим, следуя¹⁶⁹, оператор $\hat{x}$ положения атома в хиральном потенциале:

$$\hat{x} = |D\rangle \langle D| x |D\rangle \langle D| + |L\rangle \langle L| x |L\rangle \langle L|, \quad (54)$$

но

$$\langle L| \hat{x} |L\rangle = -\langle D| \hat{x} |D\rangle = -x_0,$$

т. е.

$$\hat{x} = -x_0 \hat{\sigma}_z, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

где x_0 соответствует минимуму D-ямы в хиральном потенциале. В¹⁶⁹ показано, что для изолированной молекулы среднее положение $\langle x \rangle$ молекулы в хиральном потенциале будет удовлетворять уравнению осциллятора

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle x \rangle + (2\Omega)^2 \langle x \rangle = 0, \quad (55)$$

где $\Omega = \langle L | \hat{H} | D \rangle / \hbar$ — характерная частота туннельных переходов между L- и D-состояниями, а $\hat{H}$ — гамильтониан молекулы. (Зависимость Ω от параметров молекулы и потенциала приведена в разделе 3.) Через $t > \Omega^{-1}$ частица, находившаяся в момент времени $t = 0$ в состоянии L, окажется за счет туннельного перехода в D-состоянии. Таким образом, на временах $\tau \gg \Omega^{-1}$ вероятность обнаружения молекулы в L (равно как и в D-)состоянии будет равна 1/2.

Однако в ряде работ^{168–171} было показано, что если хиральные молекулы взаимодействуют с оптически неактивной средой, представляющей собой глубоко охлажденный газ низкой плотности, где доминируют лишь парные столкновения, то в этих условиях возможна «стабилизация» хиральности молекул-изомеров на временах, существенно превышающих τ . Взаимодействие изомера с молекулами среды приводит к тому, что хиральная частица ведет себя не как свободный осциллятор, а как осциллятор с затуханием. В терминах положения атома в хиральном потенциале уравнение для $\langle x \rangle$

принимает вид ¹⁶⁹

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle x \rangle + \gamma \frac{d}{dt} \langle x \rangle + (2\Omega)^2 \langle x \rangle = 0, \quad (56)$$

где γ — параметр затухания, зависящий от характеристик среды:

$$\gamma = N_0 \frac{\pi v}{K^2} \sum_{J, i} \frac{(2J+1) \omega_i^J}{(2j_1+1)(2j_2+1)} \langle Ji | S_L^J + S_D^J - \hat{1} | Ji \rangle,$$

N_0 — числовая плотность атомов среды, K — относительный импульс в системе центра масс, j_1 и j_2 — внутренние угловые моменты партнеров по столкновению, ω_i^J — статвесы, а S_L^J, S_D^J — матрицы рассеяния, v — скорость атомов среды. В результате взаимодействия со средой частица, первоначально находившаяся, например, в состоянии L, будет «стабилизироваться» в этом состоянии:

$$\langle x(t) \rangle = \langle x(0) \rangle \cos(2\Omega t) \exp(-\Omega^2 \gamma^{-1} t). \quad (57)$$

Таким образом, хотя рацемизация и происходит, однако характерное время этого процесса $\tau_p = \gamma/\Omega^2$ резко увеличивается по сравнению со временем рацемизации $\tau = (2\Omega)^{-1}$ изолированной частицы. При этом «константа скорости» рацемизации $R = \tau_p^{-1}$ весьма нетривиальным образом зависит от температуры (рис. 18). В результате даже малые молекулы, взаимодействуя со средой при низких температурах, будут в течение длительного времени находиться в состоянии с определенной хиральностью, а переходы между состояниями с противоположной хиральностью (туннельная рацемизация) будут подавлены.

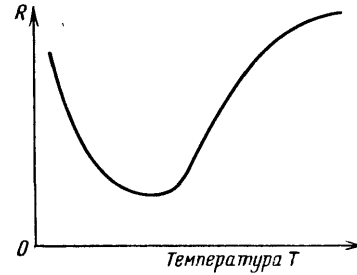


Рис. 18. Зависимость константы скорости рацемизации R от температуры

8.2. Проблема дерацемизации среды в «холодном» сценарии. Понятно, что сам по себе факт стабилизации хиральности молекул при низких температурах за счет взаимодействия со средой представляется весьма привлекательным моментом для «холодного» сценария. Вместе с тем необходимо иметь в виду, что при этом возникает проблема дерацемизации среды в целом. Действительно, в начальный момент времени каждая из молекул-изомеров находится в состоянии с определенной хиральностью, т. е. либо в L-, либо в D-состоянии. Однако ансамбль таких молекул скорее всего будет находиться в рацемическом состоянии, и стабилизация хиральности каждой молекулы будет в этом случае работать в пользу рацемизации.

Избыток молекул какой-либо одной хиральности (например, L-изомеров) может, в принципе, возникать за счет ФП (СНТ, β -распада), поскольку потенциал теряет симметрию в силу несохранения четности, и энергетические более выгодным становится L-состояние для аминокислот и D-изомеров предшественников сахаров (см. ^{98,101}). Заметим, что амплитуда ФП при низких температурах, характерных для газопылевых облаков, возрастает на 1,5–2 порядка и энтропийный фактор также уменьшается при этих условиях.

Однако следует помнить, что «усиление» ФП в сценарии «постепенной эволюции» возможно лишь в процессах нейтрального типа, т. е. либо в процессе стереоселективной деструкции ($L \xrightarrow{h^L} A, D \xrightarrow{h^D} A$) под действием поляризованных излучений, либо в стереоселективном автокаталитическом синтезе ($A + L \xrightarrow{h^L} 2L, A + D \xrightarrow{h^D} 2D$), где различие констант обусловлено СНТ (см. разделы 4 и 5). Но первый из этих процессов — деструкция — имеет весьма

существенный недостаток: в ходе деструкции происходит разрушение хирального материала, причем зависимость убыли молекул от времени экспоненциальная:

$$\theta(t) = \theta(0) \exp \left[-\frac{1}{2} (k^L + k^D) t \right].$$

Деструкция, следовательно, ведет к быстрому уменьшению числа хиральных молекул, что при весьма низкой скорости процессов синтеза в условиях космоса делает такой процесс непригодным для космического сценария.

Процесс автокаталитического синтеза в реальных условиях (при наличии неизбежных рацемизирующих процессов), как показано в разделе 4, может приводить лишь к небольшому избытку одного из изомеров: $\eta_{\max} \sim g/k_R$ (g — мера ФП, а k_R — эффективная константа скорости рацемизирующего процесса). Но даже оставляя в стороне вопрос о возможных $\eta_{\max}$, следует подчеркнуть, что процесс автокатализа в условиях космического пространства вряд ли может иметь место. И накопление молекул на поверхности пылинок за счет длительной сорбции не спасает положения, поскольку молекулы заморожены в ледовую «шубу», что резко ограничивает их подвижность (мала вероятность бимолекулярных реакций и сложных цепей реакций, необходимых для реализации автокатализа).

Таким образом, трудно ожидать, что в сценарии «холодной предыстории жизни» проблема нарушения зеркальной симметрии органического вещества может быть решена в рамках сценария «постепенной эволюции» под действием ФП. Здесь возникает та же самая проблема, что и в «теплом» сценарии: поиск процессов дерацемизирующего типа, ведущих к спонтанному нарушению зеркальной симметрии. Проблема эта в рамках «холодного» сценария еще более нетривиальна, чем в «теплом» сценарии. Однако не исключено, что химия глубокого холода, космохимия — области, развитие которых только начинается — в сочетании с идеями самоорганизации неравновесных процессов смогут дать возможные (и неожиданные) подходы к решению этой проблемы, что, безусловно, обогатит наши представления о путях биопоза.

9. Критические уровни рацемизации биосферы. В этом разделе мы хотим рассмотреть задачу, «обратную» проблеме возникновения хиральной чистоты биосферы, — ее (биосферы) возможную рацемизацию под действием долгосрочных рацемизирующих факторов.

Анализ последствий глобальных воздействий на окружающую среду приобретает все большую актуальность, поскольку развитие цивилизации достигло уровня, на котором антропогенное воздействие может самым решительным образом сказаться на функционировании биосферы (см., например, ^{172,173}). Однако до сих пор не анализировалось влияние долгосрочных крупномасштабных воздействий на одно из фундаментальных свойств жизни — ее хиральную чистоту. Одним из катастрофических последствий этих воздействий может быть коллапсирование живой природы в состояние, предшествовавшее ее возникновению.

Как показано выше, необходимым условием для зарождения жизни на Земле — возникновения самореплицирующихся систем — является хиральная чистота органической среды. В процессе эволюции систем, репликация которых основана на свойстве комплементарности, их хиральная чистота должна сохраняться. В противном случае система теряет способность к самовоспроизведению. Это означает, что на стадии формирования ранней биосферы нарушенная зеркальная симметрия органической среды унаследовалась самореплицирующимися системами, поддерживалась ими и была закреплена как фундаментальное свойство биоорганического мира. Таким образом, современная биосфера, как открытая система, находящаяся в зеркально симметричном окружении, должна поддерживать собственную

хиральную чистоту. Сегодня уже имеются данные, которые указывают на связь между потерей хиральной чистоты метаболических сетей организма и возникновением патологических состояний (см., например, ^{174–177}).

Исследование возможности разрушения хиральной чистоты биосферы требует построения пусть достаточно грубой, но адекватной модели. Дело в том, что сам факт хиральной чистоты современной биосферы не несет в себе достаточной информации для моделирования динамических законов, обеспечивающих такую способность. Недостаток информации, на наш взгляд, можно восполнить, анализируя причины возникновения хиральной чистоты и динамические законы, обусловившие формирование и поддержание этого свойства на протяжении всей эволюции, начиная с этапа возникновения жизни.

Требуемая модель конструируется следующим образом ¹⁷⁸. Биосфера представляется в виде двух взаимодействующих подсистем Р и А, одна из которых (Р) обеспечивает производство хирального вещества за счет поступающих в нее извне ахирального вещества S и энергии. К подсистеме Р на современном этапе эволюции можно отнести, в частности, растительный мир, производящий хиральный материал с помощью процессов фотосинтеза. Вторая (А) состоит из объектов α , использующих для собственного воспроизводства хиральное вещество подсистемы Р. При этом потребление одной из антиподных форм хирального субстрата (для определенности L) приводит к самовоспроизведению α , а потребление другой формы (D) — к потере объектом α этой способности, его гибели $\alpha \rightarrow \alpha'$ и переходу α' в систему Р в виде рацемата. (Процессы рацемизации биоорганического вещества и эффективность их протекания, в зависимости от внешних условий, рассматривались, например, в работах ^{31–34, 177}).

Динамические законы, управляющие поведением подсистемы Р, могут быть сформулированы, если их, как указывалось выше, считать унаследованными от той стадии эволюции, на которой происходило спонтанное нарушение зеркальной симметрии органической среды и формирование ее хиральной чистоты.

В рассматриваемой нами простейшей модели, в которой подсистема Р представлена типичной бифуркационной схемой, подробно проанализированной в разделе 4, динамические уравнения имеют следующий (безразмерный) вид:

$$\begin{aligned}\frac{d\alpha}{d\tau} &= (\eta - \varepsilon) \theta \alpha - \frac{\alpha}{T}, \\ \frac{d\alpha'}{d\tau} &= (1 + \varepsilon) (1 - \eta) \theta \alpha + \frac{\alpha}{T} - k_0 k' \alpha', \\ \frac{1}{k'} \frac{d\eta}{d\tau} &= \left(\delta \theta - k_0 \frac{\alpha'}{\theta} - k_r \right) \eta - \delta \theta \eta^3 + \frac{1}{k'} (1 - \eta^2) \varepsilon \alpha, \\ \frac{1}{k'} \frac{d\theta}{d\tau} &= \kappa \theta - \theta^2 + \delta \theta^2 \eta^2 - \frac{1}{k'} (1 - \varepsilon \eta) \theta \alpha + k_0 \alpha,\end{aligned}\tag{58}$$

где $\tau = (k_1 + k_2) t/2$ (k_1, k_2 — константы скоростей репликации и гибели объектов α при потреблении L и D изомеров соответственно), T — безразмерное время жизни α , k_r — приведенная константа скорости рацемизации вещества подсистемы Р, κ — приведенный ресурс ахирального сырья S (и энергии), $\varepsilon, \delta, k_0, k'$ — вспомогательные параметры модели. Для описания хиральной упорядоченности биосферы используется величина H , связанная с введенными выше переменными следующим образом: $H = (\alpha - \theta_\eta)/(\alpha + \theta)$.

Ответ на вопрос о существовании критических уровней нарушения хиральной чистоты биосферы дает анализ стационарных решений системы уравнений. Существует три возможных состояния рассматриваемой системы. Во-первых, то, которое мы наблюдаем сегодня, — состояние I: $\alpha > 0$; $\theta > 0$; $H \approx 1$. Во-вторых, состояние, в котором вся биосфера представлена подсистемой Р, находящейся в хирально поляризованном состоянии, — состоя-

ние II: $\alpha = 0$; $\theta > 0$; $H = \eta > 0$. Наконец, состояние III, характеризующееся не только отсутствием подсистемы А, но и полной рацемичностью подсистемы Р: $\alpha = 0$; $\theta > 0$; $H = \eta = 0$. Такое состояние органической среды характерно для предбиологической стадии эволюции на Земле еще до нарушения зеркальной симметрии.

Отрицательные антропогенные воздействия могут влиять как на подсистему А, так и на подсистему Р. Непосредственное воздействие на подсистему А тривиально. Уменьшение характерного времени жизни T объектов α до некоторого критического значения τ_c приводит к исчезновению подсистемы А при сохранении всех свойств подсистемы Р (переход из состояния I в состояние II). Однако воздействие на подсистему Р, даже не оказывающее непосредственного влияния на подсистему А, может привести к столь же

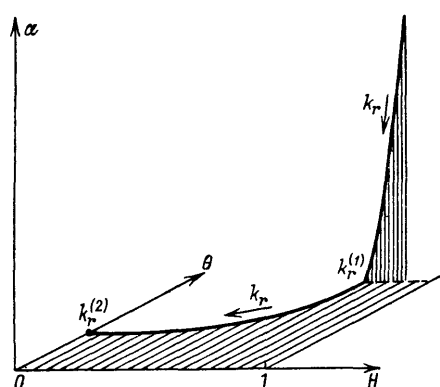


Рис. 19. Зависимость стационарных состояний (α, H, θ) от рацемизации хирального субстрата. $h_r^{(1)}$ — первое критическое значение константы скорости рацемизации h_r , $h_r^{(2)}$ — второе критическое значение h_r (стрелка указывает направление увеличения h_r)

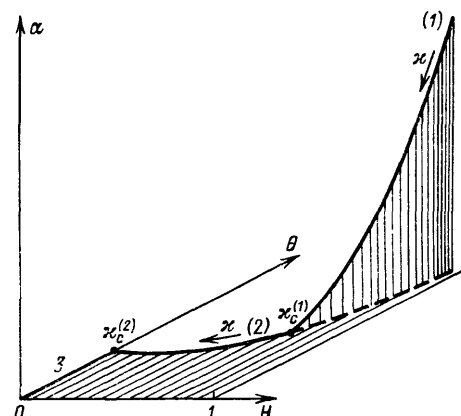


Рис. 20. Зависимость стационарных состояний (α, H, θ) от ахирального ресурса x . $x_c^{(1)}$ — первое критическое значение x , $x_c^{(2)}$ — второе критическое значение x (стрелка указывает направление уменьшения x)

драматическим для подсистемы А последствиям. Как показывает анализ модели, существует критический уровень нарушения хиральной чистоты биосферы, т. е. критический уровень «загрязнений» биосферы неприродной изомерной формой молекул, при достижении которого существование подсистемы А оказывается невозможным. Это происходит тогда, когда воздействие на подсистему Р превышает некоторый критический уровень, определяемый рацемизацией хирального вещества, ресурсом ахирального материала и т. д., т. е. направлено именно на те параметры подсистемы Р, которые ответственны за формирование и поддержание хиральной чистоты биосферы. Эта ситуация иллюстрируется рис. 20 и соответствует переходу с ветви 1 на ветвь 2. Такой переход мы называем *катастрофой потери хиральной чистоты*. Заметим, однако, что даже если такая катастрофа произойдет, то по отношению к возможности «эволюционного восстановления» ситуация в известном смысле еще «обратима». После прекращения воздействий на биосферу ее хиральная чистота будет восстановлена и, следовательно, в принципе, возможно появление подсистемы А (хотя совершенно не очевидно, что она будет состоять из тех же объектов).

Воздействия на подсистему Р могут иметь еще более катастрофические последствия для биосферы в целом. Помимо первого критического уровня воздействий, приводящего к исчезновению подсистемы А, существует и второй критический уровень, при достижении которого разрушается не только подсистема А, но и происходит полная рацемизация подсистемы Р (см. рис. 19,

$k_l \rightarrow k_r^{(2)}$, и рис. 20, переход с ветви 2 на ветвь 3). Биосфера исчезает, и вся система оказывается в состоянии, предшествовавшем зарождению жизни, — рацемическом состоянии среды. В указанном выше смысле такой переход полностью необратим: для начала эволюционного процесса Природе снова «придется ждать» спонтанного нарушения зеркальной симметрии в предбиологической рацемической среде. Достижение второго критического уровня воздействий и переход биосферы в состояние III может быть назван *коллапсированием живой природы*.

Сейчас уже ясно осознается, что долговременные отрицательные глобальные воздействия могут привести к нарушению биогеоценоза в масштабе всей Земли. Однако мы хотим обратить внимание на то, что рацемизирующие биосферу дополнительные воздействия могут затронуть фундаментальные свойства живой природы и при достижении критических уровней привести к реальному исчезновению жизни на Земле.

10. Заключение. Мы не ставили своей задачей осветить все аспекты проблемы биомолекулярной хиральности. Так, например, за рамками обзора осталась весьма интересная проблема биологического значения хиральной чистоты важнейших биомолекул для функционирования организмов в норме и патологии, проблема поддержания хиральной чистоты в современных организмах и последствия загрязнения организма «неприродными» изомерами. В настоящее время медико-биологические аспекты «асимметрии протоплазмы» начинают привлекать все большее внимание специалистов самых различных областей знания.

Основная цель настоящего обзора состояла в том, чтобы показать плодотворность физических подходов к проблеме возникновения хиральной чистоты биосферы и продемонстрировать, что такие подходы позволяют не только формулировать различные гипотезы о механизмах нарушения зеркальной симметрии, но и качественно и количественно их анализировать.

Нельзя не отметить, что эта проблема, казавшаяся еще совсем недавно чисто биологической, требует для своего решения привлечения самых разнообразных подходов — от представлений физики микромира (слабые взаимодействия и несохранение четности, квантовое туннелирование) до идей математической и статистической физики, теории нелинейных процессов, химической физики и т. д. Привлечение этих идей и методов позволило, на наш взгляд, наметить пути решения некоторых ключевых вопросов в проблеме дерацемизации биосферы и происхождения жизни.

Например, применение основных представлений химической физики — науки о кинетике химических реакций и химическом строении вещества — позволило сделать важнейший вывод о том, что возникновение хиральной чистоты основных «кирпичиков» живого — сахаров и аминокислот — произошло на стадии предбиологической эволюции и является обязательным условием, без которого невозможно возникновение саморепликации. Таким образом, хиральная чистота является тем реликтовым свойством, которое биосфера унаследовала от этапов химической эволюции органической среды на примитивной, добиологической Земле.

Анализ процессов в неравновесных хиральных системах дал возможность критически оценить многие гипотезы, связывающие возникновение хиральной чистоты с действием фактора преимущества, и прийти к выводу о неспособности процессов «постепенной эволюции» под влиянием ФП обеспечить сильное нарушение зеркальной симметрии на стадии предбиологической эволюции.

Наиболее приемлемым сценарием возникновения хиральной чистоты предбиосферы, ее дерацемизации, является сегодня сценарий спонтанного нарушения зеркальной симметрии, связывающий возникновение этого важнейшего свойства живого с процессами самоорганизации хиральности в «первобытном бульоне». Сам факт существования хиральной чистоты биосферы

следует рассматривать как свидетельство успешно проведенного Природой, «эксперимента» по абсолютному асимметрическому синтезу органических соединений со 100%-ным асимметрическим выходом в ходе процесса самоорганизации!

Результаты анализа роли ФП позволяют обсудить возможности детектирования малых ФП в кооперативных химических системах. В принципе, существуют две возможности: детектирование в области слабого поля и детектирование в области сильного поля (см. раздел 6). Первая из них (при которой достигаются хирально чистые состояния $\eta \approx 1$) принципиально ограничена минимально необходимым размером химической хиральной системы ($N_x > g^{-2}$). В лабораторных условиях ($N_x \sim 10^{24}$) она может быть реализована лишь для не слишком малых ФП ($g > 10^{-12}$). Вторая возможность обусловлена механизмом «усиления» ФП в окрестности критической точки. Ее реализация связана прежде всего с тем, можно ли в эксперименте удовлетворить таким условиям, как жесткая фиксация параметров системы в окрестности критической точки (медленное изменение параметра управления в области с большими флуктуациями) и время, потребное для «накопления» асимметрии до экспериментально наблюдаемой величины. Действительно, если величина g такова, что необходимое для эксперимента время (время пребывания системы в области сильного поля) $T \sim g^{-2/3}$ разумно, то, подбирая соответствующую малую скорость прохождения этой области, можно добиться эффекта «накопления» ФП. В принципе, это может оказаться возможным и для систем, в которых число частиц существенно меньше, чем g^{-2} . Но для этого, например, при $g = 10^{-17}$ понадобилось бы находиться в очень «узкой» области близ критической точки ($\sim 10^{-12} \rho_c$) в течение времени $\sim 10^{11}$ с.

Следует отметить, что эксперименты по моделированию процесса возникновения асимметрии (нарушения симметрии) в хиральных системах до настоящего времени практически ограничивались лишь экспериментами с различными ФП (и некоторыми исследованиями связи матричного синтеза олигонуклеотидов с хиральным составом среды), причем изучались в основном процессы деструкции или каталитического синтеза. Однако экспериментальный поиск необходимо, на наш взгляд, вести и в направлении реализации систем, в которых цепи физико-химических превращений создают положительные обратные связи по хиральной поляризации продуктов — систем со спонтанным нарушением зеркальной симметрии.

Интерес представляли бы и эксперименты по исследованию процесса стабилизации хиральности молекул-изомеров в твердых телах и газовой фазе при низких температурах, которые моделировали бы условия «холодного» сценария.

Список возможных исследований этой проблемы, которые представляют интерес и с фундаментальной, и с прикладной точки зрения, можно было бы продолжить, но нам представляется, что здесь потребуются совместная большая работа физиков и химиков разного профиля. Подчеркнем, что в этой, сформулированной еще Л. Пастером, проблеме возникновения хиральной чистоты биосферы, несмотря на столетнюю историю исследований, нерешенных вопросов все еще больше, чем решенных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ¹ П а с т е р Л. Избранные труды/Пер, под ред. А.А. Имшенецкого. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. — Т. 1. С. 9—48.
- ² C u r i e P. // J. Phys. theor. et appl. Ser. 3. 1894. T. 3. P. 393
- ³ L o r d K e l v i n . Baltimore Lectures.—London: Clay, 1904.—P. 618—619.
- ⁴ J o r d a n P. Die Physik und des Geheimen des Organischen Lebens. — Braunschweig: F. Vieweg und Sohn, 1947.
- ⁵ F i s h e r E. Untersuchungen über Kohlenhydrate und Ferment. — Berlin: Verlag von J. Springer, 1909.
- B e r n a l J.D. The Physical Basis of Life. — London: Routledge, 1951.

- ⁷ Bonner W.//Exobiology/Ed. C. Ponnamperna. — Amsterdam: North-Holland, 1972. — p. 170.
- ⁸ Broda E.//Origins Life. 1984. V. 14. P. 391.
- ⁹ Морозов Л. Л., Федин Э. И., Кабачник М. И.//ЖФХ. 1973. Т. 47. С. 2193; 1974. Т. 48. С. 12.
- ¹⁰ Морозов Л. Л. Взаимодействия хиральных фрагментов и спектры состояний стереоизомерных систем. Аксиоматическая теория и ЯМР-исследование: Автореферат диссертации ... канд. физ.-мат. наук. — М., 1974.
- ¹¹ Морозов Л. Л., Ветров А. А., Вайсберг М. С., Кузьмин В. В.//ДАН СССР. 1979. Т. 247. С. 875.
- ¹² Морозов Л. Л., Ветров А. А.//ЖФХ. 1984. Т. 58. С. 614.
- ¹³ Greenberg J.M.//Origins Life. 1984. V. 14. P. 25.
- ¹⁴ Irwine W.H., Hjalmarson A.//Ibidem. P.15.
- ¹⁵ Earth's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution./Ed. J.W. Schopf. — Princeton: Princeton Univ. Press. 1983.
- ¹⁶ Search of Universal Ancestor. — NASA Sci. and Techn. Inform. Branch, 1985.
- ¹⁷ Опарин А.И. Происхождение жизни на Земле. — М.: Изд-во АН СССР, 1957.
- ¹⁸ Haldane J.B.S.//Racion. Ann. 1929. V. 148. P. 3.
- ¹⁹ Thaxton Ch. B., Braden W.L., Olsen R.L. Mystery of Life's Origin. — New York: Phil. Library, 1984.
- ²⁰ Shapiro R. Origins: A Sceptic Guide to the Creation of Life in Earth. — New York: Univ. Press, 1986.
- ²¹ Arrhenius S. World in the Making. — New York: Harper and Row, 1908.
- ²² Гольдманский В.И., Аветисов В.А., Кузьмин В.В.//ДАН СССР. 1986. Т. 290. С. 734.
- ²³ Goldanskii V.I., Avetisov V.A., Kuz'min V.V.//FEBS Lett. 1986. V. 207. P. 181.
- ²⁴ Bass B.L., Cech T.R.//Nature. 1984. V. 308. P. 820.
- ²⁵ Gurrer-Takada C., Gardiner K., Marsh T. et al. /Cell. 1983. P. 849.
- ²⁶ Zaug A.J., Cech T.R.//Science. 1986. V. 231. P. 470.
- ²⁷ Joyce G.F., Visser G.M., van Boeckel C.A.A. et al.//Nature 1984. V. 310. P. 602.
- ²⁸ Visser G.M. Thesis D. Sci. — Leiden Univ., 1986.
- ²⁹ Visser G.M., van Westrenen J., van Boeckel C.A.A., van Boon J.H.//Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 1984. T. 103. P. 141.
- ³⁰ Аветисов В.А., Аникин С.А., Гольдманский В. И., Кузьмин В.В.//ДАН СССР. 1985. Т. 282. С. 184.
- ³¹ Goldanskii V.I., Anikin S.A., Avetisov V.A., Kuz'min V.V.//Comm. Mol. Cell Biophys. 1987. V. 4. P. 79.
- ³² Морозов Л.Л., Федин Э.И.//IX AMPERE Congres: Abstracts. — Heidelberg, 1976.
- ³³ Кемп Д.//Пептиды. — М.: Мир, 1983. — С. 320.
- ³⁴ Bada J.L., Schroeder R.//Naturwissenschaften. 1975. Bd 62. S. 71.
- ³⁵ Jacobson S.J., Wilson C.G., Rapoport H.//J. Org. Chem. 1974. V. 39. P. 1074.
- ³⁶ Bada J.L.//Adv. Chem. Ser. 1971. V. 106. P. 309.
- ³⁷ Bada J.L., Miller S.L.//Proc. of the Conference on Chiral Symmetry Breaking. Rouen, France, 1986. — C.U.Newsletter. Strasburg. 1986. No. 12. P. 14.
- ³⁸ Hund F.//Zs. Phys. 1927. Bd 43. S. 805.
- ³⁹ Морозов Л.Л., Кузьмин В.В., Гольдманский В.И.//Sov. Sci. Rev. Ser. D: Physicochemical Biol./Ed. V.P. Skulachev. — New York; London: Harwood Acad. Publ., 1984. — P. 357.
- ⁴⁰ Хакен Г. Синергетика/Пер. с англ. Под ред. Ю.Л. Климонтовича. — М.: Мир, 1982.
- ⁴¹ Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах/Пер. с англ. Под ред. А. Чизмаджева. — М.: Мир. 1979.
- ⁴² Kuhn H.//Angew. Chem. 1972. Bd 84. S. 838.
- ⁴³ Kuhn H.//Sinergetics: Proc. of Intern. Workshop of Sinergetics. Bavaria, 1977. — Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1977. — P. 325.
- ⁴⁴ Эйген М., Шустер П. Гиперцикл: принципы самоорганизации макромолекул/Пер. с англ. Под ред. М.В. Волькенштейна, Д.С. Чернавского. — М.: Мир, 1982.
- ⁴⁵ Pasteur L.//Bull. Soc. Chim. France. 1884. T. 41. P. 215.
- ⁴⁶ Кизель В.А. Физические причины диссимметрии живых систем. — М.: Наука, 1985.
- ⁴⁷ Mason S.F. Molecular Optical Activity and the Chiral Discrimination. — Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1982.
- ⁴⁸ Kagan H., Balavoine G., Moradpur R.//J. Mol. Evol. 1974. V. 4. P. 41.
- ⁴⁹ Norden B.//Ibidem. 1978. V. 11. P. 313.

- ⁴⁹ Tran C.D., Fendler J.H.//Origins of Optical Activity in Nature/Ed. D.C. Walker. — Amsterdam; New York; Oxford: Elsevier, 1979. — P. 53.
- ⁵⁰ Gerike P.//Naturwissenschaften. 1975. Bd 62. S. 38.
- ⁵¹ Piotrowska K., Edwards D., Mitch A., Dougherty R.C.//Ibidem. 1980. Bd 67. S. 442.
- ⁵² Mortberg L.//⁴⁹ — P. 101.
- ⁵³ Rhodes W., Dougherty R.C.//J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 6247.
- ⁵⁴ Kovacs K.L., Keszthelyi L., Goldanskii V.I.//Origins Life. 1981. V. 11. P. 93.
- ⁵⁵ Dougherty R.C.//Ibidem. P. 71.
- ⁵⁶ Baranova N.B., Zel'dovich B. Ya. //Mol. Phys. 1979. V. 38. P. 1085.
- ⁵⁷ Wagniere G., Meier A.//Chem. Phys. Lett. 1982. V. 93. P. 78.
- ⁵⁸ Hokkyo N.//Origins Life. 1984. V. 14. P. 447.
- ⁵⁹ Vester F., Ulbricht T., Krauch H.//Naturwissenschaften. 1959. Bd 46. S. 59.
- ⁶⁰ Ulbricht T.//Origins Life. 1975. V. 6. P. 303.
- ⁶¹ Letokhov V.//Phys. Lett. Ser. A. 1975. V. 53. P. 275.
- ⁶² Rein D.W.//J. Mol. Evol. 1974. V. 4. P. 15.
- ⁶³ DeGennes P.G.//C.R. Ac. Sci., Paris. Ser. B. 1970. T. 270. P. 891.
- ⁶⁴ Mead C. A., Moskowitz A., Wynberg H., Meuwese F.//Tetrahedron Lett. 1977. P. 1063.
- ⁶⁵ Peres A.//J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 7389.
- ⁶⁶ Barreón L.D.//Mol. Phys. 1981. V. 43. P. 1395.
- ⁶⁷ Mead C.A., Moskowitz A.//J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 7301.
- ⁶⁸ Barron L.D.//Chem. Soc. Rev. 1986. V. 15. P. 189.
- ⁶⁹ Barron L.D.//J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 5539.
- ⁷⁰ Barron L.D.//Chem. Phys. Lett. 1986. V. 123. P. 423.
- ⁷¹ Barron L.D.//Ibidem. 1987. V. 135. P. 1.
- ⁷² Barron L.D.//Biosystems. 1987. V. 20. P. 7.
- ⁷³ Kuhn W., Braun F.//Naturwissenschaften. 1929. Bd 17. P. 227.
- ⁷⁴ Morrison J.D., Mosher H.S. Asymmetric Organic Reactions. — Washington DC: Amer. Chem. Soc., 1976.
- ⁷⁵ Angel J.R.P., Litling R.//Nature. 1972. V. 238. P. 389.
- ⁷⁶ Gilat G.//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 121. P. 9, 13; 1986. V. 125. P. 129.
- ⁷⁷ Вистелиус А.Б.//Зап. Минерал, об-ва. 1950. Ч. 79. С. 191.
- ⁷⁸ Лемлейн Г.Г. Морфология и генезис кристаллов. — М.: Наука, 1973.
- ⁷⁹ Cairns-Smith A. G. Genetic Takeover and the Mineral Origins of Life. — Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1982.
- ⁸⁰ Lee T.D., Yang C.N.//Phys. Rev. 1956. V. 104. P. 254.
- ⁸¹ Wu C.S., Ambler E., Hayward R.W., Hoppens D.D., Hudson R.R. //Ibidem. 1957. T. 105. P. 1413.
- ⁸² Le Bell J.//Bull. Soc. Chim. 4. 1925. V. 37. P. 353.
- ⁸³ Зельдович Я.Б.//ЖЭТФ. 1959. Т. 36. С. 964.
- ⁸⁴ Walgate R.//Nature. 1983. V. 303. P. 473.
- ⁸⁵ Барков Л.М., Золотарев М.С.//ЖЭТФ. 1980. Т. 79. С. 713.
- ⁸⁶ Bucksbaum P., Commins E., Hunter L.//Appl. Phys. Ser. B. 1982. V. 28. P. 280.
- ⁸⁷ Emmons T., Reeves J., Forston E.//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 2089.
- ⁸⁸ Бирич Г.Н., Богданов Ю.Б., Канорский С.И. и др.//ЖЭТФ. 1984. Т. 87. С. 776.
- ⁸⁹ Yamagata Y.//J. Theor. Biol. 1966. V. 11. P. 495.
- ⁹⁰ Зельдович Я.Б.//ЖЭТФ. 1974. Т. 67. С. 2357.
- ⁹¹ Rein D.W., Hegstrom R.A., Sanders P.G.H.//⁴⁹ — P. 21.
- ⁹² Hegstrom R.A., Rein D.W., Sanders P.G.H.//J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 2329.
- ⁹³ Mason S.F., Tranter G.E.//Mol. Phys. 1984. V. 53. P. 1091.
- ⁹⁴ Mason S.F., Tranter G.E.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1985. V. 397. P. 45.
- ⁹⁵ Mason S.F., Tranter G.E.//J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1983. P. 117.
- ⁹⁶ Tranter G.E.//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 115. P. 286.
- ⁹⁷ Tranter G.E.//Ibidem. V. 120. P. 93.
- ⁹⁸ Tranter G.E.//J. Theor. Biol. 1986. V. 119. P. 467.
- ⁹⁹ Emmons T.P., Reeves J.M., Fortson E.N.//Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 86.
- ¹⁰⁰ Abbot L.F., Barnett R.M.//Phys. Rev. Ser. D. 1979. V. 19. P. 3230.

- 101 Tranter G.E., Mac Dermott A.J.//Chem. Phys. Lett. 1986. V. 130. P. 120.
- 102 Tranter G.E.//Ibidem. 1987. V. 135. P. 279.
- 103 Fajsz i Cs., Czege J.//J. Theor. Biol. 1981. V. 88. P. 523.
- 104 Jean Y.C., Ache H.J.//⁴⁹. — P. 67.
- 105 Bonner W.//Origins Life. 1984. V. 14. P. 383.
- 106 Gidley D.W., Rich A., van House J., Zitzewitz P.W.//Nature. 1982. V. 297. P. 639.
- 107 Hegstrom R.A.//Ibidem. P. 643.
- 108 Keszthelyi L.//Origins Life. 1984. V. 14. P. 375.
- 109 Inokuti M.//Rev. Mod. Phys. 1971. V. 43. P. 297.
- 110 Зельдович Я.Б., Саакян Д.Б.//ЖЭТФ. 1980. Т. 78. С. 2232.
- 111 Hegstrom R.A., Rich A., van House J.//Nature. 1985. V. 313. P. 391.
- 112 Keszthelyi L., Czege J., Fajsz i Cs., Posfai J., Goldanskii V.I.//⁴⁹. — P. 229.
- 113 Гагау А.С.//Nature. 1969. V. 219. P. 338.
- 114 Bonner W., van Dort M.A., Yearian M.R.//Ibidem. 1975. V. 258. P. 419.
- 115 Darge W., Laszko A., Thiemann W.//Ibidem. 1976. V. 261. P. 522.
- 116 Bonner W.//Origins Life. 1985. V. 15. P. 103.
- 117 Bonner W., van Dort M.A., Yearian M. R.//Nature. 1979. V. 280. P. 252.
- 118 Гольданский В.И., Храпов В.В.//ЖЭТФ. 1962. Т. 43. С. 823.
- 119 Hodge L.A., Dunning F.B., Walters G.K.//Nature. 1979. V. 280. P. 251.
- 120 Bonner W.//⁴⁹. — P. 5.
- 121 Pearson K.//Nature. 1898. V. 58. P. 452.
- 122 Ярр F.R.//Ibidem. P. 452.
- 123 Кабачник М.И., Морозов Л.Л., Федин Э.И.//ДАН СССР. 1976. Т. 230. С. 1135.
- 124 Морозов Л.Л.//Ibidem. 1978. Т. 241. С. 481.
- 125 Морозов Л.Л.//Origins. Life. 1979. V. 9. P. 187.
- 126 Морозов Л.Л. Химическая физика киральных молекулярных систем. Взаимодействия киральных молекул и организация киральных конденсированных сред: Автореферат диссертации ... докт. физ.-мат. наук. — М., 1979.
- 127 Морозов Л.Л., Goldanskii V.I.//Self-Organization/Ed. V.I. Krinsky. — New York; Springer-Verlag, 1984.—P. 224.
- 128 Морозов Л.Л., Кулеш В.Е.//ДАН СССР. 1979. Т. 248. С. 1263.
- 129 Морозов Л.Л., Гольданский В.И.//Вестн. АН СССР. 1984. № 6. С. 54.
- 130 Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. — 2-е изд. 4.1. — М.: Наука, 1976.
- 131 Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления/Пер. с англ. Под ред. С.В. Вонсовского. — М.: Мир, 1973.
- 132 Долгов А.Д., Зельдович Я.Б.//УФН. 1980. Т. 130. С. 559.
- 133 Зельдович Я.Б., Новиков И.Д. Строение и эволюция Вселенной. — М.: Наука, 1975.
- 134 Окунь Л.Б. Лептоны и кварки.— М.: Наука, 1983.
- 135 Романовский Ю.М., Степанова Н.В., Чернавский Д.С. Математическая биофизика. — М.: Наука, 1984.
- 136 Белинцев Б.Н.//УФН. 1983. Т. 141. С. 55.
- 137 Dyson F.//J. Mol. Evol. 1982. V. 18. P. 344.
- 138 Арнольд В.И. Дополнительные главы теории обыкновенных дифференциальных уравнений.—М.: Наука, 1978.
- 139 Hegstrom R.A.//Nature. 1985. V. 316. P. 749.
- 140 Tranter G.E.//Ibidem. V. 318. P. 172.
- 141 Pasteur L.//C.R.Ac. Sci. Paris. 1848. T. 26. P. 535.
- 142 Hochstim A.//Origins Life. 1975. V. 6. P. 317.
- 143 Harrison L.C.//⁴⁹. — P. 125.
- 144 Decker P.//Ibidem. — P. 109.
- 145 Szamosi J.//Origins Life. 1985. V. 16. P. 65.
- 146 Liu W.M.//Ibidem. 1982. V. 12. P. 205.
- 147 Klemm A.Z.//Zs. Naturforsch. 1985. Bd 40a. S. 1231.
- 148 Frank F.//Biochim. and Biophys. Acta. 1953. V. 11. P. 459.
- 149 Morozov L.L., Kuz'min V.V., Goldanskii V.I.//Origins Life. 1983. V. 13. P. 119.
- 150 Keszthelyi L.//Biosystems. 1987. V. 20. P. 15.
- 151 Kondepudi D.K., Nelson G.W.//Phys. Rev. Lett. 1983 V. 50. P. 1023.
- 152 Kondepudi D.K., Nelson G.W.//Physica Ser. A. 1984. V. 125. P. 465.
- 153 Kondepudi D.K., Nelson G.W.//Nature. 1985. V. 143. P. 438.

- 154** Avetisov V.A., Kuz'min V.V., Anikin S.A.//Chem. Phys. 1987. V. 112. P. 179.
- 155** Аветисов В.А., Кузьмин В. В., Аникин С.А.//Хим. физ. 1987. Т. 6. С. 582.
- 158** Морозов Л.Л., Кузьмин В.В., Гольданский В.И.//Письма ЖЭТФ. 1984. Т. 39. С. 344.
- 157** Зельдович Я.Б., Михайлов А.С.//Хим. физ. 1986. Т. 5. С. 1587.
- 158** Морозов Л.Л., Кузьмин В.В., Гольданский В.И.//ДАН СССР. 1984. Т. 274. С. 1497.
- 159** Морозов Л.Л., Кузьмин В.В., Гольданский В.И.//Ibidem. Т. 275. С. 198.
- 160** Гумбель Э. Статистика экстремальных значений/Пер. с англ. Под ред. Б.В. Гнеденко. — М.: Мир, 1965.
- 161** Стрикленд - Констебль Д. Кинетика и механизмы кристаллизации. — М.: Недра, 1971.
- 162** Crick F. Life Itself. — New York: Simon and Schuster, 1981.
- 163** Hoyle F., Wickramasinghe N.C. Lifecloud. — New York; London: Harper and Row, 1978.
- 164** Hoyle F., Wickramasinghe N.C.//Nature. 1983. V. 269. P. 420.
- 165** Goldanskii V.I., Frank - Kamenetskii M.D., Barkalov I.M.//Science. 1973. V. 182. P. 1344.
- 166** Goldanskii V.I.//Nature. 1977. V. 269. P. 583.
- 167** Goldanskii V.I.//Nature. 1979. V. 279. P. 109.
- 168** Simonius M.//Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. P. 980.
- 169** Harris R.A., Stodolsky L.//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 7330.
- 170** Harris R.A., Stodolsky L.//Phys. Lett. Ser. B. 1978. V. 78. P. 313.
- 171** Harris R.A., Stodolsky L.//Ibidem. 1982. V. 116. P. 464.
- 172** Крапивин В. Ф., Свирижев Ю.М., Тарко А.М. Математическое моделирование глобальных биосферных процессов. — М.: Наука, 1982.
- 173** Nuclear War: The Aftermath//Ambio. 1982. V. 11. Spec. Issue No. 2/3.
- 174** Masters P.M., Bada J.L., Zigler J.S.//Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1978. V. 75. P. 1204.
- 175** Blaschke G.//Angew. Chem. Intern. 1980.Bd. 19. S. 13.
- 176** Delong R., Poplin L.//J. Theor. Biol. 1977. V. 67. P. 111.
- 177** Boehm M.F., Bada J.L.//Proc. Natl Acad. Sci. USA. 1984. V. 81. P. 5263.
- 178** Аветисов В.А., Аникин С.А., Гольданский В.И., Кузьмин В.В.//ДАН СССР. 1985. Т. 283. С. 1485.