

ФИЗИЧЕСКИЕ И АСТРОФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ КИРАЛЬНОЙ АСИММЕТРИИ БИОСФЕРЫ

В. А. Царев

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва

ВВЕДЕНИЕ	103
КИРАЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЫ И ИХ СВОЙСТВА	106
ОСНОВНЫЕ СЦЕНАРИИ ПРОИСХОЖДЕНИЯ КИРАЛЬНОЙ ЧИСТОТЫ	114
НА КАКОЙ СТАДИИ ЭВОЛЮЦИИ ПОЯВИЛАСЬ ГОМОКИ- РАЛЬНОСТЬ?	116
БЫЛА ЛИ ГОМОКИРАЛЬНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОМ СЛУЧАЯ ИЛИ ДЕЙСТВИЯ ФИЗИЧЕСКОГО ФАКТОРА?	118
УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ФП — СЛАБЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	123
МЕХАНИЗМЫ УСИЛЕНИЯ	136
ЗЕМНОЙ ИЛИ КОСМИЧЕСКИЙ СЦЕНАРИЙ ПРОИСХО- ЖДЕНИЯ ЖИЗНИ?	138
КОСМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ КИРАЛЬНОГО ВОЗДЕЙ- СТВИЯ. СВЕРХНОВЫЕ И ОСТАТКИ СВЕРХНОВЫХ	143
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	160
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	161

ФИЗИЧЕСКИЕ И АСТРОФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ КИРАЛЬНОЙ АСИММЕТРИИ БИОСФЕРЫ

В. А. Царев

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва

Дан краткий обзор различных моделей происхождения киральной асимметрии биосферы. Основное внимание уделено обсуждению радиационного механизма кирального воздействия и возможной роли сверхновых в космическом сценарии возникновения биологической гомокиральности.

Brief review of various models of origin of the biosphere chiral asymmetry is presented. The main attention is paid to radiation mechanism of chiral influence and possible role of supernovae in cosmic scenario of origin of biological homochirality.

PACS: 87.10-v; 98.90 + s

ВВЕДЕНИЕ

Прежде всего напомним некоторые определения и понятия, которые будут использованы при обсуждении проблемы биокиральности. Термин «киральность» используется в физике, математике и химии (в химической литературе более употребителен термин «хиральность»). Киральными (или «зеркально антиподными», «энантиомерными») называются объекты, не обладающие центром и плоскостью инверсии и, следовательно, имеющие несовместимые «правые» и «левые» трехмерные зеркально-сопряженные структуры. Зеркальные изомеры (энантиомеры) таких объектов обычно называют «левыми» и «правыми» и обозначают буквами L (от греческого laevo — левый) и D (от dextro — правый). Когда некоторая совокупность объектов содержит только одну из двух зеркально-сопряженных форм, говорят, что имеет место гомокиральность (или «киральная чистота»). Смесь с равным числом левых и правых объектов называют рацемической смесью, или рацематом. «Энантиомерный избыток» (ЭИ), или «киральная поляризация» η , определяется как разность в количестве двух энантиомеров, деленная на их сумму. Чистый (гомокиральный) энантиомер имеет $\eta = 1$, тогда как для рацемата $\eta = 0$.

В окружающем нас мире имеется множество киральных объектов, таких как винты, спирали, пружины, ракушки, растения, наконец, галактики.

В физике элементарных частиц примером кирального объекта является (циркулярно поляризованный) фотон с единичным спином, движущийся со скоростью света и несущий угловой момент $\pm h/2\pi$ (соответственно, «левый» или «правый» фотон). Линейно-поляризованный свет является («рацемической») смесью равного числа этих фотонов. Электрон, имеющий полуцелый спин, будучи в покое, не обладает определенной киральностью. Если электрон движется, то комбинация спина и трансляции приводят к его киральности.

Около полутора столетий тому назад Луи Пастер обнаружил поразительную особенность живых материалов, отличающую их от материалов неживой природы — «зеркальную диссимметрию» — почти исключительное использование молекул одной, определенной киральности, например, L-аминокислот и D-сахаров [1–3]. Следует заметить, что жизнь «с необходимостью киральна», поскольку только наименьшие и простейшие молекулы акиральны. В любой гомологической серии киральность обычно отсутствует только для самых низших членов. Молекулы, достаточно большие и сложные, чтобы поддерживать жизнь, киральны. К настоящему времени уже понятно, что роль киральности и киральной чистоты в биологии столь существенна, что специфическая гомокиральность биомолекул является характеристикой жизни, и киральная чистота рассматривается как важнейший критерий жизни как на Земле, так, возможно, и в других местах во Вселенной.

Гомокиральность, несомненно, существенна для эффективного метаболизма «подобно всеобщему принятию правых винтов в технике» [4]. Благодаря кирально-дискриминационным взаимодействиям киральные молекулы могут «чувствовать» разницу между энантиомерами других киральных молекул. Именно эти взаимодействия образуют связи между L-аминокислотами и D-сахарами, приводя к «L-аминокислотной-D-сахарной жизни», предпочтительной по сравнению с жизнью, основанной на L-аминокислотах-L-сахарах или D-аминокислотах-D-сахарах. Две принципиальные характеристики жизни — синтез специфических белков с помощью ДНК и РНК и репликация ДНК для переписывания (расшифровки) генетической информации — требуют прецизионного близкого соответствия («комплементарности») участвующих в этих процессах фрагментов спиральных полимерных цепей. Гольдманский и Кузьмин [5] показали с помощью молекулярных моделей, что киральная чистота полинуклеотидов является необходимым условием комплементарности. Важность гомокиральности в биологических системах подтверждается также тем фактом, что «неверная» киральность часто приводит к деструктивным эффектам. Полимеризация, необходимая для создания больших гомокиральных полимеров, идет неэффективно и подавляется в рацемической среде. Высказываются предположения о том, что молекулы «неверной» киральности играют роль в процессах старения и возникновения онкологических заболеваний [6, 7]. Ярким примером деструктивной роли молекул «неверной» киральности является история, произошедшая в 1960-х, когда стали выпус-

кать успокаивающие таблетки «талидомид». Вещество продавалось в форме рацемата, при этом, как выяснилось позже, одна из киральных компонент лекарства вызывала уродства у новорожденных, матери которых принимали его в период беременности [8].

В настоящее время достаточно убедительно показано, что такие основные вещества, как аминокислоты, могли синтезироваться в природных условиях из простейших молекул — HCHO , HCN , NH_4 , CHO_2 и т. п. Вместе с тем известно, что «нормальный» лабораторный синтез аминокислот в отсутствие асимметрических индукторов дает рацемическую смесь, что является следствием фундаментальных законов физики: сохранения четности в электромагнитных взаимодействиях и второго начала термодинамики [9]. Таким образом, возникает принципиальная проблема: как могли молекулы выделенной киральности возникнуть на Земле, и как они достигли гомокиральности, необходимой для саморепликации и жизни? Эти вопросы являются основополагающими в проблеме происхождения жизни, и до сих пор они не получили своего общепризнанного решения.

Для объяснения гомокиральности жизни на Земле было предложено множество различных моделей и теорий. Однако ни одна из них не стала общепринятой. К числу широко обсуждаемых относится гипотеза о связи биологической гомокиральности с нарушением четности в слабых взаимодействиях [10–13]. В качестве механизма, который мог бы реализовать эту связь, обычно предполагается асимметричный радиолиз предбиологических молекул продольно-поляризованными электронами, возникающими в бета-распадах («радиационный механизм») [10, 11]. За последние годы было сделано множество попыток экспериментальной проверки эффективности этого механизма, однако ситуация до недавнего времени оставалась полностью неопределенной.

В данном обзоре основное внимание будет уделено рассмотрению двух аспектов проблемы происхождения биологической гомокиральности. Во-первых, мы подробно обсудим различные физические механизмы кирального воздействия и, прежде всего, радиационный механизм. Во-вторых, рассмотрим возможные реализации радиационного механизма в космическом сценарии возникновения биологической гомокиральности и той роли, которую могли бы при этом играть сверхновые (СН). В связи с этим будут представлены результаты последних теоретических работ по моделям кирального воздействия СН и экспериментальных работ по проверке радиационного механизма. Другие аспекты проблемы биокиральности изложены лишь кратко, и их более детальное обсуждение можно найти, например, в обзорах [4, 5, 9, 14–21]. Для полноты изложения в разд. 1 мы даем очень краткое введение в проблему биологической киральности. Общая картина различных сценариев происхождения гомокиральности рассмотрена в разд. 2. В разд. 3 обсуждается вопрос о том, на какой стадии эволюции возникла гомокиральность, а в разд. 4 —

было ли это результатом случая или действия физического фактора. Разд. 5 посвящен обсуждению возможной роли слабых взаимодействий. Механизмы усиления слабых киральных эффектов рассмотрены в разд. 6. В разд. 7 приведены аргументы в пользу космического сценария происхождения гомокиральности. Наконец, в разд. 8 рассмотрены различные возможные космические источники кирального воздействия.

1. КИРАЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЫ И ИХ СВОЙСТВА

Большинство органических молекул киральны. Рассмотрим в качестве примера [14] простейшую органическую молекулу метана CH_4 (рис. 1), состоящую из центрального атома углерода (С), связанного с четырьмя атомами водорода (Н), которые располагаются в вершинах тетраэдра. (На рис. 1 показана трехмерная картина молекулы метана и ее упрощенное изображение: С и два Н лежат в плоскости рисунка; жирный треугольник изображает связь С–Н, выходящую из плоскости чертежа «вверх», штриховой треугольник — связь, выходящую «вниз»).

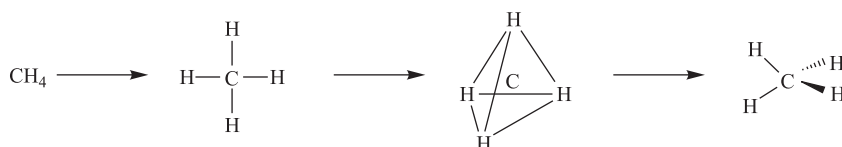


Рис. 1. Различные представления молекулы CH_4

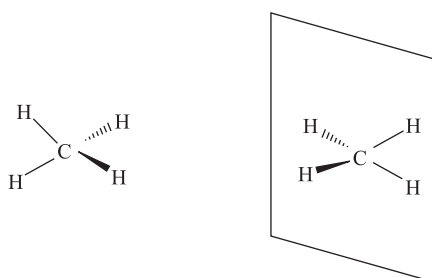


Рис. 2. Молекула метана и ее зеркальное изображение

Легко видеть (рис. 2), что молекула метана в силу ее симметрии не обладает киральностью. Будем теперь последовательно заменять один за другим атомы водорода другими атомами или группами атомов (рис. 3). При этом образующиеся молекулы будут обладать все более низкой симметрией, однако будут оставаться акиральными. И только если три из четырех атомов Н заменены какими-то другими атомами, образуется киральная молекула. Например, молекула CHBrClF , показанная на рис. 3 и 4.

В этом случае зеркальное изображение молекулы не может быть совмещено с оригиналом. Две формы CHBrClF называются стереоизомерами (энантиомерами). Атом углерода в этой моле-

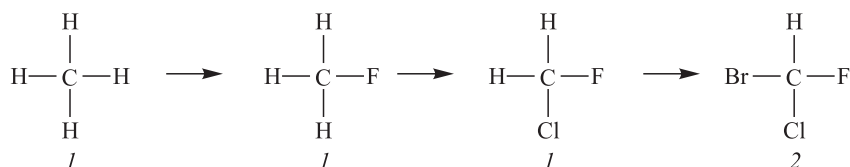


Рис. 3. Переход от акиральной молекулы CH_4 к киральной CHBrClF . 1 — акиральные молекулы; 2 — киральная молекула

куле называется стереогеническим (stereogenic) центром. Stereoизомеры, которые не связаны зеркальной симметрией, называются диастереомерами.

Заметим, что обсуждавшаяся выше симметрия молекулы CH_4 представляет усредненную во времени или равновесную структуру. Атомы в молекуле постоянно колеблются, поэтому мгновенная картина обладает меньшей симметрией. В отличие от этого молекула CHBrClF имеет постоянную киральность, поскольку в ней стереогенический тетраэдрический атом углерода связан с четырьмя различными заместителями, так что киральность CHBrClF не зависит от длины его четырех связей.

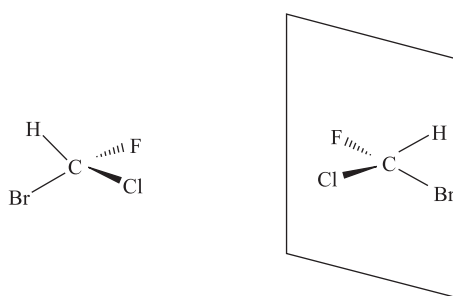


Рис. 4. Молекула CHBrClF и ее зеркальное отражение

1.1. Физические и химические свойства. Вещества, состоящие только из L и только из D молекул, обладают идентичными физическими и химическими свойствами (внутренней энергией, растворимостью, температурой плавления, кипения и т. д.) за исключением их взаимодействия с другими киральными молекулами или силами. Физико-химические свойства рацематов отличаются от свойств антиподов по плотности, термодинамическим параметрам, растворимости, поверхностной активности и способности к адсорбции, скорости диффузии, окислительно-восстановительным способностям. В отличие от энантиомеров диастереомеры имеют различные физические и химические свойства [15].

1.2. Оптическая активность. Образец с чистым энантиомером одного типа вращает плоскость поляризации монохроматического плоскополяризованного света на определенный угол по часовой стрелке, тогда как другой энантиомер вращает свет на тот же угол против часовой стрелки. Свойство вращать плоскость поляризации света называется оптической активностью.

Отдельная акиральная молекула также может вращать плоскость поляризации, но вращения, усредненные по многим неориентированным молекулам, дают в сумме нуль.

Как уже было сказано выше, монохроматический линейно-поляризованный свет (ЛПС) можно рассматривать как суперпозицию право- и левоциркулярно поляризованного света (ЦПС) или рацемическую смесь фотонов со спиновыми угловыми моментами, ориентированными вдоль и против направления распространения. Когда ЛПС проходит через образец энантиомеров, циркулярные компоненты света распространяются с различными скоростями, поскольку реальные части коэффициентов преломления n_L и n_R левого и правого ЦПС на молекулах различны. Это различие приводит к оптической активности. При этом угол вращения равен

$$\Theta = \frac{(n_L - n_R)\pi l}{\lambda}, \quad (1)$$

где l — длина образца и λ — длина волны. Оптическая активность может быть присуща всей молекуле в целом, или же возбуждения, ответственные за оптическую активность, могут быть локализованы в более или менее изолированной функциональной группе, называемой хромофором оптической активности. Оптическая активность киральных молекул определяется структурой их внутреннего поля: происходящие в молекуле переходы между различными возможными состояниями моделируются не менее чем двумя асимметрично расположенными осцилляторами [15]. Взаимодействие этих осцилляторов друг с другом и с электромагнитной волной и приводит к эффекту вращения (подробнее см. [22–25]). Преобладающий вклад в оптическую активность дает взаимодействие дипольно-электрического и дипольно-магнитного моментов переходов, модулируемых соответствующими осцилляторами. В общем случае из соображений симметрии оптическая активность описывается псевдотензорной величиной. В простейшем случае изотропной среды это будет псевдотензор нулевого ранга, т. е. псевдоскаляр. «Сила вращения» R определяется как

$$R = \text{Im} \sum_i \sum_k (\langle i | \mathbf{p} | k \rangle \langle k | \mathbf{m} | i \rangle). \quad (2)$$

Здесь \mathbf{p} — дипольно-электрический момент перехода $i \rightarrow k$, ответственного за активность, а \mathbf{m} — дипольно-магнитный момент. В случае упорядоченного расположения молекул или групп сложение вкладов отдельных молекул дает иной результат: появляется вклад электрически квадрупольных переходов и векторного произведения $[\mathbf{p}\mathbf{m}]$. В этом случае суммарная активность может быть больше (см., например, [15]).

Если частота светового поля приближается к одной из собственных частот молекулы, то возникает круговой дихроизм (КД) — различие в поглощении право- и левоциркулярно поляризованного света (т. е. разница в молярных коэффициентах поглощения ε для правого ЦПС (ПЦПС) и левого

ЦПС (ЛЦПС), $\Delta\varepsilon = \varepsilon_R - \varepsilon_L$). У антиподов величины вращения и кругового дихроизма строго одинаковы, но знаки их различны. Так как скорость фотохимической реакции зависит от количества поглощенного реактантом света, циркулярный дихроизм, при котором $\varepsilon_R \neq \varepsilon_L$, приводит к разной скорости реакций для энантиомерных реактантов, индуцируя реакцию с избытком одного энантиомера и равным недостатком другого. Для характеристики эффективности таких реакций обычно вводят «фактор анизотропии» $g = \Delta\varepsilon/\varepsilon$, где $\varepsilon = 0,5(\varepsilon_R + \varepsilon_L)$. Величина g определяет энантиомерную чистоту (или «оптический выход») кирального продукта, генерированного ЦПС. g и $\Delta\varepsilon$ максимальны при длине волны вблизи максимума поглощения соответствующего хромофора в веществе. Ле Бел [26] и Ван Хофт [27] предположили, что ЦПС может быть источником киральной асимметрии в природе. Первые описания успешного асимметричного фотолиза рацемата с помощью УФ ЦПС приведены в работах [28–30].

1.3. Квантово-механическое описание киральных молекул [5]. С точки зрения квантовой механики зеркальные изомеры представляют собой вырожденные по энергии состояния (рис. 5), и, следовательно, они не являются собственными состояниями молекулы, ибо L- и D-состояния обладают киральностью, но не обладают определенной четностью. Собственными состояниями молекулы, способной существовать в двух зеркально-изомерных формах, являются симметричная и антисимметричная комбинации $|+\rangle$, $|-\rangle$ L- и D-состояний:

$$|+\rangle = (1/2)^{1/2}(|L\rangle + |D\rangle), \quad |-\rangle = (1/2)^{1/2}(|L\rangle - |D\rangle), \quad (3)$$

которые обладают определенной четностью, но не киральностью. Молекула «осциллирует» между L- и D-состояниями посредством туннелирования с характерной частотой

$$\Omega = \tau^{-1} \exp \left[-\frac{(2ME)^{1/2}Q}{h} \right], \quad (4)$$

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-,

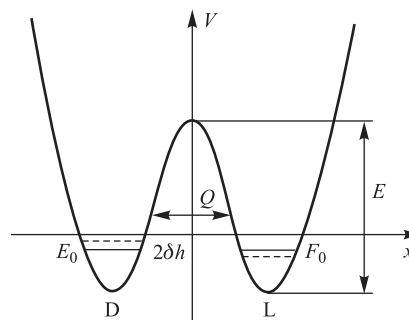


Рис. 5. Киральная молекула как двухуровневая система

либо в D-состоянии будет одинакова и равна $1/2$. Это означает, что система изомеров на временах $t \gg T$ рацемизуется [31].

Склонность к рацемизации зависит от деталей химической структуры.

Биологически важные аминокислоты рацемизируются весьма слабо: полу-периоды рацемизации для них составляют 10^5 – 10^6 лет. Несколько легче рацемизируются сахара (в жидкой фазе). Рацемизация зависит также от агрегатного состояния и внешних условий.

1.4. Взаимодействия между киральными молекулами. Когда акиральные или рацемические вещества реагируют между собой, результирующий киральный продукт будет рацемическим. Только в том случае, когда реагент или катализатор оптически активны, киральный продукт также будет оптически активным. Киральные силы, например такие, которые возникают при воздействии на вещество циркулярно поляризованного света, также могут индуцировать оптическую активность продуктов.

Как уже говорилось выше, физические свойства чистых D- и L-веществ, в которых действуют силы F_{DD} , F_{LL} , значительно отличаются от свойств рацематов (силы F_{ii} , F_{ij} ; $i, j = D, L$). Составляющие межмолекулярных сил, которые различны для пар киральных молекул одинаковых и разных знаков, называются дискриминационными компонентами. Эти компоненты ответственны за «узнавание» левых и правых молекул и их различие. В дискриминационных эффектах очень существен вклад близкодействующих сил, который становится особенно заметным в конденсированных фазах, важных с биологической точки зрения.

1.5. Зависящие от времени киральные факторы. Истинная и ложная киральность. До сих пор мы рассматривали с точки зрения киральности статические трехмерные объекты. Для объектов в движении необходимо специальное рассмотрение, поскольку теперь киральность определяется величинами, зависящими как от пространственных переменных, так и от времени. Более широкое определение киральности было дано Барроном [32–34]: «Истинной киральностью обладает система, существующая в двух различных энантиомерных состояниях, которые могут быть переведены друг в друга пространственной инверсией, но не отражением времени, дополненным любым собственным пространственным вращением».

Оператор четности представляет пространственную инверсию (ПИ) координат всех частиц (отражение в центре) плюс вращение R_π на угол π относительно оси, перпендикулярной плоскости зеркала. Это иллюстрируется рис. 6. Классическое обращение времени T представляет собой обращение движения всех частиц системы.

Баррон представил наглядную картину различия истинной и ложной киральности на примере двух вращающихся конусов, один из которых испытывает линейную трансляцию, а другой трансляционно-покоящийся (рис. 7). Стационарно вращающийся конус существует в двух зеркальных состояниях,

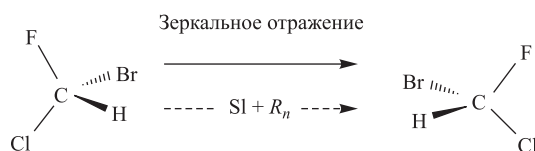


Рис. 6. Энантимеры молекулы CHBrClF

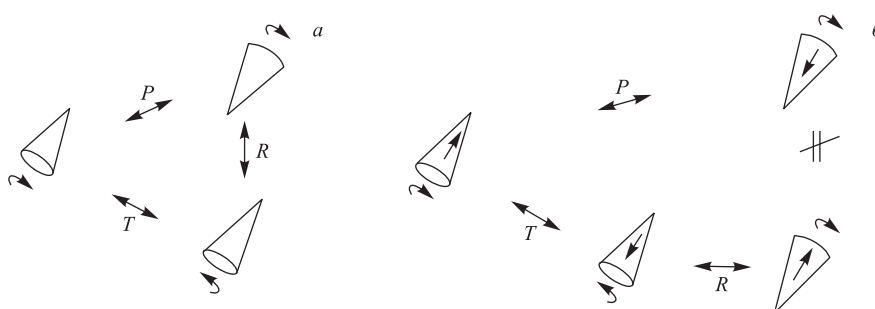


Рис. 7. Эффект пространственной и временной инверсии и вращения для вращающихся конусов: стационарного и перемещающегося

которые переходят друг в друга при пространственной инверсии. Поскольку $T + R_\pi$ также взаимно превращают эти конуса, объект проявляет «ложную киральность». Но вращающийся и перемещающийся вдоль оси конус хотя и переводится в другое «энантиомерное» состояние с помощью ПИ, не переводится с помощью T и R_π и, таким образом, обладает «истинной киральностью». Как уже указывалось, право- и лево-циркулярно поляризованный свет состоит из безмассовых фотонов единичного спина, направленного вдоль (ПЦПС) или против (ЛЦПС) направления движения. Циркулярно поляризованные фотоны имеют истинную киральность, поскольку P взаимопревращает ПЦПС в ЛЦПС, а T нет. То же верно для перемещающихся частиц с полужелым спином. Энантимеры являются истинно киральными молекулами, поскольку пространственная инверсия переводит их друг в друга, а обращение времени для статических объектов не имеет отношения к делу. Приведенное выше рассмотрение важно для понимания того, могут ли комбинации различных полей и эффектов произвести истинно киральное воздействие и привести к ГК. Ложное киральное взаимодействие не обязательно приводит к абсолютному асимметричному синтезу. В этом случае необходим дополнительный анализ (см., например, [35, 36]).

1.6. Роль киральности и гомокиральности в биологии. Во введении мы уже кратко коснулись вопроса о ключевой роли гомокиральности биомолекул. Приведем еще некоторые сведения из биохимии [15], полезные для понимания рассматриваемой проблемы. Напомним, что основными элементами, из которых строятся живые вещества (составляющими примерно 96–99 % их состава), являются С, Н, О, N. Менее распространены Са, Р, S, К. Всего же в состав живых систем входит не более 22 элементов. Классы веществ, составляющих основную, конституционную часть живых организмов (белки и полипептиды, нуклеиновые кислоты, липиды, углеводы), в основном полисахариды. Общее количество сравнительно простых молекул, служащих первичными структурными элементами этих веществ, порядка 30–40. Огромное многообразие веществ, имеющих в клетках, появляется на более высоких ступенях строения — при образовании биополимеров и олигомеров.

Аминокислоты являются строительными блоками пептидов, протеинов и энзимов (ферментов), которые играют большое число структурных и каталитических ролей в клетках. Например, ферменты — биологические агенты, которые катализируют практически все клеточные реакции. Структурно аминокислоты, которые используются биологически, состоят из аминогруппы NH_2 (включающей атом азота, связанный с двумя атомами водорода) и группы карбоксильной кислоты COOH , содержащей атом углерода С, (дважды) связанный с атомом кислорода О и гидроксильной группой OH и с центральной группой CHR , где R варьируется. Поскольку имеется 20 аминокислот, используемых в химии клеток, то имеется 20 различных групп R. Все аминокислоты, за исключением глицина, для которого $\text{R} = \text{H}$, содержат стереогенический центр в углеродном атоме CHR . Две аминокислоты (изолейцин и треонин) содержат второй стереогенический центр в группе R. В качестве примера на рис. 8 приведены изомеры аланина.

Карбогидраты или сахара — второй класс важных биологических молекул (общая формула $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CHO}$). В основном они служат источниками энергии для клеток, но имеют и другие важные функции. Например, рибоза и дезоксирибоза — строительный материал нуклеиновых кислот, которые ответственны за генетический код и в конечном счете за всю химию, имеющую место в клетках. Примеры структуры молекул карбогидратов приведены на рис. 9 и 10, где показаны молекулы эритрозы и треозы. Они являются *диастереомерами* (т. е. энантиомеры эритрозы являются диастереомерами энантиомеров треозы). Все натурально возникающие карбогидраты имеют D-абсолютную конфигурацию. Кроме аминокислот и сахаров, многие другие поддерживающие жизнь молекулы гомокиральны.

Таким образом, существует некоторый набор первичных веществ, играющих основную роль в организмах и являющихся основными строительными материалами всех живых систем.

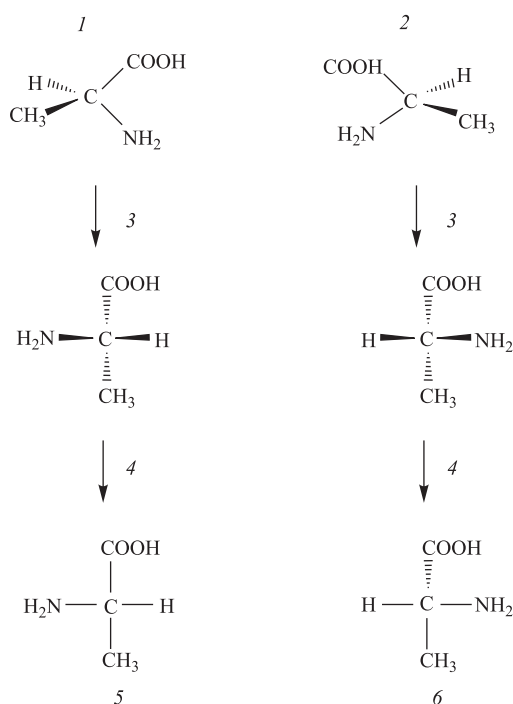


Рис. 8. Энантимеры аланина. 1 — один из энантимеров аланина; 2 — другой энантиомер аланина; 3 — вращение структуры; 4 — проекция на плоскость рисунка; 5 — L-аланин; 6 — D-аланин

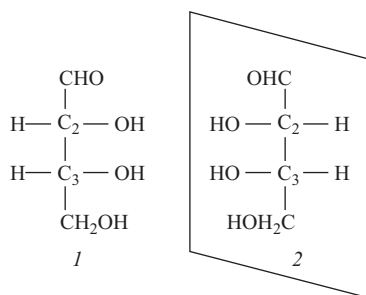


Рис. 9. Энантимеры эритрозы. 1 — D-эритроза; 2 — L-эритроза

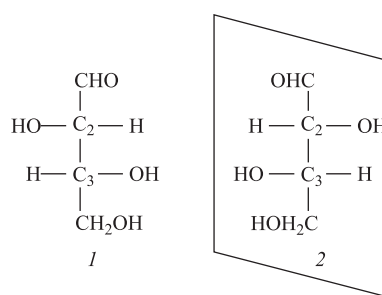


Рис. 10. Энантимеры треозы. 1 — D-треоза; 2 — L-треоза

Несмотря на это преобладание «натуральных» энантимеров (например, отношение D- к L-глюкозе на Земле оценивается [37] как $10^{15} : 1$), несколько «ненатуральных» D-аминокислот и L-сахаров встречаются в живых системах

со специфическими ролями [4], как, например, в стенках клеток бактерий (но не в бактериальном протеине или нуклеиновых кислотах) и антибиотиках [7, 38], хотя генетический код не кодирует D-аминокислоты, и они синтезируются посредством рацемизации L-форм [39, 40]. Вещества, играющие в организме вторичную роль, менее строго подчинены правилу соблюдения знака и могут существовать в обеих конфигурациях или в виде рацемата. Диссимметрия обнаруживается и на более высоких ступенях иерархии биологических структур, хотя и менее явно.

Важнейшей особенностью киральных молекул является их «информационная ценность» [41, 42]. Дело в том, что существенной отличительной чертой живых систем является отбор вполне определенных простейших молекул и наличие четких алгоритмов построения из них основных жизненно важных биополимеров. Очевидно, что реализация подобной программы построения и воспроизведения живых систем требует эффективной системы хранения, передачи, приема и расшифровки информации. «Этим требованиям в наилучшей степени удовлетворяют киральные молекулы как в качестве источника и хранителя информации и объекта узнавания, так и в качестве строительного материала. Таким образом, существование дискриминационных взаимодействий, различающих правое и левое, создает своего рода информационный язык, общий для всех без исключения киральных молекул и образуемых ими структур, могущий служить для передачи информации между самыми простыми и самыми сложными молекулами» [15].

2. ОСНОВНЫЕ СЦЕНАРИИ ПРОИСХОЖДЕНИЯ КИРАЛЬНОЙ ЧИСТОТЫ

Для объяснения гомокиральности жизни на Земле было предложено множество различных моделей и теорий (см., например, обзоры [4, 5, 9, 14–21]). Однако ни одна из них не стала общепринятой. В этом разделе мы кратко рассмотрим общую картину наиболее популярных моделей (см. схему рис. 11). Более детальное обсуждение будет приведено ниже.

Прежде всего различают биогенные и абиогенные модели в соответствии с предположением о том, на каком этапе, биологическом или предбиологическом, возникла ГК (гомокиральность или «киральная чистота» (КЧ) имеет место, когда некоторая совокупность киральных объектов содержит только одну из двух зеркально-сопряженных форм).

Суть биогенной модели происхождения КЧ сводится к предположению, что один из типов изомеров был отобран в ходе жизнедеятельности первых организмов [43]. Предполагается некое эволюционное преимущество кирально чистых первичных организмов перед рацемическими. Схема эволюции выглядит следующим образом. Живые системы были первоначально ра-

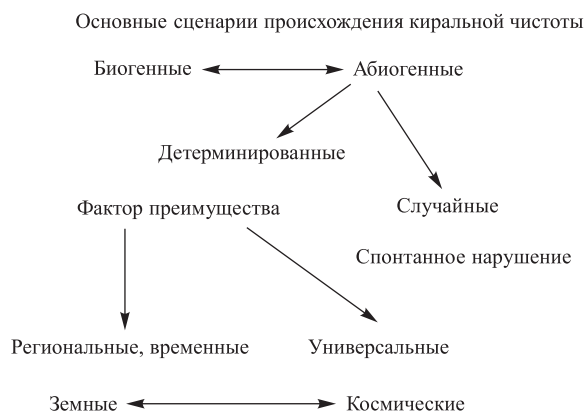


Рис. 11. Модели происхождения гомокиральности

цемическими; вследствие внутрисистемных флуктуаций и мутаций появились антиподные формы. Одна из антиподных кирально чистых форм победила в процессе биологической эволюции и естественного отбора. Такой подход, как мы увидим ниже, сталкивается с принципиальными трудностями, которые мы обсудим в следующем разделе.

Абиогенные теории постулируют, что развитие молекулярной киральности и КЧ предшествовало возникновению жизни на Земле, т. е. КЧ возникла на предбиологическом, химическом этапе эволюции за счет физико-химических процессов в первичной среде.

Как было показано в работе [5], выбор между этими двумя подходами может быть сделан на основе решения «вспомогательного» вопроса о возможности возникновения свойства саморепликации молекулярных структур (типа протонуклеиновых кислот) в рацемической среде.

В свою очередь, в рамках абиогенного подхода развиваются два направления. Теории «случайного выбора» предполагают случайный или произвольный выбор гомокиральных молекул, которые входили в состав первых живых организмов. «Детерминистические» теории предполагают действие внутренних или внешних киральных сил, приводящих к асимметричному синтезу (или деградации) биокиральных молекул. Такие механизмы могут включать либо «региональные», либо «универсальные» процессы. Региональные процессы связаны с внешними силами, внутренняя симметрия которых может меняться по направлению или величине в различных местах на Земле или в различные эпохи. В числе возможных источников сил этой категории рассматривались электрические, магнитные и гравитационные поля, а также воздействие циркулярно поляризованного света. Универсальные процессы (в отличие от

региональных процессов) сохраняются на Земле в неизменном виде в течение всей истории. Это процессы, связанные с нарушением четности в слабых взаимодействиях.

Наконец, еще одна альтернатива, существующая в рассматриваемой проблеме, связана с предположением о земном или космическом происхождении жизни на Земле. Открытие квантового низкотемпературного предела скорости химических реакций и его объяснение как проявление молекулярного квантового туннелирования [44, 45] приводит к идее «холодной предыстории жизни», которая также принадлежит к классу внеземных сценариев.

Таким образом, относительно происхождения ГК биомолекул имеется целый ряд вопросов [20].

1. Возникла ли ГК на Земле в период химической или биологической эволюции или она появилась еще ранее где-то во Вселенной и была импортирована на Землю?

2. Была ли ГК результатом случая или действия определенного асимметрического физического агента?

3. Если ГК возникла случайно, то какой механизм привел к киральной чистоте?

4. Если КЧ вызвана действием «физического агента», то каков был этот агент?

5. Если первоначальный эффект был мал, то как он был усилен?

Несмотря на интенсивные усилия, ни на один из этих вопросов в настоящее время нет полностью определенного ответа (см. детальное обсуждение в [16]).

3. НА КАКОЙ СТАДИИ ЭВОЛЮЦИИ ПОЯВИЛАСЬ ГОМОКИРАЛЬНОСТЬ?

Обсудим теперь более детально проблему выбора между биогенным и абиогенным сценариями. Как уже было сказано выше, «биогенные» теории предполагают, что жизнь возникла на Земле посредством химической эволюции в первоначальной рацемической среде, и что при развитии существенных для жизни молекул они стали использовать для большей эффективности L-аминокислоты и D-сахара. Таким образом, предполагается, что киральная селекция и киральная чистота являются неизбежными следствиями эволюции живой материи [46, 47] и КЧ возникла в биологическую эру [48–50].

Гольданский и Кузьмин [5] привели убедительные аргументы, что «биогенный сценарий происхождения киральной чистоты биосферы не мог быть, даже в принципе, реализован в ходе эволюции, поскольку без киральной чистоты среды аппарат саморепликации, который является процессом самовоспроизводства любого организма, не мог возникнуть: жизнь не могла по-

явиться в рацемической среде». Прежде всего, на основе анализа молекулярных моделей было показано, что полная киральная чистота полинуклеотидов является необходимым условием их комплементарности в двойных спиральных структурах. Напомним аргументацию авторов. Как известно, молекула ДНК — двунитевая структура, первичная последовательность которой образована нуклеотидами (фосфатная группа + молекула сахара + азотистое основание). 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. Используя молекулярные модели Кори–Полинга–Колтуна, авторы показали, что киральная чистота полинуклеотидов является необходимым условием комплементарности. Далее, очевидно, что формированию первых живых клеток должна предшествовать полимеризация мономеров. Энантиомерный избыток, или «киральная поляризация», определяется как

$$\eta = \frac{x_L - x_D}{x_L + x_D}, \quad (5)$$

где x_L , x_D — концентрации L- и D-молекул, из которых должен строиться полимер. Полимеры в рацемической смеси могут быть смешанными или гомокиральными. Ясно, что жизнь выбирает ГК-полимеры. Пусть ω_L и $\omega_D = 1 - \omega_L$ — относительные вероятности добавления L- или D-изомеров к концевому фрагменту L-типа полимера в рацемате. Удобно ввести величину $\gamma = 1 - 2\omega_D$. Если рост цепи не селективный, то $\omega_L = \omega_D = 1/2$ и $\gamma = 0$, тогда как в случае абсолютной селективности $\omega_D = 0$ и $\gamma = 1$. Можно определить относительную вероятность образования гомокирального L-полимера длиной N как

$$\Omega = (\omega \cdot \omega_L)^N = \exp[N \ln(\omega \cdot \omega_L)], \quad (6)$$

где $\omega = (1 + \eta)/2$ — относительная концентрация L-изомера в среде. Из требования, что Ω не экспоненциально мало, легко получить условие формирования гомокирального полимера длиной N в зависимости от γ [9]

$$\eta > \eta_C(\gamma) = 1 - \frac{\alpha(1 + \gamma)}{N(1 - \gamma)}, \quad (7)$$

где $\alpha \sim 1$. На рис. 12 показано $\eta_C(\gamma)$ для полимера с $N = 100$. Полимеры по крайней мере такой длины были необходимы для химии первых живых клеток. Из этого рассмотрения следует, что ГК-полимеры необходимой длины формируются либо (а) в кирально чистой среде ($\eta > 1 - 10^{-2}$), либо (б) в случае почти абсолютной стереоселективности при росте полимеров ($\gamma > 1 - 10^{-2}$). Таким образом, согласно аргументам [5, 9] можно сказать, что ГК возникла в период химической эволюции.

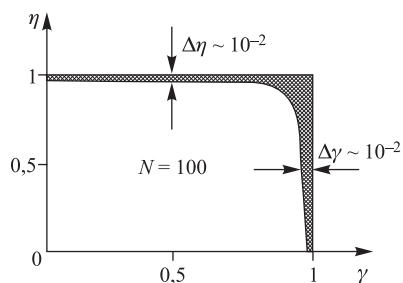


Рис. 12. Зависимость необходимой киральной чистоты от стереоселективности роста полимера. Заштрихована область, удовлетворяющая условиям роста гомокиральной цепочки

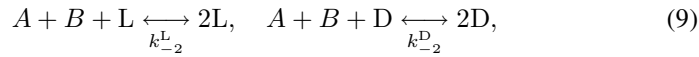
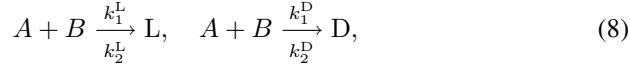
Исходя из вышеприведенных соображений представляется естественным согласиться с выводами о том, «что возникновение уже простейших самореплицирующихся систем могло произойти только в среде с сильным нарушением зеркальной симметрии, а практически — только в кирально чистой среде. Следовательно, именно на предбиологических этапах эволюции обязательно должны были осуществляться физико-химические процессы, ведущие к глобальному нарушению зеркальной симметрии органической среды». Отсюда следует, что биогенный сценарий возникновения КЧ-биосферы «не мог быть, даже в принципе, реализован в ходе эволюции, поскольку без КЧ-среды не может появиться аппарат саморепликации, являющийся основой процесса самовоспроизведения любых организмов» [5].

4. БЫЛА ЛИ ГОМОКИРАЛЬНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОМ СЛУЧАЯ ИЛИ ДЕЙСТВИЯ ФИЗИЧЕСКОГО ФАКТОРА?

4.1. Статистические гипотезы. Основу для статистического рассмотрения составляет концепция спонтанного нарушения симметрии (СНС). Представления о СНС широко обсуждаются в современном естествознании и играют важную роль в теории многих явлений в физике, астрофизике, химии и биохимии. Впервые применительно к проблеме биокиральности концепция спонтанного нарушения зеркальной симметрии органической материи в ходе эволюции была сформулирована Морозовым [47, 51]. При этом 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.

Возможные схемы, моделирующие спонтанную дерацимизацию, подробно анализируются в [52] (см. также ссылки в этой работе). Впервые подобная схема была предложена Ф. Франком [53], рассмотревшим рацемическую среду реактантов, где один энантиомерный продукт является катализатором

для дальнейшего рождения самого себя и ингибитором для рождения противоположного энантиомерного продукта. Франк показал, что подобная автокаталитическая система нестабильна и любая случайная флуктуация в концентрации реактантов приведет к преобладанию соответствующего реактанта и устранению противоположного. Схема Франка может быть записана следующим образом:



Здесь $\eta = (x_L - x_D)/(x_L + x_D)$ — энантиомерный избыток и k — константы скоростей соответствующих реакций. В переменных η и $\theta = (k_2/2k_1)(x_L + x_D)$ динамические уравнения, отвечающие модели (8)–(10), имеют вид ($k_i^L = k_i^D = k_i$)

$$\frac{d\eta}{d\tau} = -\left(\frac{\rho}{\theta}\right)\eta + a\theta(\eta - \eta^3), \quad \frac{d\theta}{d\tau} = \rho + \rho\theta - b\theta^2 - a\theta^2(1 - \eta^2). \quad (11)$$

Здесь $\tau = k_2Qt$, $Q = 4k_1k_{-2}/[k_2^2(k_3 - k_{-2})]$, $\rho = x_Ax_B/Q$, $a = (k_3/k_{-2} - 1)$, $b = (k_3/k_{-2} + 1)$.

В качестве управляющего параметра удобно выбрать ρ (x_A и x_B — концентрации акиральных предшественников). Легко видеть, что существует значение $\rho = \rho_c$, такое, что в области $\rho < \rho_c$ («докритическая» область) единственным устойчивым состоянием системы (8)–(10) 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

$$\eta_+^{(s)} = -\eta_-^{(s)} = \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho}\right)^{1/2}. \quad (12)$$

Бифуркационная диаграмма приведена на рис. 13. Таким образом, в подобных системах гомокиральность возникает спонтанно, из-за флуктуаций, и случайность

определяет знак гомокирального состояния (*спонтанное нарушение зеркальной симметрии*). Два известных примера спонтанного нарушения симметрии — спонтанное разделение при кристаллизации и асимметричный синтез в киральных кристаллах (более подробное обсуждение можно найти в [16]).

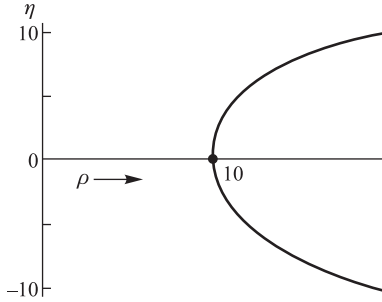


Рис. 13. Стационарные решения уравнения бифуркации

Однако статистические гипотезы при всей их математической обоснованности встречают серьезные возражения, поскольку требуют предположения о зарождении жизни в одном определенном ареале и в определенный отрезок времени, что представляется крайне маловероятным. Зарождение же жизни во множественных актах, в разных ареалах и в разные периоды влечет за собой (в рамках этих гипотез) равновероятное выживание в несоприкасающихся ареалах кирально чистых популяций того или иного знака. Как показали Манн и Примаков [54], чтобы быть эффективным, случайный механизм должен иметь место только в малом числе мест, возможно, в одном, что делает процесс явно логически не случайным. В самом деле, следуя [54], предположим, что существовало большое число независимых, более или менее пространственно разделенных областей, в которых химические процессы происходили в предбиологическом «бульоне», наполнявшем эти области. Предполагаемое присутствие химически независимых областей вводит вторую переменную (пространство) в вычисления эффекта изменяющихся со временем статистических флуктуаций, которая существенно уменьшает вероятность полной асимметрии данной киральности, возникающей из флуктуаций. В самом деле, вследствие статистических флуктуаций в любом месте равновероятно присутствие избытка как правых, так и левых молекул. Если имеется n независимых областей, тогда вероятность, что все n областей будут иметь избыток данного знака в данное время, равна $(1/2)^n$. Эта величина становится очень малой при увеличении n . Как следствие, мы приходим к заключению, что одни статистические флуктуации дадут равновесное состояние, в котором число областей с левым избытком в среднем будет равно числу областей с правым избытком, при условии, что число областей не очень мало. С другой стороны, вероятность того, что нарушение симметрии было вызвано специфическим механизмом, должна расти линейно с числом мест. Таким образом, очевидно, что случайный механизм менее вероятен, чем «детерминистский».

4.2. Детерминистские гипотезы. Фактор преимущества. Идея о том, что диссимметрия живой материи — следствие каких-либо физических причин, восходит к Пастеру [1–3]. Различные предположения относительно возможных физических «факторов преимущества» (ФП), которые могут способствовать накоплению одного из энантиомеров, обсуждаются в [4, 5, 9, 14–21].

Эффективность действия ФП можно характеризовать относительной разницей констант скорости k^L , k^D зеркально-сопряженных реакций двух энантиомеров:

$$g = \left| \frac{k^L - k^D}{k^L + k^D} \right|, \quad 0 \leq g \leq 1. \quad (13)$$

Возможны два механизма возникновения различия констант скоростей химических реакций под действием ФП [17].

а) Снятие энергетического вырождения молекул — зеркальных изомеров. 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 молекуло-изомеров. Он реализуется в случае ФП, обусловленного слабыми нейтральными токами. Энергетическое различие изомеров:

$$\Delta E_{WNC} = \langle L | H_{WNC} | L \rangle - \langle D | \sigma^{-1} H_{WNC} \sigma | D \rangle, \quad (14)$$

где H_{WNC} — гамильтониан, ответственный за слабые нейтральные токи.

б) Различие реакционных способностей молекул-антиподов может возникать за счет неодинакового их взаимодействия с киральным ФП (например, с ЦПС, поляризованным излучением при бета-распаде, и т. п.). Под действием ФП определенной киральности изомеры одного типа киральности возбуждаются эффективнее, чем изомеры противоположной киральности, и, следовательно, легче претерпевают химические превращения, хотя их внутренняя энергия в невозбужденном состоянии остается одинаковой. Различие в энергии активации изомеров:

$$\Delta E_\beta = \langle L | H_{int} | L \rangle - \langle D | H_{int} | D \rangle. \quad (15)$$

Здесь H_{int} — гамильтониан взаимодействия молекулы-изомера с ФП. Если определять эффективность ФП как относительную разность констант скорости зеркально-сопряженных реакций g (13) и использовать аррениусовскую зависимость константы скорости реакции от энергии активации

$$k^L = A \exp\left(-\frac{E_L}{k_B T}\right), \quad k^D = A \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right), \quad E_L = E_D \pm \Delta E, \quad (16)$$

то для меры эффективности ФП получим

$$g = \left[\exp\left(-\frac{E_L}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \right] / \left[\exp\left(-\frac{E_L}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \right] \approx \approx \frac{\Delta E}{k_B T}. \quad (17)$$

Формально для обоих механизмов мера ФП определяется одинаково, но смысл ΔE для них различен.

Различные факторы преимущества можно разбить на два класса. Первый — «локальные» ФП, которые могут существовать в каком-либо регионе пространства (на земной поверхности) и меняться от региона к региону либо действовать в течение определенного промежутка времени.

Второй — «глобальные» или «универсальные» ФП — обусловленные несохранением четности в слабых взаимодействиях элементарных частиц. Проявляются такие ФП могут либо в ходе радиолиза под действием поляризованных продуктов бета-распада (так называемый радиационный механизм, или гипотеза Вестера–Ульбрихта [10, 11]), либо посредством влияния слабых нейтральных токов [12, 13].

4.3. Локальные ФП. В биофизической литературе имеются разнообразные предположения о возможных постоянно действующих на живые организмы внешних факторах [15]. Их можно сгруппировать следующим образом.

1. *Каталитическое влияние гиротропных (оптически активных) минералов.* В первую очередь имеется в виду довольно распространенный в природе кварц, который может служить стереоселективным катализатором. В контакте с его кристаллами определенного знака получается преимущественный выход одного из антиподов [55–58]. В [59] на материале из 16600 кристаллов из 9 месторождений был найден незначительный перевес — 50,5 % против 49,5 % левых кристаллов над правыми. Однако, если принять эту гипотезу, то возникает вопрос о причинах диссимметрии самого кварца.

2. *Поля грозовых разрядов.* Они создают огромные напряжения, токи в десятки тысяч ампер и мощные магнитные поля. Имеется преимущественное направление токов — на Землю чаще падает отрицательный заряд. В лабораторных условиях в электрических разрядах неоднократно синтезировались различные вещества, в частности, аминокислоты, (см., например, [60, 61]; более подробные ссылки можно найти в [15]).

3. *Воздействие постоянных внешних полей на ход химических реакций.* Рассмотрим в качестве примера комбинацию статических электрического E и магнитного B полей (СЭП и СМП) (рис. 14). E — четный по времени полярный вектор, B — нечетный по времени аксиальный вектор. Видно, что комбинация имеет «ложную» киральность. Гравитационное поле (ГП) тоже акирально. Однако некоторые комбинации этих полей совместно с вращением являются киральными (например, вращение + СМП + СЭП, вращение + СМП + ГП, СМП + линейно-поляризованный свет [5]).

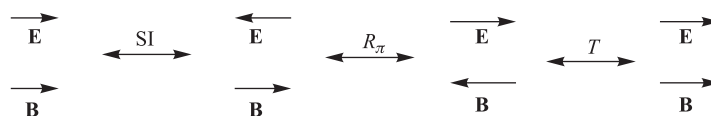


Рис. 14. Комбинация статических E - и B -полей

4. *Циркулярная поляризация света,* достигающего поверхности Земли. Солнечный свет богат ультрафиолетом и видимыми длинами волн, которые вызывают электронные возбуждения, приводящие к фотохимическим реак-

циям. Он может стать линейно-поляризованным при отражении или рассеянии Рэлея или Миэ на молекулах атмосферы и/или аэрозолях. Дополнительное отражение или многократное рассеяние может затем привести к эллиптической или циркулярной поляризации света [62]. Наблюдения показывают, что ПЦПС преобладает на закате, а ЛЦПС — на восходе. В целом при усреднении по длительности дня получаем нулевой эффект. Но нерегулярная земная поверхность могла бы дать региональное преобладание ЦПС определенного знака в некоторых местах. Хоккуо [63] предположил, что солнечные вспышки с циркулярной поляризацией в радиочастотной области могли бы быть источником оптической активности. Мортберг [64] предложил модель с эффектом Фарадея в геомагнитном поле и с учетом неоднородности атмосферы по глубине. Кемп [65] обнаружил, что свет от полного солнечного диска имеет избыток ЛЦПС $(0,1-1) \cdot 10^{-6}$ (от красного до голубого). Как уже отмечалось, циркулярно поляризованный свет (из-за кругового дихроизма киральных молекул) может вызывать фотохимический асимметричный синтез или асимметричную деструкцию рацемата (см., например, [57, 66, 68]). В лабораторных условиях в таких фотохимических реакциях можно получать большой выход — до 20 % [68]. Фотохимически наиболее активно коротковолновое излучение с $\lambda < 3000 \text{ \AA}$; доля его в солнечном свете у поверхности Земли порядка 1,5 %, т.е. не очень мала. Вопрос о наличии в солнечном свете циркулярных компонент широко обсуждался, и пока здесь существуют значительные неопределенности. (Более подробное обсуждение см. в [15].)

5. УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ФП — СЛАБЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Вскоре после открытия несохранения четности в слабых взаимодействиях рядом авторов было высказано предположение о том, что специфическая асимметрия, которую мы наблюдаем в химии жизни, является следствием киральной асимметрии (нарушения четности) на уровне электрослабых взаимодействий, способных различать левое и правое [10, 11, 69–71]. Поэтому, если существует эффективный механизм, способный включить слабые взаимодействия в молекулярную эволюцию, то эта универсальная киральность в природе могла бы влиять на отбор исключительно D-сахаров в РНК и ДНК и L-аминокислот для протеинов. Были предложены три кандидата для такого механизма, каждый из которых включает различные аспекты слабого взаимодействия.

1. Прямое возникновение диссимметрии вследствие взаимодействия электронов с нуклонами через нейтральный слабый ток, приводящее к разнице энергий энантиомеров [13]. Идея о том, что несохранение четности может быть связано с НСТ, была впервые высказана Я. Б. Зельдовичем [72].

2. Асимметричный радиолиз предбиологических молекул продольно-поляризованными электронами, возникающими в бета-распадах. В качестве предполагаемых природных источников указываются ^{40}K , ^{14}C и другие радиоактивные вещества, включая уран и торий, а также космические лучи [73]. Прямое действие поляризованных электронов рассматривалось в [74], где было найдено, что ожидаемая асимметрия может достигать 10^{-6} , а также в работах [75, 76], где были получены более умеренные оценки.

3. Наконец, фотохимическое воздействие циркулярно поляризованного тормозного излучения, создаваемого теми же электронами в веществе.

Как мы увидим позже, из всех перечисленных возможностей наиболее реальной представляется возникновение диссимметрии при бомбардировке поляризованными частицами, для которых теоретическая оценка более оптимистична, чем для других эффектов.

5.1. Слабые нейтральные токи и разность энергий энантиомеров.

В 1966 г. Ю. Ямагита [71] предположил, что несохранение четности в слабых взаимодействиях способно приводить к возникновению термодинамической неравноценности энантиомеров и, следовательно, давать одному из них преимущества на предбиологической и начальной биологической стадиях эволюции вещества.

Слабые нейтральные токи (СНТ) возмущают стационарные состояния атомов и молекул, «снимая» энергетическое вырождение для антиподных состояний киральной молекулы. Оценка разности энергий уровней антиподов дает (см. [4])

$$\Delta E_{\text{WNC}} \approx qZ^5 \cdot 10^{-20} \text{ а. е.} = qZ^5 \cdot 10^{-14} \text{ Дж/моль}, \quad (18)$$

где Z — атомный номер, а q — фактор структурной асимметрии молекул.

В работах, результаты которых суммированы в [4], проведены расчеты ΔE_{WNC} для ряда аминокислот (аланин, валин, серин), пептидов и возможных предшественников сахаров. Показано, что L-изомеры аминокислот обладают меньшей энергией, чем D-изомеры. Для сахаров ситуация противоположная. Это означает, что знак киральности биосферы и знак киральности ФП, обусловленного СНТ, совпадают. При этом энергетические различия антиподов (18) и мера эффективности фактора преимущества, обусловленного СНТ, $g \approx \Delta E_{\text{WNC}}/k_{\text{B}}T \approx 10^{-17}$ ($T = 300 \text{ К}$), крайне малы.

Идея НСТ широко обсуждалась, хотя смущала крайне малая величина ожидаемого эффекта. Тем не менее по некоторым оценкам в неравновесных системах даже ничтожные различия в свойствах энантиомеров (10^{-15} – $10^{-17} k_{\text{B}}T$) способны приводить к макроскопическим нарушениям симметрии [77]. По этому поводу возникла оживленная дискуссия. В частности, Аветисов и др. [78] и Гольданский и Кузьмин [79] указали на теоретические трудности в предположениях Кондепунди и Нельсона [77]. В свою

очередь Кондепунди [80] привел контраргументы против этих возражений. Экспериментально только в немногих исследованиях была сделана попытка наблюдения макроскопических следствий НСТ для проблемы биокиральности. Результаты, полученные к настоящему времени, не позволяют сделать определенного вывода.

В целом, по поводу механизма, основанного на учете НСТ, можно сказать, что, хотя предсказывается, что все L-аминокислоты энергетически лежат ниже, чем соответствующие D-аминокислоты, разница столь мала, что трудно понять, как она могла привести к преобладанию L-аминокислот в биологии. Ясно, что в этом случае для достижения киральной чистоты необходим мощный механизм усиления.

В 1991 г. Салам [81, 82] предложил идею, основанную на соображениях квантово-механической кооперации и конденсации, аналогичную куперовскому спариванию и конденсации Бозе–Эйнштейна. Он постулировал, что эти эффекты могли бы привести к фазовому переходу второго рода ниже критической температуры T_C , приводящему к трансформации D-аминокислот в L-аминокислоты, которые имеют более низкую энергию. По-видимому, температура T_C должна быть очень низкой, что предполагает космический сценарий возникновения ГК. Экспериментально эту идею проверить пока не удалось [83, 84]. Различные аспекты механизма Салама обсуждаются в [85, 86].

5.2. Радиационный механизм. Как уже отмечалось выше, первая попытка связать нарушение четности в микромире с тем, что наблюдается на биомолекулярном уровне, была сделана Вестером и Ульрихом [6, 10, 87]. Они предположили, что продольно-поляризованные электроны, испускаемые при бета-распаде, падая на вещество, образуют (как предсказывали Ли и Янг [88]) циркулярно поляризованные тормозные фотоны, которые, в свою очередь, могли бы индуцировать стереоселективный фотохимический синтез или деградацию органических веществ, приводя к киральным продуктам. Возможно также прямое взаимодействие поляризованных электронов с киральными молекулами. (В дальнейшем мы будем называть оба варианта «радиационным механизмом».) Как уже отмечалось выше, движущийся электрон подобен движущемуся вращающемуся конусу (см. рис. 7) и имеет истинную киральность. Акиральные реактанты, облученные бета-частицами, подвергаются истинно киральному взаимодействию.

Рассмотрим этот процесс более подробно [73–76]. Радиолиз можно рассматривать как выбивание связывающего молекулярного электрона. При этом асимметрия молекулы является результатом отличной от нуля «плотности спиральности» h орбитального электрона, возникающей из-за спин-орбитального взаимодействия [75, 76]:

$$h \sim \eta(\alpha Z)^2. \quad (19)$$

Здесь Z — атомный номер кирального центра; $\alpha \approx 1/137$ — постоянная тонкой структуры и η — фактор молекулярной асимметрии ($\eta \sim 10^{-3} - 10^{-4}$), учитывающий степень асимметрии молекулярной структуры. Представим сечение радиолита под действием e^\pm в виде суммы спин-независимой и спин-зависимой частей

$$\sigma^\pm = \sigma_1^\pm + fh\sigma_2^\pm, \quad (20)$$

где f и h — спиральности налетающего e^\pm и орбитального электрона соответственно. Тогда асимметрию радиолита, т.е. относительную разницу сечений $\sigma^\pm(\text{L})$ и $\sigma^\pm(\text{D})$ радиолита L- и D-энантиомеров, можно характеризовать величиной

$$a^\pm = \frac{\sigma^\pm(\text{L}) - \sigma^\pm(\text{D})}{\sigma^\pm(\text{L}) + \sigma^\pm(\text{D})} = -f|h|A^\pm, \quad A^\pm = \frac{\sigma_2^\pm}{\sigma_1^\pm}. \quad (21)$$

Вычисление A^\pm [75, 76] приводит к следующим результатам (рис. 15).

а) В области кинетических энергий $T > 1$ МэВ

$$A^+(T) = A^-(T) = A(T), \quad a^+(T) = -a^-(T). \quad (22)$$

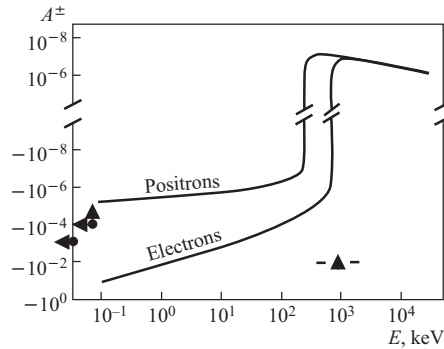


Рис. 15. Результаты вычислений [76] асимметрии для рассеяния электронов и позитронов на киральных молекулах

С точностью до слабой логарифмической зависимости

$$A(T) \approx 10^{-7}(T/(1 \text{ МэВ}))^{-1}. \quad (23)$$

б) В области $T < 1$ МэВ при уменьшении T обе асимметрии проходят через нуль при $T \approx T_1 \approx 0,3 - 0,5$ МэВ и становятся отрицательными. При этом

$$\begin{aligned} A^+ &\approx -(10^{-6} - 10^{-5}), \\ A^- &\approx -(10^{-5} - 10^{-1}), \end{aligned} \quad (24)$$

т.е. $|A^-| \gg |A^+|$ при $T < T_1$.

Разница связана с тем, что в случае налетающего электрона оба лептона (т.е. налетающий и орбитальный электроны) идентичны и большая асимметрия возникает за счет интерференции прямого и обменного членов.

Как следует из (21), асимметрия a^\pm пропорциональна не только молекулярной спиральности h , но и спиральности f налетающего лептона. Для ядерного β -распада f имеет начальную величину $\pm p/E$. В процессе замедления частиц в веществе эта спиральность сохраняется при релятивистских

энергиях, но существенно уменьшается при нерелятивистских (за счет стохастизации вектора импульса). Если использовать зависимость $f(T)$, вычисленную (для воды) в [76], то видно, что для β^- падение $f(T)$ с уменьшением T примерно компенсируется ростом $|A^{-1}(T)|$, так что при $T < T_1$ произведение $f(T)|A^{-1}(T)|$ примерно постоянно и составляет

$$f(T)|A^{-1}(T)| \approx 10^{-8}. \quad (25)$$

Количественные оценки возможного влияния радиоактивных β -источников, растворенных в «первичном бульоне», на содержащиеся в нем макромолекулы были проведены в [7].

В работе [21] было высказано утверждение, что в отличие от радиоактивных изотопов космические лучи не дают сколько-нибудь существенного вклада в асимметрию. В [73] было показано, что это не так, и эффективным источником частиц для асимметричного радиолитического распада могут быть также космические лучи (КЛ) высоких энергий. Поскольку обсуждение астрофизических аспектов является одной из основных задач данного обзора, рассмотрим этот вопрос более подробно.

Напомним, что КЛ на уровне моря состоят в основном из мюонов μ^\pm , электронов e^- и позитронов e^+ . Доля адронов в КЛ невелика ($< 1\%$), а нейтрино ввиду слабости их взаимодействий для нашего обсуждения не существенны. Вертикальные составляющие потока мюонной и электронно-фотонной компонент на уровне моря равны [89]

$$J_\mu(0) \approx 0,82 \cdot 10^2 \text{ (м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{ср)}^{-1}, \quad J_e(0) \approx 0,31 \cdot 10^2 \text{ (м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{ср)}^{-1}, \quad (26)$$

и угловая зависимость может быть аппроксимирована в виде

$$J(\theta) \approx J(0) \cos^2 \theta. \quad (27)$$

Важно подчеркнуть, что большая часть частиц КЛ на уровне моря являются продуктами не сохраняющих четность слабых распадов

$$\pi^\pm(K^\pm) \rightarrow \mu^\pm + \frac{\nu_\mu}{\bar{\nu}_\mu}, \quad \mu^\pm \rightarrow e^\pm + \frac{\nu_e}{\bar{\nu}_e} + \frac{\bar{\nu}_\mu}{\nu_\mu}, \quad (28)$$

и поэтому обладают продольной поляризацией. Исключение составляют δ -электроны, доля которых невелика (менее 10% от полного потока), а также e^\pm , возникающие при взаимодействии в атмосфере γ -квантов от распадов π^0 -мезонов. В дальнейшем мы не будем их учитывать.

Спектр мюонов на уровне моря имеет максимум при импульсе около 0,5 ГэВ/с. Для дальнейшего обсуждения существенно иметь в виду, что мюоны низких энергий образуются в глубине атмосферы, где ядерная компонента (являющаяся источником мюонов) симметрична по зарядам и, как

результат, спектры μ^+ и μ^- совпадают. При больших энергиях, начиная с $E \approx 0,5-1$ ГэВ, существует избыток положительно заряженных мюонов

$$J_{\mu^+} = J_{\mu^-} + \Delta J, \quad (29)$$

отражающий положительный заряд первичных КЛ. Практически он не зависит от энергии и равен

$$\Delta J/J_{\mu^-} \approx 0,3. \quad (30)$$

Рассмотрим теперь взаимодействие потока КЛ с водным раствором макромолекул. Частицы высоких энергий, большую часть которых составляют мюоны, будут проходить значительные толщи вещества, постепенно теряя энергию (главным образом на ионизацию) и замедляясь. Пробег мюонов в воде

$$R_{\mu}(E) \approx 5 M(E/1 \text{ ГэВ}). \quad (31)$$

На своем пути мюоны вызывают ионизацию с линейной плотностью

$$N_1 \approx 0,7 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}. \quad (32)$$

Замедляясь практически до остановки, μ^{\pm} будут распадаться, давая e^{\pm} с энергиями вплоть до ≈ 35 МэВ.

Сечение и асимметрию радиолиза под действием мюонов можно вычислить по аналогии со случаем позитронов. При этом очевидно, что при всех энергиях имеют место равенства

$$A_{\mu^+}(T) = A_{\mu^-}(T), \quad a_{\mu^+}(T) = -a_{\mu^-}(T). \quad (33)$$

Кроме того, учтем, что в области ГэВных энергий усредненная по спектру поляризация мюонов составляет [89]

$$\langle f_{\mu^+} \rangle = -\langle f_{\mu^-} \rangle \approx 0,38. \quad (34)$$

Пренебрежем вначале избытком μ^+ , т. е. будем считать, что падающий поток полностью симметричен по зарядам частиц. В этом случае (с учетом равенства (33)) очевидно, что ионизация мюонами не приводит к асимметричному радиолизу. Асимметрия возникает лишь в результате радиолиза поляризованными электронами и позитронами падающего потока КЛ, а также e^{\pm} , образованными в результате распадов замедленных в веществе μ^{\pm} . При этом в силу (24) отличная от нуля асимметрия возникает только при взаимодействии e^{\pm} , замедленных до энергий $T \leq T_1$. Другими словами, с точки зрения генерации асимметрии падающий поток КЛ эквивалентен потоку e^{\pm} с начальной энергией T_1 , но распределенных по толще среды в соответствии с пробегами начальных энергичных частиц.

Покажем теперь, что вклад таких «замедленных» e^\pm в асимметрию радиолиза мал по сравнению с вкладом от радиоактивных распадов. Для этого учтем, что замедленные e^\pm с точки зрения радиолиза эквивалентны (с точностью до разницы в форме спектров, дающей фактор ≈ 5 в пользу замедленных частиц) β -частицам от распадов радиоактивных ядер (имеющих типичные энергии ≈ 100 кэВ) и приводят к образованию $(3-5) \cdot 10^3$ ионов на длине своего пробега. Даже если бы все замедленные частицы были собраны в слое толщиной $\Delta x \approx 1$ м, то плотность первичной ионизации $N(\text{КЛ})$, вызванной ими в данном слое, была бы в несколько раз меньше средней плотности $N(^{40}\text{К})$ числа ионизации от β -частиц, образованных в распадах наиболее распространенных радиоактивных ядер $^{40}\text{К}$

$$N(\text{КЛ}) \approx (3-5) \cdot 10^5 \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}, \quad N(^{40}\text{К}) \approx 10^6 \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (35)$$

В действительности же замедленные частицы распределены по глубине на десятки метров (см. (31)) и их реальная плотность в приповерхностном слое резервуара будет существенно меньше, чем (35).

Теперь учтем, что при энергиях $\geq 0,5$ ГэВ имеется избыток положительно заряженных мюонов. При генерации асимметрии, в силу соотношений (30) и (33), вклады от μ^+ и μ^- частично сокращаются и остается лишь вклад от избыточных μ^+ с плотностью потока

$$\Delta J \approx 10 \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (36)$$

Как уже отмечалось выше, при своем движении в воде релятивистские μ^+ будут производить ионизацию с линейной плотностью (32). Рассмотрим для определенности наиболее благоприятный в биохимическом отношении приповерхностный слой водного бассейна глубиной 5–10 м. Средняя плотность ионизаций, вызываемых в рассматриваемом слое потоком ΔJ избыточных положительно заряженных мюонов равна

$$N(\mu^+) \approx 10^8 \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (37)$$

Учитывая величину асимметрии (23) в области ГэВных энергий $A(1 \text{ ГэВ}) \approx 10^{-10}$ и поляризацию мюонов (34), найдем, что плотность асимметричных ионизаций, вызываемых мюонами, составляет

$$N(\mu^+)f(\mu^+)hA(\mu^+) \approx 0,4 \cdot 10^{-2}h. \quad (38)$$

Как следует из (25) и (35), это значение совпадает по порядку величины с эффектом от радиоактивных распадов

$$N(^{40}\text{К})f(\beta)hA(\beta) \approx 10^{-2}h. \quad (39)$$

Таким образом, КЛ могли бы быть эффективным дополнительным фактором, способствующим возникновению киральной асимметрии в «первичном бульоне». Этот вывод опровергает утверждение работы [21] о незначительной роли КЛ как фактора кирального воздействия. Что касается атмосферы, то в ней радиоактивные эмиттеры практически полностью отсутствуют. Роль асимметричного фотосинтеза или фотолиза за счет возможной, весьма незначительной, циркулярно поляризованной компоненты солнечного света от рассеяния на аэрозолях, по-видимому, пренебрежимо мала. Поэтому КЛ являются единственным источником асимметричного радиолиза для атмосферы. Для оценок эффекта рассмотрим столб воздуха высотой 3 км. На этой высоте поток мюонов примерно в три раза больше, чем на уровне моря. Поэтому количество асимметричных ионизаций, вызванных мюонами в этом столбе воздуха, будет того же порядка, что и в слое воды глубиной 10 м.

5.2.1. Экспериментальная проверка радиационного механизма. За последние десятилетия было сделано много попыток экспериментальной проверки эффективности радиационного механизма, однако ситуация до недавнего времени оставалась полностью неопределенной. Подробный обзор ранних экспериментов по проверке радиационного механизма можно найти, например, в работе [16].

Недавно международное сотрудничество РАМБАС (радиационный механизм биомолекулярной асимметрии), включающее ряд институтов России, Китая и Японии, представило результаты новых исследований радиационного механизма кирального воздействия [90–93]. Эти исследования отличаются от проведенных ранее работ рядом особенностей. До сих пор ни в одном из известных исследований этого механизма не использовались одновременно техника кругового дихроизма, источники синхротронного излучения, а также комплексы аминокислот и тяжелых металлов. Сочетание этих факторов дает возможность обеспечить значительно более высокую чувствительность измерений малых ожидаемых киральных эффектов.

Были проведены две серии измерений. На первом этапе в Японии и России были изготовлены два набора образцов. Набор А включал три водных раствора смесей простейших акиральных веществ, предположительно входивших в состав примитивной атмосферы/гидросферы Земли или гранул межзвездных газово-пылевых облаков: а) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$; в) $\text{CO} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Последняя смесь была предварительно облучена протонами с энергией 2 МэВ. Набор Б содержал рацемические смеси комплексов аминокислот и металлов: серина с карбонатом меди, ацетатом кобальта, ацетатом меди, ацетатом кобальта и палладия и карбонатом никеля; аланина с ацетатом меди и карбонатом меди; гистидина с карбонатом меди и никеля. Введенные тяжелые металлы, как ожидается [94, 95], должны служить катализаторами при синтезе аминокислот в образцах типа А, а также увеличивать эффект кирального воздействия [75, 76]. Следует отметить, что

присутствие металлов в составе реагентов на предбиологической стадии эволюции вполне вписывается в рамки космического сценария происхождения жизни. Так, известно, что в веществе комет найдены такие металлы, как Co, Zn, Cu, As, Se, Mo, Cd, Sn, I.

Затем в Российском федеральном ядерном центре оба набора образцов были подвергнуты облучению потоком поляризованных β -электронов. Облучение проводилось десятью источниками с общей активностью 50 Ки. Излучающим элементом служила смесь радионуклидов $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$. Измеренные значения внешнего β -излучения источника в угол 2π составляли $10,7 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$. Длительность облучения для различных образцов составляла 46 и 209 сут. При этом средняя величина энергии, внесенной в образцы за одни сутки облучения, равнялась примерно 10^{20} эВ.

После завершения облучения образцы группы А были подвергнуты прецизионному химическому анализу в Иокогамском национальном университете с целью выявления присутствия аминокислот, которые могли бы быть синтезированы из смесей простейших неорганических веществ в результате облучения их потоком электронов. Данные анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1. Данные о синтезе аминокислот под действием β -излучения

Аминокислота	Образец А, нмоль/мл	Образец Б, нмоль/мл	Образец В, нмоль/мл
Аспаргиновая	0,514	19,3	78,8
Треонин	0,301	17,2	0,492
Серин	2,103	87,4	24,3
Глутаминовая	0,489	4,90	20,2
Глицин	9,72	61,5	2650
Аланин	1,83	28,6	391
Валин	0,630	12,2	7,49
Изолейцин	—	7,85	9,47
Лизин	—	10,7	1,89
Тиразин	—	7,26	—
Фенилаланин	0,343	5,98	—

Как видно из этой таблицы, в результате облучения потоком электронов смесей простейших неорганических веществ была синтезирована значительная часть важнейших аминокислот. Найдено также, что синтез аминокислот в образцах, содержащих тяжелые металлы, а также в образцах, предварительно подвергнутых облучению в пучке протонов, привел к большему выходу продуктов реакций. Полученные данные подтверждают заключения [94, 95] относительно стимулирующего воздействия на синтез аминокислот наличия тяжелых металлов и облучения их потоками релятивистских заряженных частиц.

Параллельно с этим образцы группы Б исследовались на предмет поиска оптической активности (т. е. киральной асимметрии), которая могла возникнуть в рацемических смесях в результате воздействия на них поляризованных электронов. Для этой цели на пучке синхротронного излучения 4B8 BSRF (Beijing Synchrotron Radiation Facility) Института физики высоких энергий (ИФВЭ, Пекин) были проведены измерения кругового дихроизма (КД — различие в поглощении право- и лево-циркулярно поляризованного света). Результаты измерений представлены в табл. 2. Типичные образцы сигналов КД показаны на рис. 16–18.

Таблица 2. Данные об исследованных образцах и результатах измерения КД в пучках синхротронного излучения. Код образца: R(J) — изготовлен в России (в Японии); S(A) — образец облучался в твердом состоянии (в водном растворе)

Состав образца	Код образца							
	R, S	J, A	R, A	R, A	R, A	R, S	R, A	J, A
	Карбонат меди с серином	Ацетат кобальта с серином	Ацетат кобальта с серином	Ацетат меди с серином	Карбонат никеля с серином	Ацетат кобальта и палладия с аланином	Ацетат меди с аланином	Карбонат меди с гистидином
Длительность облучения, сут	46	46	209	209	209	209	46	46
Концентрация при измерениях КД, %	1,88	7,9	7,9	7,46	8,1	7,5	0,45	1,97
Наличие или отсутствие оптической активности	Да	Да	Нет	Нет	Да	Да	Да	Да

Прежде всего был проведен целый ряд измерений с контрольными образцами чистого L-серина различной концентрации, включая «материнский» 1%-й раствор, и растворы с концентрацией, уменьшенной в 25, 50, 100 и 300 раз по сравнению с исходной, т. е. $4 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-4}$ и $3 \cdot 10^{-5}$. Эти измерения дают возможность непосредственно в условиях данного эксперимента оценить эффект, который дает киральный L-серин в том случае, если он присутствует в растворе в малой концентрации. Результаты измерений для концентраций 10^{-2} , $4 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ приведены на рис. 16.

Результаты, полученные при измерении КД исследуемых образцов, можно разделить на три категории.

а) К первой, наиболее интересной и многочисленной категории (см. табл. 2 и рис. 17, 18) отнесены измерения, достаточно четко показывающие наличие пика в области 200 нм при вычитании из сигнала КД образца аппаратурного фона, измеряемого для той же ячейки с растворителем. Та-

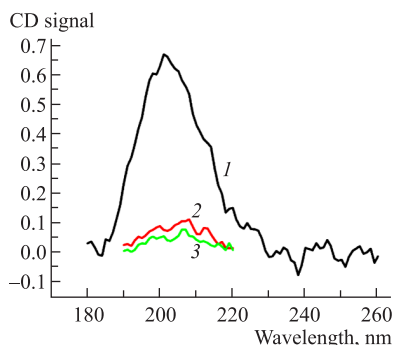


Рис. 16. Спектры КД для образцов L-серина с концентрациями 10^{-2} , $4 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$

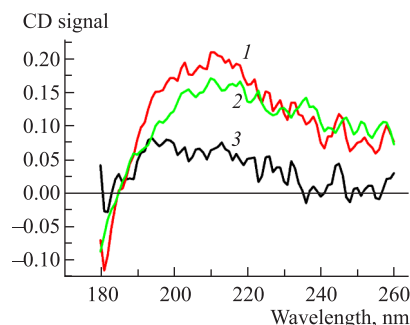


Рис. 17. Спектры КД для карбоната меди + серин; 1 — образец; 2 — фон; 3 — образец минус фон

кое поведение найдено в восьми измерениях для шести образцов. Следует подчеркнуть, что в доступной для данных измерений области длин волн 190–260 нм поведение кривой КД для этих образцов полностью совпадает с измеренным поведением кривых КД для контрольных образцов L-серина и с результатами измерений для этих веществ в работе [96]. В частности, сигнал КД для исследуемых веществ полностью исчезает в области длин волн 240–260 нм. Сравнение обнаруженного сигнала для образцов этой группы с сигналами от контрольных образцов L-серина различной концентрации показало, что оптическая активность исследуемых образцов может быть объяснена радиационно-индуцированной киральной асимметрией, соответствующей избытку левого серина (или аланина, гистидина) на уровне порядка 10^{-4} – 10^{-5} . Заметим, что на всех рисунках сигнал КД определен как $CD = \Delta A = A_L - A_R$, где A — оптическая плотность или поглощающая способность $A = \log_{10}(I_0/I)$, I_0 — интенсивность света, входящего в образец, I — интенсивность света, выходящего из образца, и индексы L и R соответствуют лево- и право-циркулярно поляризованному свету соответственно. Соответствующую величину в мрад можно получить, умножив значение по оси y на фактор 16.

б) Ко второй категории относятся результаты тех измерений, в которых найдено, что поведение сигнала для исследуемого образца совпадает в пре-

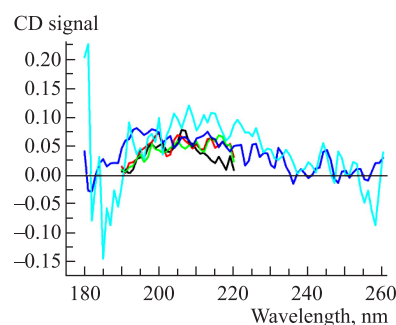


Рис. 18. Спектры КД для всех пяти образцов с серином минус фон

делах ошибок с поведением фонового сигнала. Такие измерения можно рассматривать как корректные измерения сигнала от образцов, не проявляющих дихроизма в пределах точности измерений.

в) Наконец, к третьей категории относятся результаты, которые противоречат естественному ожидаемому поведению сигнала КД. Эти последние результаты можно рассматривать как свидетельство наличия систематических ошибок в процессе измерений с данным образцом, например, связанных с нестабильностями положения пучка синхротрона, неправильной сборкой ячейки и т. п. (подобные эффекты подробно обсуждаются, например, в [97]).

Приведенные выше результаты можно рассматривать как свидетельство в пользу важной роли, которую может играть облучение потоками релятивистских заряженных частиц, как для синтеза важнейших биоорганических соединений, так и для возникновения (при облучении поляризованными частицами) киральной асимметрии биоорганических веществ. С учетом того, что последний вывод, несомненно, может иметь важнейшее значение для решения проблемы происхождения жизни и возникновения киральной асимметрии биосферы как в земном, так и в космическом сценариях происхождения жизни, авторами были проведены дополнительные измерения прежде всего с целью сравнения оптической активности исходных и облученных образцов и проверки полученных ранее данных.

Вторая серия оптических измерений [92, 93] также была проведена на пучке синхротронного излучения 4В8 BSRF (ИФВЭ, Пекин). Техника и методика измерений были аналогичны тем, которые использовались в первой серии. Для исследования были приготовлены 8 пар образцов, содержащих рацемические комплексы аминокислот с тяжелыми металлами. Один из образцов каждой пары не облучался, второй — подвергался облучению в Российском федеральном ядерном центре в течение 43 сут. Как и на первом этапе, облучение проводилось источником, содержащим смесь радионуклидов $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ с общей активностью 50 Ки. Водные растворы образцов были получены растворением 1,5 ммоль аминокислот и 0,25 ммоль солей тяжелых металлов с последующим нагреванием до 120°C . Для получения биядерного комплекса (палладий и кобальт) растворялось по 0,125 ммоль соли каждого из металлов. Содержание воды было таким, что объем полученного раствора составлял 3 мл. Твердые образцы получались выпариванием воды из соответствующих растворов. Состав образцов: 1) ацетат кобальта с серином; 2) ацетат меди с серином; 3) ацетат кобальта и палладия с серином; 4) карбонат никеля с серином; 5) карбонат меди с гистидином; 6) ацетат кобальта с серином (1,25/7,5–2мл H_2O); 7) ацетат меди с серином (2,5/15–2мл H_2O); 8) карбонат меди с серином (облучался в твердой фазе). Кроме того, были проведены измерения одиночных образцов, облучавшихся 43 сут в твердой фазе: а) карбонат меди с серином; б) ацетат меди с аланином; в) ацетат ко-

бальта с гистидином; г) карбонат никеля с аланином; д) карбонат никеля с гистидином. Наконец, последний образец е) карбонат никеля с аланином облучался на протяжении двух лет.

Некоторые типичные результаты обработки данных измерений КД исследованных образцов представлены на рис. 19–22. Основной вывод, вытекающий из этой дополнительной серии измерений состоит в том, что для всех «парных» образцов, за исключением образцов (2) и (8), обнаружено а) нали-

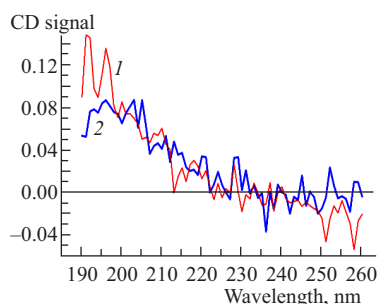


Рис. 19. Сравнение сигналов КД для контрольного образца L-серина концентрации 0,075 % после вычитания фона (кривая 1) и облученного образца ацетата кобальта с серином после вычитания фона (кривая 2)

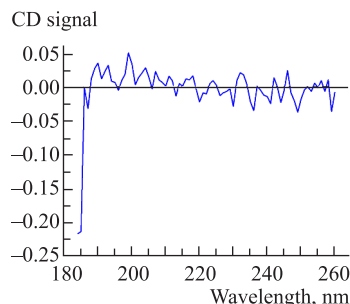


Рис. 20. Сигнал КД для необлученного образца ацетата кобальта с серином после вычитания фона

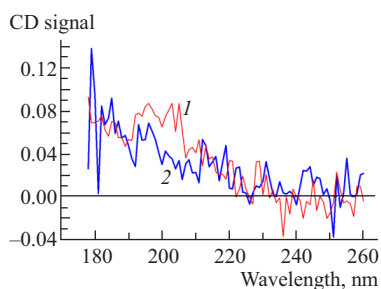


Рис. 21. Сравнение сигнала КД для контрольного образца L-серина концентрации 0,075 % после вычитания фона (кривая 1) и разности сигналов КД для образца ацетата кобальта и палладия с серином после облучения и до облучения (кривая 2)

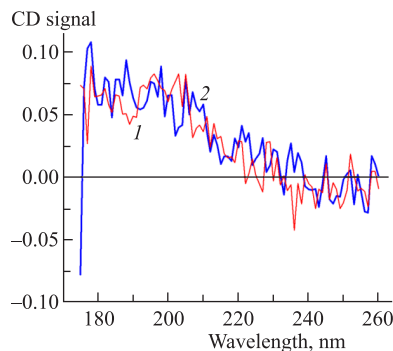


Рис. 22. Сравнение сигнала КД для контрольного образца L-серина концентрации 0,075 % после вычитания фона (кривая 1) с разностью сигналов КД для образца ацетата меди с серином (2,5/15–2мл H₂O) после и до облучения (кривая 2)

чие оптической активности у облученных образцов и б) отсутствие оптической активности для необлученных (исходных) образцов. Тем самым достигнута главная цель второго этапа эксперимента РАМБАС — показано, что киральная асимметрия действительно возникает в результате облучения образцов потоком поляризованных электронов и не является артефактом, связанным с рацемичностью исходного материала.

Оптическая активность обнаружена также у нескольких «одиночных» образцов. Количественные оценки эффекта совпадают с оценками, полученными в первой серии измерений.

Следует отметить, что во всех случаях, когда наблюдается отличная от нуля оптическая активность, сигнал КД имеет положительный знак, что соответствует избытку в исследуемом образце молекул L-киральности. Этот результат представляется достаточно естественным. Как следует из вычислений в модели «связанного спирального электрона» [75, 76], наибольшие по абсолютной величине значения асимметрии $a = [\sigma(L) - \sigma(D)] / [\sigma(L) + \sigma(D)]$ при рассеянии поляризованных β -электронов на киральных молекулах соответствуют малым энергиям налетающих электронов ($E_\beta \leq 0,1-0,2$ МэВ); при этом величина a является отрицательной. Это означает, что в рассматриваемых условиях радиолizu под действием (левых) электронов (от распадов радиоактивного источника) в большей степени подвергаются D-молекулы и, следовательно, в изначально рацемическом образце появляется избыток молекул L-киральности.

6. МЕХАНИЗМЫ УСИЛЕНИЯ

Поскольку рассмотренные выше факторы кирального воздействия приводят к асимметрии с очень малым энантиомерным избытком (от $\sim 20\%$, найденных экспериментально для асимметричного радиолizu под действием ЦПС, до $\sim 10^{-17}$, ожидаемого для НСТ), то очевидно, что для достижения гомокиральности биологического мира требуются механизмы, способные существенно усилить этот малый избыток. Эффект постоянно действующего фактора должен лишь дать направление развитию автокатализа или флуктуаций. Для этого, очевидно, необходимо, чтобы первоначальный эффект превышал уровень флуктуаций хотя бы в области вблизи термодинамически равновесного состояния. Различные физические процессы, способные усиливать ЭИ, подробно обсуждаются в обзорах [4, 14, 16, 20, 98, 99]. Ниже мы лишь очень кратко упомянем некоторые из этих механизмов.

1) *Усиление при испарении и кристаллизации.* Если существует разница между растворимостью рацемата и его индивидуальных энантиомерных компонент, то может возникнуть усиление ЭИ в процессе частичного испарения

раствора или парциального растворения твердого вещества, в котором первоначальные энантиомерные составы неравны.

2) *Усиление при полимеризации.* Ямагата [71, 100] предположил, что накопление малого энантиомерного избытка могло происходить при синтезе полимеров, таких как протеины или нуклеиновые кислоты.

3) *Усиление посредством автокатализа.* Модели и схемы, обсуждавшиеся выше для автокаталитического спонтанного нарушения симметрии, могли бы также обеспечить механизмы для усиления малых ЭИ, вызванных киральным воздействием. Развивая модель Франка [53], Кондепуди и Нельсон [77] предложили автокаталитическую схему для подобного усиления. В модели [77] для метастабильного состояния вблизи точки бифуркации без кирального воздействия выбор ГК канала реакции произволен, но в точке перехода система становится «гиперчувствительной» к малым киральным возмущениям или флуктуациям, которые могут сделать бифуркацию детерминированной. Причина, по которой механизм [77] не усиливает случайные флуктуации в концентрации L- или D-молекул, (которые могут быть значительно больше, чем ЭИ от малого кирального воздействия), связана с «усреднением шума» по очень длительному временному интервалу, который характеризует эти реакции усиления [101]. Флуктуации будут давать предпочтение то одному энантиомеру, то другому, однако они сократятся, поскольку являются случайными, и по длительному периоду систематический эффект кирального воздействия, хотя он и мал, будет преобладать, поскольку он все время действует в одном направлении. Как показано в [102], в данной схеме равновесный избыток одного из энантиомеров в рацемической смеси за счет НСТ порядка 10^{-17} мог бы быть усилен до состояния киральной чистоты за период 15 000 лет в малом озере объемом $4 \cdot 10^9$ л (1 км² площадь, 4 м глубина). Подобные оценки и утверждения подвергались критике и не являются общепринятыми. С начала 1980-х многочисленные исследователи теоретически аргументировали неэффективность НСТ в возникновении гомокиральности (см., например, [5]).

Недавно Соаи с сотрудниками реализовали весьма эффективную автокаталитическую реакцию, которая также приводит к значительному усилению киральности [103–107]. Здесь киральные продукты также действуют как катализаторы для собственного производства. Было показано, что если реакция повторяется несколько раз, то после первого цикла можно получить увеличение ЭИ от 2 до 10%; после второго — до 57%; после четвертого цикла первоначальный ЭИ превращается в 88%, т. е. происходит 44-кратное усиление киральности. Особенно интересные результаты были получены авторами в реакции с использованием таких аминокислот, как лейцин и валин. В некоторых случаях было получено усиление примерно в тысячу раз после первого цикла. Эти результаты дают бесспорное доказательство того, что автокатализ может приводить к усилению киральной асимметрии.

7. ЗЕМНОЙ ИЛИ КОСМИЧЕСКИЙ СЦЕНАРИЙ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ЖИЗНИ?

Выше, обсуждая вопрос о происхождении киральности (и самой жизни), мы молчаливо предполагали классический земной сценарий. Между тем, как мы увидим, это предположение далеко не столь очевидно. Следуя [16, 140], кратко рассмотрим основные проблемы, возникающие в абиогенном сценарии происхождения гомокиральности в предбиологической среде на Земле.

Прежде всего возникает проблема рацемизации. Очевидно [108], что предбиологические процессы, приводящие к появлению киральных молекул, должны возникать на значительно более коротких временных интервалах, чем времена рацемизации. Бада и Миллер [109] оценили, что периоды рацемизации для аминокислот типично составляют 10^5 – 10^6 лет при «нормальных» температурах. При этом известно, что скорости рацемизации заметно увеличиваются в растворах ионами металлов, в щелочной среде и под действием ионизирующих излучений [110]. Таким образом, водная предбиологическая среда на Земле была неблагоприятна для существования киральных аминокислот (или любых других предбиологических мономеров).

Не менее «недружественной» для предбиологической киральности была сама первозданная окружающая среда на примитивной Земле [16] с ее «свирепым вулканизмом, испепеляющей жарой и убийственными бомбардировками кометами и астероидами» [111] в течение первых примерно 700 млн лет после ее формирования 4,5 млрд лет тому назад. Подобные катастрофические удары препятствовали возникновению жизни в течение этого периода, стерилизуя поверхность Земли и выпаривая ее океаны. Только после того, как частота ударов существенно уменьшилась, возникли условия для развития жизни. С другой стороны, геологические открытия последних лет свидетельствуют о том, что уже 3,5–3,8 млрд лет тому назад на Земле существовала достаточно развитая биосфера [112, 113]. В результате, по оценкам различных авторов, время, доступное для предбиологической эволюции, было существенно меньше, чем это предполагалось ранее, и составляло всего лишь от нескольких до примерно 200 млн лет — срок слишком короткий для предбиологического этапа эволюции — от малых молекул до формирования структур, способных к самовоспроизведению [5]. Тем самым ставится под сомнение [16] господствовавшая ранее точка зрения, предполагающая последовательное накопление предбиологических реактантов в «первичном бульоне» на Земле, за которым следовала постепенная эволюция в самореплицирующиеся биомолекулы [114].

Альтернативой земному сценарию является предположение о том, что источник земной киральности имеет внеземное происхождение. Не случайно поэтому в последние годы возродился интерес к гипотезе панспермии С. Аррениуса [115], выдвинутой в начале XX в. В развитие этой идеи Хазанов

и Гладышев [116] первыми предположили, что оптически активные молекулы могли образоваться в космосе и существовать на межзвездных гранулах.

Важно отметить, что в космическом пространстве были обнаружены разнообразнейшие и весьма сложные — вплоть до аминокислот и олигомеров — органические соединения. Так, приборы на борту космического аппарата Джотто (Giotto), исследовавшего межпланетную среду в Солнечной системе, обнаружили различные биологически важные молекулы, такие как CH_4 , HCN , H_2CO и др. [117, 118]. В лабораторных экспериментах по имитации химии гранул в межзвездной пыли были найдены многие другие органические молекулы [119, 120]. Все это привело к возрождению космических сценариев происхождения жизни [121–123].

Идеи о том, что гомокиральность возникла в результате предбиологического асимметричного синтеза вне Земли, стали еще более правдоподобными в последние годы после проведения исследований органических соединений, доставленных на Землю метеоритами. Большинство метеоритов происходят из астероидных родительских тел. Подобно кометам, астероиды могут содержать предбиологический органический сырой материал из предсолнечного облака. Важные результаты получены при изучении Марчисонского метеорита, найденного в Австралии. Этот метеорит был образован около 4,5 млрд лет назад в поясе астероидов. Кронин и Пиззарелло [124] нашли в нем 7–9%-й избыток L-аминокислот. Есть основания считать, что энантиомерный избыток возник не из-за земного загрязнения, поскольку некоторые из найденных аминокислот не существуют в биосфере Земли. В работе [125] был найден даже больший энантиомерный избыток — отношение D/L от 0,54 до 0,85 в различных аминокислотах, которые имеются на Земле, включая аланин, с изотопным соотношением, указывающим на ту же внеземную сигнатуру для обоих энантиомеров, таким образом исключив земное загрязнение. Наиболее важным свидетельством против биологического происхождения марчисонского избытка является *полное отсутствие фракционирования*. Биологическая химия характеризуется селекцией *полезных* молекул, которые в конце концов становятся преобладающими вплоть до исключения неполезных молекул. Но анализ многих классов марчисонской органики [118] не выявил ни одну из этих характеристик жизни: присутствуют все изомеры в количествах, ожидаемых от лабораторного синтеза, с числом более высоких гомологов, падающим с увеличением числа атомов углерода.

Схематическое изображение космического сценария происхождения земной гомокиральности показано на рис. 23.

Наиболее подходящими местами для зарождения жизни в космосе, по видимому, являются газово-пылевые облака. Гринберг [119, 120] (см. также [128]) предложил сценарий рождения и эволюции в этих облаках меж-

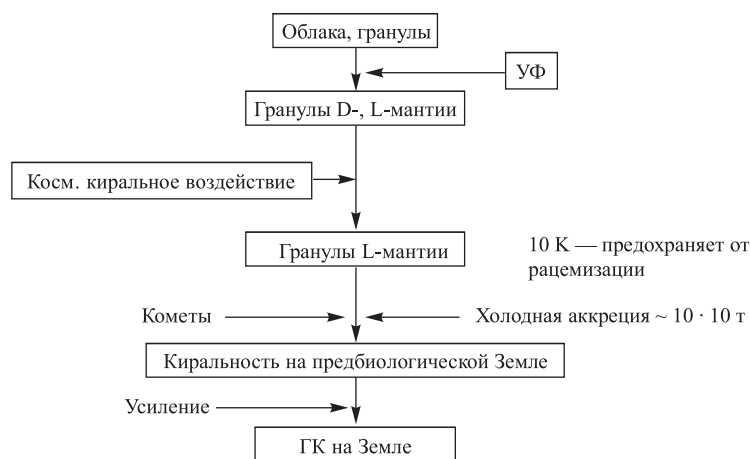


Рис. 23. Схема возможного космического сценария происхождения гомокиральности

звездных гранул, имеющих внешние мантии, содержащие сложные органические молекулы.

Как известно, межзвездная среда состоит в основном из атомов водорода и гелия, с существенно меньшим количеством H_2 и других малых органических и неорганических молекул (были идентифицированы около ста молекул, содержащие 2–11 атомов, [129]), а также межзвездных пылевых гранул 0,02–0,3 мкм, состоящих из тугоплавких силикатов и оксидов металлов, синтезированных посредством термического синтеза в звездах и выброшенных в космос при взрывах сверхновых. Этот материал распределен неравномерно и группируется в межзвездные облака различной плотности: диффузные облака (плотность числа атомов водорода, $n(\text{H}) \approx 1-10/\text{см}^{-3}$), темные облака ($n(\text{H}) \approx 10^4/\text{см}^{-3}$) и плотные молекулярные облака ($n(\text{H})$ до $10^6/\text{см}^{-3}$). Температура облаков лежит в пределах от 10 до 100 К [111, 122, 123].

Состав поверхности межзвездных гранул зависит от типа облака, в котором они находятся, и радиации, которой они облучаются (рис. 24, [132]). Когда силикатные «затравочные» гранулы находятся в плотном молекулярном облаке при очень низкой температуре, они аккрецируют растущую «ледяную» мантию, которая состоит из конденсированных H_2O , CH_4 , NH_3 , CO_2 , CO , $\text{CH}_2=\text{O}$ и других малых органических молекул межзвездной среды. «Лед» на гранулах подвергается действию ультрафиолетового или ионизирующего излучения, которое образует свободные радикалы из компонентов льда, удерживаемые в замороженных мантиях. При незначительном нагревании радикалы рекомбинируют и образуют органические молекулы с большим молекулярным весом, создавая тугоплавкую мантию, которая включает

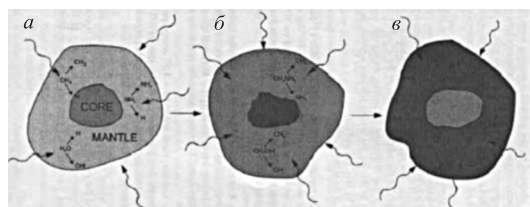


Рис. 24. Структура гранул, найденная при лабораторной симуляции [159, 160], при которой смесь воды, метана, аммиака и других простых молекул подвергалась УФ-облучению при $T = 10$ К

полимеры вплоть до предшественников биологически важных молекул. Гринберг [119, 120, 131, 132] описал эти процессы детально и провел также лабораторные эксперименты, моделирующие часть указанного цикла. Типичные межзвездные газовые молекулы были заморожены на металлической поверхности при 10 К, затем облучены УФ-светом. Последующее повышение температуры до 17 К оказалось достаточным для индуцирования рекомбинации в ледяной мантии свободных радикалов [127, 133].

На следующем этапе космического сценария (см. рис. 23) предполагается, что некие космические источники воздействуют на органику облаков, вызывая киральную асимметрию. Вопрос об этих источниках мы рассмотрим несколько позже, в разд. 8, а сейчас обсудим, как киральные органические молекулы могли попасть из облака на Землю.

Наиболее естественной представляется холодная аккреция, когда Земля проходит через межзвездное облако. Наша Солнечная система вращается вокруг центра Галактики и повторно проходит через такие облака на внутренних краях спиральных рукавов Галактики, повторяя это прохождение примерно каждые 110 млн лет. Таким образом, Земля проходила через такие пылевые области примерно 40 раз с момента формирования Солнечной системы 4,5 млрд лет назад. В течение периода 700 млн лет, предшествовавшего периоду существования жизни на Земле ($\sim 3,8$ млрд лет), планета прошла молекулярное облако высокой плотности по крайней мере один раз, и облака меньшей плотности 3–4 раза. Оценки также показывают, что скорость аккреции гранул при прохождении облака составляет 10^3 – 10^4 т/г. Поскольку время прохождения через типичное облако составляет 10^5 – 10^6 лет, примерно 10^8 – 10^{10} т пыли и органического вещества аккрецировалось на поверхности Земли в течение каждого прохода. Это составляет 10^{-14} – 10^{-12} часть полной массы Земли и далеко превосходит ее современную биомассу [119]. Малые размеры межзвездных гранул делают их невосприимчивыми к существенному нагреванию при вхождении в земную атмосферу, что способствует сохранению органических молекул в мантиях.

Столкновения с кометами, как считается, также дали существенный вклад в органическое вещество на поверхности Земли [134], обеспечив наличие предшественников биомолекул на предбиологической Земле [135–138] и сформировав ее первичные океаны [139].

Важное значение для возрождения интереса к внеземному сценарию происхождения жизни имело открытие низкотемпературного квантового предела скорости химических реакций, обусловленного молекулярным туннелированием [44], которое может приводить к экзотермическому образованию достаточно сложных молекул. Очень холодное твердотельное окружение препятствует рацемизации и стабилизирует оптическую активность в условиях, типичных для космоса. Вместе с тем туннелирование может существенно увеличить число возможных низкотемпературных реакций в плотном облаке. В работах [5, 17] обращается внимание на разницу между проблемами нарушения зеркальной симметрии в теплом и холодном сценариях. В теплом сценарии химические процессы идут довольно быстро на шкале эволюции и знак киральности сохраняется (т. е. LD-делокализацией можно пренебречь) во время химических превращений энантиомерных молекул. В «холодном» сценарии скорость химических превращений чрезвычайно мала, и молекулы могут многократно подвергаться $L \leftrightarrow D$ -конверсии — либо через туннелирование, либо в радиационно-индуцированных процессах. Таким образом, проблема, связанная с нарушением зеркальной симметрии в «холодной предыстории жизни», это проблема стабилизации киральности молекул двух зеркальных изомеров — энантиомеров.

В работах [140–143] было показано, что если киральные молекулы взаимодействуют с оптически активной средой, состоящей из сильно охлажденного газа малой плотности, стабилизация киральности изомерных молекул возможна на временах много больших, чем время осцилляций туннелирования τ_{LD} . Следовательно, хотя рацемизация все же возникает, масштаб времени для этого процесса резко возрастает по сравнению со временем рацемизации для изолированной частицы. Анализ показывает [144], что при очень низких температурах время $\tau_s L \leftrightarrow D$ -переходов в твердом теле существенно превосходит время τ_{LD} «свободных» туннельных осцилляций и, более того, τ_s растет в окрестности абсолютного нуля с ростом температуры, и наиболее эффективное подавление процессов рацемизации в молекулярном ансамбле должно наблюдаться при $T_c = 10–20$ К, т. е. как раз при условиях, типичных для мантий из грязного льда или межзвездных пылевых гранул.

Гипотеза «холодной предыстории жизни» (т. е. синтеза достаточно сложных молекул в условиях космического холода и различных излучений космической природы), постулированная в 1973 г. [44], нашла широкую поддержку и привела некоторых авторов к гипотезе «живых межзвездных облаков» [122] и даже внеземного происхождения некоторых вирусов [145], вторгающихся на Землю, как, например, во время эпидемии гриппа в 1919 г.

8. КОСМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ КИРАЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ. СВЕРХНОВЫЕ И ОСТАТКИ СВЕРХНОВЫХ

Обсудим теперь возможные космические источники кирального воздействия. В ряде работ высказывается предположение, что в космическом сценарии зарождения жизни ключевую роль в инициировании киральной асимметрии тем или иным путем играли сверхновые или их остатки в виде нейтронных звезд. Впервые такая идея была высказана в [146] в связи с возможным влиянием циркулярно поляризованного света от вращающейся нейтронной звезды на гранулы газопылевых облаков. Позже в ряде работ были рассмотрены и другие возможные каналы воздействия: нейтрино [132, 147, 148], поляризованные позитроны от распадов нестабильных изотопов [132] и, наконец, поляризованные электроны от распадов нейтронов, выбрасываемых при взрывах сверхновых [149–153]. В [154] обсуждалась также возможная роль ударных волн от сверхновых. Ниже мы обсудим каждую из этих возможностей. Однако для начала очень кратко напомним основные сведения относительно сверхновых. Как известно, сверхновые могут возникать в результате двух основных взрывных механизмов: а) гравитационного коллапса кора звезды и б) термоядерного взрыва. В массивных звездах ($M \geq 8M_{\odot}$) после выгорания ядерного горючего образуется железный кор, коллапс которого приводит к образованию компактного остатка сверхновой — нейтронной звезды или черной дыры. Принято различать сверхновые типов II, Ib (Ic), которые соответствуют коллапсу кора в звезде, сохранившей H-оболочку или потерявшей H- (и He)-оболочку перед взрывом. Термоядерный взрыв белого карлика, который достиг чандрасекаровского предела массы за счет аккреции вещества от компаньона по бинарной системе, образует сверхновую типа Ia. Ниже мы будем обсуждать сверхновые, обусловленные гравитационным коллапсом, и использовать для их обозначения общее сокращение СН.

СН — одно из наиболее драматических событий в природе, которое сопровождается энерговыделением порядка 10^{53} эрг, произведенным в процессе гравитационного коллапса звездного кора. СН знаменует конец жизни одной звезды, но стимулирует рождение последующего поколения. Такие события играют важнейшую роль в эволюции галактик. Во-первых, СН — единственный способ, с помощью которого большинство атомов тяжелее гелия распыляются в межзвездное пространство. Не будет преувеличением сказать, что «мы — остатки СН». Во-вторых, многие типы атомов создаются исключительно в процессе взрывного нуклеосинтеза, который происходит во время взрыва СН. В третьих, энергичные ударные волны, произведенные СН, являются триггером коллапса межзвездных облаков в новые звезды. И, наконец, как уже отмечалось, СН приводит к появлению нейтронных звезд и черных дыр. СН не являются редкими событиями: в нашей Галактике они возникают примерно каждые 50 лет. Отсюда следует, что около сотни мил-

лионов СН могли возникнуть со времени образования Солнечной системы, которая сама, как считается, была результатом взрыва СН, произошедшего около 4,7 млрд лет тому назад [155].

8.1. Циркулярно поляризованный свет от нейтронной звезды. В [146] было высказано предположение, что синхротронное излучение от нейтронных звезд, образованных в результате взрывов СН, могло бы обеспечивать ЦПС определенной киральности и достаточной интенсивности либо в земном, либо во внеземном сценариях происхождения биокиральности.

Остаток СН в виде нейтронной звезды является объектом малого размера (около 10 км в диаметре) и огромной плотности (10^{14} г/см³) [156]. Сохраняя угловой момент и магнитное поле исходной сколлапсировавшей звезды,

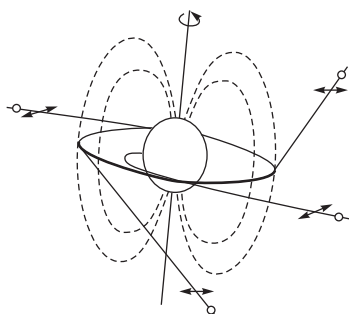


Рис. 25. Возникновение синхротронного излучения от нейтронной звезды [128]

нейтронная звезда должна вращаться очень быстро и обладать чрезвычайно сильным магнитным полем (до 10^{12} Гс) [157]. Вращающееся магнитное поле, в свою очередь, индуцирует колоссальные электрические поля вокруг кора. Кор постоянно эмитирует плазму электронов и протонов, которые аккумулируются в экваториальной плоскости, перпендикулярной оси вращения. Электроны плазмы, которые могут быть ускорены до релятивистских энергий интенсивными электрическими полями, захватываются сильным магнитным полем и совершают движение по круговым орбитам в основном в экваториальной плоскости. При своем движении эти электроны излучают фотоны синхротронного излучения, которые в основном испускаются по касательным к их орбите (см. рис. 25 [128]).

Синхротронное излучение обладает особенностями, существенными для рассматриваемой проблемы [158]. 1) Оно спектрально непрерывно и содержит все длины волн от радио до рентгена, т. е. способно эффективно инициировать фотохимические реакции. 2) В плоскости орбиты электронов излучение линейно поляризовано. Выше этой плоскости при увеличении угла по отношению к плоскости орбиты излучение становится эллиптически и затем циркулярно поляризованным с определенной киральностью (например, правой). Ниже плоскости орбиты излучение эллиптически и циркулярно поляризовано в такой же степени, но с противоположной киральностью (например, левой), как показано на рис. 26. Рассматривая 3-мерную картину, видим, что имеется конус право-эллиптически и циркулярно поляризованного излучения выше экватора нейтронной звезды и конус лево-эллиптически и циркулярно поляризованного — ниже экватора. На рис. 26 и 27 показано, что ЛЦПС и

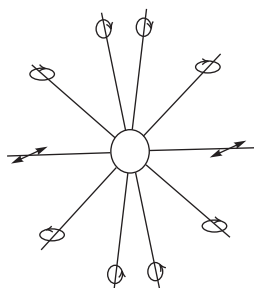


Рис. 26. Поляризация синхротронного излучения [128]

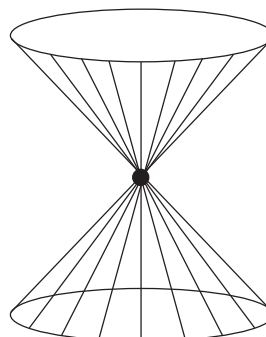


Рис. 27. Области эллиптической поляризации синхротронного излучения от нейтронной звезды [128]

ПЦПС рождаются симметрично в синхротронном процессе. При этом имеются обширные конические области в пространстве выше и ниже экватора, где исключительно преобладает либо ЛЦПС, либо ПЦПС.

Гринберг [159, 160] оценил полную дозу ЦПС, которую молекулы предсолнечного облака получили бы, если бы прошли мимо нейтронной звезды на расстоянии 40 пк, и нашел, что это воздействие эквивалентно 50 ч облучения рацемической смеси лабораторным источником ЦПС, который производит ЭИ 10% или более в его эксперименте. Данные по плотности числа нейтронных звезд в галактике указывают, что около 10% предсолнечных облаков должны проходить достаточно близко от нейтронной звезды, чтобы произвести такой значительный ЭИ.

Однако оценки Гринберга относительно полной дозы циркулярной поляризации (ЦП) радиации от нейтронной звезды содержат много предположений. В частности, неясно, насколько правомочна экстраполяция сильной циркулярной поляризации нейтронной звезды из области радиочастот на фотохимически важную область оптического УФ. Хотя линейная поляризация пульсаров в оптической области велика [161], их циркулярная поляризация в этой области мала или равна нулю [162]. Значительная ЦП в оптическом диапазоне наблюдается у магнитных белых карликов в бинарных системах [163, 164], и поэтому они могут быть более перспективными источниками. Но в настоящее время совершенно неясно, являются ли такие источники достаточно распространенными и яркими в необходимой спектральной области. (Заметим, что слишком большое количество излучателей также нежелательно в данной модели, поскольку это может означать многократное облучение с произвольным знаком поляризации и, в результате, зануление результирующего эффекта.)

8.2. Импульсное киральное воздействие при взрывах сверхновых. В предыдущем разделе мы рассмотрели возможное киральное воздействие, обусловленное ЦПС, испускаемым остатком СН — быстро вращающейся нейтронной звездой. Вместе с тем процесс взрыва СН сопровождается сбросом оболочки и мощным, кратковременным излучением потоков элементарных частиц и изотопов различных ядер. Если во время взрыва СН находится внутри или неподалеку от газопылевого облака, то это излучение может произвести киральное воздействие на органику облака. В литературе рассматривались различные возможности.

В этом разделе мы обсудим возможные эффекты кирального импульса, который мог бы возникнуть от воздействия интенсивного потока элементарных частиц, испущенных в результате очень близкого взрыва СН. Как и ранее, предполагается, что взаимодействие частиц произошло в содержащем органику межзвездном газопылевом облаке, из которого впоследствии сформировалась Солнечная система. Впервые такая возможность обсуждалась в работе Клайна [132], рассмотревшего специфику учета возможных эффектов несохранения четности в слабых взаимодействиях, связанную со сценарием взрыва СН. Эта специфика состоит в учете обоих факторов воздействия: и постоянно действующего малого по величине эффекта нейтрального слабого тока (НСТ), и кратковременного интенсивного импульса, обусловленного облучением поляризованными частицами, выбрасываемыми при взрыве СН.

Чтобы смоделировать интенсивное импульсное взаимодействие, скомбинированное с постоянно действующим фактором НСТ, в стохастическое уравнение для киральной поляризации α [102, 165]

$$\frac{d\alpha}{dt} = -A\alpha^3 + B(\lambda - \lambda_C)\alpha + \varepsilon^{1/2}f(t) + Cg \quad (40)$$

был добавлен зависящий от времени квази-дельта-импульс, который дает очень большую, но не бесконечную амплитуду малому смещению g . Тогда уравнение принимает вид

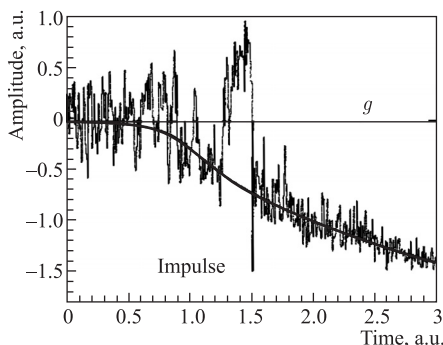
$$\frac{d\alpha}{dt} = -A\alpha^3 + B(\lambda - \lambda_C)\alpha + \varepsilon^{1/2}f(t) + Cg + d\delta_{\lambda\lambda'}. \quad (41)$$

Здесь λ — контрольный параметр; λ_C — (критическая) точка нарушающего четность перехода; $\varepsilon^{1/2}$ — величина среднеквадратичной флуктуации (шума); $f(t)$ — нормированная функция, описывающая флуктуации (шум); d — амплитуда квази-дельта-импульса; $\delta_{\lambda\lambda'}$ — δ -функция, которая дает $\delta_{\lambda\lambda'} = 1$ при $\lambda = \lambda'$ и 0 при $\lambda \neq \lambda'$. Следовательно,

$$\lambda = \lambda_C + \gamma t, \quad (42)$$

где λ_C — начальное значение λ ; γ — скорость эволюции и t — время эволюции. Уравнение (41) решается численно. Начальная амплитуда нарушения

симметрии полагается равной нулю в начальный момент $t = 0$, а $f(t)$ — произвольное число, генерируемое компьютером в пределах $[-1, 1]$. На рис. 28 показан результат одного из розыгрышей, предполагающего, что импульс имел место вблизи критической точки ($\lambda_C = 1,0$) при $\lambda = 1,5$ и $\delta = d/g = 100$. Видно, что в этом случае импульс играет преобладающую роль, направляя процесс к предпочтительному состоянию. Авторы провели более 40 000 испытаний и обнаружили устойчивую тенденцию, согласно которой киральный импульс производит значительное смещение по направлению к предпочтительному состоянию. Была найдена 80 %-я вероятность выбора предпочтительных состояний [166]. Такое поведение иллюстрирует влияние малого нарушающего симметрию процесса на медленно изменяющуюся систему. В



сущности, малое отклонение усиливается процессом усреднения сигнала, при котором эффект шума сокращается [77]. В течение долгого периода, предшествовавшего формированию Солнечной системы, могло происходить много взрывов СН, которые посылали «импульсы» частиц в органическую среду. Рассмотрим теперь конкретные возможные источники кирального импульса.

Рис. 28. Результаты симуляции кирального импульса при $\lambda = 1,5$ и $\delta = d/g = 100$ [124]

8.2.1. Поляризованные позитроны от распада изотопов ^{26}Al . В [132] были указаны три эффекта, которые могут возникать при взрыве СН второго типа в протосолнечном облаке, впоследствии образовавшем Солнечную систему.

1. Эмиссия $\bar{\nu}_e$ и их взаимодействие в гидрокарбонатах: $\bar{\nu}_e + p \rightarrow e^+ + n$.
2. Эмиссия нейтрино и антинейтрино различных ароматов и последующее когерентное взаимодействие с ядрами органического материала.
3. Интенсивное испускание при взрыве СН β -эмиттеров типа ^{26}Al , которые, в свою очередь, испускают поляризованные e^+ -частицы, взаимодействующие с органическим материалом. При этом учитывается, что наряду с импульсным облучением, вызванным взрывом СН, рассматриваемая система (облако) «направляется к ГК-состоянию» постоянно действующим фактором, обусловленным эффектом НСТ (как это следует из уравнений (40) и (41)). В [132] приводится следующая оценка интенсивности взаимодействия для этих эффектов.

1) Рассмотрим вначале поглощение $\bar{\nu}_e$, и пусть СН находится на расстоянии 1 пк (или внутри облака размером 1 пк). Число взаимодействий

будет $\sim 10^{-3}$ на 1 кг материала для массы органического материала, равной $100 M_{\odot}$ (что соответствует 10^{12} г «активного» органического вещества). Потери энергии позитронами от $\bar{\nu}_e$ -взаимодействий составят 10^{-19} МэВ/см, что соответствует пробегу позитронов примерно 1 пк. 2) Для когерентного рассеяния $\nu_x + N \rightarrow \nu_x + N$ и для углерода в гидрокарбонатах будем иметь примерно в 100 раз больше (или 10^{14} г) активного материала. 3) Наконец, для ^{26}Al в течение периода полураспада должно произойти примерно 10^{50} распадов, производящих $\sim 10^{50}$ позитронов, которые теряют энергию с темпом 10^{-19} МэВ/см. Для МэВных энергий пробег позитронов составит порядка 1 пк.

Рассмотрим пример, где в СН произведено $0,001 M_{\odot} \text{ } ^{26}\text{Al}$, и предположим для простоты, что энергия e^+ равна 1 МэВ, и СН содержится в газопылевом облаке, имеющем плотность $\sim 10^4$ ат./см³ и долю органики 10^{-3} . Тормозная способность e^+

$$\frac{dE}{dx} \sim \text{МэВ/г/см}^3, \quad (43)$$

и для плотности $\rho = 10^4 \text{ ат./см}^3 \sim 10^{-19} \text{ г/см}^3$ имеем

$$dx \approx \frac{dE}{\rho} (\text{МэВ}) \sim 10^{19} \text{ см} (\sim 3 \text{ пк}). \quad (44)$$

Тогда для среднего обмена энергией ~ 10 эВ находим $\sim 10^5$ столкновений электронов на один распад ^{26}Al и полное число столкновений поляризованных позитронов с органическим материалом в облаке $\sim 10^{55}$, предполагая, что все позитроны останавливаются в облаке. (Предполагается также, что только одно из столкновений может привести к спиновому обмену.) В результате аннигиляции $e^+e^- \rightarrow \gamma\gamma$ возникнет примерно столько же поляризованных фотонов. Как показывает оценка [76], асимметрия из-за слабого взаимодействия должна быть порядка 10^{-11} – 10^{-6} в зависимости от энергии позитрона. Таким образом, требуется $N_{\text{стат}} \sim 10^{22}$ взаимодействий, чтобы асимметрия стала статистически важной. В рассмотренном примере число взаимодействий существенно превосходит $N_{\text{стат}}$.

Как следует из приведенных оценок, наибольший эффект из всех рассмотренных в [132] процессов дает взаимодействие поляризованных позитронов, которое, таким образом, можно отождествить с киральным импульсом, схематически показанным на рис. 28. Таким образом, комбинированный эффект в органическом материале в первичном газовом облаке, обусловленный действием НСТ и взрывом близлежащей СН, мог бы дать значительное нарушение киральной симметрии.

8.2.2. *Нейтрино от сверхновой.* В работе [147] и более поздней [148] проведена оценка еще одной возможности кирального воздействия, связанной с

нейтрино от сверхновых, а именно — прямое взаимодействие нейтрино с киральными молекулами газопылевого облака. Оценим как асимметрию, обусловленную селективным нейтринным радиолизом, так и расщепление уровней киральных молекул в нейтринном потоке. Напомним, что взрыв типичной сверхновой сопровождается испусканием примерно 10^{58} нейтрино с энергиями 10–12 МэВ. Основные реакции, приводящие к рождению нейтрино и антинейтрино в СН второго типа, следующие:

$$e^- + p \rightarrow n + \nu_e, \quad (45)$$

$$e^- + (Z, A) \rightarrow (Z, A) + e^- + \nu + \bar{\nu}, \quad (46)$$

$$e^+ + e^- \rightarrow \nu + \bar{\nu}, \quad (47)$$

$$\text{плазменные возбуждения} \rightarrow \nu + \bar{\nu} \text{ (распад плазмона)}, \quad (48)$$

$$e^- + \gamma \rightarrow e^- + \nu + \bar{\nu}. \quad (49)$$

При этом на начальной («динамической») стадии, длящейся около $\Delta t_1 = 10$ мс, возникают в основном электронные нейтрино, число которых составляет примерно 1% от полного, тогда как 99% нейтрино (с примерно равным количеством нейтрино и антинейтрино всех ароматов) испускаются на последующей «тепловой» стадии, которая длится $\Delta t_2 = 1-10$ с [167]. Соответственно, на расстоянии R от сверхновой плотности потока электронных нейтрино на динамической стадии и каждого из типов нейтрино или антинейтрино на тепловой стадии примерно равны и составляют $J \approx 10^{57} (R/1 \text{ см})^{-2} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Плотность гамильтониана взаимодействия нейтрино со свободным электроном [168] дается выражением

$$H = (G/2^{1/2}) \{ \bar{\nu} \gamma_\alpha (1 + \gamma_5) \nu \} \{ e^+ \gamma_\alpha [(1 + \gamma_5) g_+ + (1 - \gamma_5) g_-] e \}, \quad (50)$$

где $G \approx 10^{-5}/m_p^2$ — константа слабого взаимодействия; m_p — масса протона; $g_\pm = (g_V \pm g_A)/2$ соответствуют вкладам левой и правой компонент электронного тока. В стандартной модели векторная и аксиальная константы выражаются через угол Вайнберга θ : $g_V = \pm 1/2 + 2 \sin^2 \theta$, $g_A = \pm 1/2$, где верхний знак соответствует ν_e , а нижний — ν_μ или ν_τ .

Из (50) следует, что при рассеянии нейтрино на левом и правом электронах возникает разность энергий, пропорциональная плотности нейтринного потока J ($\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) [169]:

$$\Delta E(\nu) = JG2^{1/2} \approx 4,1 \cdot 10^{-48} \text{ эВ}. \quad (51)$$

Полное сечение рассеяния нейтрино на электроне [168]

$$\sigma(\nu) = 2\sigma_0 \left(g_+^2 + \frac{g_-^2}{3} \right), \quad (52)$$

где $\sigma_0 = (G^2/\pi)m_e E \approx 8,6 \cdot 10^{-42} \text{ см}^2 (E/1 \text{ ГэВ})$; первое и второе слагаемые в скобке отвечают вкладам рассеяния на левом и правом электронах соответственно. Аналогично для антинейтрино

$$\Delta E(\bar{\nu}) = -\Delta E(\nu), \quad (53)$$

а в выражении для сечения (52) следует поменять местами «+» и «-».

Из (52) разность сечений рассеяния нейтрино и антинейтрино на левом и правом электронах

$$\Delta\sigma(\nu) = 2\sigma_0 \left(g_+^2 - \frac{g_-^2}{3} \right), \quad \Delta\sigma(\bar{\nu}) = 2\sigma_0 \left(\frac{g_+^2}{3} - g_-^2 \right). \quad (54)$$

В симметричном пучке нейтрино и антинейтрино суммарная разность сечений на правых и левых электронах

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma(\nu) + \Delta\sigma(\bar{\nu}) = \left(\frac{8}{3} \right) \sigma_0 g_V g_A \quad (55)$$

и асимметрия при рассеянии на электроны

$$A(e) = \frac{\Delta\sigma}{\sigma(\nu) + \sigma(\bar{\nu})} = \frac{g_V g_A}{g_V^2 + g_A^2}. \quad (56)$$

В силу приближенной симметрии потоков нейтрино и антинейтрино на тепловой стадии сверхновой и соотношения (53) вклад в спин-зависимую разность энергий будет давать в основном взаимодействие электронов с электронными нейтрино на динамической стадии.

Напротив, в спин-зависимую разность сечений (при учете теоретического значения параметра $\sin^2 \theta = 0,25$, при котором $g_V = 0$ для ν_μ и ν_τ) основной вклад дают электронные нейтрино и антинейтрино от тепловой стадии, при этом значение асимметрии равно $2/5$.

Перейдем теперь от электронов к киральным молекулам. Как уже отмечалось выше, радиолиз можно рассматривать как выбивание связывающего электрона с типичной энергией несколько эВ. Расчеты, проведенные в [75, 76] для радиолиза под действием β -частиц малых энергий (порядка потенциала ионизации E_0), позволяют интерпретировать асимметрию радиолиза как результат отличной от нуля «плотности спиральности» h орбитального электрона, возникающей благодаря спин-орбитальному взаимодействию в киральной молекуле

$$h \sim \eta(\alpha Z)^2, \quad (57)$$

где $\eta = 10^{-2}-10^{-3}$ — фактор молекулярной асимметрии; α — постоянная тонкой структуры и Z — электрический заряд наиболее тяжелого атома в

асимметричном окружении в молекуле (например, для аминокислот $Z = 6$). При увеличении энергии в молекулярной асимметрии появляется дополнительный фактор $\sim (E/E_0)^{-1}$. Используя результаты [75, 76] также для рассеяния нейтрино, найдем асимметрию рассеяния нейтрино на киральной молекуле при интересующих нас МэВных энергиях:

$$A(\text{мол.}) \approx \frac{A(e)h}{E/E_0} \approx 10^{-11} - 10^{-12}. \quad (58)$$

Очевидно, что предлагаемое здесь «прямое» киральное воздействие нейтрино является более сильным, чем рассмотренное в [132] «двухступенчатое» взаимодействие антинейтрино через рождение поляризованных позитронов, поскольку в последнем случае возникает дополнительная малость, связанная со вторичным взаимодействием.

Для оценки эффекта предположим, что сверхновая находится внутри пылевого облака размером $R = 1-10$ пк, плотностью $n = 10^4$ молекул/см³ и долей органики $\zeta = 10^{-3}$. С учетом величины асимметрии (58) число столкновений, необходимое для статистической значимости эффекта, составляет $N \approx A^2 \approx 10^{22} - 10^{24}$, тогда как полное число взаимодействий электронных нейтрино и антинейтрино с органическими молекулами равно

$$N \approx \frac{1}{3} N_{\text{tot}}^\nu \sigma n \zeta R \approx 10^{32} - 10^{33}, \quad (59)$$

т. е. эффект является статистически значимым.

В том же одноэлектронном приближении получим, что зеркальные изомеры различной киральности приобретают в потоке нейтрино на динамической стадии сверхновой разность энергий

$$\Delta E \approx 0,4(r/1 \text{ км})^{-2} \text{ эВ}. \quad (60)$$

Здесь r — расстояние до СН. Для $r \sim R \sim 1$ пк получим $\Delta E \approx 10^{-27}$ эВ. Для сравнения заметим, что разность энергий электронов на Земле, обусловленная потоком солнечных нейтрино, составляет $\approx 10^{-38}$ эВ, а вблизи реактора $\approx 10^{-35}$ эВ.

8.2.3. *Электроны от СН.* Недавно в работах [149–153] был предложен еще один эффективный механизм кирального воздействия, также связанный со взрывами сверхновых, в котором основную роль играют поляризованные электроны от распадов нейтронов. В данной модели учтено, что в фазе коллапса СН в коре коллапсирующей звезды часть протонов превращается в нейтроны и ядерная компонента СН обогащается нейтронами. После взрыва окружающая кор оболочка с массой около $10 M_\odot$, включающая значительную долю нейтронов и нестабильных ядер, выбрасывается в окружающее

пространство. Доля ε выброшенных нейтронов различна в различных моделях СН. В частности, в моделях типа [170] она может быть довольно большой. В [150] эта доля консервативно выбиралась равной $\varepsilon = 10^{-3}$, что соответствует выбросу примерно 10^{55} нейтронов. Распады этих нейтронов приводят к рождению левополяризованных электронов с энергией около 0,4 МэВ, которые могли бы достигать расположенного поблизости газопылевого облака и облучать его. Как и прежде, нас интересует ситуация, когда под действием ударной волны от взрыва СН протосолнечное облако (которое в отсутствие внешнего воздействия является гравитационно-устойчивым) коллапсирует с образованием Солнца и планет Солнечной системы (на которых в дальнейшем могли бы возникнуть условия для развития жизни). Наибольшее расстояние между облаком и СН, при котором взрыв СН может вызвать коллапс, оценивается примерно как $L_{\max} = 15-20$ пк [171]. Будем предполагать, что на некотором расстоянии $L \leq L_{\max}$ от СН находилось газопылевое облако со следующими типичными параметрами: размер облака $R = 1$ пк, плотность $n = 10^4$ молекул/см³, доля органических молекул $\zeta = 10^{-3}$. В таком облаке электроны от СН с энергией 0,4 МэВ будут иметь удельные потери энергии порядка 10^{-19} МэВ/см и, следовательно, пробег порядка 1 пк [132]. Следовательно, при средней передаче энергии около 10 эВ каждый электрон будет испытывать около $n_1 \approx 10^5$ столкновений до остановки. В таком случае полное число взаимодействий с органическими молекулами в протосолнечном облаке $N_{\text{as}} \approx (1/4)\xi N n_1 (R/L)^2$ составит примерно 10^{54} . Это число более чем на 30 порядков превышает число $N_{\min} = A^{-2} = 10^{22}-10^{24}$, которое необходимо для того, чтобы киральное воздействие, произведенное облучением протосолнечного облака поляризованными электронами от СН, было статистически существенным. Найденная оценка для N_{as} является наименьшей, поскольку при ее получении предполагалось наибольшее расстояние $L = L_{\max}$, при котором сверхновая вызывает коллапс облака. Предполагая, как в [132, 147], что взрыв произошел в центре облака, получим для N_{as} на 2-3 порядка большую величину $N_{\text{as}} \approx 10^{57}$.

Заметим, что взаимодействие электронов с протосолнечным облаком могло образовывать не только асимметричные органические молекулы, но также асимметричные металлоорганические соединения с переходными металлами, такими как Zn и Cu, которые весьма распространены в кометах. Хорошо известно, что эти материалы могут служить катализаторами для асимметричного синтеза.

Полученный результат является весьма обнадеживающим, однако рассмотрение, проведенное в [150], будучи достаточно общим, не содержит явной картины взрыва СН, которая позволила бы обосновать возможность для нейтронов вылетать из достаточно плотной оболочки СН. Кроме того, необходимо понять, может ли «киральный заряд» (т. е. киральность, которую несет поток электронов), образующийся при распаде нейтронов за пределами плот-

ной оболочки СН, быть донесен без существенных потерь до газопылевого облака. В работах [151–153] приводится такая картина, основанная на представлении о возможности образования при взрыве СН релятивистских «файерболов» [172–174], обогащенных свободными нейтронами. Модель файерболов получила в последнее время развитие в связи с попытками описания наиболее энергичных событий во Вселенной, связанных с так называемыми гамма-всплесками. В [151–153] предполагается, что механизм образования файерболов применим к более широкой категории событий и является достаточно типичным для взрывов СН.

Астрофизические «джеты» и релятивистские файерболы, состоящие в основном из горячих электронов и позитронов и находящихся в тепловом равновесии с ними фотонов с энергией порядка нескольких МэВ, образуются в центральных плотных источниках благодаря выполнению некоторых вполне реализуемых условий для совокупности электромагнитных, механических и гравитационных процессов, независимо от природы и массы этих центральных источников. Этот вывод делается на основе размерных соотношений между несколькими важными параметрами, входящими в теорию, описывающую звездный коллапс с образованием файерболов. Картина образования файерболов выглядит следующим образом. Когда заканчивается процесс термоядерного выгорания легких элементов в ядре массивной звезды (предсверхновой второго типа с массой порядка $20 M_{\odot}$), внутреннее давление в ядре не может больше компенсировать гравитационную силу сжатия, и происходит коллапс ядра звезды до размеров порядка 10–100 км. На последней стадии коллапса возможно образование релятивистского файерболо, обогащенного нейтронами. Этот файербол формируется и ускоряется при взрыве СН за счет перепада радиационного давления [175], возникающего при аннигиляции сильного магнитного поля при пересоединении магнитных силовых линий в токовых слоях, образующихся при взрыве вблизи поверхности плотного ядра СН.

Присутствие свободных нейтронов в стандартном файерболо, возникающем в результате взрыва сверхновой, неизбежно. Действительно, нейтронизация в центральном источнике происходит при большой плотности и температуре (температура черного тела 1–10 МэВ), когда реакции взаимопревращения протонов и нейтронов приводят к преобладанию нейтронов при разумных значениях температуры и плотности центрального объекта. Поэтому при захвате файерболом барионной компоненты она уже содержит много свободных нейтронов. Вместе с тем возможны потери свободных нейтронов при дальнейшей эволюции файерболо при реакции нуклеосинтеза нуклонов в ядра гелия при быстром расширении (охлаждении). Оценки показывают, что такие потери свободных нейтронов невелики [173]. Кроме того, благодаря поглощению файерболом антинейтрино из центрального источника происходит дополнительное увеличение относительной доли нейтронов [173].

Как уже упоминалось, значительную долю барионного состава релятивистских файерболов составляют нейтроны, которые в самом начале взрыва могут иметь лоренц-фактор $\Gamma_n = 10^2 - 10^3$. На расстояниях $R \approx 10^{15}$ см происходит разделение нейтронной и плазменной оболочек файерболов. Поскольку ионы файерболов тормозятся благодаря взаимодействию с окружающей плазмой, нейтроны образуют ведущий фронт. При своем движении нейтроны распадаются, так что средний распадный радиус для релятивистских нейтронов с лоренц-фактором Γ_n составляет

$$R_\beta = c\tau_\beta\Gamma_n = 0,8 \cdot 10^{16} (\Gamma_n/300) \text{ см}, \quad (61)$$

где $\tau_\beta \approx 900$ с — время жизни покоящегося нейтрона.

Распад нейтронов приводит к образованию дополнительной протон-электронной релятивистской плазмы, взаимодействующей с космической фоновой холодной плазмой малой плотности, в которую инжектируется вещество СН. Благодаря пучковой неустойчивости за времена порядка нескольких периодов плазменной ионной частоты релятивистская плазма довольно быстро тормозится до нерелятивистских энергий.

В работе [172] показано, что существует некий характерный радиус R_N , когда плазменный файербол, полученный от распада нейтронной компоненты файерболов, затормозится до нерелятивистских скоростей $\beta \approx 0,5$. Для типичных условий в окрестности предсверхновой это соответствует расстояниям

$$R_N \approx 10R_\beta = 0,8 \cdot 10^{17} (\Gamma_n/300) \text{ см}. \quad (62)$$

С точки зрения кирального воздействия на молекулы газопылевого облака нас интересует поздняя фаза эволюции плазменного остатка файерболов, когда в результате медленного торможения за счет «сгребания» межзвездной плазмы его направленная скорость уменьшается настолько, что соответствующая кинетическая энергия киральных электронов плазмы, получившейся от распада нейтронов, составляет величину порядка 10–100 эВ. Важно подчеркнуть, что в системе координат, связанной с нейтронной оболочкой СН, эти электроны при своем рождении имеют среднюю кинетическую энергию 0,4 МэВ и высокую степень поляризации, определяемую отношением $\beta = v/c$ (для энергии электронов 0,4 МэВ, $\beta \sim 0,8$). Их спины направлены против импульса (левая киральность) и сохраняют ориентацию при торможении плазмы файерболов, так как это торможение происходит за счет коллективных плазменных взаимодействий, не затрагивающих спин и сохраняющих преобладание продольной компоненты импульса над поперечной. Поперечная компонента обусловлена температурой нейтронов во время отщепления их от исходной плазменной компоненты файерболов. Эта температура уменьшается в процессе расширения плазменной оболочки, и к моменту торможения киральных электронов до энергий примерно 100 эВ их температура имеет

порядок величины 1 эВ. Некоторая потеря киральности все-таки может происходить из-за многократного рассеяния в межзвездной плазме.

Следуя [150], будем исходить из величины общей массы нейтронов в файерболе, равной примерно $0,01 M_{\odot}$, что соответствует числу нейтронов около $N = 10^{55}$. Будем также полагать (см. [172]) лоренц-фактор файербола $\Gamma \approx 300$. Тогда в зависимости от первоначальной геометрии файербола торможение до скоростей $1,7 \cdot 10^8$ см/с (что соответствует энергии электронов 100 эВ) будет происходить на расстояниях 10–100 пк. При оценках мы приняли для плотности межзвездной плазмы значение $n_{\text{оп}} \sim 1 \text{ см}^{-3}$.

Учитывая результаты расчетов [75, 76], найдем, что для энергий электронов около 40 эВ фактор асимметрии их взаимодействия с киральными молекулами составляет $A \sim 10^{-7} - 10^{-8}$. Будем использовать для оценок приведенные выше значения параметров L , R , n и ζ из работы [150]. При средней передаче энергии в столкновении 10 эВ каждый из электронов, попадающий в облако с начальной энергией 40 эВ, испытает $n_1 = 4$ столкновения до остановки в облаке (4 пробега относительно процесса ионизации). Для определенности предположим, что файербол имеет угловой раствор 60° , так что на расстоянии 15 пк геометрический фактор облака равен $\sim 4,4 \cdot 10^{-3}$. При этом полное число взаимодействий с молекулами облака составит $N_{\text{вз}} = 4,4 \cdot 10^{-3} \xi N n_1 \sim 1,8 \cdot 10^{50}$, т. е. на три порядка с лишним меньше, чем в оценке работы [150]. С учетом того, что киральные электроны в нашем случае имеют энергию на 4 порядка меньше, чем в работе [150], и, соответственно, фактор асимметрии A теперь на 4 порядка больше, находим, что в итоге полный эффект передачи киральности облаку будет того же порядка, что и в оценке работы [150]. Это означает, что рассмотренная конкретизация механизма выноса свободных нейтронов ультрарелятивистским файерболом из плотной оболочки СН и их дальнейшей эволюции в межзвездной среде не приводит к существенным изменениям в оценке кирального воздействия СН по сравнению с простой картиной [150].

8.2.4. Киральное воздействие, производимое ударными волнами от взрыва сверхновой. Как было подчеркнуто в [150], в проблеме происхождения жизни и гомокиральности биомолекул СН играют уникальную роль. С одной стороны, они генерируют ударные волны (УВ), являющиеся триггером коллапса межзвездных молекулярных облаков (ММО) в солнечно-планетные системы, пригодные для развития жизни. С другой стороны, они производят облучение органики в этих ММО потоками левополяризованных электронов и нейтрино. Таким образом, в модели [150] сверхновые являются неизбежным фактором кирального воздействия, и все формы жизни во Вселенной, основанные на углеводородах, должны иметь универсальную киральную структуру. В действительности, ключевая роль, которую играют ударные волны от СН для возникновения жизни, может не ограничиваться только инициированием коллапса облака. Во многих экспериментах (см. [176] и ссылки в этой работе)

было установлено, что поликонденсация твердых мономеров и образование большого числа аминокислот может инициироваться под действием ударных волн. Более того, ниже мы покажем [177], что ударные волны от СН сами по себе способны, в принципе, производить киральное воздействие на молекулы в межзвездных молекулярных облаках, причем знак этого воздействия оказывается зависящим от геометрии облучения. Ниже мы оценим этот эффект и посмотрим, может ли он нарушить «универсальность» кирального воздействия, вызванного облучением электронами и нейтрино от СН [150].

Напомним (см., например, [178]), что с точки зрения газодинамики взрыв СН может быть рассмотрен как движение газа (с данными величинами плотности ρ , давления P и показателя адиабаты γ) под действием расширяющейся сферической, почти непроницаемой оболочки с массой M и начальной скоростью V_0 (начальное значение числа Маха $M_0 = V_0/C_s \gg 1$, где C_s — скорость звука в межзвездной среде). В фазе «свободного разлета» оболочка СН расширяется с почти постоянной скоростью, и перед ней образуется ударная волна, имеющая скорость $V = V_0(\gamma+1)/2$. В некоторый момент $t = t_0$, когда масса газа, вытесненного ударной волной, становится соизмеримой с массой газа в УВ, начальная кинетическая энергия УВ почти полностью переходит в энергию газа, скорость V падает и устанавливается фаза Седова. Пусть при $t = 0$ произошел взрыв СН, и затем при $t > t_0$ сферический ударный фронт с радиусом $R(t)$ расширяется в (однородной) межзвездной среде согласно уравнению

$$R(t) = R_0 \left(\frac{t}{T_0} \right)^\nu. \quad (63)$$

Движение фронта ударной волны хорошо описывается формулой (63) для $t > 10^3 - 10^4$ лет с $\nu = 0,4$ [179]. Число Маха меняется с t согласно уравнению

$$M(t) = M_0 \left(\frac{t}{t_0} \right)^{\nu-1}. \quad (64)$$

Степень сжатия $\sigma = \rho/\rho_0$ (отношение плотностей газа перед ударной волной и позади нее) связана с числом Маха следующим образом:

$$\sigma = \frac{4M^2}{M^2 + 3}. \quad (65)$$

Скорость фронта ударной волны меняется со временем как

$$V(t) \approx \frac{R(t)}{t} \approx \left(\frac{R_0}{t_0} \right) \left(\frac{t}{t_0} \right)^{\nu-1}. \quad (66)$$

Для дальнейшего обсуждения существенно заметить, что газ межзвездной среды (МЗС) и межзвездного молекулярного облака (ММО) частично ионизован, так что степень ионизации лежит в пределах от 10^{-3} до 10^{-5} [180].

Типичные значения магнитного поля, замороженного в плазму межзвездной среды, приблизительно пропорциональны плотности газа и составляют 10^{-5} – 10^{-6} Гс для МЗС, тогда как для молекулярных облаков они могут быть по крайней мере на порядок больше.

Для нашего рассмотрения наибольший интерес представляет фаза Седова, где размеры фронта УВ становятся близкими к максимальным и число Маха равно $M \approx 2$ – 3 . При этом соответствующие значения времени t_M , радиуса УВ и скорости равны

$$t_M = t_0 \left(\frac{M}{M_0} \right)^{1/(\nu-1)} ; \quad R(t_M) \approx R_0 \left(\frac{M_0}{M} \right)^{-\nu/(\nu-1)} ; \quad (67)$$

$$V(t_M) \approx V_0 \left(\frac{M}{M_0} \right).$$

Выбирая [181] $t_0 = 10^4$ лет, $R_0 = 44,5$ пк, $M_0 = 10$, получим для $M = 3$ – 2 , $V_0 = 4,4 \cdot 10^3$ км/с, $V_2 = (1,32$ – $0,88) \cdot 10^3$ км/с, $\sigma = 3$ – $2,3$ (V_2 — скорость газа за фронтом УВ в системе, связанной с этим фронтом).

Предположим теперь, что УВ распространяется через замагниченную межзвездную плазму под некоторым углом α к вектору магнитной индукции \mathbf{B} . В этом случае возникают так называемые волны «включения» [182], в которых компонента \mathbf{B}_1 поля \mathbf{B} , касательная к фронту УВ, вращается с некоторой частотой ω . Выбирая ось x параллельной вектору скорости фронта УВ \mathbf{V} , запишем компоненты вектора \mathbf{B}_1 :

$$\begin{aligned} B_z &\approx \exp\left(-\frac{x}{L}\right) \cos \theta(x), \\ B_y &\approx \exp\left(-\frac{x}{L}\right) \sin \theta(x). \end{aligned} \quad (68)$$

Здесь $L \approx (M_{\text{ion}}/m_e)(V/\nu)$ — длина поглощения; M_{ion} и m_e — массы иона и электрона соответственно и ν — частота электрон-ионных столкновений. Частота вращения

$$\omega = \omega_{\text{ion}} = \left(\frac{4\pi N_{\text{ion}} e^2}{M_{\text{ion}}} \right)^{1/2}. \quad (69)$$

Таким образом, видим, что фронт УВ возбуждает циркулярно поляризованное магнитное поле, подобное полю циркулярно поляризованного света. В общем случае это поле может индуцировать киральную асимметрию, как это имеет место в случае облучения циркулярно поляризованным светом.

Известно, что оптическая активность, обусловленная присутствием киральных молекул, может быть описана специальной формой электрического

(и магнитного) дипольного момента \mathbf{P} (и \mathbf{M}), индуцированного электромагнитным полем света. Если \mathbf{E} — электрическое поле волны, тогда [24]

$$\mathbf{P} = a\mathbf{E} + \frac{i}{2}g [\mathbf{sE}], \quad \mathbf{M} = -\frac{i}{2n}g\mathbf{E}, \quad (70)$$

где \mathbf{s} — единичный вектор нормали к волновому фронту и g — средняя величина тензора гирации, которая имеет противоположные знаки для молекул L- и D-конфигураций. Для циркулярно поляризованного света компоненты электрического поля могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} E_z &= E_0 \cos \tau, \\ E_y &= \pm E_0 \sin \tau = E_0 \cos(\tau \pm \pi/2), \quad \tau = \omega(t - \mathbf{rs}/c), \end{aligned} \quad (71)$$

или в комплексной форме

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i\tau), \quad \mathbf{E}_0 = E_0(\mathbf{k} \pm i\mathbf{j}). \quad (71a)$$

Легко видеть, что вклад в энергию молекулы, обусловленный взаимодействием с электрическим полем, равен

$$W = (\mathbf{PE}) = E_0^2(a \pm g/2). \quad (72)$$

Таким образом, величина энергии W при определенной поляризации света различна для молекул различной киральности.

Оценим теперь величину эффекта. Полагая $V = 10^3$ км/с, $M_{\text{ион}}/m_e = 2 \cdot 10^3$ и $\nu = 10^{-3}$ с $^{-1}$ [183], имеем

$$L \approx 3 \cdot 10^9 \text{ км} \quad \text{и} \quad \tau = \frac{L}{c} \approx 10^4 \text{ с}. \quad (73)$$

Плотность энергии, связанная с \mathbf{B}_1 , составляет

$$W_B = (1/2\mu_0)B_1^2 \approx 240 \text{ эВ} \cdot \text{см}^{-3}. \quad (74)$$

При оценках мы использовали величину 10^{-4} Гс для магнитного поля в межзвездной среде. Соответствующая плотность потока энергии равна

$$F_B = W_B c \approx 10^{13} \text{ эВ} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (75)$$

Плотность поглощенной энергии за время затухания составляет

$$\Phi_B = F_B \tau \approx 10^{17} \text{ эВ} \cdot \text{см}^{-3}. \quad (76)$$

Мы можем сравнить эту оценку с условиями лабораторных экспериментов [159, 184]. Эти эксперименты были проведены для моделирования процесса облучения гранул холодных газопылевых межзвездных облаков фотонами. Тонкий слой триптофана облучался при 10 К в течение 50–100 ч циркулярно поляризованным УФ-светом, поток которого на поверхности слоя

составлял $10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Было найдено относительное увеличение избытка D-/L-молекул порядка 50 %. Этот результат означает, что селективное разрушение (при поглощении света) левых молекул триптофана по отношению к правым очень эффективно даже при низких температурах. Полагая среднюю энергию фотонов равной $\langle E_{\text{ph}} \rangle \approx 3 \text{ эВ}$, получаем для данного эксперимента плотность поглощенной энергии за 50 ч

$$\Phi_{\text{exp}} = 50 \cdot 3600 \cdot 10^{12} \cdot 3 = 5,4 \cdot 10^{17} \text{ эВ} \cdot \text{см}^{-3}. \quad (77)$$

Видно, что эта величина близка к значению, найденному для Φ_B (т. е. к плотности энергии, связанной с магнитным полем волны «включения»). Таким образом, на первый взгляд можно было бы ожидать достаточно большого кирального эффекта, связанного с УВ от взрыва сверхновой. Однако в действительности это неверно. Во-первых, для использования формулы (72) в нашем случае мы должны оценить не магнитное, а электрическое поле, связанное с волной «включения». Легко увидеть, что при этом возникает фактор $\beta = V_2/c \approx V/c$, уменьшающий электрическое поле по сравнению с B_1 (напомним, что здесь V_2 — это скорость молекул газа позади фронта УВ). Таким образом, поток энергии, связанный с E , в $\beta^2 = 10^{-4} - 10^{-5}$ раз меньше, чем Φ_B или Φ_{exp} . Однако имеется еще более существенное обстоятельство, связанное с частотами волн «включения» $\omega \approx 10^5 \text{ с}^{-1}$. Эти частоты примерно на 10 порядков меньше, чем частоты УВ-диапазона, которые наиболее важны для кирально-селективных фотохимических процессов.

Таким образом, мы можем заключить, что киральное воздействие, связанное с волнами «включения» (генерированными ударными волнами от СН), хотя и возможно в принципе, мало по величине и, следовательно, не может привести к нарушению «киральной универсальности», создаваемой потоками левополяризованных электронов (и нейтрино) от той же СН.

8.2.5. Обсуждение и выводы. Подведем итоги обсуждения возможных космических факторов кирального воздействия.

1) В последние два десятилетия большой популярностью пользовалась модель кирального воздействия, обусловленного циркулярно поляризованной компонентой ультрафиолетового синхротронного излучения от нейтронной звезды [146]. Однако недавно было показано, что этот механизм вряд ли может быть эффективным [164]. Эксперимент свидетельствует, что у подавляющей части остатков СН отсутствует какое-либо оптическое синхротронное излучение, а у тех остатков СН, где оно обнаружено (наиболее молодые остатки СН), отсутствует циркулярно поляризованная компонента. Так, по оценкам [164], для Крабовидной туманности циркулярно поляризованная компонента в УФ-диапазоне не должна превосходить 0,00005 %.

2) В [132] было рассмотрено киральное воздействие поляризованных позитронов от распадов ядер изотопа ^{26}Al , которые образуются в результате

захвата нейтронов в СН непосредственно перед взрывом и в процессе взрыва. Этот эффект также должен быть малым по сравнению с эффектом взаимодействия электронов от распадов нейтронов вследствие очень малого потока ^{26}Al . Отношение потоков ^{26}Al и H составляет порядка 10^{-7} , как это следует из отношения потоков $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ ($= 0,05$) в космических лучах, отношения Al/Si ($= 0,05$) в источниках космических лучей и отношения потоков H/Si ($= 10,000$) в Крабовидной туманности [185].

3) Как показывает сравнение приведенных выше оценок, киральное воздействие, обусловленное взаимодействием испущенных при взрыве СН электронов с молекулами протосолнечного облака [150], более эффективно, чем другие рассмотренные космические механизмы, и является «неизбежным фактом естественной истории». Важно подчеркнуть, что предложенный механизм имеет универсальный характер, т. е. не зависит от геометрии облучения (в отличие, например, от механизма [146], где знак кирального воздействия зависит от ориентации полюсов пульсара по отношению к облаку), поскольку электроны от распадов нейтронов всегда имеют левые спиральности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние несколько десятилетий был достигнут значительный прогресс в понимании происхождения и эволюции молекул, составляющих основу живых систем [186, 187]. Однако ключевой вопрос относительно происхождения биомолекулярной гомокиральности все еще остается открытым. Наиболее обоснованными представляются следующие выводы.

1. Убедительно показано, что киральная чистота, типичная для этапа предбиологической эволюции, была необходимым условием последующего развития саморепликации, т. е. КЧ является тем «реликтовым свойством, которое биосфера унаследовала от этапов физико-химической эволюции органической среды на примитивной, добиологической Земле» [5].

2. Все «региональные» механизмы, основанные на электрических, магнитных и гравитационных полях, теоретически и экспериментально не обоснованы [16].

3. Механизмы, включающие ЦПС, теоретически понятны и приводят к большому и воспроизводимому экспериментальному эффекту. Их приложение как в земном, так и в космическом сценарии ставится под сомнение отсутствием подходящего источника ЦПС [16].

4. «Универсальные» механизмы, основанные на следствиях нарушения четности, в свете недавних теоретических и экспериментальных результатов выглядят лучше, чем это было раньше. В частности, радиационный механизм, по-видимому, получил экспериментальное подтверждение [90–93].

5. Земной сценарий вызывает серьезные возражения, тогда как космический получает новые теоретические и экспериментальные подтверждения.

6. Наиболее привлекательным сценарием возникновения киральной чистоты на предбиологическом этапе эволюции представляется «гибридный» космический сценарий, учитывающий нарушение четности слабых взаимодействий как комбинацию постоянно действующего фактора слабого нейтрального тока и импульсного воздействия поляризованных частиц, испускаемых при взрывах СН [132, 150].

Автор выражает искреннюю признательность В. И. Буркову, Г. А. Гусеву, К. Кобаяши, Н. Г. Полухиной, Т. Саито, Тао Е и Ксю Джианхуа за участие в совместных работах и многочисленные полезные дискуссии. Работа была частично поддержана РФФИ (грант № 05-02-39020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pasteur L.* Recherches sur la Dissymetry Moléculaire. 1860; Reproduced in Oeuvres de Pasteur. V. 1 / Ed. Pasteur V.-R. Paris: Masson, 1922.
2. *Pasteur L.* // Bull. Soc. Chem. France N. S. 1884. V. 41. P. 215.
3. *Пастер Л.* Избр. тр. Т. 1 / Под ред. А. А. Имшеницкого. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
4. *MacDermott A. J., Tranter G. E.* // Croatica Chemica Acta. 1989. V. 62(2A). P. 165–187.
5. *Гольданский В. И., Кузьмин В. В.* // УФН. 1989. Т. 157. С. 3.
6. *Ulbricht T. L. V.* // Comp. Biochem. 1962. V. 4. P. 1.
7. *Ulbricht T. L. V.* // Origins Life. 1981. V. 11. P. 55.
8. *Blasche G. et al.* // Forsch. 1979. V. 29. P. 1640.
9. *Аветисов В. А., Гольданский В. И.* // УФН. 1996. Т. 166(8). С. 873–891.
10. *Vester F., Ulbricht T., Krauch H.* // Naturwissenschaften. 1959. V. 46. P. 59.
11. *Ulbricht T.* // Origins Life. 1975. V. 6. P. 303.
12. *Letokhov V.* // Phys. Lett. Ser. A. 1975. V. 53. P. 275.
13. *Rein D. W.* // J. Mol. Evol. 1974. V. 4. P. 15–22.
14. *Compton R. N., Pagni R. M.* // Adv. in Atomic, Mol., and Opt. Phys. 2002. V. 48. P. 219–261.
15. *Кизель В. А.* Физические причины диссимметрии живых систем. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1985.
16. *Bonner W. A.* // Origins of Life Evol. Biosphere. 1991. V. 21. P. 59–111.
17. *Goldanskii V. I.* // Am. Inst. Phys. 1996. P. 211–230.
18. *Bonner W. A., Rubinstein E.* // BioSystems. 1987. V. 20. P. 99–111.

19. *Bonner W. A.* // Am. Inst. Phys. 1996. P. 17–49.
20. *Keszthelyi L.* // Quarterly Rev. Biophys. 1995. V. 28. P. 473–507.
21. *Keszthelyi L.* // Origins Life. 1977. V. 8. P. 299–340.
22. *Джерасси К.* Дисперсия оптического вращения: Пер. с англ. / Под ред. В. М. Потапова. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
23. *Веллюз Л., Легран М., Грожан М.* Оптический круговой дихроизм: Пер. с англ. / Под ред. Ю. Н. Чиргадзе. М.: Мир, 1967.
24. *Волькенштейн М. В.* Молекулярная оптика. М.: Гостехиздат, 1951.
25. *Barron L.* Molecular Light Scattering and Optical Activity. Cambridge: Univ. Press, 1982.
26. *LeBel J. A.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1874. V. 22. P. 337.
27. *Van't Hoff J. H.* The Arrangement of Atoms in Space. 2nd ed. Braunschweig, 1894. P. 30.
28. *Kuhn W., Braun E.* // Naturwissenschaften. 1929. V. 17. P. 227.
29. *Kuhn W., Knopf E.* // Z. Physik. Chem. 1930. V. 7B. P. 292.
30. *Kuhn W., Knopf E.* // Naturwissenschaften. 1930. V. 18. P. 183.
31. *Hund F.* // Zs. Phys. 1927. V. 43. P. 805.
32. *Barron L. D.* // Mol. Phys. 1981. V. 43. P. 1395.
33. *Barron L. D.* // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 123. P. 423.
34. *Barron L. D.* // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 5339.
35. *Barron L. D.* // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 135. P. 1.
36. *Barron L. D.* // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 221. P. 311.
37. *Lederburg J.* // Nature. 1965. V. 207. P. 9.
38. *Meister A.* Biochemistry of the Amino Acids. N. Y.: Academic Press, 1965.
39. *Perlam D., Bodansky M.* // Ann. Rev. Biochem. 1971. V. 40. P. 449.
40. *Spach G., Brack A.* Structure, Dynamics and Evolution of Biological Macromolecules / Ed. C. Helene. Reidel, 1983. P. 383.
41. *Эйген М.* Самоорганизация материи: Пер. с англ. / Под ред. М. В. Волькенштейна. М.: Мир, 1973.
42. *Чернавский Д. С.* Синергетика и информация: Динамическая теория информации. М.: Наука, 2001.
43. *Broda E.* // Origins Life. 1984. V. 14. P. 391.
44. *Goldanskii V. I., Frank-Kamenetskii M. D., Barkalov I. M.* // Science. 1973. V. 182. P. 1344.
45. *Goldanskii V. I.* // Nature. 1979. V. 279. P. 109.
46. *Mills W. H.* // Chem. Ind. (London). 1932. V. 51. P. 750.

47. *Morozov L.* // *Origins Life.* 1979. V. 9. P. 187.
48. *Fox S. J.* // *Chem. Educ.* 1957. V. 34. P. 472.
49. *Rush J. H.* // *Dawn of Life.* N.Y., 1957. P. 167–171.
50. *Bada J. L., Miller S. L.* // *Biosystems.* 1987. V. 20. P. 21.
51. *Морозов Л. Л.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. С. 481.
52. *Morozov L. L., Kuz'min V. V., Goldanskii V. I.* // *Origins Life.* 1983. V. 13. P. 119.
53. *Frank F.* // *Biochim. and Biophys. Acta.* 1953. V. 11. P. 459.
54. *Mann A. K., Primakoff H.* // *Origins Life.* 1983. V. 13. P. 113–118.
55. *Harada K.* *Molecular Evolution. V. I: Chemical Evolution and Origin of Life* / Ed. R. Buvet, C. Pannamperuma. Amsterdam, 1971. P. 273.
56. *Harada K.* // *Naturwiss.* 1970. V. 57. P. 114.
57. *Клабуновский Е. И.* *Асимметрический синтез.* М.: Химия, 1965.
58. *Bonner W., Kavasmanek P., Martin F.* // *Origins Life.* 1975. V. 6. P. 367.
59. *Palache C., Berman H., Frondel C.* *Dona's System of Mineralogy.* 7th ed. N. Y., 1962. V. 3. P. 16.
60. *Bonner W.* *Frontiers of Biology. V. 23; Exobiology* / Ed. C. Pannamperuma. Amsterdam, 1972. P. 170.
61. *Fuller N., Sanchez R., Orgel L.* // *J. Molec. Evol.* 1972. V. 1. P. 249.
62. *Hecht E., Zajac A.* *Optics.* Addison-Wisley, 1974. P. 239–253.
63. *Hokyo N.* // *Origins Life.* 1984. V. 14. P. 447.
64. *Mortberg L.* // *Nature.* 1971. V. 232. P. 105.
65. *Kemp J. C.* // *Proc. SPIE-Intern. Soc. Opt. Eng.* 1988. V. 891. P. 266.
66. *Barron L.* // *Mol. Phys.* 1972. V. 23. P. 1027.
67. *Xu J., Ding D.* // *Scientia Sinica.* 1981. V. 24. P. 997.
68. *Kagan H., Balavoine G., Moradpour R.* // *J. Mol. Evol.* 1974. V. 4. P. 41.
69. *Marx G.* // *Acta Phys. Austriaca. Suppl. XIII.* 1974. P. 569.
70. *Tennakone K.* // *Progr. Theor. Phys.* 1979. V. 62. P. 841.
71. *Yamagata Y.* // *J. Theor. Biol.* 1966. V. 11(3). P. 495.
72. *Зельдович Я. Б.* // *ЖЭТФ.* 1959. Т. 36. С. 964.
73. *Царев В. А.* // *Краткие сообщ. по физике.* 1999. Т. 2. С. 33–38.
74. *Зельдович Я. Б., Саакян Д. Б.* // *ЖЭТФ.* Т. 78. С. 2233.
75. *Hegstrom R. A.* // *Nature.* 1982. V. 297. P. 643–647.
76. *Meiring W. J.* // *Nature.* 1987. V. 329. P. 712–714.
77. *Kondepudi D., Nelson G.* // *Phys. Rev. Lett.* 1983. V. 50(14). P. 1023.
78. *Avetisov V. A., Goldanskii V. I., Anikin S. A.* // *Chem. Phys.* 1987. V. 112. P. 179.

79. Goldanskii V. I., Kuzmin V. V. // *Z. Phys. Chem.* 1988. V. 269. P. 216.
80. Kondepudi D. K. // *Z. Phys. Chem.* 1989. V. 270. P. 843.
81. Salam A. // *J. Mol. Evol.* 1991. V. 33. P. 105–113.
82. Salam A. *Chemical Evolution: Origin of Life* / Ed. C. Ponnampereuma and J. Chela-Flores. Hampton, Virginia, 1993. P. 101–117.
83. Figureau A., Duval E., Boukenter A. *Ibid.* P. 157–164.
84. Navarro-Gonzales R., Khanna R. K., Ponnampereuma C. *Ibid.* P. 135–155.
85. Chela-Flores J. // *Chirality.* 1991. V. 3. P. 389–392.
86. Chela-Flores J. // *Chirality.* 1994. V. 6. P. 165–168.
87. Ulbricht T. L. V. // *Quart. Rev.* 1959. V. 13. P. 48.
88. Lee T. D., Yang C. N. // *Phys. Rev.* 1956. V. 104. P. 254.
89. Хаякава С. *Физика космических лучей. Ч. 1: Ядерно-физический аспект.* М., Мир, 1973.
90. Бурков В. И. и др. // *Краткие сообщ. по физике.* 2008. Т. 2. С. 27–37.
91. Burkov V. I. et al. // *Orig. Life Evol. Biosphere.* 2008. V. 38. P. 155–163.
92. Гусев Г. А. и др. // *Краткие сообщ. по физике.* 2008. Т. 8. С. 41–47.
93. Gusev G. A. et al. // *Orig. Life Evol. Biosphere* (in press).
94. Takano Y. et al. // *Earth Planet Sci. Lett.* 2007. V. 254. P. 106.
95. Katsamatsu T. et al. // *Bull. Chem. Sci. Jap.* 1997. V. 70. P. 1021.
96. Matsuo K. et al. // *Chem. Lett.* 2002. V. 8. P. 826–827.
97. Miles A. J., Wallace B. A. // *Chem. Soc. Rev.* 2006. V. 35. P. 39–51.
98. Wagener K. // *J. Mol. Evol.* 1974. V. 4. P. 77.
99. De Min M., Levy G., Micheau J. C. // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 85. P. 603.
100. Yamagata Y., Sakihama H., Nakano K. // *Origins Life.* 1980. V. 10. P. 349.
101. Hegstrom R. A., Kondepudi D. K. // *Sci. American.* 1990. V. 262. P. 108.
102. Kondepudi D. K., Nelson G. W. // *Nature.* 1985. V. 314. P. 438–441.
103. Shibata T. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 471.
104. Shibata T. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 12157.
105. Soai K., Shibata T. *Advances in Biochirality* / Eds.: G. Palyi, C. Zucchi, L. Caglioti. Amsterdam, 1999. P. 125.
106. Soai K. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. P. 11235.
107. Soai K., Shibata T., Sato // *Acc. Chem. Res.* 2000. V. 33. P. 382.
108. Keszthelyi L. et al. *Racemization and the Origin of Asymmetry of Biomolecules // Origins of Optical Activity in Nature* / Ed. D. C. Walker. N. Y., 1979. P. 229–244.
109. Bada L. L., Miller S. L. // *BioSystems.* 1987. V. 20. P. 20–26.

110. *Lemmon R. M., Bonner W. A.* Radioracemization of Amino Acids // Origins of Optical Activity in Nature / Ed. D. C. Walker. N. Y., 1979. P. 47–53.
111. *Waldrop M. M.* // Science. 1990. V. 250. P. 1078–1080.
112. Earth's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution / Ed. J. W. Schopf. Princeton: Princeton Univ. Press, 1983.
113. Search of Universal Ancestor.: NASA Sci. and Techn. Inform. Branch, 1985.
114. *Oberbeck V. R., Vogleman G.* // Origins of Life Evol. Biosphere. 1990. V. 20. P. 181–195.
115. *Arhennius S.* World in the Making. N. Y.: Harper and Row, 1908.
116. *Gladyshev G. P., Khazanov M. M.* // J. Theor. Biol. 1981. V. 90. P. 191.
117. *Chyba C. F. et al.* // Science. 1990. V. 249. P. 366–373.
118. *Marcus J. N., Jlsen M. A.* Biological Implications of Organics in Comets // Comets in the Post-Halley Era / Ed. R. L. Newburn, M. Naugebauer, J. Rahe. Kluwer Acad. Publ., 1991. V. 1. P. 439–462.
119. *Greenberg J. M.* // Sci. Am. 1984. V. 250(6). P. 124–135.
120. *Agarwal V. K. et al.* // Origins of Life. 1985. V. 16. P. 21–40.
121. *Crick F.* Life Itself. N. Y.: Simon and Schuster, 1981.
122. *Hoyle F., Wickramasinghe N. C.* Lifecloud. N. Y.; London: Harper and Row, 1978.
123. *Hoyle F., Wickramasinghe N. C.* // Nature. 1983. V. 269. P. 420.
124. *Cronin J., Pizzarello S.* // Science. 1997. V. 275. P. 951.
125. *Engel M. H., Macko S. A.* // Nature. 1997. V. 389. P. 265.
126. *Cronin J. R., Chang S.* The Chemistry of Life's Origins / Eds.: J. M. Greenberg et al. Kluwer Acad. Publ., 1993. P. 209.
127. *Greenberg J. M.* The Largest Molecules in Space: Interstellar Dust // Cosmochemistry and the Origin of Life / Ed. C. Ponnampereuma. Boston, 1983. P. 71–112.
128. *Bonner W. A., Rubinstein E.* // Biosystems. 1987. V. 20. P. 99–111.
129. *Mann A. P. C., Williams D. A.* // Nature. 1980. V. 283. P. 721–725.
130. *Whittet D. C. B.* // Q. J. R. Astron. Sci. 1981. V. 22. P. 3–21.
131. *Greenberg J. M.* // Origins Life. 1984. V. 14. P. 25–36.
132. *Cline D. B.* // Comments Nucl. Part. Phys. 1997. V. 22(3). P. 131–154.
133. *Greenberg J. M.* // Bull. Soc. Chim. Belg. 1983. V. 92. P. 595–598.
134. *Oro J.* // Nature. 1961. V. 190. P. 389–390.
135. *Chyba C., Sagan C.* // Nature. 1992. V. 355. P. 125–132.
136. *Delsemme A.* // Origins Life Evol. Biosphere. 1992. V. 21. P. 279–298.
137. *Huebner W. F., Boice D. C.* // Ibid. P. 299–315.
138. *Oberbeck V. R., Aggarwal H.* // Ibid. P. 317–338.

139. *Chyba C.* // Nature. 1990. V. 343. P. 129–133.
140. *Simonius M.* // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. P. 980.
141. *Harris R. A., Stodolsky L.* // Phys. Lett. B. 1978. V. 78. P. 313.
142. *Harris R. A., Stodolsky L.* // Phys. Lett. B. 1982. V. 116. P. 464.
143. *Harris R. A., Stodolsky L.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 7330.
144. *Берлин Ю. А. и др.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. С. 844.
145. *Hoyle F., Wickramasinghe N. C.* Diseases from Space. N. Y.: Harper and Row, 1979.
146. *Rubenstein E. et al.* // Nature. 1983. V. 306. P. 118.
147. *Царев В. А.* // Краткие сообщ. по физике. 1999. Т. 1. С. 18–22.
148. *Bargueno P., Tudela R. P.* // Origins Life Evol. Biosphere. 2008. V. 37. P. 253–257.
149. *Царев В. А.* // Краткие сообщ. по физике. 1999. Т. 2. С. 22–25.
150. *Саито Т., Царев В. А.* // Краткие сообщ. по физике. 2004. Т. 3. С. 16–21.
151. *Гусев Г. А. и др.* // Краткие сообщ. по физике. 2007. Т. 7. С. 26–33.
152. *Гусев Г. А., Царев В. А.* // Там же. Т. 10. С. 19–24.
153. *Gusev G. A. et al.* // Origins Life Evol. Biosphere. 2007. V. 37. P. 259–266.
154. *Гусев Г. А. и др.* // Краткие сообщ. по физике. 2007. Т. 7. С. 18–24.
155. *Clayton D. D.* Supernovae and the Origin of the Solar System // Supernovae: A Survey of Current Research / Eds.: M. J. Rees, R. J. Stoneham. Boston, 1982. P. 535–564.
156. *Clark D. H., Stephenson F. R.* The Historical Supernovae. Pergamon, 1977. P. 1–13.
157. *Lyne A. G.* // Nature. 1984. V. 308. P. 605–606.
158. *Winick H.* Properties of Synchrotron Radiation // Synchrotron Radiation Research / Eds.: H. Winick and S. Doniach. N. Y., P. 11–20.
159. *Greenberg J. M. et al.* // J. Biol. Phys. 1994. V. 20. P. 61.
160. *Greenberg J. M.* // Proc. SPIE. 1997. V. 3111. P. 226.
161. *Smith F. G. et al.* // Mon. Not. Roy. Ast. Soc. 1988. V. 233. P. 305.
162. *Cocke W. J., Muncaster G. W., Gehrels T.* // Astrophys. J. 1971. V. 169. P. L119.
163. *Chanmugam G.* // Ann. Rev. Astron. Astrophys. 1992. V. 30. P. 143.
164. *Bailey J.* // Origin Life Evol. Biosph. 2001. V. 31(1, 2). P. 167–183.
165. *Liu Y., Wang H., Cline D.* // Discovery of Weak Neutral Currents: The Weak Interaction Before and After / Eds.: A. K. Mann and D. B. Cline. AIP Conf. Proc. N. Y., 1994. V. 300. P. 499–505.
166. Physical Origins of Homochirality of Life / Ed. D. B. Cline. AIP Conf. Proc. N. Y., 1996. V. 379.
167. *Бакал Дж.* Нейтринная астрофизика. М.: Мир, 1993.
168. *Окунь Л. Б.* Лептоны и кварки. М.: Наука, 1981.

169. *Stodolsky L.* // *Phys. Rev. Lett.* 1975. V. 34(2). P. 110.
170. *Imshennik V. S.* // *Sov. Astron. Lett.* 1992. V. 10. P. 422.
171. *Lattimer J. M., Schramm D. N., Grossman L.* // *Nature.* 1997. V. 116.
172. *Beloborodov A. M.* // *Astropart. J.* 2003. V. 585. P. 119–122.
173. *Beloborodov A. M.* astro-ph/0302057. 2003.
174. *Beloborodov A. M.* // *Astropart. J.* 2003. V. 588. P. 931–944.
175. *Derishev E. V., Kocharovskiy V. V.* // *Astron. and Astrophys.* 1999. V. 345. P. L51.
176. *Гольданский В. И.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1997. Т. 3. С. 409–417.
177. *Гусев Г. А., Царев В. А.* // *Краткие сообщ. по физике.* 2007. Т. 10. С. 31–34.
178. *Бережко Е. Г. и др.* // *ЖЭТФ.* 1996. Т. 109. С. 3.
179. *Sedov L. I.* *Similarity and Dimensional Methods in Mechanics.* N. Y.: Acad. Press, 1959.
180. *Longair M. S.* *High Energy Astrophysics.* Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1981.
181. *Bogdan T. J., Volk H. J.* // *Astron. Astrophys.* 1983. V. 122. P. 129–136.
182. *Coroniti F. V.* // *Nuclear Fusion.* 1971. V. 11. P. 261.
183. *Гинзбург В. Л., Рухадзе А. А.* *Волны в магнито-активной плазме.* М.: Наука, 1975.
184. *Greenberg J. M.* // *Physical Origin of Homochirality in Life / Ed. D. Cline. AIP Conf. Proc.* N. Y., 1996. V. 379. P. 185–209.
185. *Shapiro M. M., Silberger R., Wefel J. P.* *Cosmic Rays, Supernovae and the Interstellar Medium.* ASI Ser. 1990. V. 337.
186. *The Molecular Origins of Life / Ed. A. Brack.* Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1998.
187. *Mason S. F.* *Chemical Evolution.* Oxford: Clarendon Press, 1991.