

О НЕКОТОРЫХ БАЗОВЫХ ПОЛОЖЕНИЯХ ОБЩЕЙ ТЕОРИИ ЭВОЛЮЦИИ ВСЕЛЕННОЙ НА ПЕРВЫХ ЭТАПАХ ЗАРОЖДЕНИЯ ЖИЗНИ

© 2021 г. Л. А. Грибов^а, *, В. И. Баранов^а, И. В. Михайлов^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: l_gribov@mail.ru

Поступила в редакцию 04.02.2021 г.

После доработки 21.03.2021 г.

Принята к публикации 29.03.2021 г.

Рассмотрены некоторые общие положения физической теории строения и свойств молекул и химических превращений, которые приводят к выводам, согласующимся с наблюдаемыми особенностями процессов эволюции молекулярного мира. Показано, что высокая плотность энергетических уровней, достижимая только в больших и сложных молекулярных объектах, резко увеличивает вероятность реакций и структурных перестроек и приводит к заметному снижению энергии активации. Приведен пример построения математической модели многоступенчатого процесса, включающего в себя внутримолекулярные переходы, сопровождающиеся поглощением или излучением электромагнитных волн, и реакционные превращения – мономолекулярные (структурная изомеризация), синтез и разложение.

Ключевые слова: молекулярные превращения, эволюция биосферы, математическое моделирование

DOI: 10.31857/S0016752521110029

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа выполнена в рамках широкого круга исследований, направленных на объяснение и описание эволюционных процессов и их свойств (Галимов, 2008а, 2013), и является прямым продолжением опубликованных ранее в журнале Геохимия статей (Грибов, 2007; Грибов, Михайлов, 2010; Грибов и др., 2012; Баранов и др., 2013; Грибов, Баранов, 2014; Баранов и др., 2016; Баранов и др., 2016а; Грибов и др., 2018; Varanov, Gribov, 2014). Следует особо отметить, что существенной причиной возросшего интереса к изучению различных аспектов возможности появления и существования наблюдаемых в течение миллиардов лет устойчивых процессов превращения части материи во все более высокоорганизованные формы стало появление концепции устойчивого упорядочения академика РАН Эрика Михайловича Галимова (Галимов, 2001, 2008; Galimov, 2004).

В наших прежних работах показано, что описание важнейших экспериментальных фактов эволюционного развития Вселенной на первых стадиях образования молекулярного мира возможно с помощью математических моделей, в основе которых лежит понятие о причинно-следственных связях, явным образом прослеживающихся в процессах эволюции. Важнейшей особенностью таких

моделей, представимых в виде цепочек импликаций разной сложности с количественными характеристиками в виде вероятностей превращений, является их опора на фундаментальный физический закон – второе начало термодинамики. То обстоятельство, что отправляясь от общего положения физики – монотонного возрастания энтропии, – удается прийти к тем же закономерностям, что и наблюдаемые особенности эволюционных процессов окружающего мира, свидетельствует не только о корректности предложенного подхода, но и о том, что законы эволюции не являются случайными, а вполне согласуются с базовыми физическими утверждениями.

Еще одним важнейшим результатом наших исследований является ответ на принципиальный вопрос о вероятностях образования тех или иных молекулярных объектов из сгустка атомов, локализованных в малой области пространства (Баранов и др., 2013). Проблема заключается в том, что молекулы имеют вполне определенные структуры, и такое расположение атомов, в результате которого могут сразу образоваться, например, плоские молекулы бензола, представляется очень маловероятным. Вопрос снимается, если учесть, что уже сравнительно малые молекулы (а в открытом космосе сейчас обнаружены и весьма крупные (Tielens, 2013; Endres et al., 2016;

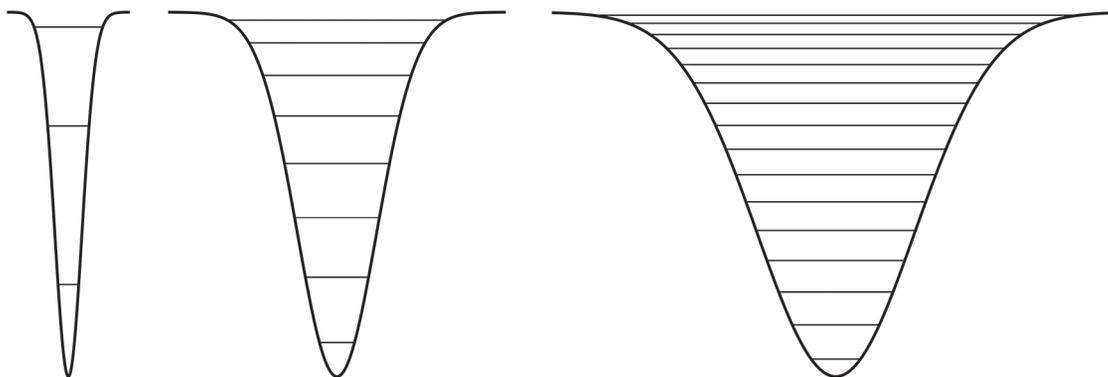


Рис. 1. Иллюстрация возрастания плотности уровней при увеличении ширины потенциальных ям: показаны ямы, имеющие одинаковую глубину, но разную ширину, и соответствующие возможные энергетические состояния.

Mcguire et al., 2018)) имеют большое число структурных изомеров. Появление любого такого изомера уже не случайно, а закономерно, и может привести в результате мономолекулярной реакции к появлению структур, сильно отличающихся от начальной. Также было показано, что на ранних стадиях эволюции молекулярного мира образование ациклических (протяженных) структур, является более вероятным, чем циклических (свернутых, объемных) (Баранов и др., 2016).

В настоящей работе рассмотрен важнейший вопрос о причинах, приводящих к малым энергиям активации многих биохимических реакций, и показано, что некоторые разработанные в физической теории строения и свойств молекул положения могут быть с успехом применены для заполнения промежутков в логике общей эволюционной теории развития Вселенной.

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ

Все процессы в микромире подчиняются законам не классической, а квантовой теории. Последняя базируется на представлении о дискретных уровнях энергии. В свою очередь, такие дискретные энергетические состояния возникают тогда, когда на понимаемое в широком смысле движение частиц накладываются определенные ограничения. В теории вводится понятие потенциальной ямы и считается, что устойчивый молекулярный объект находится внутри ямы. Принципиально важно, что количество уровней (возможных состояний, в которых может находиться система) в яме зависит от ее глубины, ширины и размерности (числа степеней свободы).

Увеличение плотности уровней в ямах одинаковой глубины, имеющих разную ширину, иллюстрирует рис. 1. Все расчеты, результаты которых приводятся здесь и далее, выполнены в среде

MATLAB (<https://www.mathworks.com>), в том числе с помощью пакета программ Chebfun (<http://www.chebfun.org>).

Число уровней (состояний системы) увеличивается также с ростом числа степеней свободы молекулярного объекта, т.е. при его усложнении. На рис. 2 показано как меняется плотность уровней гармонического осциллятора в одном и том же энергетическом промежутке при увеличении размерности осциллятора.

Глубина ямы для молекул определяется энергией электронно-ядерных взаимодействий, которая возрастает при увеличении числа атомов. Получается, что чем сложнее молекулярный объект, тем более плотно (на меньших расстояниях друг от друга) расположены энергетические уровни в ямах. Это очень важный фактор, определяющий, как увидим ниже, увеличение вероятности превращений (химических реакций) с участием крупных молекул по сравнению с малыми.

Каждому уровню энергии (состоянию системы) отвечает своя волновая функция. Квадрат волновой функции определяет вероятность нахождения частицы в единичном объеме в окрестности некоторой точки пространства, и его величина быстро падает до нуля за пределами ямы, что хорошо видно на рис. 3.

В результате химической реакции одни устойчивые объекты (исходные молекулы) превращаются в другие, тоже устойчивые. В теории такой процесс в простейшем случае мономолекулярной реакции описывается как переход из одной потенциальной ямы в другую. В том случае, когда ямы расположены достаточно близко друг к другу, могут возникнуть уровни с волновыми функциями, отличными от нуля в пределах не одной ямы, а сразу двух. Такая ситуация показана на рис. 4. В центре рисунка изображена двухминимумная потенциальная яма, образующаяся при сближении показанных по краям потенциалов, имеющих две пары состояний с очень близкими

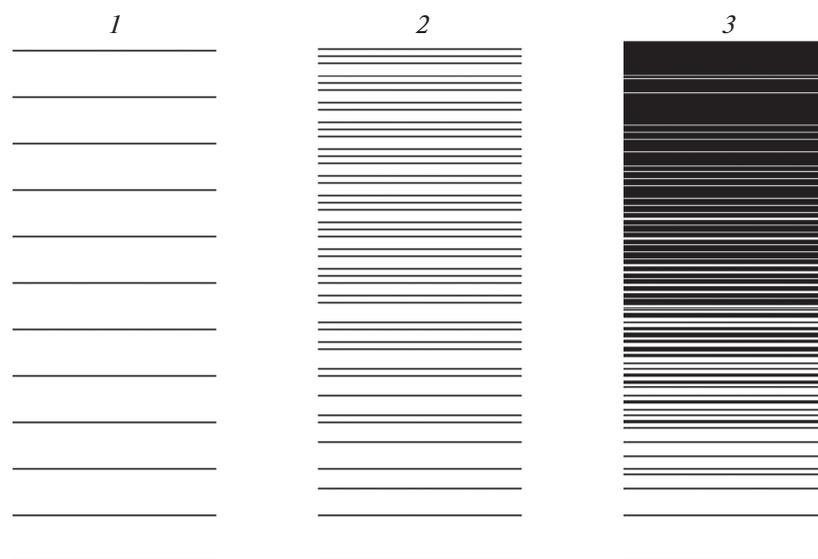


Рис. 2. Иллюстрация возрастания плотности уровней при увеличении размерности: показаны энергетические уровни гармонического осциллятора, имеющего одну (1), две (2) и шесть (3) степеней свободы.

(но не равными) энергиями. Первую пару составляют состояние 1 левой ямы и состояние 0 правой ямы, вторую – состояние 2 левой ямы и состояние 1 правой ямы. Хорошо видно, что, если для первой пары состояний каждая из двух волновых функций локализована только в пределах своей ямы, то для второй пары состояний, энергии которых значительно ближе к барьеру, наблюдается размазывание обеих волновых функций по всей области двухминимумного потенциала. Возникающий дублет (резонансный уровень) определяет возможность химического (структурного) превращения – перехода из одной ямы в другую.

На рис. 4 волновые функции, нулевые значения которых совмещены с энергиями соответствующих состояний, намеренно изображены не только внутри ям, но и далеко за их пределами. Это с одной стороны сделано для иллюстрации близости энергий состояний в упоминавшихся выше парах уровней правой и левой ям, а с другой является попыткой показать уменьшение энергии уровней в двухминимумном потенциале по сравнению с отдельными ямами. Такое уменьшение особенно выражено для второй пары состояний и хорошо видно на рис. 5, который является увеличенным участком рис. 4.

Характеристики потенциалов, показанных на рис. 4 и 5, специально подобраны таким образом, чтобы появлялись пары уровней имеющих очень близкие энергии. Очевидно, что в ямах с небольшим числом уровней достаточная для возникновения резонанса близость энергий состояний является маловероятной. Именно поэтому такую важную роль играет большая плотность уровней в сложных молекулах, которая резко повышает ве-

роятность резонанса. Одновременно уменьшаются и энергия уровня, и энергия активации реакции. Отсюда следует, что для начала того, что принято называть жизнью, эволюция молекулярного мира должна от стадии простых малых молекул перейти в стадию крупных.

В общей физической теории химических реакций показано, что в полном соответствии с экспериментом реакции с участием крупных молекул возможны только тогда, когда имеются так называемые реакционные центры (Баранов и др., 2013; Грибов, Баранов, 2012а; Баранов и др., 2016а). Это малые участки сложных молекулярных объектов, где и происходят перестановки атомов, приводя-

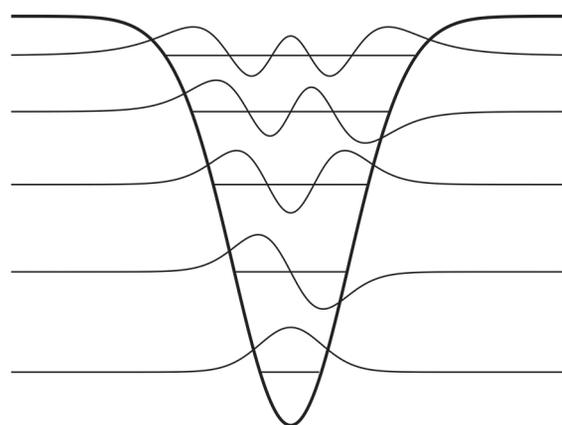


Рис. 3. Энергетические уровни и волновые функции для (гауссовой) потенциальной ямы. Нулевые значения волновых функций совмещены с энергиями соответствующих состояний.

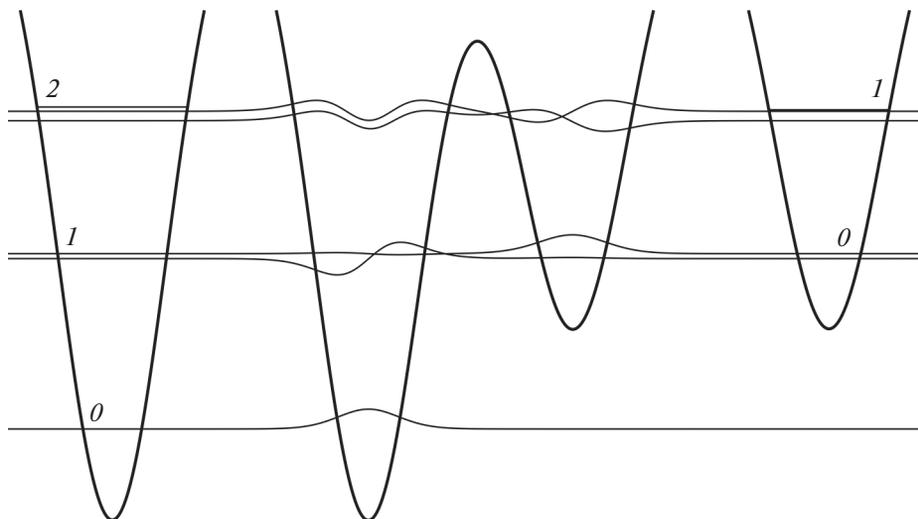


Рис. 4. Волновые функции для двухминимумной потенциальной ямы (в центре). Нулевые значения волновых функций совмещены с энергиями соответствующих состояний. Для сравнения по краям показаны те же потенциальные ямы, находящиеся на большом расстоянии друг от друга и уровни энергии в них. Состояния 1 левой ямы и 0 правой, а также 2 левой ямы и 1 правой образуют пары с близкими энергиями.

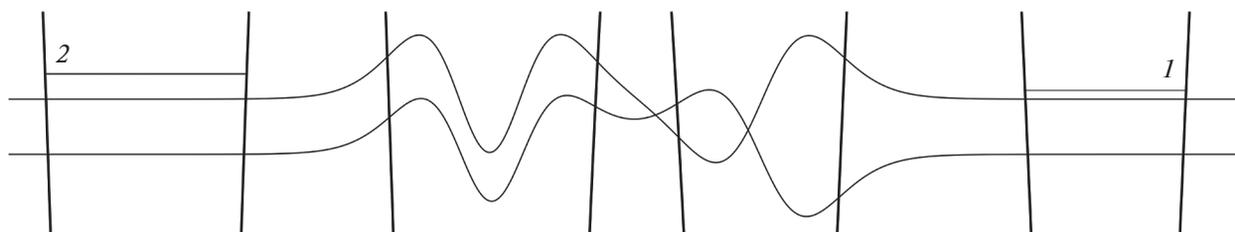


Рис. 5. Участок рисунка 4, отвечающий области энергий состояний второй пары (уровень 2 левой ямы и уровень 1 правой), волновые функции которых отличны от нуля в обеих частях двухминимумного потенциала (в центре). Справа и слева для сравнения показано положение уровней энергии в левой и правой яме по отдельности.

щие к превращению исходных структур в продукты. Реакционные центры с большей вероятностью образуются на концах протяженных (ациклических), т.е. вытянутых в одном направлении молекул (участков молекул), чем в объемных (циклических). А, как уже говорилось во Введении, согласно теории ациклические молекулы образуются на ранних стадиях с большей вероятностью, чем циклические (объемные) (Баранов и др., 2016).

Все биохимические реакции происходят в жидкой конденсированной среде. Для протекания реакции требуется, чтобы, во-первых, до реакции реагирующие частицы были подвижными и в результате хаотического движения они могли встретиться друг с другом, а во-вторых, число реагирующих частиц в объеме было достаточно велико.

На основании всего вышесказанного можно сделать следующие выводы. Во-первых, реакции происходят в ограниченной области пространства в конденсированной среде (жидкости). Во-

вторых, в реакциях должны участвовать крупные молекулы протяженной структуры. В-третьих, реакционные центры в таких молекулах должны быть расположены на концах структур. Все это точно соответствует эксперименту. Можно, поэтому, заключить, что для объяснения особенностей биохимических реакций не надо вводить какие-то новые химические силы.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОСТУПЕНЧАТЫХ РЕАКЦИЙ

В предыдущем разделе показано, что общие положения физической теории химических реакций приводят к заключениям общего характера, согласующимся с наблюдаемыми закономерностями эволюции молекулярного мира. Рассмотрим теперь, как современное состояние теории позволяет изучать особенности развития процессов (в том числе и геохимических) любой сложности во времени на примере построения системы

кинетических уравнений для описания многоступенчатого превращения, схема которого показана на рис. 6.

Будем считать, что в результате внешнего воздействия на ансамбль исходных молекул (состояния 1, 2 и 3) заселяется возбужденное состояние 1. Величину этой заселенности удобно принять равной единице. Так как уровень 2 резонансный (общий для двух ям), то в процессе релаксации становятся возможными переходы на уровень 4 второй молекулы — структурного изомера исходной. Этот изомер является неустойчивым (переходная структура) и распадается на две части — одной соответствует состояние 5, другой — состояния 6, 7 и 8. Для последней снова возможен изомерный переход, так как уровень 7 резонансный. Уровни 8 и 9 являются основными состояниями структурных изомеров, имеющих меньшее число атомов, чем первая (исходная) и вторая (неустойчивая) молекулы. Появляющиеся в ходе многоступенчатого процесса структуры с уровнями 5 и 9 способны вступать в реакцию присоединения с образованием молекулы 10 с тем же числом атомов, что и исходная, т.е. структура 10 является изомером первой молекулы (описываемой уровнями 1, 2 и 3). Таким образом, последовательность превращений, показанная сплошными линиями, включает в себя внутримолекулярные переходы между уровнями энергии, две реакции структурной изомеризации (два резонансных уровня), одну реакцию разложения и одну реакцию присоединения. Конечными состояниями являются состояния 3, 8, 10 и одно из состояний 5 или 9 (в зависимости от соотношения вероятностей превращений).

В системе дифференциальных уравнений для описания развития многоступенчатого процесса во времени должны быть учтены все четыре перечисленных выше типа превращений.

Реакция разложения исходного состояния 4 (Ван-дер-Ваальсова комплекса, способного к распаду с вероятностью α), в результате которой появляются компоненты 5 и 6, описывается системой уравнений

$$dn_4/dt = -\alpha n_4, \quad dn_5/dt = \alpha n_4, \quad dn_6/dt = \alpha n_4.$$

Вероятность реакции присоединения β определяется вероятностью одновременного нахождения структур 5 и 9 в одном и том же малом объеме V . Последняя равна произведению вероятностей нахождения объема V частиц 5 и 9 по отдельности: $n_5 n_9 / V^2$. Тогда процесс появления новой молекулы 10 можно охарактеризовать также системой трех уравнений

$$dn_5/dt = -\beta n_5 n_9, \\ dn_9/dt = -\beta n_5 n_9, \quad dn_{10}/dt = \beta n_5 n_9.$$

Для внутримолекулярного перехода между двумя нерезонансными уровнями, например, 1 и 3 с

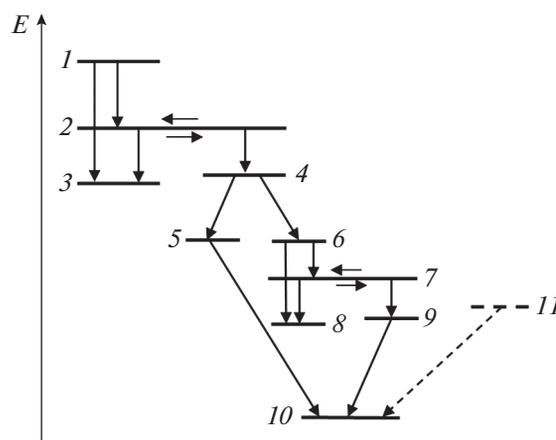


Рис. 6. Схема многоступенчатого процесса, включающего в себя внутримолекулярные переходы, структурные перестройки и химические реакции. Цифрами 1–11 обозначены номера уровней, которые соответствуют последовательности превращений и могут относиться к разным молекулярным объектам. Пунктирными линиями показано расширение схемы превращений для моделирования реакции третьего порядка.

заселенностями n_1 и n_3 , характеризующегося вероятностью p_{13} , изменение заселенностей состояний записывается в виде

$$dn_1/dt = -p_{13}n_1, \quad dn_3/dt = p_{13}n_1.$$

Для внутримолекулярных переходов между двумя уровнями, один из которых резонансный, например, $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$ или $2 \rightarrow 4$ следует учитывать, что резонансный уровень является не просто общим для двух ям (в многомимимумных потенциалах все уровни энергии общие), но и имеет волновую функцию, локализованную (отличную от нуля) в области обеих ям (пример такой функции показан на рис. 5 предыдущего раздела). В результате получается дублет с близкими энергиями, функции которого имеют вид, с хорошей степенью точности отвечающий выражению $(\phi_i \pm \phi_j)/\sqrt{2}$, где ϕ_i и ϕ_j — участки функций, локализованные в левой и правой ямах. При такой форме волновых функций переход из состояния 1 с функцией, локализованной в пространстве только левой ямы, на уровень дублета (состояние 2) создает условия дальнейшего развития процесса в двух направлениях — на нижележащие уровни 3 и 4 с функциями, локализованными только в левой и правой ямах соответственно. Переход $2 \rightarrow 4$ отвечает появлению структурной формы (в нашем случае неустойчивой), являющейся продуктом химической реакции, необходимым условием которой можно считать существование состояния с “размазанной” волновой функцией.

Расстояние между уровнями энергии дублета мало, и вместо дублета можно ввести один дважды

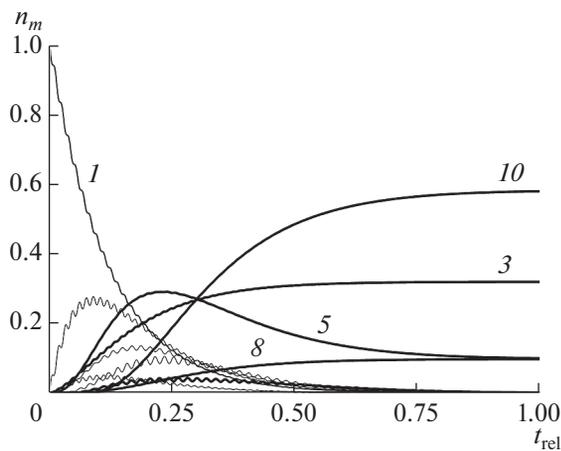


Рис. 7. Временные зависимости заселенностей уровней энергии в схеме превращений, показанной на рис. 6 сплошными линиями, полученные для начальных условий $n_1(0) = 1, n_2(0) = 0, \dots, n_{10}(0) = 0$. Нумерация кривых соответствует нумерации уровней на рис. 6.

вырожденный уровень с энергией $E = (E_i + E_j)/2$. Для квадрата волновой функции резонансного уровня можно записать

$$\varphi_i^2 \cos^2 \omega t + \varphi_j^2 \sin^2 \omega t$$

и говорить о безызлучательном переходе из левой ямы в правую (Грибов, Баранов, 2006; Грибов и др., 2019).

Это означает, что вероятности переходов на уровни дублета ($1 \rightarrow 2$) и с них ($2 \rightarrow 3$ и $2 \rightarrow 4$) будут зависеть от величины частоты квантовых биений ω и определяться квадратами матричных элементов дипольного момента, умноженными на осциллирующие функции $\cos^2 \omega t$ или $\sin^2 \omega t$. Выбор конкретного множителя определяется начальными условиями, т.е. направлением химического превращения (Грибов, Баранов, 2006). Для переходов $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 3$ между уровнями энергии исходного вещества (донора) вероятность перехода умножается на $\cos^2 \omega t$, а для перехода $2 \rightarrow 4$ между уровнями продукта реакции (акцептора) — на $\sin^2 \omega t$:

$$dn_1/dt = -p_{12}n_1 \cos^2 \omega t, \quad dn_2/dt = p_{12}n_1 \cos^2 \omega t,$$

$$dn_2/dt = -p_{23}n_2 \cos^2 \omega t, \quad dn_3/dt = p_{23}n_2 \cos^2 \omega t,$$

$$dn_2/dt = -p_{24}n_2 \sin^2 \omega t, \quad dn_4/dt = p_{24}n_2 \sin^2 \omega t.$$

Все вышесказанное позволяет записать систему дифференциальных уравнений первого по-

рядка, описывающую сложный многоступенчатый процесс превращений, в виде

$$\begin{cases} dn_1/dt = -p_{12}n_1 \cos^2 \omega_2 t - p_{13}n_1 \\ dn_2/dt = (p_{12}n_1 - p_{23}n_2) \cos^2 \omega_2 t - p_{24}n_2 \sin^2 \omega_2 t \\ dn_3/dt = p_{13}n_1 + p_{23}n_2 \cos^2 \omega_2 t \\ dn_4/dt = p_{24}n_2 \sin^2 \omega_2 t - \alpha n_4 \\ dn_5/dt = \alpha n_4 - \beta n_5 n_9 \\ dn_6/dt = \alpha n_4 - p_{67}n_6 \cos^2 \omega_7 t - p_{68}n_6 \\ dn_7/dt = (p_{67}n_6 - p_{78}n_7) \cos^2 \omega_7 t - p_{79}n_7 \sin^2 \omega_7 t \\ dn_8/dt = p_{68}n_6 + p_{78}n_7 \cos^2 \omega_7 t \\ dn_9/dt = p_{79}n_7 \sin^2 \omega_7 t - \beta n_5 n_9 \\ dn_{10}/dt = \beta n_5 n_9 \end{cases}$$

Важно отметить, в общей физической теории химических реакций разработаны методы и алгоритмы расчета вероятностей переходов (p_{ij}) и частот квантовых биений (ω_2 и ω_7), являющихся параметрами системы (Грибов и др., 2019). Оценки величин других параметров (вероятности α и β) также могут быть получены средствами теории.

Результат решения системы уравнений будет зависеть от начальных условий. Как уже говорилось выше, в нашем случае естественно принять $n_1(0) = 1, n_{2,\dots,10}(0) = 0$. Полученные временные зависимости заселенностей уровней энергии молекул показаны на рис. 7. Видно, что сохранится определенное число исходных молекул (состояние 3), появятся ее изомерные формы (состояние 10) и одинаковое число еще двух меньших по размеру молекул (состояния 5 и 8). Использован некоторый временной интервал от 0 до t_{\max} , а все результаты представлены для безразмерных величин $t_{\text{rel}} = t/t_{\max}$.

Схему переходов между уровнями энергии, показанную на рис. 6 сплошными линиями, можно распространить на случай, когда изначально присутствуют два типа молекул, причем молекулы второго типа реагируют с продуктами превращений первого соединения. Тогда могут появиться реакции третьего порядка. Дополнительные уровни и превращения для такого процесса показаны на рис. 6 штриховыми линиями. Соответствующая система уравнений по сравнению с записанной выше изменится незначительно — появится одно новое уравнение $dn_{11}/dt = -\beta n_5 n_9 n_{11}$, а в правых частях уравнений для заселенностей n_5, n_9 и n_{10} слагаемое $\beta n_5 n_9$ следует заменить на $\beta n_5 n_9 n_{11}$. Результат решения расширенной системы с начальными условиями $n_1(0) = 1, n_{2,\dots,10}(0) = 0$ и $n_{11}(0) = 0.5$ показан на рис. 8.

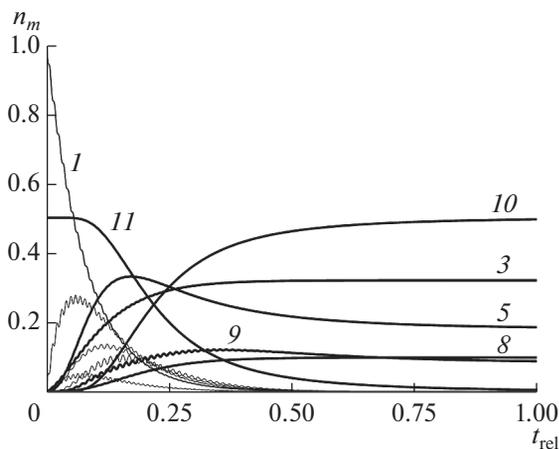


Рис. 8. Временные зависимости заселенностей уровней энергии в схеме превращений, показанной на рис. 6 с учетом штриховых линий, полученные для начальных условий $n_1(0) = 1$, $n_2(0) = n_3(0) = \dots = n_{10}(0) = 0$ и $n_{11}(0) = 0.5$. Нумерация кривых соответствует нумерации уровней на рис. 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что общие положения физической теории строения и свойств молекул и химических превращений приводят к выводам, которые согласуются с наблюдаемыми особенностями процессов эволюции молекулярного мира. Высокая плотность энергетических уровней, достижимая только в больших и сложных молекулярных объектах, резко увеличивает вероятность реакций и структурных перестроек и приводит к заметному снижению энергии активации. Отсюда следует, что то, что принято называть жизнью, не могло возникнуть на ранних стадиях эволюции молекулярного мира.

Кроме размера и сложности молекулярных объектов для многих биохимических реакций наблюдаются и другие характерные особенности. Во-первых, такие реакции происходят в ограниченной области пространства в конденсированной среде. Во-вторых, молекулы, участвующие в таких реакциях, обычно имеют в своей структуре протяженные участки. В-третьих, реакционные центры в таких молекулах обычно расположены на концах протяженных участков. Все это хорошо согласуется с выводами теории.

Приведен пример моделирования сложной цепочки превращений, в которой происходят как процессы внутримолекулярные (они приводят к поглощению или излучению электромагнитных волн), так и реакционные — мономолекулярные (изомеризация), синтеза и разложения. Показанная возможность построения математической модели сложного процесса, с помощью которой можно описывать, в том числе и процессы эволюции молекулярного мира на ранних стадиях раз-

вития, принципиально важна. Целью любой естественной науки является не только понимание, но, и это главное, прогноз, который невозможен без использования моделей достаточно хорошо описывающих явления в природе. Давно известно, что любая отрасль науки достигает совершенства тогда, когда она начинает пользоваться математикой. Геохимия исключением не является, и перспектива ее развития определяется не только накоплением экспериментальных фактов, но и переходом к построению математических моделей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баранов В.И., Грибов Л.А., Эляшберг М.Е. (2013) Структурная изомеризация и эволюция молекулярного мира на ранних стадиях образования Вселенной. *Геохимия* (3), 256-261.
- Baranov V.I., Gribov L.A., Elyashberg M.E. (2013) Structural isomerization and the evolution of the molecular world during the early universe evolution. *Geochem. Int.* **51**(3), 231-236.
- Баранов В.И., Грибов Л.А., Михайлов И.В. (2016) Исследование процессов развития молекулярного мира на ранних стадиях его образования на основе изучения поведения энтропии колебаний молекул. *Геохимия* (11), 963-969.
- Baranov V.I., Gribov L.A., Mikhailov I.V. (2016) Processes of the development of the molecular world at early stages of its formation: Evidence from the investigation of the behavior of the vibrational entropy of molecules. *Geochem. Int.* **54**(11), 929-935.
- Баранов В.И., Грибов Л.А., Дементьев В.А., Михайлов И.В. (2016а) Некоторые общие закономерности формирования сложных молекулярных объектов на ранних стадиях образования биосферы как следствие физических свойств конденсированных сред. *Геохимия* (11), 1046-1054.
- Baranov V.I., Gribov L.A., Dement'ev V.A., Mikhailov I.V. (2016а) Some general relations of the development of complex molecular objects at early stages of biosphere formation as a consequence of the physical properties of condensed medium. *Geochem. Int.* **54**(11), 1011-1018.
- Галимов Э.М. (2001) *Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции*. М.: URSS, 256 с.
- Галимов Э.М. (2008) Концепция устойчивого упорядочения и АТФ-зависимый механизм происхождения жизни. "Проблемы зарождения и эволюции биосферы" (Под ред. Галимова Э.М.). М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 23-31.
- Галимов Э.М. (2008а) Сб. "Проблемы зарождения и эволюции биосферы" (Под ред. Галимова Э.М.). М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 552 с.
- Галимов Э.М. (2013) Сб. "Проблемы зарождения и эволюции биосферы: Допланетная стадия развития Солнечной системы. Реконструкция химических и геологических условий на ранней Земле. Теоретические и экспериментальные исследования предбиологических химических систем. События и факторы" (Под ред. Галимова Э.М.). М.: КРАСАНД, 640 с.

- Грибов Л.А., Баранов В.И. (2006) *Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика*. М.: КомКнига, 480 с.
- Грибов Л.А. (2007) О некоторых закономерностях формирования органического вещества на ранних стадиях геохимической эволюции. *Геохимия* (1), 89-93.
- Gribov L.A. (2007) Some principles in the formation of organic matter during the early stages of chemical evolution. *Geochem. Int.* **45**(1), 80-83.
- Грибов Л.А., Михайлов И.В. (2010) Стрела эволюции в процессе формирования биосферы. *Геохимия* (6), 646-650.
- Gribov L.A., Mikhailov I.V. (2010) Evolution arrow in the origin of the biosphere. *Geochem. Int.* **48**(6), 606-610.
- Грибов Л.А., Баранов В.И., Михайлов И.В. (2012) Стрела времени на ранних стадиях эволюции биосферы. Детерминизм и множественность. *Геохимия* (5), 435-452.
- Gribov L.A., Baranov V.I., Mikhailov I.V. (2012) The arrow of time at the early stages of biosphere evolution. Determinism and pluralism. *Geochem. Int.* **50**(5), 393-408.
- Грибов Л.А., Баранов В.И. (2012а) *От молекул к жизни*. М.: КРАСАНД, 208 с.
- Грибов Л.А., Баранов В.И. (2014) Химическое пространство и пространство биосферы. *Геохимия* (9), 854-858.
- Gribov L.A., Baranov V.I. (2014) Chemical space and biospheric space. *Geochem. Int.* **52**(9), 783-787.
- Грибов Л.А., Баранов В.И., Михайлов И.В. (2018) Закономерности эволюции биосферы и энтропия. *Геохимия* (9), 837-847.
- Gribov L.A., Baranov V.I., Mikhailov I.V. (2018) Evolution of the Biosphere and Entropy. *Geochem. Int.* **56**(9), 871-880.
- Грибов Л.А., Баранов В.И., Михайлов И.В. (2019) *Физическая теория химических реакций*. М.: Русайнс, 368 с.
- Baranov V.I., Gribov L.A. (2014) Early Stage of the Evolution of the Universe: Molecular Medium and the Emergence of Properties of Functioning of Living Systems. *Geochem. Int.* **52**(13), 1103-1145.
- Galimov E.M. (2004) Phenomenon of life: between equilibrium and non-linearity. *Origin Life Evol. Biosph.* **6**, 599-613.
- Endres C., Schlemmer S., Schilke P., Stutzki J., Müller H. (2016) The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS, in the Virtual Atomic and Molecular Data Centre, VAMDC. *J. Mol. Spectrosc.* **327**, 95-104.
- Mcguire B., Burkhardt A., Kalenskii S., Shingledecker C., Remijan A., Herbst E., McCarthy M. (2018) Detection of the aromatic molecule benzonitrile ($c\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN}$) in the interstellar medium. *Science* **359**(6372). 202-205.
- Tielens A.G.G.M. (2013) The molecular universe. *Rev. Mod. Phys.* **85**, 1021-1081.