

УДК 543.211/.215+57.088.03

Фракционирование ионов и энантиомеров хиральных соединений в неравновесных поверхностных слоях растворов

Л. В. Яковенко, А. П. Шкуринов, Ч. Даоюй, И. Л. Твердислова, В. А. Твердислов

ЛЕОНИД ВЛАДИМИРОВИЧ ЯКОВЕНКО — доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры биофизики Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область интересов: физика ферментативного катализа, биофизика мембран, самоорганизация в природных системах, биофизическая экология.

АЛЕКСАНДР ПАВЛОВИЧ ШКУРИНОВ — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики и волновых процессов. Область интересов: нелинейная оптика, физика поверхностных явлений.

ЧЖАН ДАОЮЙ — кандидат физико-математических наук, выпускник аспирантуры кафедры биофизики Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область интересов: неравновесные процессы на границах разделов фаз.

ИРИНА ЛЕОНИДОВНА ТВЕРДИСЛОВА — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник кафедры биохимии Биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область интересов: биотехнологии, биомембраны.

ВСЕВОЛОД АЛЕКСАНДРОВИЧ ТВЕРДИСЛОВ — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой биофизики Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область интересов: физикохимия границ раздела фаз, биофизика мембран, самоорганизация в природных системах, биофизическая экология.

Для всех живых систем характерно неравномерное и неравновесное распределение веществ между клетками и окружающей средой, наиболее ярко проявляющееся в «асимметричном» распределении ионов щелочных и щелочноземельных металлов и энантиомеров аминокислот и сахаров. Последний факт послужил основой для представлений о «хиральной чистоте биосферы», получивших особое распространение в середине прошлого века. Вопрос эволюционного происхождения ионной и хиральной асимметрий клеток связан с существованием природных неравновесных систем, в которых возможны сходные асимметричные распределения [1, 2]. Более 20 лет назад экспериментально было обнаружено фракционирование ионов металлов в тонком поверхностном слое океана и в модельных системах [3, 4]. Несколько позднее также экспериментально в модельных системах было обнаружено и фракционирование энантиомеров хиральных соединений. В статье приведены основные результаты этих исследований и некоторые соображения о возможных механизмах обнаруженных эффектов.

Неравновесные процессы на границе раздела фаз раствор—воздух, осуществляемые в глобальном масштабе в природе, играют ключевую роль в тепло- и массообмене между океаном и атмосферой. Они приводят к перераспределению растворенных веществ и нейстона (организмов, обитающих в тонком поверхностном слое океана) вблизи поверхности океана, влияя таким образом на поведение планктона и связанные с ним трофические цепи. Кроме того, они влияют на такие существенные процессы в биосфере, как газо-

вый обмен между океаном и атмосферой, что способствует распространению загрязнений по поверхности Земли.

Геофизические исследования, проводившиеся в середине прошлого века, позволили установить, что на поверхности океана формируется тонкий слой, обычно характеризующийся пониженной температурой и повышенной соленостью воды [3]. Охлаждение тонкого поверхностного слоя океана обусловлено испарением воды в неравновесных условиях, требующим значительного теплового потока из объемной фазы к поверхности, а также влиянием ряда других факторов, таких как инфракрасное излучение из слоя толщиной около 0,01 мм и молекулярная теплопроводность тонкого поверхностного слоя.

В модельных экспериментах, проведенных в лабораторных условиях, измеряли температуру в поверхностном слое водно-солевого раствора при различных значениях разности температур между объемной фазой раствора и воздуха (рис. 1) [4]. Поскольку измерения проводились с помощью термопары (из медной и константановой проволоки, диаметр 30 мкм), получали усредненные значения температуры. Реальные значения градиентов температуры в тонком поверхностном слое могут быть выше за счет более низкой температуры поверхности и могут превышать несколько тысяч градусов на 1 м.

Холодная пленка на поверхности океана очень устойчива: при разрушении гребня волны во время шторма она восстанавливается за 1—20 с. В условиях, когда испарение сменяется конденсацией, температура

Таблица

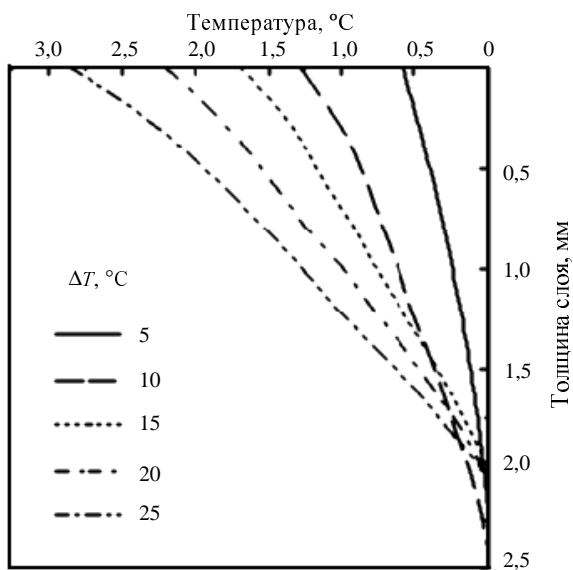


Рис. 1. Профили температуры в поверхностном слое 0,1 М раствора КСl при различных разностях температур между объемной фазой раствора и воздухом.

Точность регистрации температуры не хуже 0,1 К

поверхностного слоя повышается и он опресняется. Однако такие условия в природе реализуются относительно редко.

С потоком воды из объемной фазы раствора к поверхности, вызванным испарением, компоненты раствора переносятся в поверхностный слой. Поскольку нелетучие компоненты, такие как ионы, могут покинуть поверхностный слой только за счет диффузии в объемную фазу, их концентрации в объемной фазе и в слое в общем случае должны различаться. При этом соотношение концентраций ионов в поверхностном слое и в объемной фазе будет определяться различиями в коэффициентах диффузии. Поскольку подвижность ионов калия примерно в 1,5 раза выше подвижности ионов натрия, можно было бы ожидать, что в поверхностном слое морской воды содержится больше ионов натрия, чем калия (относительно объемной фазы).

Перераспределение ионов между частями системы характеризуют коэффициентом фракционирования какого-либо иона по отношению к другому иону. Так, например, коэффициент фракционирования ионов калия по отношению к ионам натрия в поверхностном тонком слое раствора выражается следующим образом:

$$\alpha_f = \frac{[K]_s [Na]_b}{[Na]_s [K]_b}$$

где $[K]_s$, $[Na]_s$ — молярные концентрации K^+ и Na^+ в слое; $[K]_b$, $[Na]_b$ — молярные концентрации ионов K^+ и Na^+ в объемной фазе раствора.

Натурные исследования и лабораторные эксперименты показали, что вопреки ожиданиям поверхностный слой обогащается ионами калия и кальция по сравнению с ионами натрия и магния. Результаты натурных исследований (см. таблицу) качественно соответствуют явлению термодиффузии: более тяжелые частицы концентрируются в холодной зоне [4].

Коэффициенты фракционирования K^+ по отношению к Na^+ в поверхностных слоях морей.

Значения усреднены по результатам 3–5 измерений, среднеквадратичная погрешность не более 20%

Исследуемая акватория	Коэффициент фракционирования при толщине слоя (в мм)		
	0,3	0,1	0,05
Белое море	1,2	1,4	2,5
Черное море	1,6	2,2	7,0
Каспийское море	—	—	9,8
Японское море	1,5	2,1	2,4

Однако из-за малости коэффициентов $S_{оре}$ (отношение коэффициента термодиффузии к коэффициенту диффузии) расчетные коэффициенты фракционирования на два порядка меньше наблюдаемых в эксперименте. Попытки использования простых неравновесных моделей для объяснения наблюдаемых эффектов, в частности учет конвективных потоков [7, 8], также не привели к желаемым результатам, т.е. объяснить наблюдаемые эффекты только термодиффузией невозможно. По-видимому, для адекватного описания наблюдаемых явлений необходим дополнительно учет влияния солевого состава на структуру раствора и наличия электрического поля, связанного с неравновесным распределением ионов. Так, измерения показали, что при разности температур между объемной жидкой фазой и воздухом в 20 °С в поверхностном слое создается разность потенциалов 3–4 мВ.

Изменение концентраций катионов и наличие электрического поля может влиять на структуру воды в поверхностном слое и, следовательно, на устойчивость поверхности раствора в сильном неоднородном электрическом поле. Об этом свидетельствуют вольтамперные характеристики системы электрод—раствор, зарегистрированные при разных составах раствора (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) (рис. 2) [9].

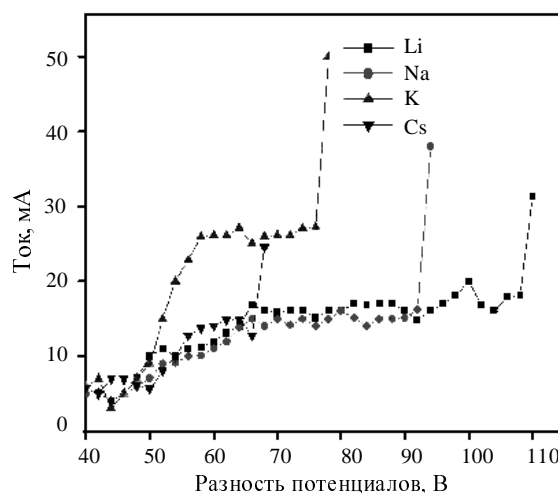


Рис. 2. Вольтамперные характеристики воздушного зазора между игольчатым электродом и поверхностью раствора электролита (хлорид щелочного металла).

Концентрация раствора 1 М, температура 21,9–22,1 °С

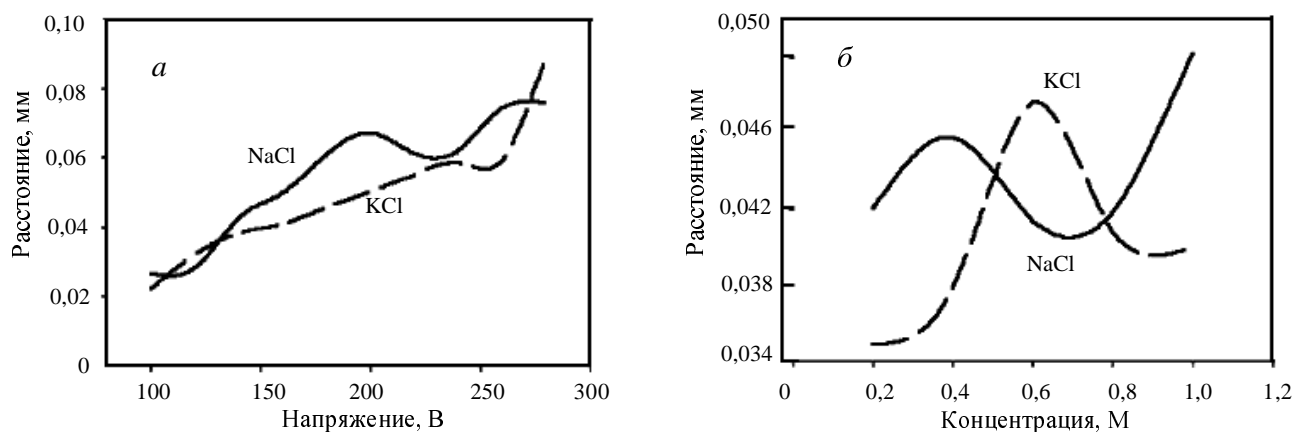


Рис. 3. Зависимость расстояния между электродом (отрицательным) и поверхностью раствора, при которой возникает электрический пробой, от напряжения (а) при фиксированной концентрации раствора электролита (1 М) и от концентрации раствора электролита (б) при фиксированном напряжении (180 В)

Напряжения, при которых происходил пробой, коррелировали с размерами катионов (энтальпиями гидратации), однако для ионов калия (только) характерен вдвое больший ток разряда. Напряжение пробоя не зависело от рН раствора в диапазоне 3—11.

Существенные различия во влиянии катионов на электрическую прочность поверхностного слоя проявляются также в зависимостях размера промежутка, где возникает пробой, от разности потенциалов и пробойного напряжения от концентраций катионов (рис. 3).

Сопоставление этих данных с известными представлениями о структуре воды, границах разделов фаз и гидратации ионов указывает на то, что наблюдаемые различия во влиянии ионов на электрические свойства поверхностного слоя могут быть связаны с увеличением концентрации катионов в слое и/или с изменением его электрической прочности в случае переноса зарядов гидратированными ионами. Последняя возможность косвенно подтверждается данными о зависимости параметров разряда от температуры: с повышением температуры уменьшается и напряжение пробоя, и ток пробоя.

Возможность существования наноразмерных кластеров в структуре воды обсуждается уже давно [10—13]. В последнее время появились данные о существовании гигантских водных кластеров размерами 10—100 мкм в концентрации до 10^8 л^{-1} , распределенных в континуальной водной фазе [14, 15]. Поскольку свойства воды в кластерах и континуальной фазе различаются, а вероятность диссоциации кластеров сильно зависит от температуры, можно предположить, что активность «нормальной» воды в тонком поверхностном слое может быть сильно понижена. Это позволяет принять следующую простую феноменологическую модель фракционирования ионов в поверхностном слое.

В цилиндрической системе координат с осью симметрии, перпендикулярной поверхности раствора, поток ионов через n плоских слоев, в каждом из которых содержатся сферические области диаметром

$d = 2b$, соответствующие ассоциатам, с измененными коэффициентами диффузии ионов, можно представить в виде:

$$\vec{J}_n = D \nabla C$$

где $D = D_0 \left[1 - K \left(\frac{\delta T}{\Delta T} \right)^{2/3} \frac{s}{b^2} \right]^n$; C, D_0 — концентрация и

коэффициент диффузии иона в объемной фазе; K — относительное изменение коэффициента диффузии иона в ассоциатах; δT — разность температур, относящаяся на один слой; ΔT — температурный диапазон существования кластеров с измененными свойствами (примерно 277—348 К); $s = \pi(a + b)^2$ — сечение столкновения; a — радиус иона.

Расчеты показали, что существуют области размеров ассоциатов, а также перепадов температур между поверхностным слоем и объемной фазой, в которых эффективный коэффициент диффузии ионов натрия (магния) оказывается выше коэффициента диффузии ионов калия (кальция).

В линейном приближении неравновесной термодинамики переноса ионов в поверхностном слое при наличии электрического поля \vec{E} и потока воды к поверхности J_w^0 , связанного с ее испарением, с учетом электронейтральности раствора диффузия ионов k -го сорта может быть описана уравнением:

$$D_k \frac{dC_k}{dx} = - \left(\frac{J_w^0}{\rho} + \frac{D_k z_k F}{RT} E \right) C_k$$

где C_k, D_k и z_k — концентрация, коэффициент диффузии и валентность k -го иона, соответственно; $J_w^0 = Q/L$, Q — поток тепла на испарение, L — скрытая теплота испарения воды; ρ — плотность воды; F — число Фарадея; E — напряженность электрического поля; ось Ox направлена от поверхности раствора вниз.

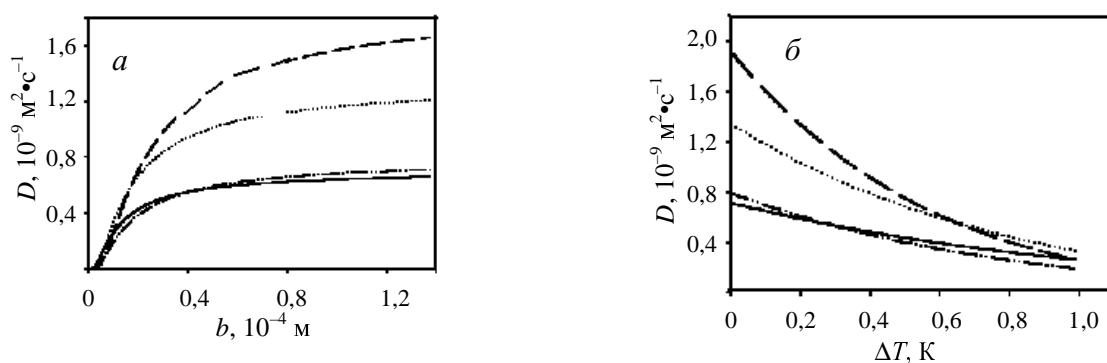


Рис. 4. Зависимости коэффициентов диффузии ионов в тонком поверхностном слое, содержащем ассоциаты воды, от радиуса ассоциата при постоянной температуре (а) и от разности температур между объемной фазой и слоем при постоянном радиусе ассоциата (б) (..... Na; --- K; -·-·- Ca; — Mg)

Результаты расчета коэффициента диффузии ионов в слое, содержащем ассоциаты воды, приведены на рис. 4.

При расчетах коэффициентов фракционирования ионов в поверхностном слое водно-солевого раствора были приняты следующие условия: нижняя граница слоя находится на расстоянии $x_0 = 300$ мкм от поверхности; $C_{\text{Na}}(x_0) = 0,10 \text{ M}$, $C_{\text{K}}(x_0) = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{Mg}}(x_0) = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{Ca}}(x_0) = 0,01 \text{ M}$, $J_w^0 = 10^{-3} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, $E = 2 \text{ мВ}/\text{мм}$, $\Delta T = 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $b = 10 \text{ мкм}$. Результаты расчетов (рис. 5) показывают, что в принятых предположениях (существование сферических областей с коэффициентами диффузии ионов, отличающимися от коэффициентов диффузии ионов в объемной фазе воды, концентрация которых зависит от температуры, при разности температур между объемной фазой и поверхностью раствора, равной δT , и установившемся профиле температуры, описанном выше, а также другие предположения о строении и свойствах тонкого поверхностного слоя раствора, с использованием которых были получены формулы для потоков и коэффициентов диффузии) возможно обогащение поверхностного слоя катионами K^+ и Ca^+ по сравнению с катионами Na^+ и Mg^+ , причем расчетные коэффициенты фракционирования имеют значения, близкие к наблюдаемым в лабораторных экспериментах. Это связано с тем, что, как видно из рис. 5, эффективный коэффициент диффузии для ионов калия при определенных условиях становится меньше коэффициента диффузии для ионов натрия, что и определяет накопление ионов калия в тонком поверхностном слое.

Качественное согласие расчета на основе приближенной модели и экспериментальных данных позволяет построить в дальнейшем более детальную модель, учитывающую физические свойства системы.

Таким образом, в неравновесном тонком поверхностном слое раствора, как в естественных условиях, так и в модельных экспериментах, обнаружено неравномерное распределение ионов натрия и

калия и наличие электрического поля, причем ионный баланс поверхностного слоя смещен в пользу калия и кальция по сравнению с натрием и магнием.

Такое изменение ионного состава поверхностного слоя древнего океана могло способствовать возникновению первичных живых клеток. Однако для возникновения высокоселективного по отношению к стереоизомерам аминокислот и сахаров ферментативного катализа, обеспечивающего процессы жизнедеятельности клетки, необходимо было еще и наличие некоторого «фактора селективного преимущества» для одного из энантиомеров этих хиральных веществ, который и обусловил возникновение «хирально чистого» биосинтеза [5]. Если принять гипотезу о возникновении жизни в тонком поверхностном слое океана [1,6], то именно в этом слое и должен был существовать такой фактор преимущества. Этим фактором могло быть фракционирование энантиомеров хиральных веществ, приводящее к дерацемизации их смесей. Из общих

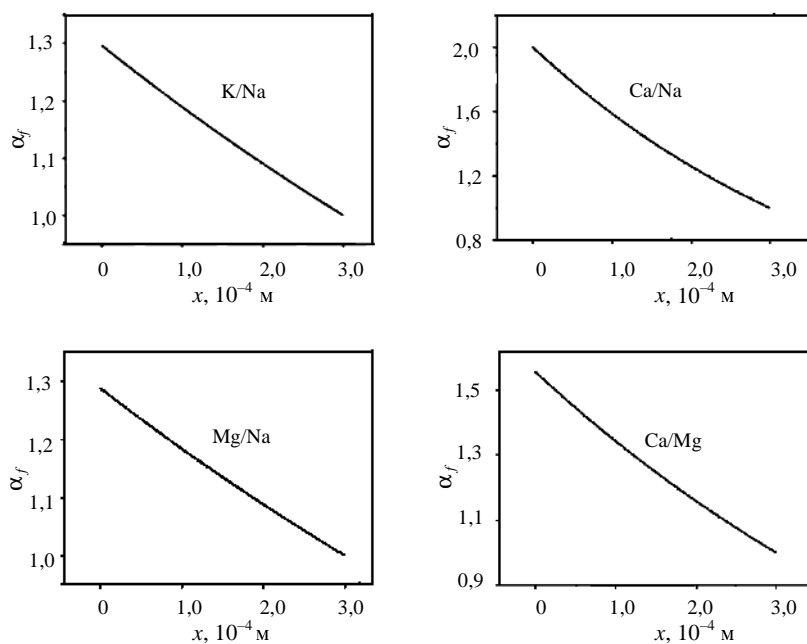


Рис. 5. Расчетные зависимости коэффициентов фракционирования ионов от толщины поверхностного слоя раствора

физических соображений следует, что это возможно лишь при определенном сочетании нескольких физических факторов различной природы [5]. В частности, на кинетику процессов рацемизации и переноса энантиомеров хиральных соединений между тонким поверхностным слоем и объемной фазой может оказывать влияние одновременно электрическое поле и вертикальная составляющая геомагнитного поля.

В качестве меры нарушения хиральной симметрии в смеси энантиомеров, возникающего в данном случае под воздействием указанных факторов, обычно используют хиральную поляризацию

$$\eta = \frac{C_L - C_D}{C_L + C_D}$$

где C_L и C_D — концентрация L и D изомера соединения, соответственно.

Исследование состава аэрозоля, образующегося при разрушении воздушных пузырьков у поверхности раствора рацематов аминокислот, показало, что в равновесных условиях хиральная поляризация аэрозоля отлична от нуля (рис. 6). Поскольку состав аэрозоля коррелирует с составом поверхностного слоя, можно сделать вывод, что в слое наблюдается фракционирование энантиомеров аминокислот [6].

В этих экспериментах концентрации аминокислот в объемной фазе раствора были очень высоки, близки к насыщающим, поэтому в поверхностном слое могли реализоваться условия для поверхностной кристаллизации аминокислот, при которой возможно нарушение хиральной симметрии системы [16]. Постоянство знака хиральной поляризации аэрозоля свидетельствует о наличии «фактора преимущества» для L-изомеров в тонком поверхностном слое раствора. Таким образом, тонкий поверхностный слой раствора обогащен относительно объемной фазы раствора не только ионами калия и кальция, но и L изомерами аминокислот.

Использованная в этих экспериментах методика весьма трудоемкая и дает большие погрешности измерений.

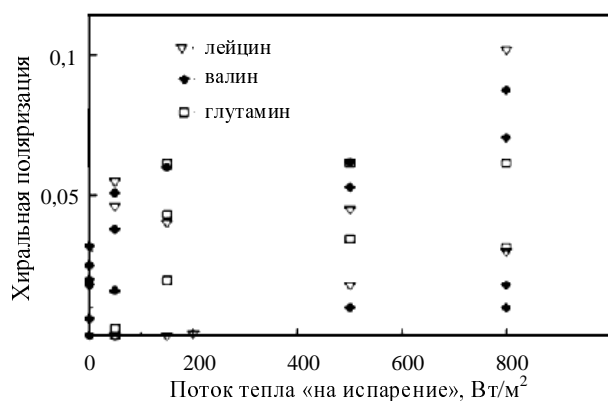


Рис. 6. Изменение соотношения концентраций энантиомеров аминокислот в каплях аэрозоля в зависимости от интенсивности испарения воды с поверхности раствора

Хиральная поляризация рассчитана по изменениям оптической активности смеси аминокислот в аэрозолях, полученных при барботировании воздуха через водные растворы аминокислот (лейцин и глутамин — 20 г/л, валин 60 г/л). Разность температур между объемной фазой раствора и воздухом 5 К [4]

На кафедре физики волновых процессов Физического факультета МГУ был разработан чувствительный метод исследования распределения энантиомеров хиральных веществ на границах раздела фаз, основанный на зависимости интенсивности второй оптической гармоники отраженного света от соотношения концентраций энантиомеров [17, 18]. Особенностью данного метода является то, что основной вклад в полезный сигнал отраженной второй оптической гармоники дает именно поверхность исследуемой системы, а не объемная фаза.

По этой методике были проведены эксперименты по изучению хиральной асимметрии межфазных границ при отражении света от границ раздела кварц—раствор и раствор—воздух на примере растворов L и D энантиомеров и рацематов арабинозы и валина. Во всех экспериментах были зафиксированы изменения концентраций энантиомеров с нарушениями хиральной симметрии на границе раздела фаз. При полном внутреннем отражении от свободной поверхности раствора наблюдаемые эффекты оказались значительно больше, чем при отражении от границы раздела кварц—раствор.

Некоторые из полученных результатов приведены на рис. 7.

Явное различие между зависимостями интенсивностей второй гармоники для разных энантиомеров хиральных веществ, а также асимметрия кривой для рацемической смеси энантиомеров валина, свидетельствуют о неравномерном распределении молекул этих веществ между объемной фазой и поверхностью раствора. Для количественных оценок необходимы дополнительные эксперименты по определению интенсивностей p -компоненты и промежуточных компонент второй гармоники. Однако уже из полученных данных следует, что тензор диэлектрической восприимчивости на границе раздела фаз раствор—воздух в сильной степени зависит от хиральности компонентов раствора.

Возможно хиральность среды в этом случае обусловлена не только хиральностью молекул растворенного вещества, но и индуцированной ими хиральной структурой поверхностного слоя воды. Спонтанное формирование макроскопических хиральных структур из ахиральных молекул наблюдалось, например, в монослое жирной кислоты на поверхности водного раствора [19]. В нашем случае небольшой избыток одного из энантиомеров аминокислоты в поверхностном слое может вызвать усиление хиральной поляризации среды, которая в свою очередь может приводить к вытеснению из поверхностного слоя молекул другого энантиомера.

Как известно, молекулы ПАВ формируют на поверхности раствора монослой. При барботировании воздуха через такой раствор образуется пена, захватывающая тонкий поверхностный слой [20]. Поскольку монослой ПАВ не плотный, скорость испарения воды из раствора изменяется незначительно [21], и можно ожидать, что в пенах также будет наблюдаться фракционирование ионов и стереоизомеров аминокислот. Дополнительные эффекты может дать и испарение воды внутрь всплывающего пузырька.

Это предположение было проверено нами экспериментально. Через раствор рацемата лейцина, содержащий ионы Na^+ или K^+ и в качестве ПАВ неионо-

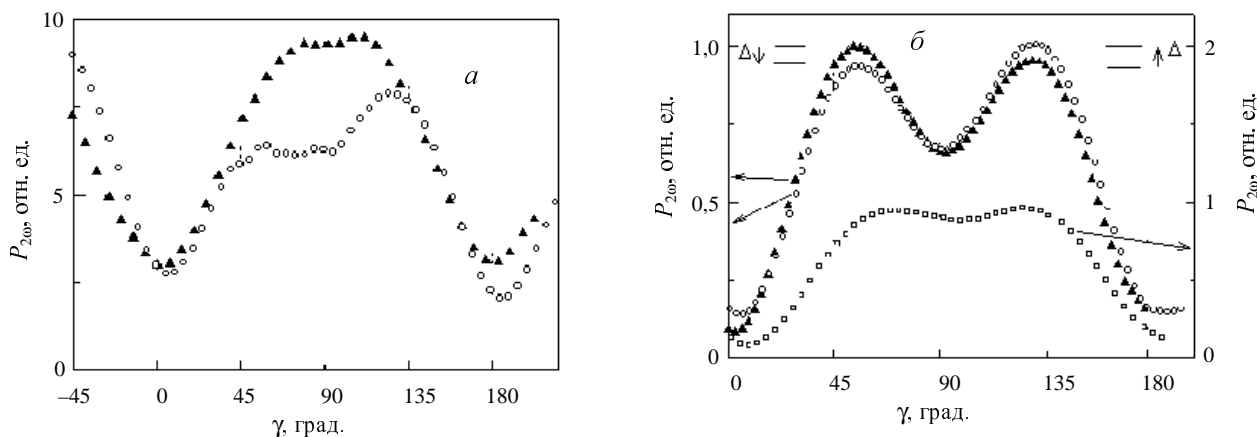


Рис. 7. Зависимость интенсивности второй гармоники (386,5 нм, s-компонента) фемтосекундного лазера (TiSa100 Avesta), генерируемой при полном внутреннем отражении от границы раздела раствор — воздух, от угла поворота плоскости поляризации излучения основной частоты:

а — водные растворы L-арабинозы (▲) и D-арабинозы (○) в концентрации 0,15 М; б — водные растворы L-валина (▲), D-валина (○) и их рацемата (□) в концентрации 0,11 М

генный детергент Тритон X-100 в концентрации 7 мкл/мл, пропускали воздух (раствор находился в термостатированной ячейке). Пену собирали, осаждали и с помощью поляриметра определяли оптическую активность полученного раствора. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 8. В условиях, близких к равновесным (при разности температур между объемной фазой и воздухом в 0,3 °С), перераспределения ионов и энантиомеров аминокислоты между объемной фазой и поверхностным слоем не обнаружено. При разности температур 8,8 °С хиральная поляризация составила $0,12 \pm 0,03$ в присутствии ионов калия и $0,06 \pm 0,01$ в присутствии ионов натрия, что может свидетельствовать о сопряжении процессов фракционирования ионов и энантиомеров хиральных веществ. Таким образом, обнаружена корреляция между ионным составом раствора и фракционированием энантиомеров хиральных веществ в тонком поверхностном слое.

Полученные нами экспериментальные результаты по фракционированию энантиомеров хиральных соединений в поверхностном слое растворов вряд ли непосредственно связаны с разностью полных энергий молекул стереоизомеров за счет нарушения четности (parity-violating energy difference, PVED) [5], поскольку она незначительна, около 10^{-17} эВ. Вместе с тем известны многочисленные экспериментальные данные, показывающие, что некоторые свойства стереоизомеров хиральных соединений (и их хирально чистых полимеров), например, температура плавления, скорости синтеза и кристаллизации, конформационная устойчивость, существенно различаются [22–27], хотя возможно эти различия связаны не с их физико-химическими характеристиками, а с присутствием в среде каких-то примесей в малых концентрациях [28]. Действительно, в случаях нарушения хиральной симметрии при кристаллизации, знак хиральной поляризации может определяться симметрией молекул за-

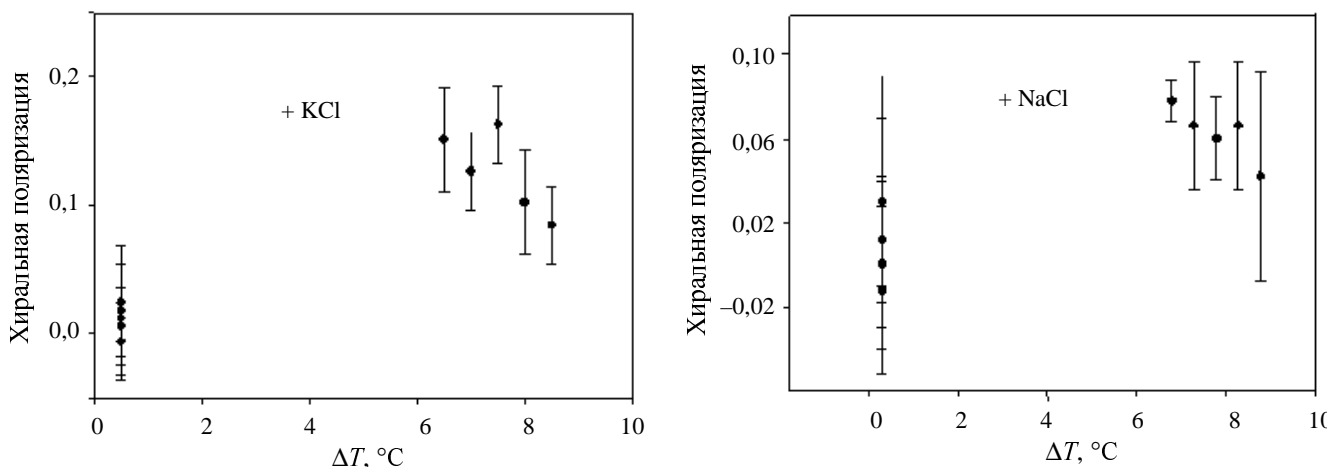


Рис. 8. Зависимость хиральной поляризации растворов лейцина KCl, NaCl и ПАВ от разности температур между объемной фазой и воздухом.

Приведены средние значения и стандартные отклонения ($n = 5$); для точки $\Delta T = 0,3$ °С даны значения, полученные во всех экспериментах

травки [29]. Возможно, что нарушение хиральной симметрии в поверхностном слое связано с особыми свойствами воды вблизи поверхности раствора. Поскольку геометрически допустимы хиральные кластеры молекул воды, то возможно сочетание нескольких факторов, способствующих нарушению хиральной симметрии вблизи границы раздела фаз, что приводит к незначительному фракционированию кластеров. В свою очередь, кластеры воды обеспечивают условия для кинетического усиления хиральной поляризации тонкого поверхностного слоя в присутствии стереоизомеров хиральных соединений. В настоящее время существует теоретическая база для построения соответствующей модели [30].

* * *

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ 05-05-64655-а и 05-05-64974-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tverdislov V.A., Khundzhua G.G., Yakovenko L.V.* In: Oceanic and Anthropogenic Controls of life in the Pacific Ocean. Eds. V.I. Ilyichev, V.V. Anikiev. Kluwer Academic Publ., 1992 (The Netherlands), p. 139–144.
2. *Твердислов В.А., Яковенко Л.В., Жаворонков А.А.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2007, т. 51, № 1, с. 13.
3. *Хунджуа Г.Г., Твердислов В.А., Аксенов В.Н., Андреев Е.Г., Вытяганец В.Ю., Караваева Е.В. Нелесо А.Б., Романченко А.Н.* В сб.: Исследование океана дистанционными методами. Тр. 4-го Всесоюз. совещания-семинара по спутниковой гидрофизике. ВИНТИ, 1988, № 5573-B88, с. 203–227.
4. *Караваева Е.В., Исламова М.Р., Твердислов В.А., Хунджуа Г.Г.* Океанология, 1990, т. 30, № 2, с. 228–233.
5. *Гольданский В.И., Кузьмин В.В.* Успехи физ. наук, 1989, т. 157, № 1, с. 3–50.
6. *Твердислов В.А., Кузнецова М.Р., Яковенко Л.В.* Биофизика, 1992, т. 37, № 2, с. 391–392.
7. *Лапшин В.Б., Будников А.А., Караваева Е.В., Панферов М.В., Сидоренко А.В.* Вестник МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия, 2002, № 5, с. 65–69.
8. *Яковенко Л.В., Кожевников А.А., Твердислов В.А., Салов Д.В.* В сб.: Нелинейные явления в открытых системах. Москва, ГосИФТП, 1997, с. 109–119.
9. *Даюй Ч., Гороценко В.Г., Яковенко Л.В., Твердислов В.А.* В сб.: Биохимическая физика. V ежегодная международная молодежная конференция ИБХФ РАН–ВУЗы. Москва, 14–16 дек. 2005 г., с. 83–87.
10. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд. АН СССР, 1957, 182 с.
11. *Pollack G.H.* Cells, gels and the engines of life. Seattle: Ebner and Sons Publishers, 2001, 305 p.
12. *Аксенов С.И.* Вода и ее роль в регуляции биологических процессов. М., Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004, 212 с.
13. *Зацепина Г.Н.* Физические свойства и структура воды. М.: Изд. МГУ, 1998, 185 с.
14. *Смирнов А.Н., Сыроешкин А.В.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2004, т. 48, № 2, с. 125–135.
15. *Смирнов А.Н., Лапшин В.Б., Балышев А.В., Лебедев И.М., Гончарук В.В., Сыроешкин А.В.* Химия и технология воды, 2005, т. 27, № 2, с. 111–137.
16. *Кабачник М.И., Морозов Л.Л., Федин Э.И.* Докл. АН СССР, 1976, т. 120, № 5, с. 1135–1138.
17. *Angeluts A.A., Balakin A.V., Boucher D., P'ina I.G., Koroteev N.I., Masselin P., Mikhalev O.V., Pakulev A.V., Fertein E., Shkurinov A.P.* Optics and Spectroscopy, 1999, v. 87, № 1, p. 151–156.
18. *Balakin A.V., Goncharov A.A., Koroteev N.I., Nazarov M.M., Shkurinov A.P., Boucher D., Masselin P.* Nonlin. Opt., 2000, v. 23, p. 331–346.
19. *Viswanathan R., Zasadzinski J.A., Schwartz D.K.* Nature, 1994, v. 368, p. 440–443.
20. *Канн К.Б.* Капиллярная гидродинамика пен. Новосибирск: Наука (Сиб. отд-ние), 1989, 167 с.
21. *Dobson C.M., Ellison G.B., Tuck A.F., Vaida V.* Proc. Nat. Acad. Sci., 2000, v. 97, p. 11864–11868.
22. *Szabó-Nagy A., Keszthelyi L.* Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1999, v. 96, p. 4252–4255.
23. *Scolnik Y., Portnaya I., Cogan U., Tal S., Haimovitz R., Fridkin M., Elitzur A.C., Deamer D.W., Shinitzky M.* Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, v. 8, № 3, p. 333–339.
24. *Shinitzky M., Nudelman F., Barda Y., Haimovitz R., Chen E., Deamer D.W.* Orig. Life. Evol. Biosph., 2002, v. 32, № 4, p. 285–297.
25. *Caro G.M.M., Meierhenrich U.J., Schutte W.A., Barbier B., Segovia A.A., Rosenbauer H., Thiemann W.H.-P., Brack A., Greenberg J.M.* Nature, 2002, v. 416, p. 403–406.
26. *Rikken C.L.J.A., Raupach E.* Ibid., 2000, v. 405, p. 932–935.
27. Merck Index, 11-th ed. Rahway, USA: Merck&Co., Inc. 1989.
28. *Lahav M., Weissbuch I., Shavit E., Reiner C., Nicholson G.J., Schurig V.* Orig. Life. Evol. Biosph., 2006, v. 36, № 2, p. 151–170.
29. *Kojo S., Uchino H., Yoshimura M., Tanaka K.* Chem. Commun. (Camb), 2004, v. 19, p. 2146–2147.
30. *Avetisov V.A., Kuz'min V.V., Anikin S.A.* Chem. Phys., 1987, v. 112, p. 179–187.