

---

# 星間分子の円偏光吸収特性から探る アミノ酸ホモキラリティ起源

---

筑波大学 宇宙物理理論研究室

北澤 優也

筑波大学 計算宇宙・生命グループ

梅村 雅之、相川 祐理、重田 育照、庄司 光男

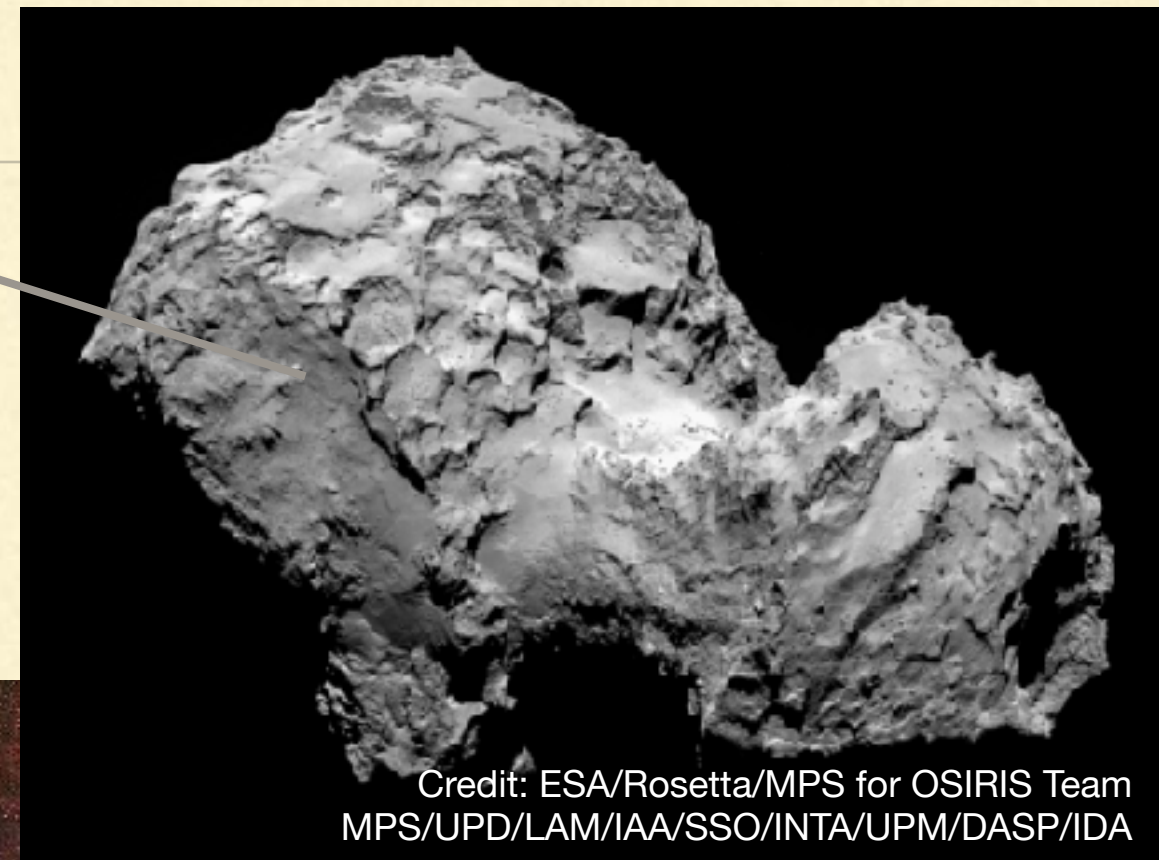
栢沼 愛、古家 健次、中村 帆南

---



# 宇宙由来の分子

彗星中から

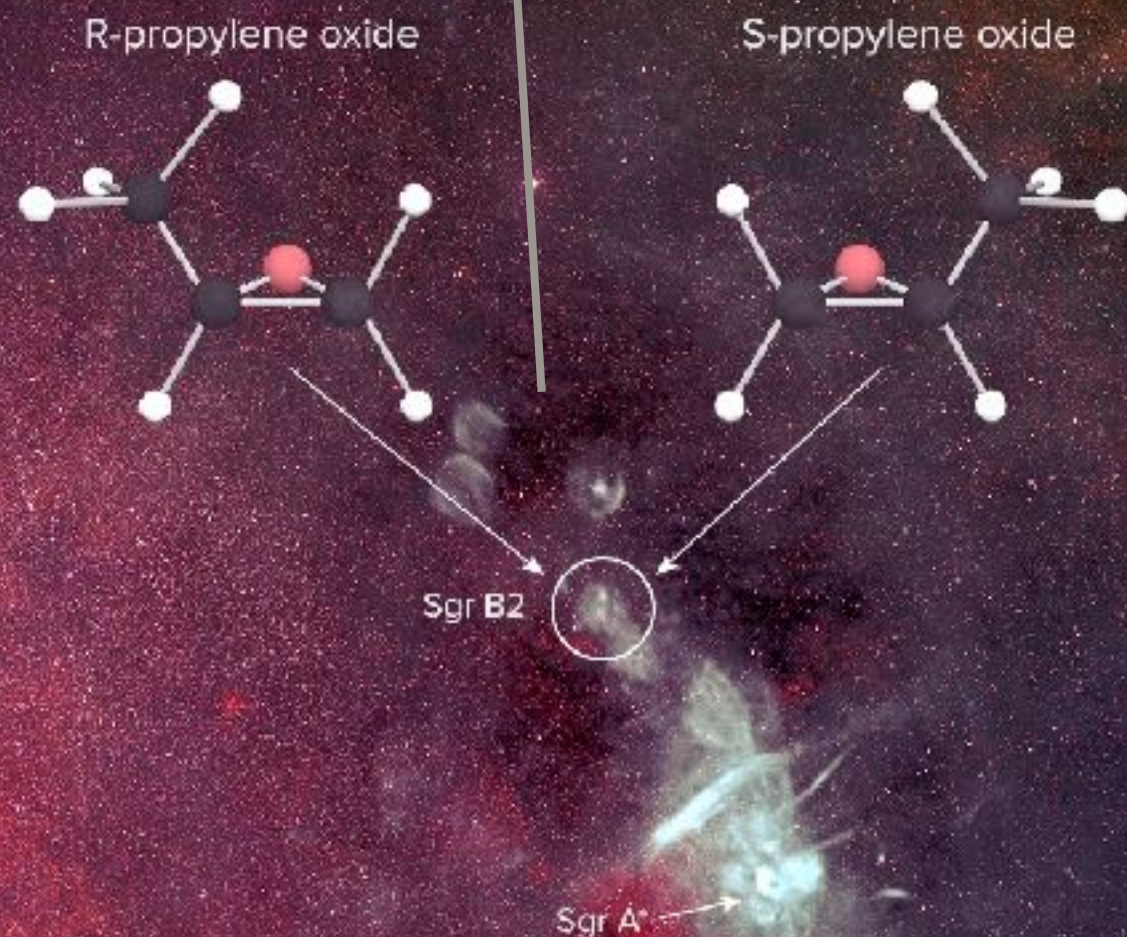


Credit: ESA/Rosetta/MPS for OSIRIS Team  
MPS/UPD/LAM/IAA/SSO/INTA/UPM/DASP/IDA

グリシンと前駆体

(アミノ酸を除く) 約200種の低分子

星間空間から



何種類ものアミノ酸

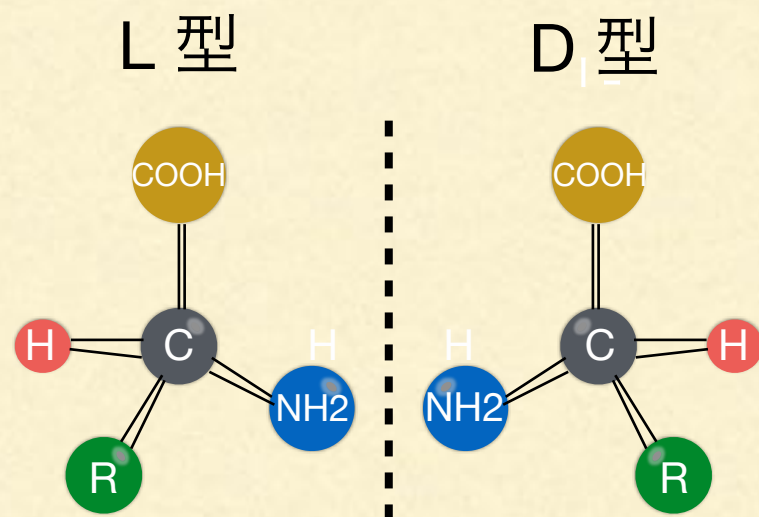
隕石中から





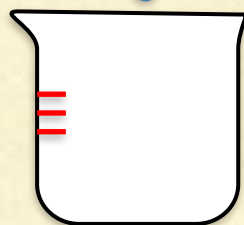
# アミノ酸ホモキラリティ

## キラル分子



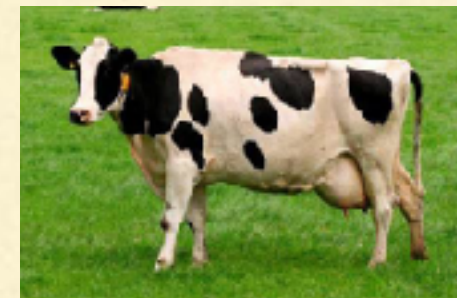
L 型 : 50%

D 型 : 50%



- ・ アミノ酸は左手型（L型）と右手型（D型）の鏡像異性体として存在
- ・ キラル分子のL型とD型は化学的性質が等しい

L 型 : 99%



D 型 : 1%

アミノ酸ホモキラリティの起源はいまだ解明されていない

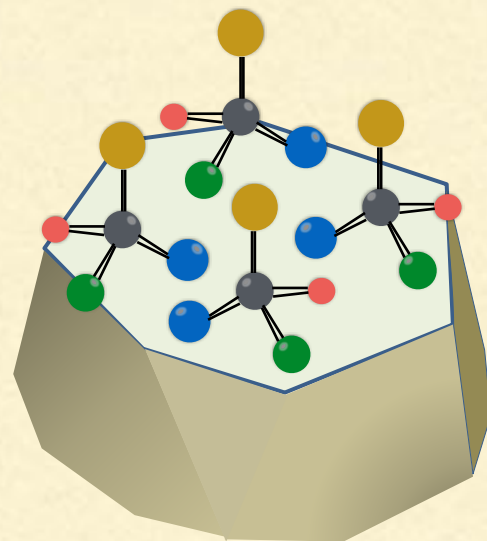
# ホモキラリティ形成シナリオ

- 星間空間での円偏光によるD型アミノ酸の分解

星形成領域  
ダスト散乱

円偏光

D型の光分解



星間ダスト

$ee_L = 1 \sim 2\%$   
(Modica et al. 2014)



隕石 (母天体)

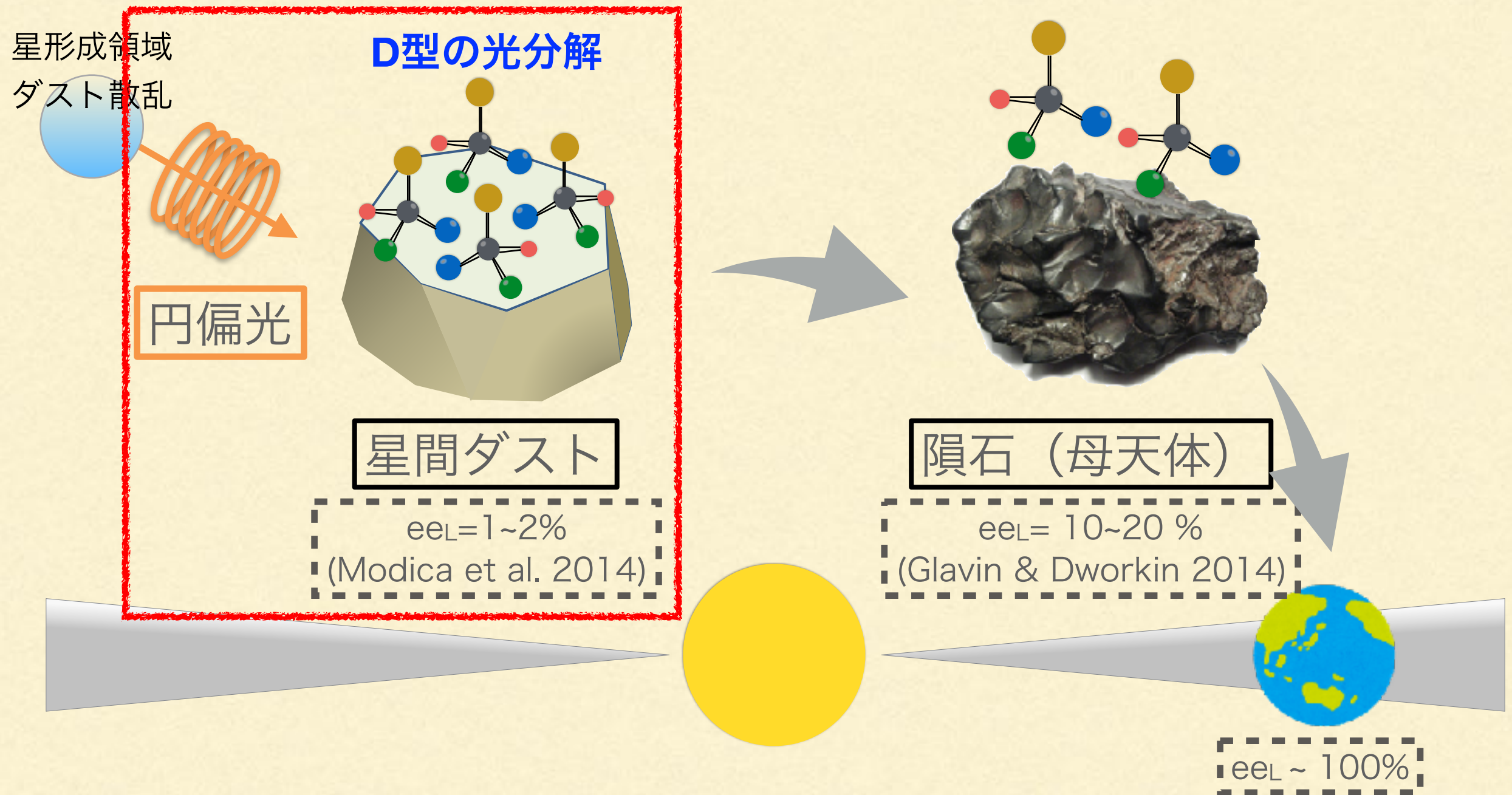
$ee_L = 10 \sim 20\%$   
(Glavin & Dworkin 2014)

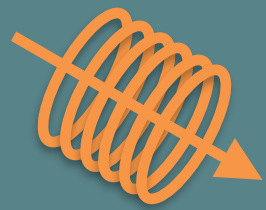
$ee_L \sim 100\%$



# ホモキラリティ形成シナリオ

- 星間空間での円偏光によるD型アミノ酸の分解





# 円偏光観測

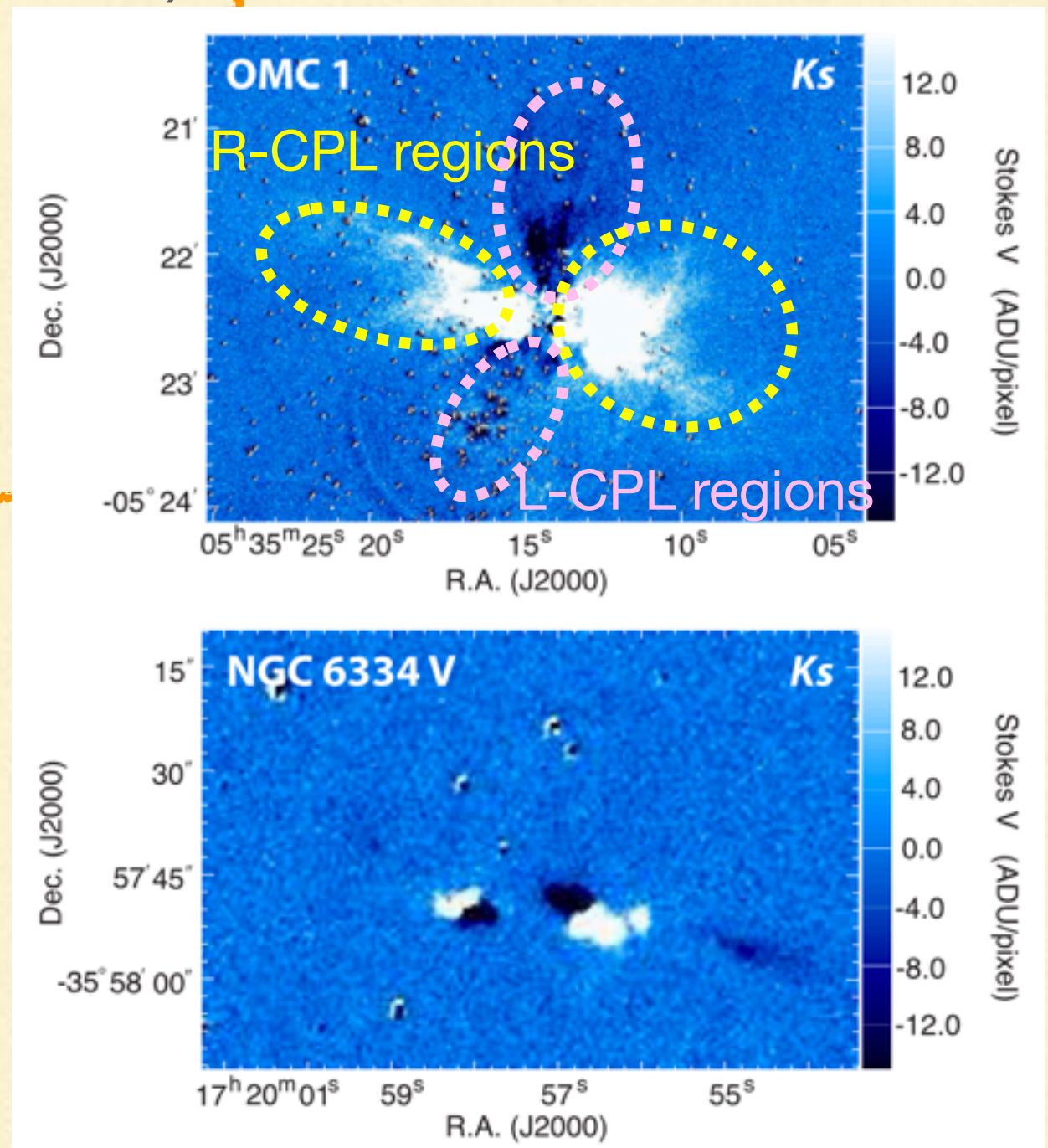
## 円偏光 (Circular Polarized Light: CPL)

電磁場の振動面が特定の方に揃い、  
電場と磁場の位相が半分ずれた光。

星から出た光が磁場によって整列した  
非球状ダストで散乱、または球状ダスト  
の多重散乱を経て形成される。

- Kwon et al., (2014) では大質量星形成領域で最大20%の円偏光を観測
- 円偏光領域は約0.6pc (太陽系の600倍)  
→ 太陽系が片方の円偏光領域に  
すっぽり収まる

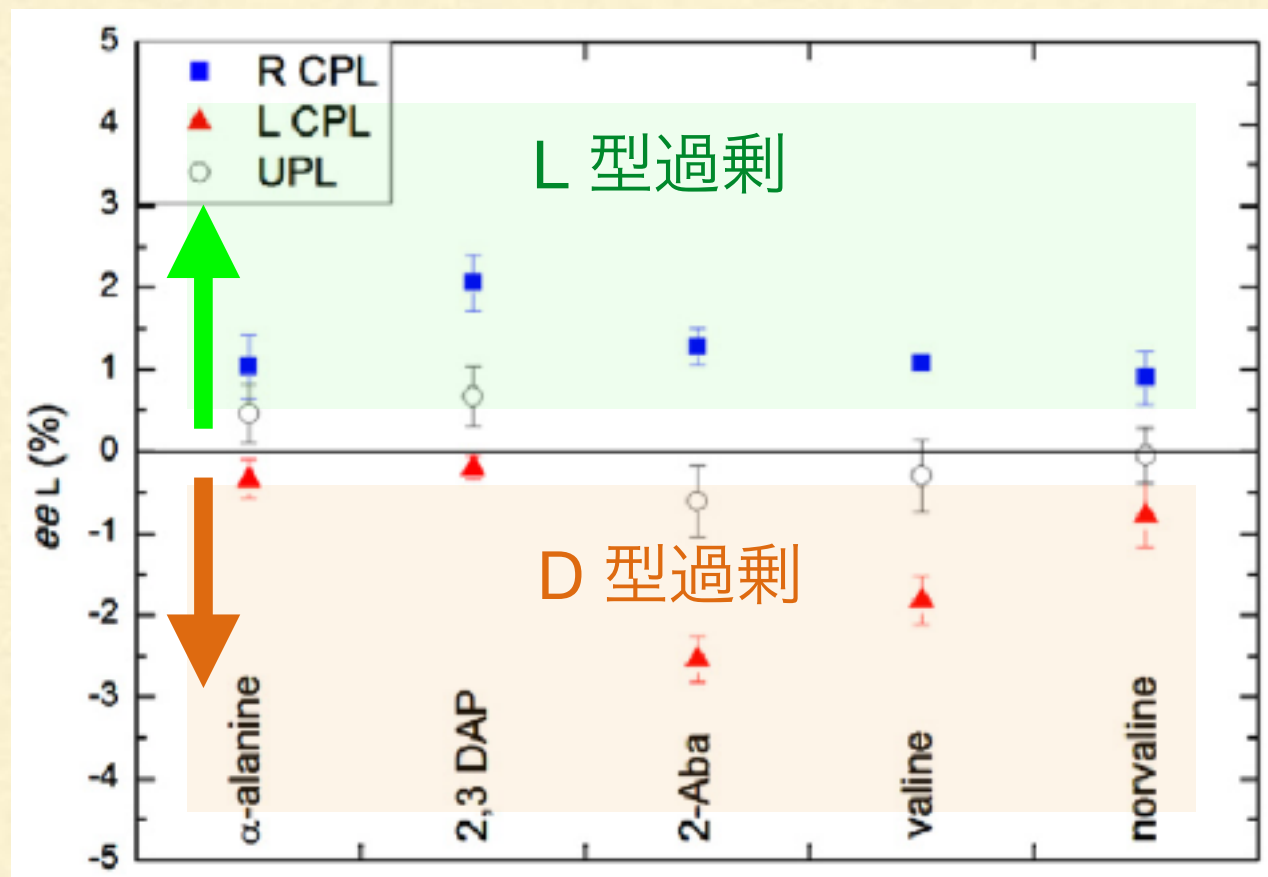
Kwon et al. (2014) Fig.2





# 先行研究 | アミノ酸ee<sub>L</sub>形成実験 (Modica et al. 2014)

## 円偏光照射下でのアミノ酸生成の実験



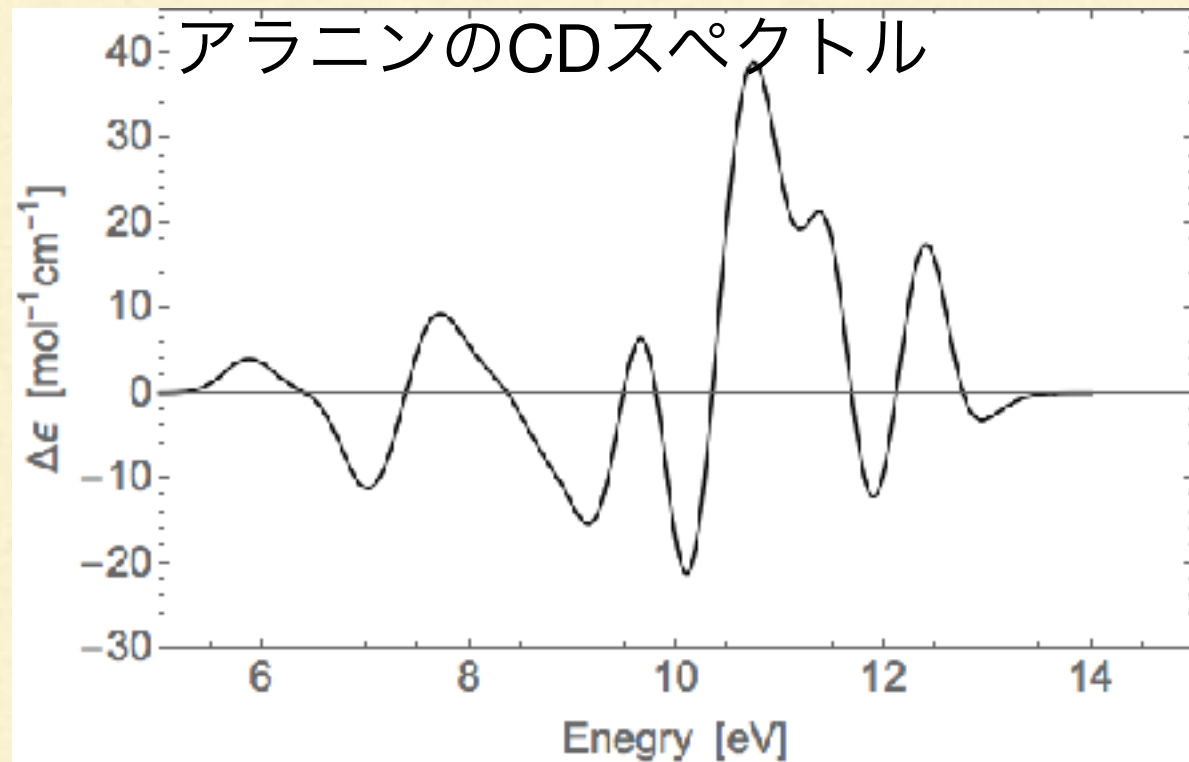
Modica et al. (2014) Fig.3

- 星間ダストを模した氷  
(H<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>OH ~2:1:1)
- UV-CPLの照射 (R-CPL/L-CPL)
- 77Kから室温までの温度上昇
- 生成された分子は加水分解で抽出後、  
ガスクロマトグラフィーと質量分析  
によって解析

L<sub>α</sub>波長のR-CPLによって5種類のL型過剰アミノ酸生成  
→ アミノ酸の種に依存せず共通した異性体過剰が形成

# Circular Dichroism: CD

- キラル分子の円偏光の吸収度合いは CDスペクトル で表される



$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{L-CPL}} - \epsilon_{\text{R-CPL}} \quad \epsilon: \text{光の吸収度}$$

$\Delta\epsilon$ は光の波長と分子構造に依存する

L型とD型では $\Delta\epsilon$ は対照的なCDを示す

- Kuhn-Condon zero-sum rule**

キラル分子が全波長の光を吸収すると、CDは打ち消しあい 0 になる

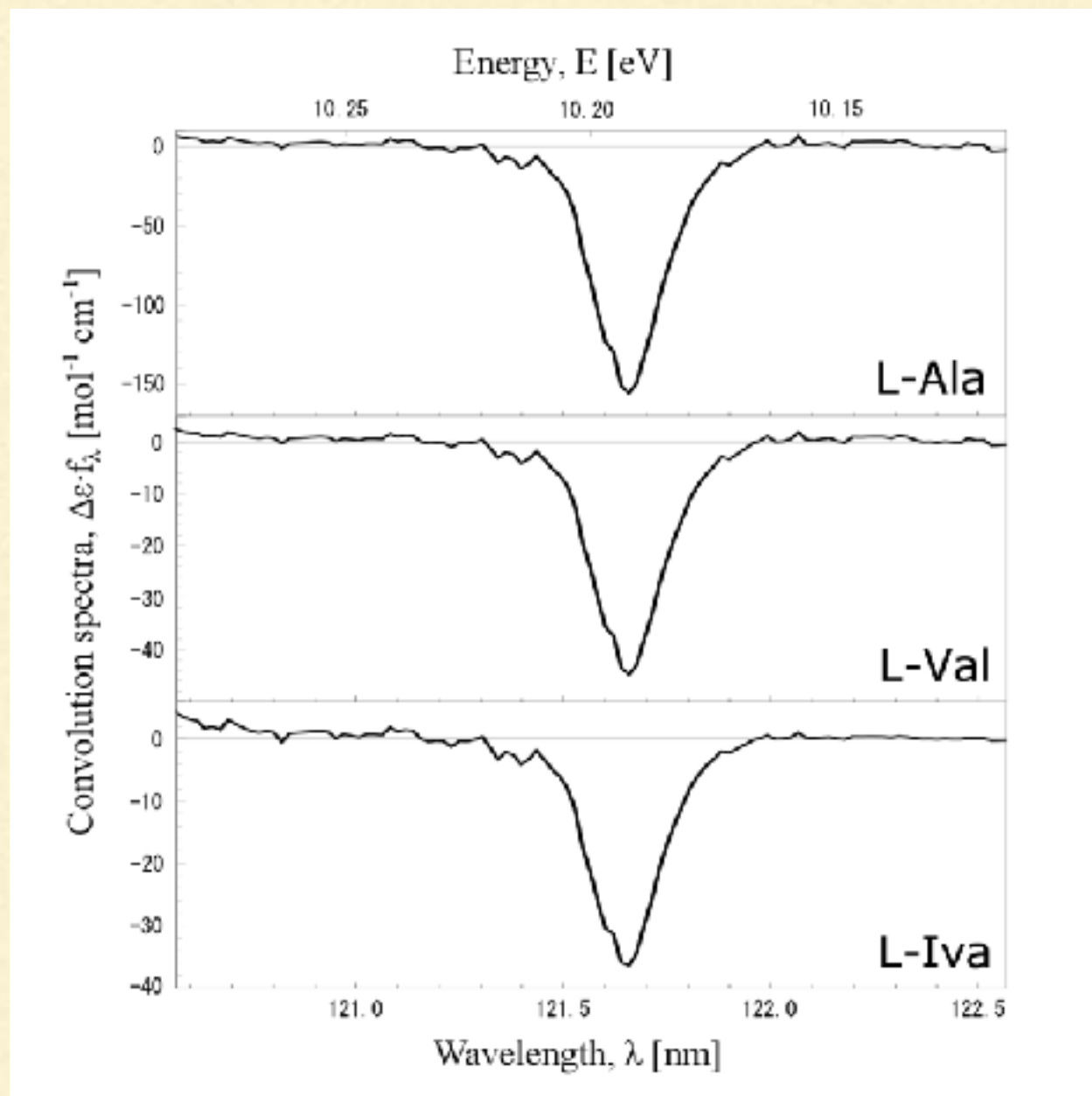
→ 異性体過剰形成には高エネルギーかつ、ピーキーな放射光が必要

= Lyman  $\alpha$  line



# 先行研究 | アミノ酸CDスペクトル計算 (Sato *et al.* 2017)

## アミノ酸CDスペクトルとLy $\alpha$ スペクトルのコンボリューション

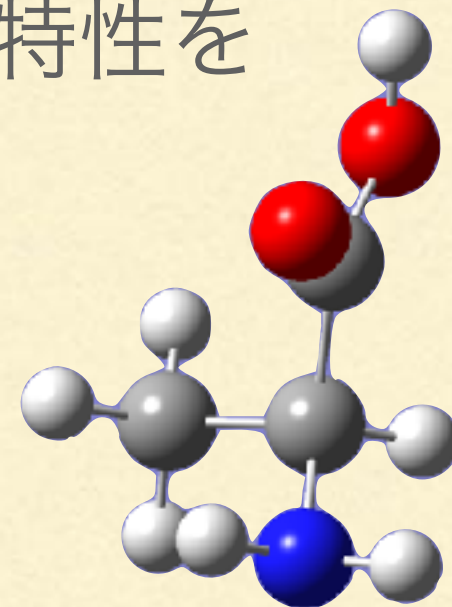


Sato *et al.* (2017) Fig.2

- ・ アラニン、バリン、イソバリンはいずれも **Ly $\alpha$  波長で負のCD**を示した
- Modica *et al.* (2014)の結果を説明するには、アミノ酸のCDスペクトルだけでは不十分
- **アミノ酸の生成機構に関わる異性体過剰形成メカニズムの検討**

# ◆ 目的

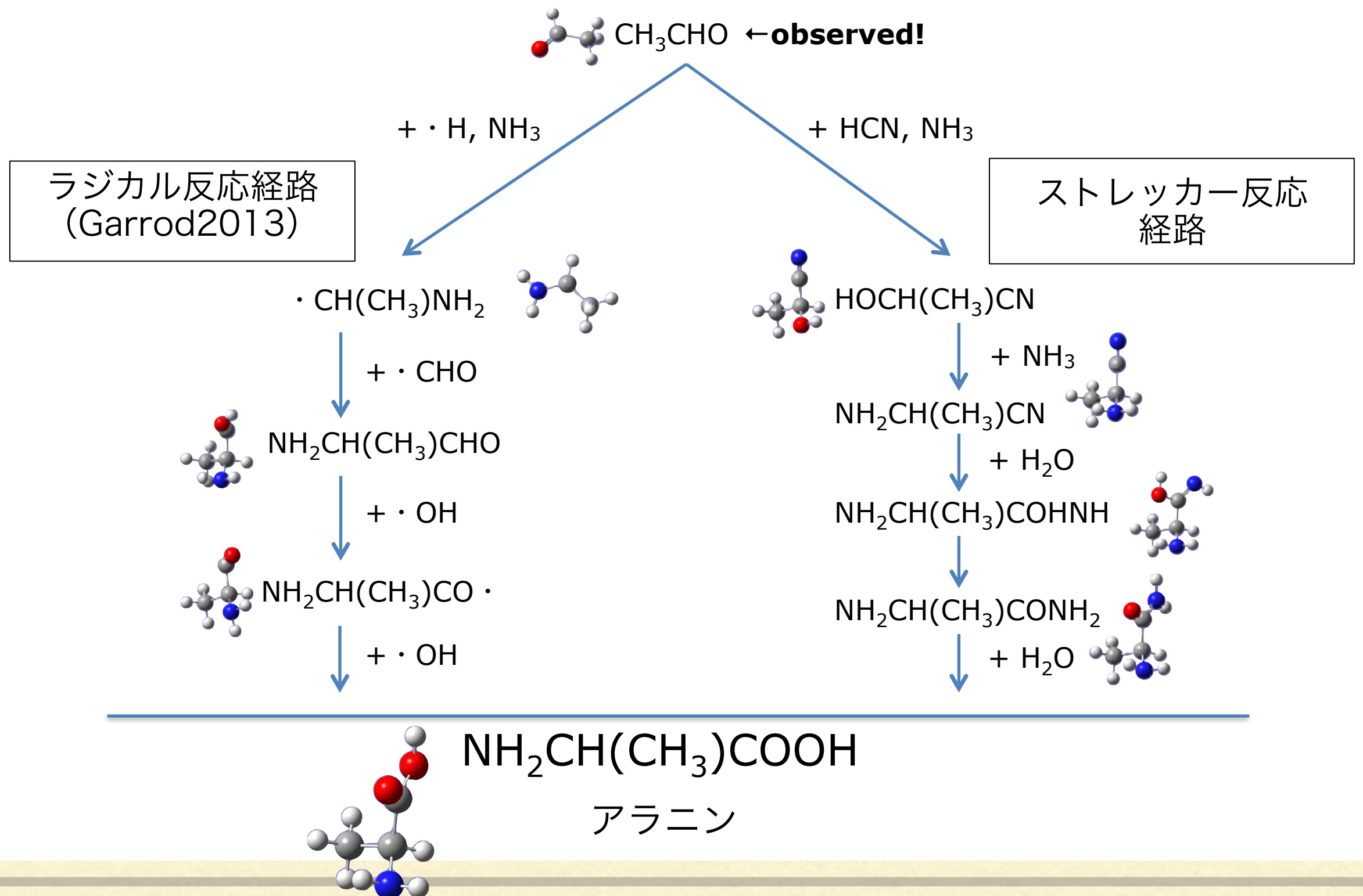
- キラリティを持つ最も単純なアミノ酸 **”アラニン”** の  
星間空間における生成過程と円偏光吸収特性を  
量子力学計算を用いて調べる



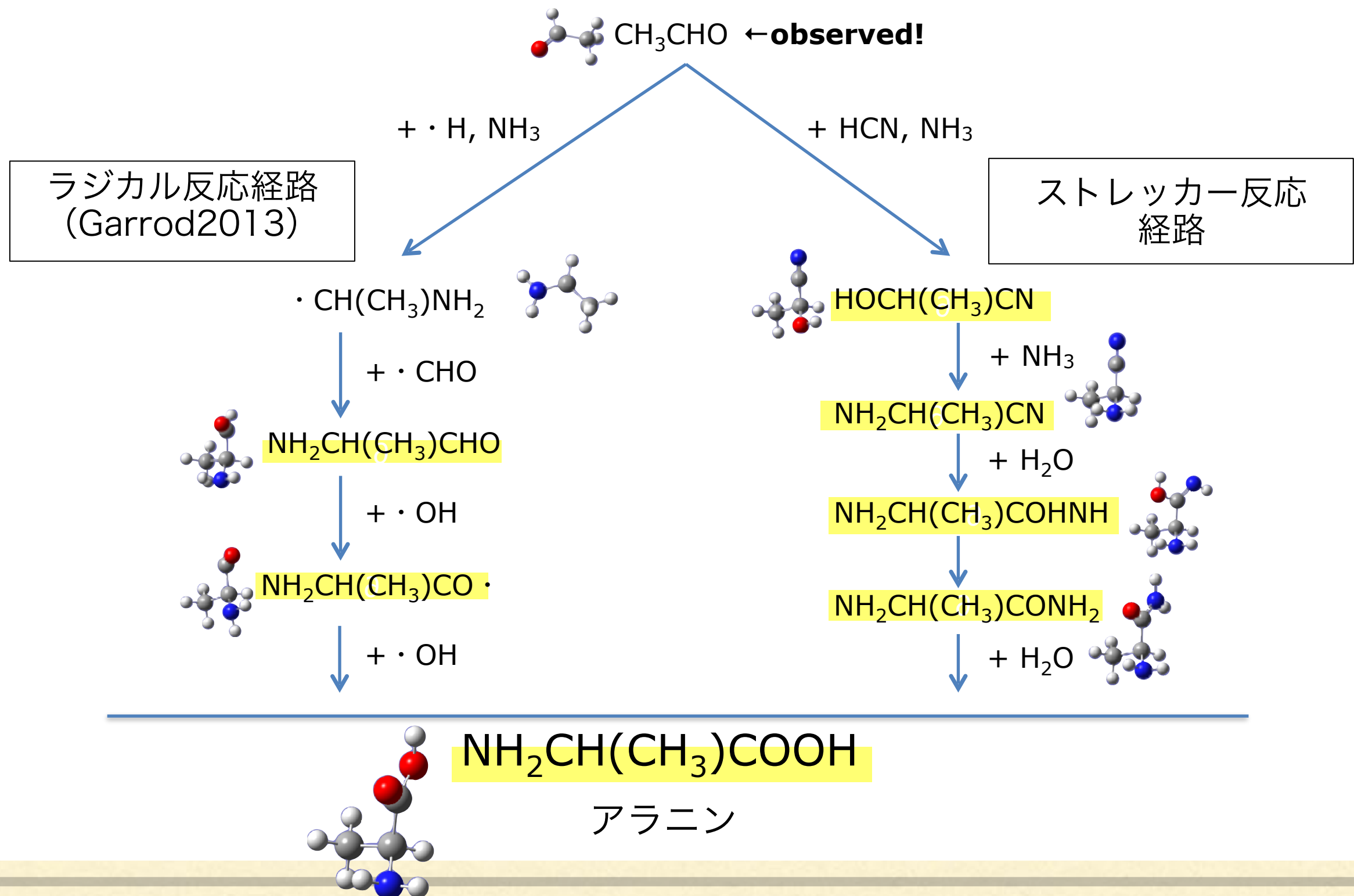
赤：酸素  
青：窒素  
灰色：炭素  
白：水素



# ◆ アラニン生成経路



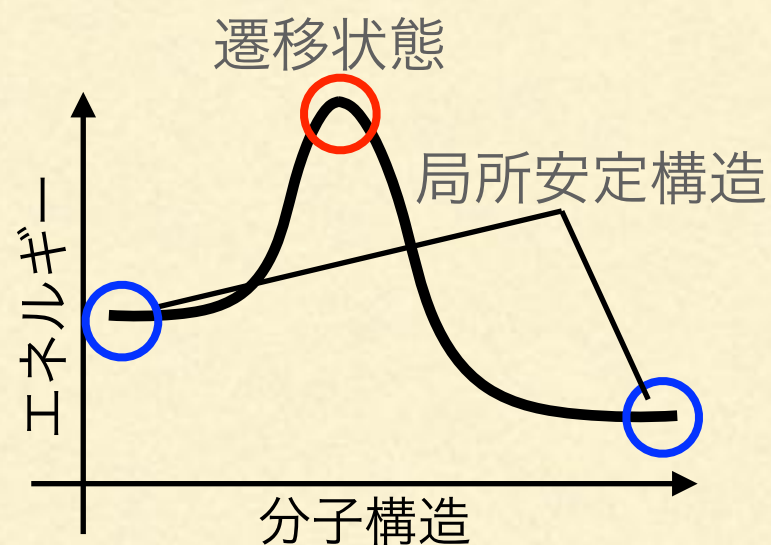
# ◆ アラニン生成経路





# ◆ 計算手法

## ■ 生成反応 | 密度汎関数理論



- ・ 分子の局所安定構造のエネルギーと遷移状態のエネルギーを第一原理的に計算
- ・ 汎関数と基底関数UB3LYP/6-311++G\*\*を使用

Khron-Sham方程式

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dv_2 + v_{XC}(r_1) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

## ■ CD計算 | SAC-CI法（電子相関を高次まで考慮できる多電子励起状態計算）

$$R = \text{Im} \langle \Psi_g | \mu | \Psi_e \rangle \langle \Psi_g | \mathbf{m} | \Psi_e \rangle$$

$$\Delta\epsilon = \sum_{i=1}^{150} \frac{R_i \times E_i}{2.296 \times 10^{-39} \sqrt{\pi} \sigma} \exp \left[ - \left( \frac{E - E_i}{\sigma} \right)^2 \right]$$

$\mu$  : 電気双極子モーメント

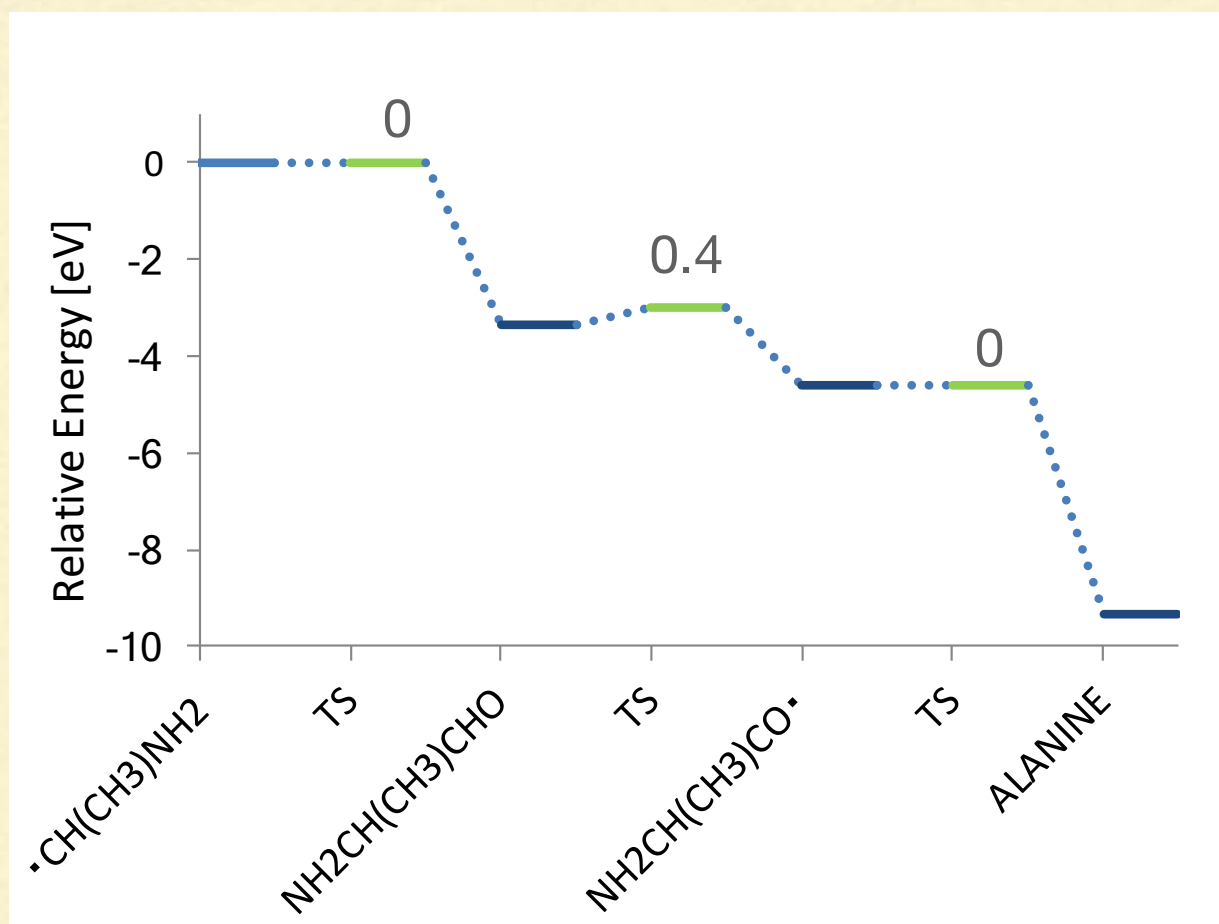
$\mathbf{m}$  : 磁気双極子モーメント

$\sigma$  : フィッティングパラメータ (0.33 eV)

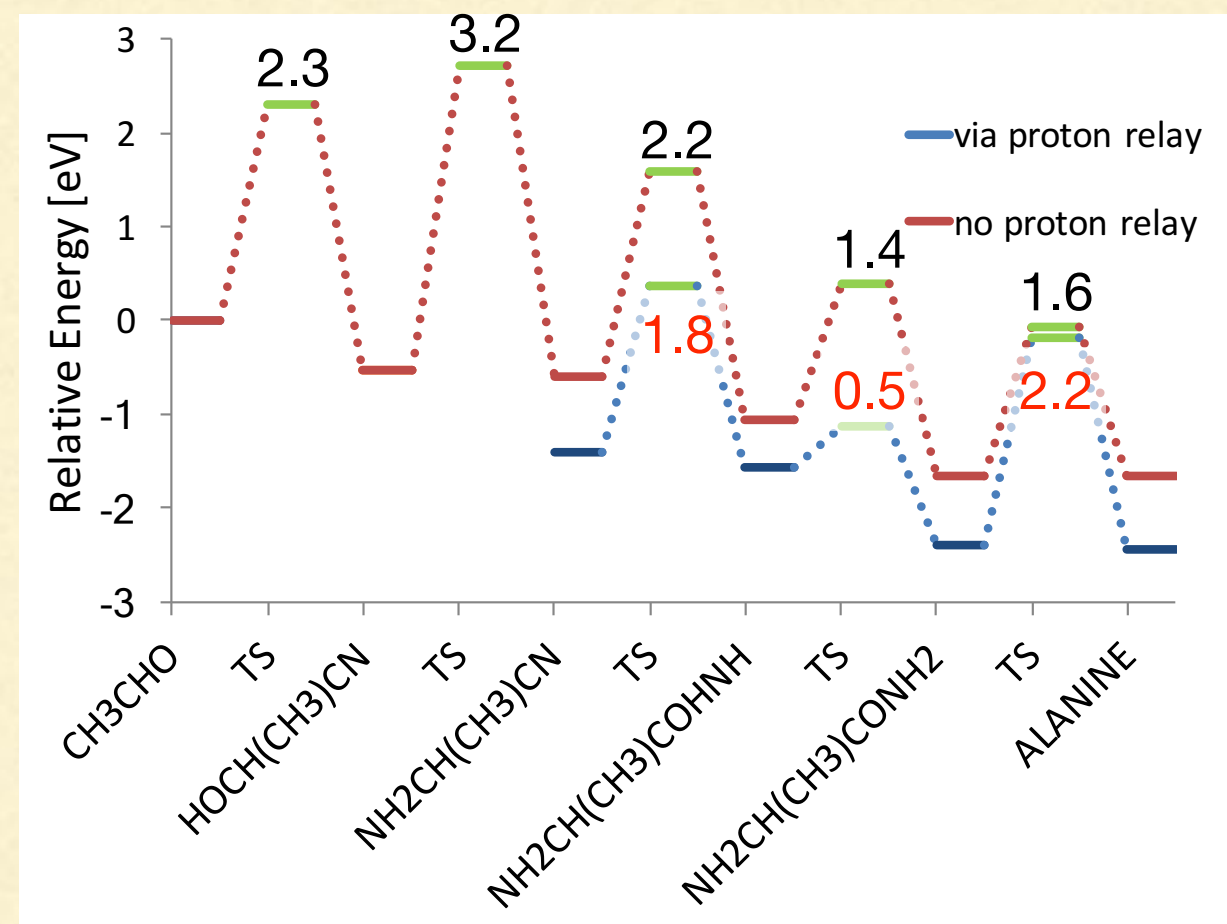
- ・ 計算には量子力学計算ソフトGaussian09を用いた

# ◆ アミノ酸生成反応のエネルギー障壁

## ラジカル反応経路



## ストレッカー反応経路



→ ラジカル反応経路は最大 0.4 eVのわずかな反応障壁だが、  
ストレッカー反応経路には最大 3.2 eVの高い反応障壁が存在



# ◆ アミノ酸生成反応のエネルギー障壁

## ・ 反応速度論より

- アイリングの式  $k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)$  によれば、  
分子雲の寿命で最大 0.57 eV の反応障壁を越えられる

k : 反応速度定数

$\Delta G^*$  : 反応障壁

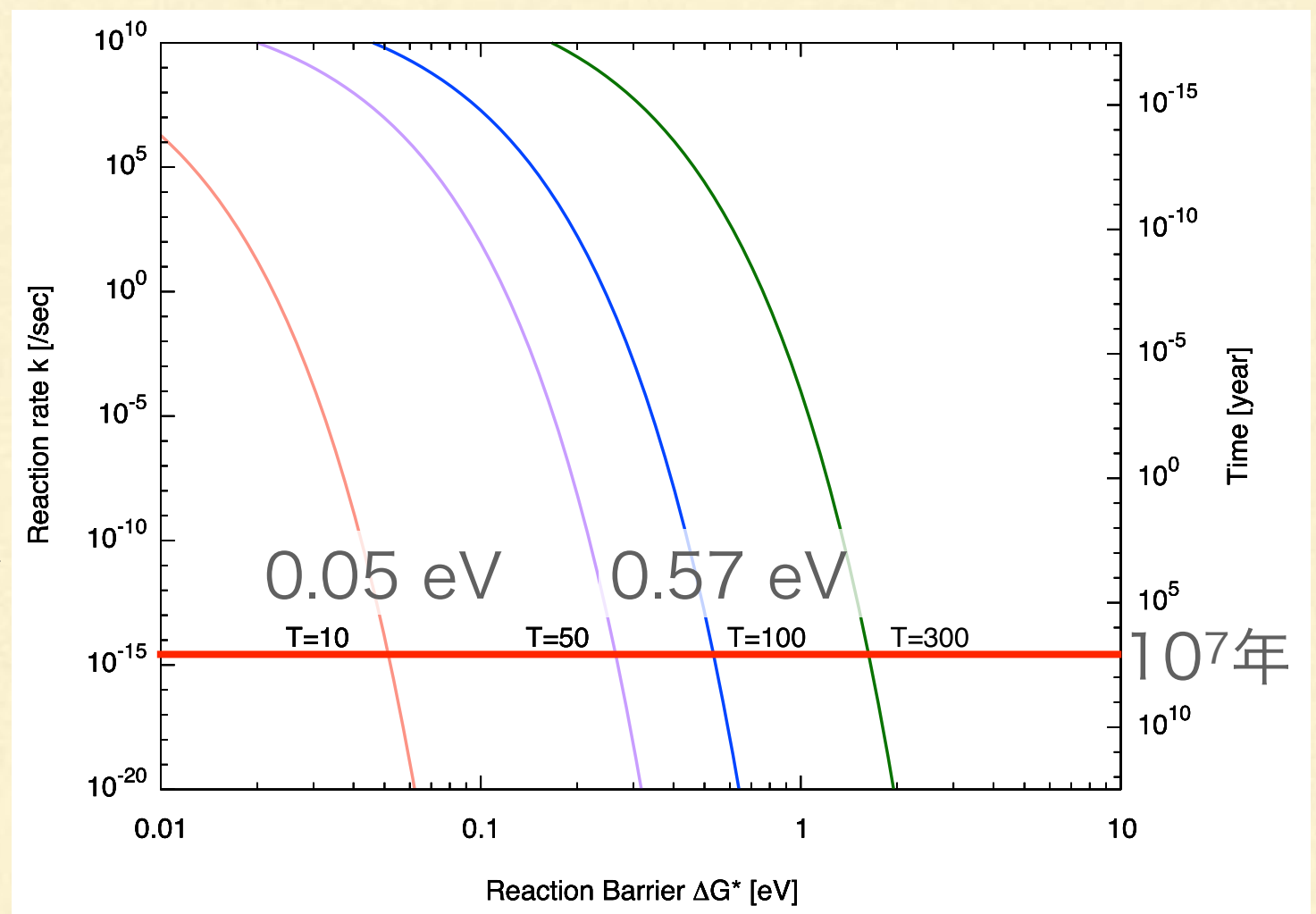


分子雲中の星間ダスト上で

○ ラジカル反応経路  
(Max 0.4 eV)

× ストレッカー反応経路  
(Max 3.2 eV)

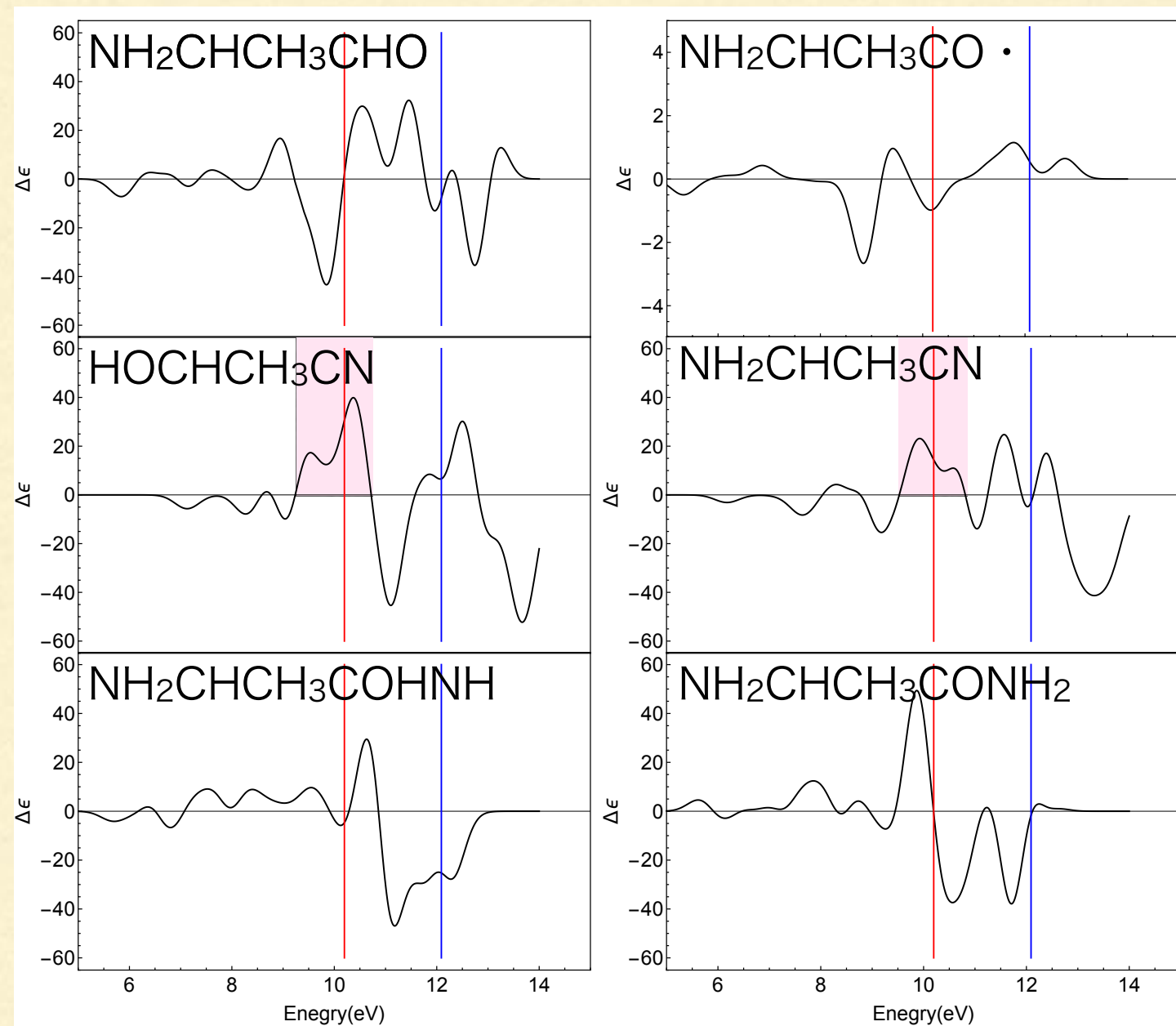
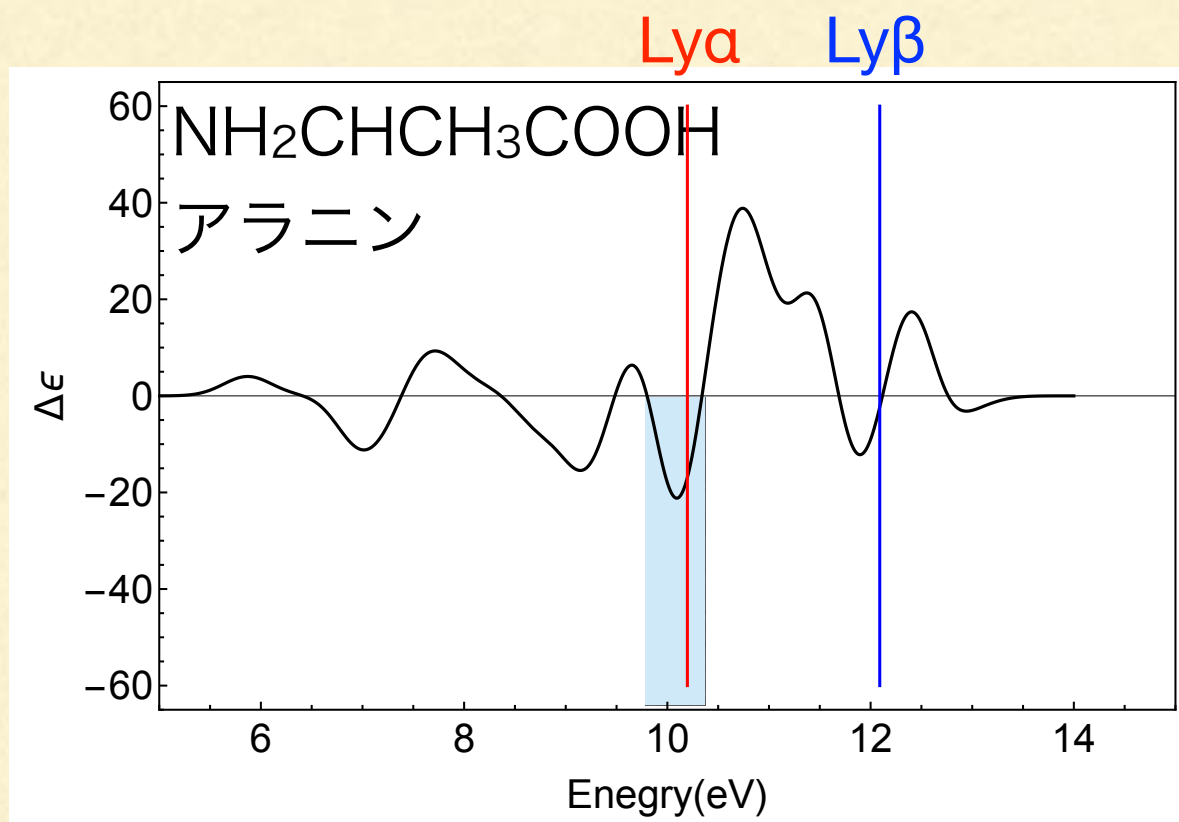
→ 外部からのエネルギー供給  
or  
異なった環境の考慮が必要



# ◆ CDスペクトル

- ・ 7つのキラル分子のCDスペクトルを求めた（孤立系での安定構造）

前駆体





# ◆ ee<sub>L</sub>の見積もり

$$\text{形成される異性体過剰率 (ee}_L\text{)} = \frac{\text{L-CPLとR-CPLの吸収度の差 } (\Delta\varepsilon)}{\text{光の吸収度 } (\varepsilon)}$$

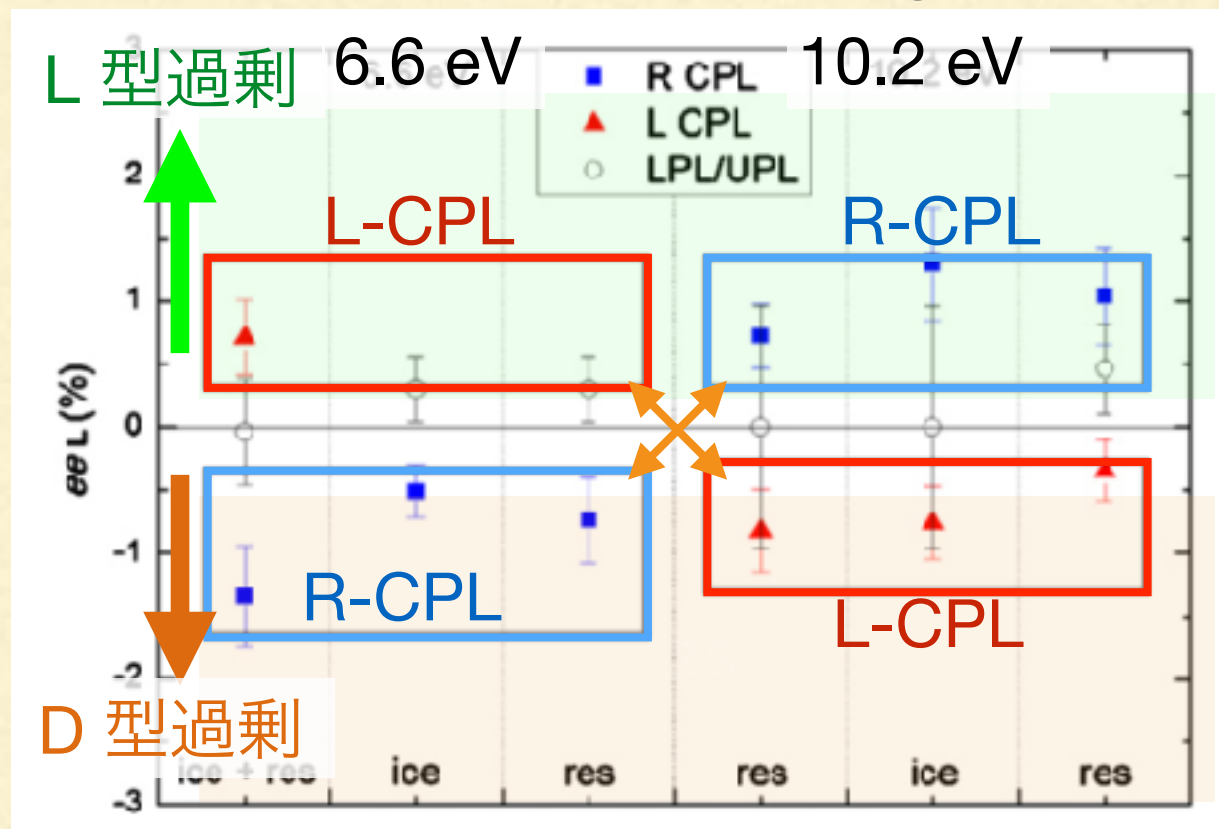
ee <sub>L</sub> (=Δ ε / ε)	Lya(10.2eV)
HOCHCH <sub>3</sub> CN (ニトリル)	0.369%
NH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> CN	0.101%
NH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> COHNH	-0.034%
NH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	-0.012%
NH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> CHO	0.026%
アラニン	-0.147%

- ・ CD計算によって得られたΔ ε と振動子強度 ε から異性体過剰率 (ee<sub>L</sub>) を見積もった
- ・ ニトリル前駆体とアラニンでは0.1% オーダーの大きなee<sub>L</sub>が得られた
- ・ ニトリル前駆体とアラニンは逆符号のee<sub>L</sub>を示した

数値はR-CPL吸収に対するee<sub>L</sub>を表す

# ◆ Modoca et al. (2014)の実験との比較

Modoca et al. (2014) Fig.1



- 星間ダストを模した氷  
(H<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>OH ~2:1:1)
- UV-CPLの照射 (R-CPL/L-CPL)
- 77Kから室温までの温度上昇
- 生成された分子は加水分解で抽出後、ガスクロマトグラフィーと質量分析によって解析

→ 円偏光照射下での分子生成実験から

- 10.2 eVのR-CPL照射によってL型過剰のアラニンが生成
- 10.2 eVと6.6 eVでは同じR-CPL照射をしても生成されるee<sub>L</sub>の正負は反転する



# ◆ 考察

Q. アラニンの異性体過剰形成に寄与する分子は何か？

Modica et al. (2014)

- ・ 10.2 eVのR-CPL照射で $ee_L > 0$
- ・ 6.6 eV と 10.2 eVで $ee_L$ の正負が反転



$ee_L$ 形成に寄与する分子

- ・ 10.2 eVで $ee_L > 0$
- ・ 6.6 eV と 10.2 eVで $ee_L$ の正負が反転



ニトリル前駆体のみ

SAC-CI計算値：キラル分子がR-CPLを吸収した時に形成される異性体過剰を表す

$ee_L (= \Delta \varepsilon / \varepsilon)$	(6.6eV)	Lya (10.2eV)
HOCHCH <sub>3</sub> CN (ニトリル)	-0.741%	0.369%
NH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> CN	-0.155%	0.101%
NH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> COHNH	-0.053%	-0.034%
NH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	0.027%	-0.012%
NH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> CHO	0.142%	0.026%
アラニン	-0.016%	-0.147%

# ◆ 考察

Q. アラニンの異性体過剰形成に寄与する分子は何か？

Modica et al. (2014)

- ・ 10.2 eVのR-CPL照射で $ee_L > 0$
- ・ 6.6 eV と 10.2 eVで $ee_L$ の正負が反転



$ee_L$ 形成に寄与する分子

- ・ 10.2 eVで $ee_L > 0$
- ・ 6.6 eV と 10.2 eVで $ee_L$ の正負が反転



ニトリル前駆体のみ

ラジカル反応経路  
(Garrod2013)

$\text{CH}_3\text{CHO}$

ストレッカー反応  
経路

ニトリル前駆体

$\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$

$\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$

$\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}\cdot$

$\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$

$\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$

$\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COHNH}$

$\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$

$\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$

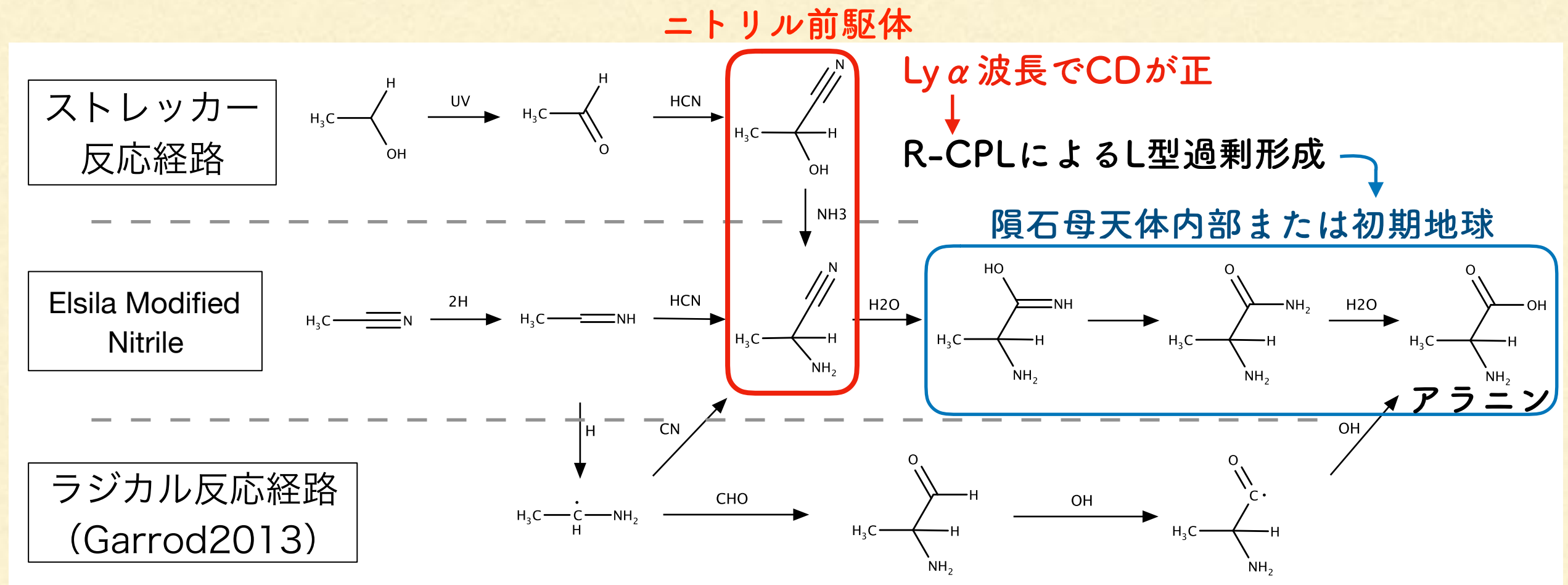
アラニン



# ◆ ホモキラリティ形成シナリオの提案

## • 本研究で分かったこと

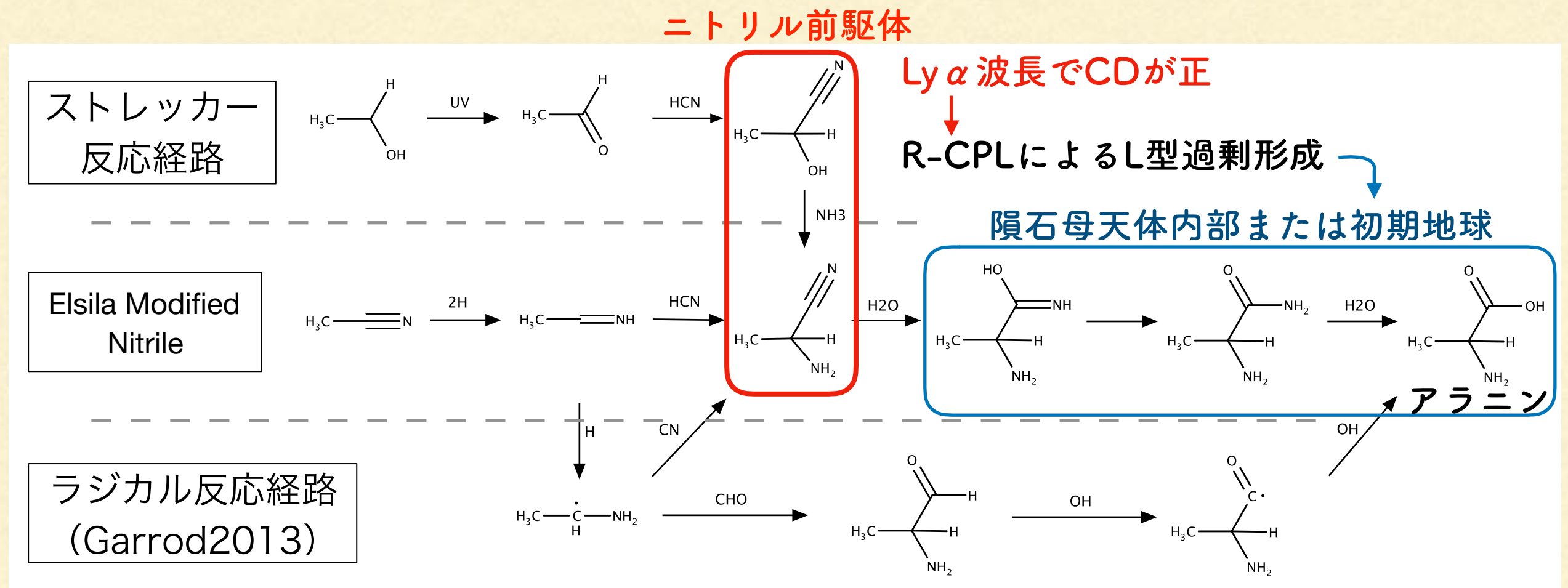
- 星間ダスト上ではラジカル反応は進み得るが、ストレッカー反応は進まない
- アラニンのL型異性体過剰形成にはストレッカー反応に登場するニトリル前駆体が大きく寄与した可能性あり



# ◆ ホモキラリティ形成シナリオの提案

→ 考えられる異性体過剰形成シナリオ

- (1) 星間ダスト上でニトリル前駆体が生成（ストレッカー反応以外の機構で）
- (2) ニトリル前駆体のR-CPL吸収によってL型異性体過剰形成
- (3) L型過剰となったニトリル前駆体が隕石内部で加水分解され、アラニンに





# ◆ まとめ

- 量子力学計算によってアラニン生成の反応障壁を見積もった結果、ラジカル反応経路は最大0.4 eV、ストレッカー反応経路は最大3.2 eVであることがわかった
- SAC-CI法によるCD計算から、Ly $\alpha$ 波長でアラニンは負のCDを示し、ニトリル前駆体は正のCDを示すことがわかった
- Modica *et al.* (2014)と本研究の比較から、円偏光照射を受けたニトリル前駆体によって異性体過剰が形成され、アラニンへと引き継がれた可能性がある
- 円偏光によるアミノ酸異性体過剰形成において、これまで考慮されていなかったニトリル前駆体が重要な役割を持つことが示された