

---

# 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の解明

---

2017/10/13 天体形成研究会

筑波大学 宇宙物理理論研究室 M2

北澤 優也

# 目次

---

- 研究背景
- アミノ酸生成プロセス
- L型異性体過剰形成プロセス
- ホモキラリティ形成シナリオ
- まとめ

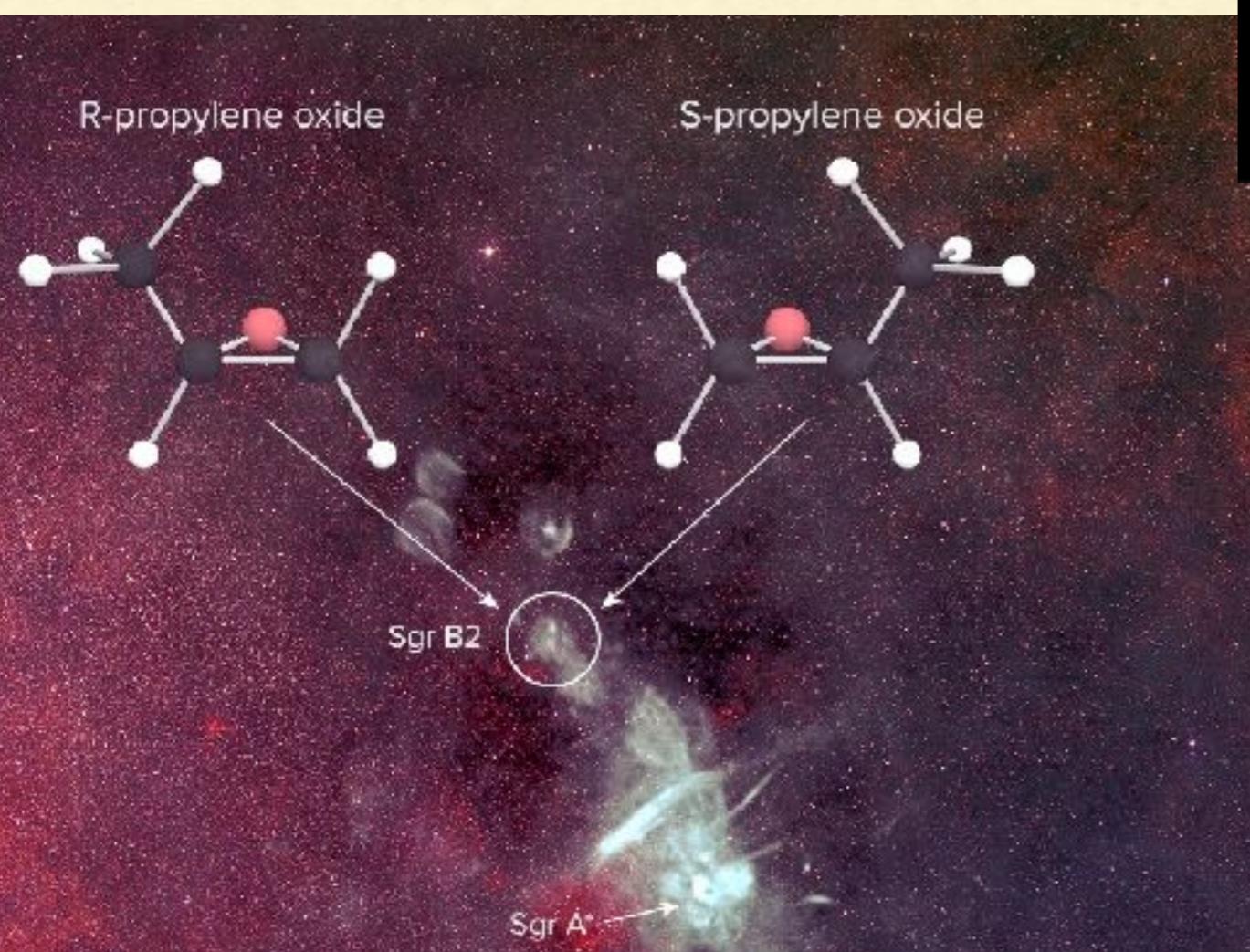
# 目次

---

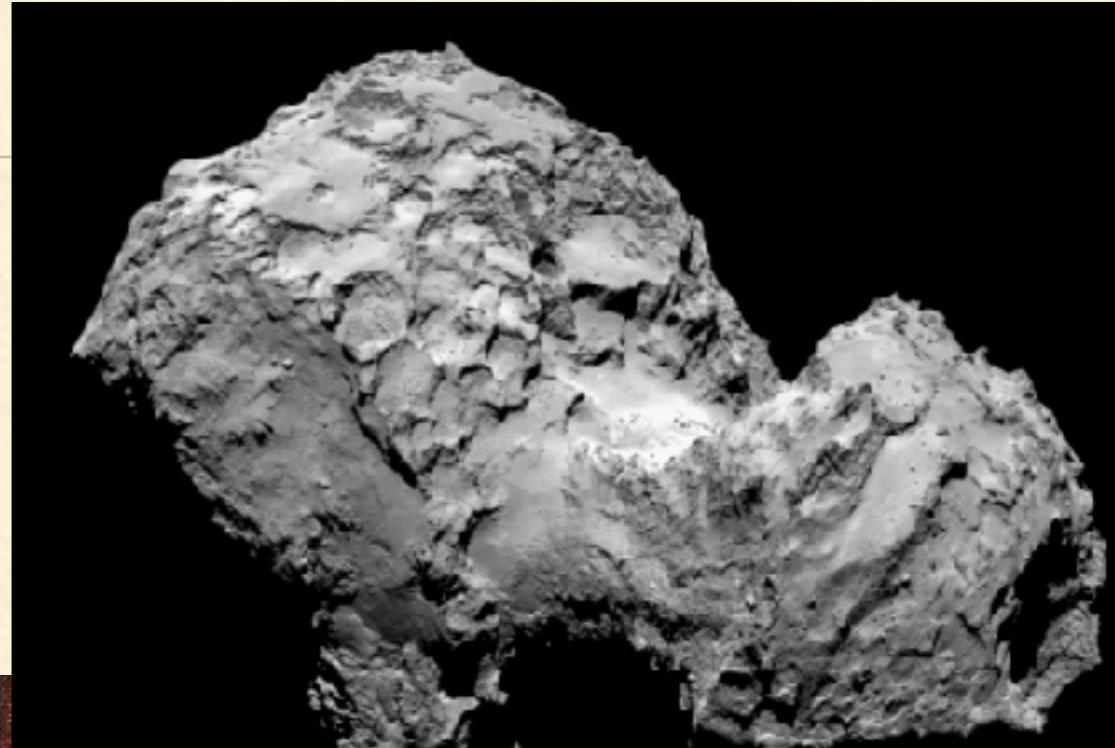
- 研究背景
- アミノ酸生成プロセス
- L型異性体過剰形成プロセス
- ホモキラリティ形成シナリオ
- まとめ

# 宇宙由来の分子

星間空間から



彗星中から



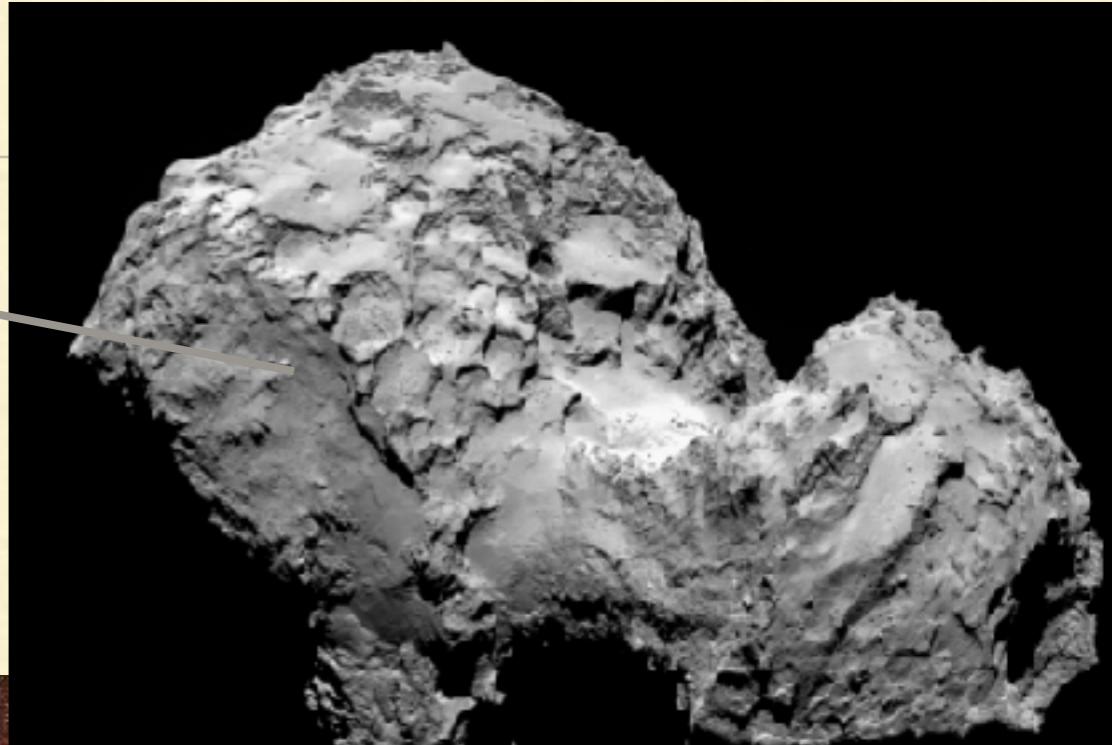
Credit: ESA/Rosetta/MPS for OSIRIS Team  
MPS/UPD/LAM/IAA/SSO/INTA/UPM/DASP/IDA

隕石中から



# 宇宙由来の分子

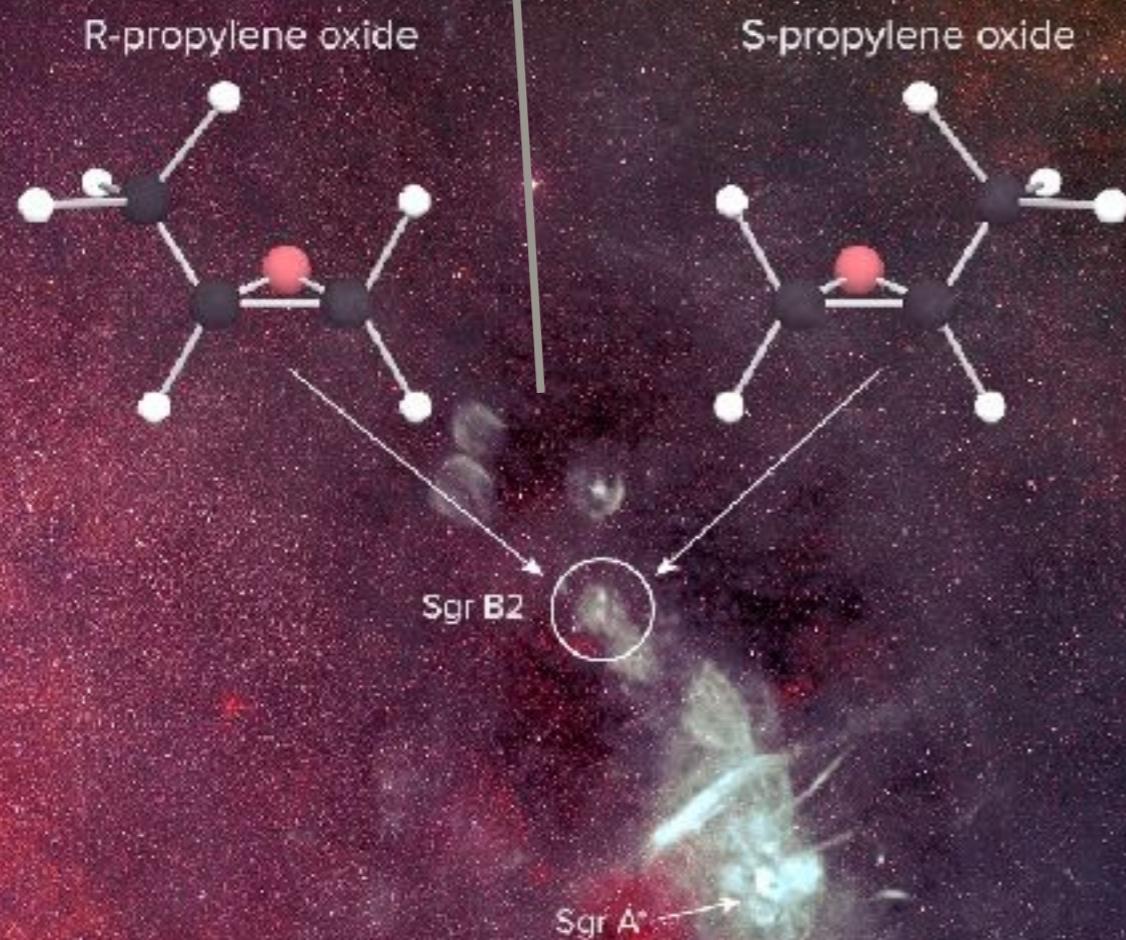
彗星中から



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



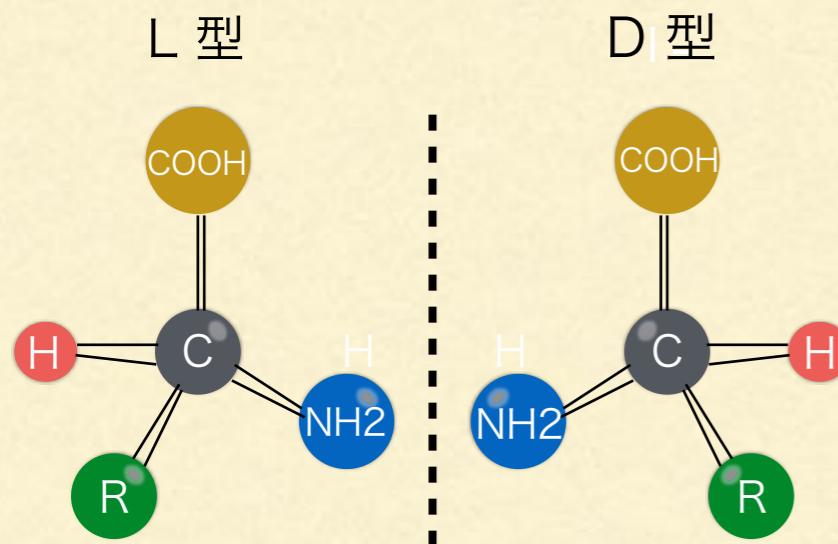
何種類ものアミノ酸

隕石中から



# ホモキラリティとは

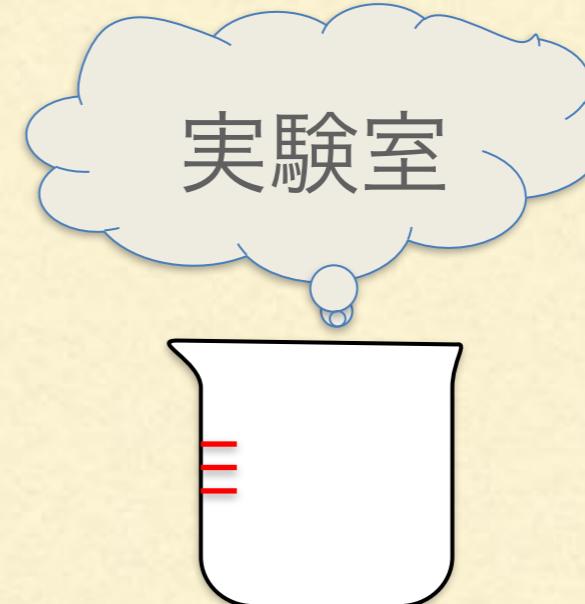
## キラル分子



- 左手型 (L) と右手型 (D)

Levo と Dextro

- 化学的性質が等しい

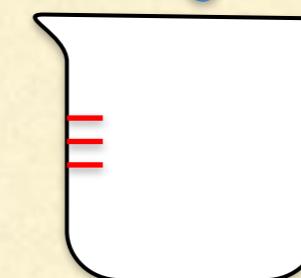
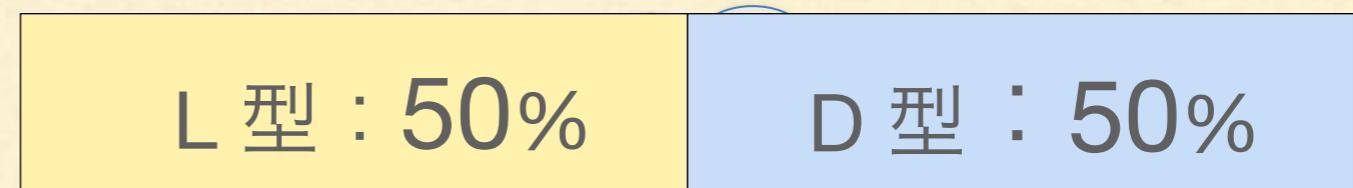
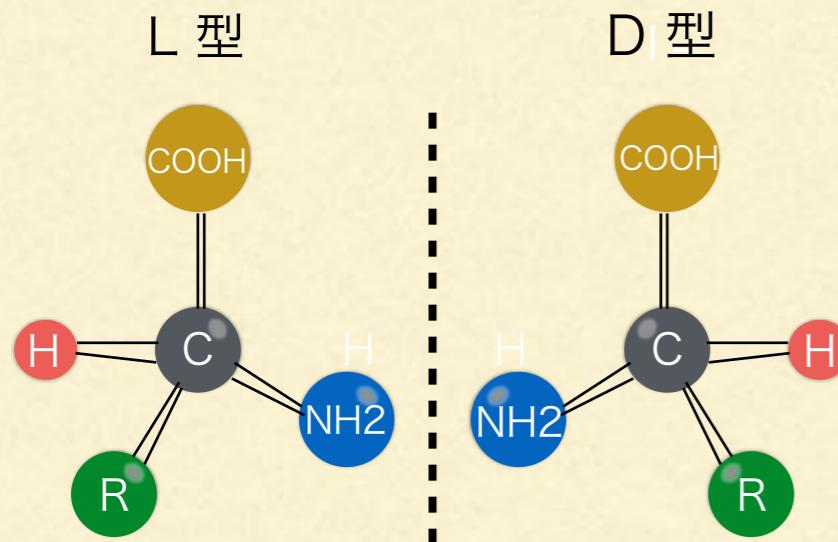


地球生命



# ホモキラリティとは

## キラル分子



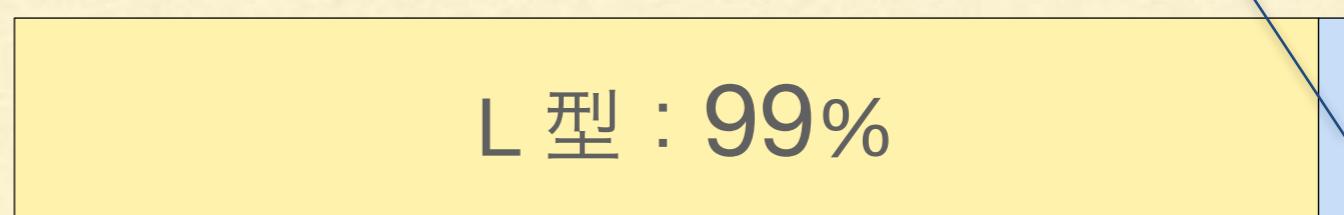
- 左手型 (L) と右手型 (D)

Levo と Dextro

- 化学的性質が等しい

D型 : 1%

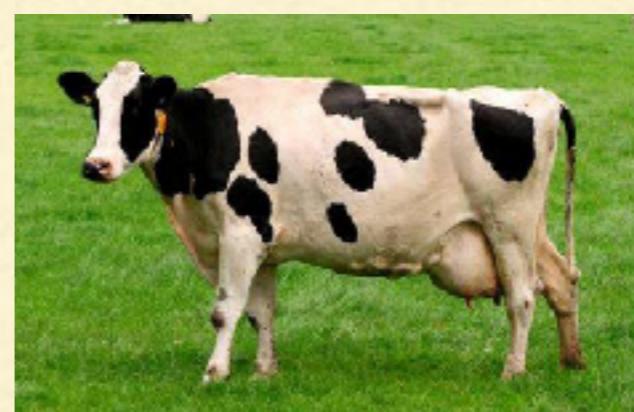
L型 : 99%



生物内のアミノ酸はL型過剰に



アミノ酸ホモキラリティ



# ホモキラリティ形成シナリオ

---

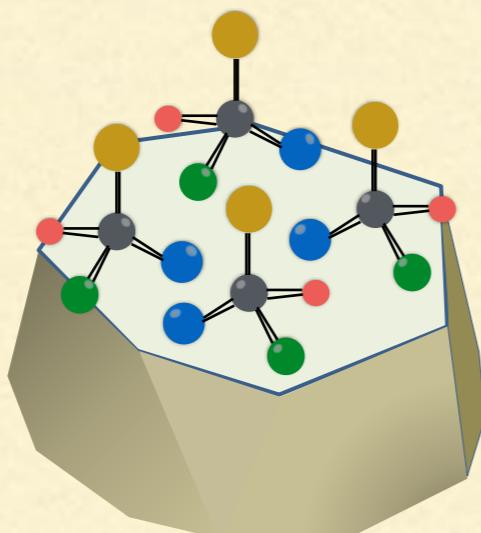
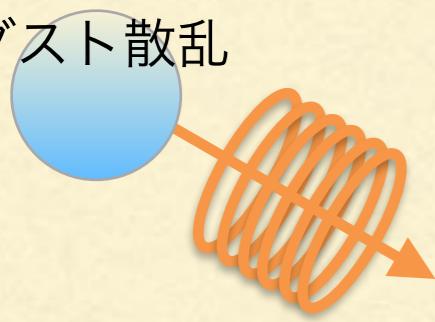
1. 何らかの鏡像対称性の破れによって、わずかな異性体過剰が形成される  
→ 星間空間での円偏光によるD型アミノ酸の分解
2. キラル增幅によって鏡像体過剰率 ( $ee_L$ ) が増加する
3. 異性体過剰となったアミノ酸を用いて生命が誕生する

# 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

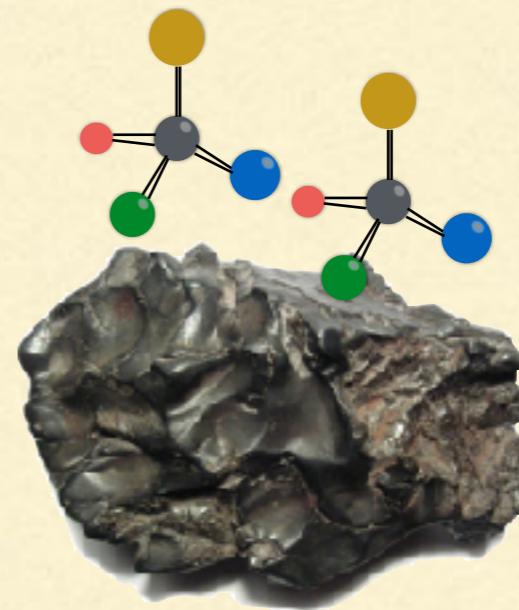
星形成領域

ダスト散乱

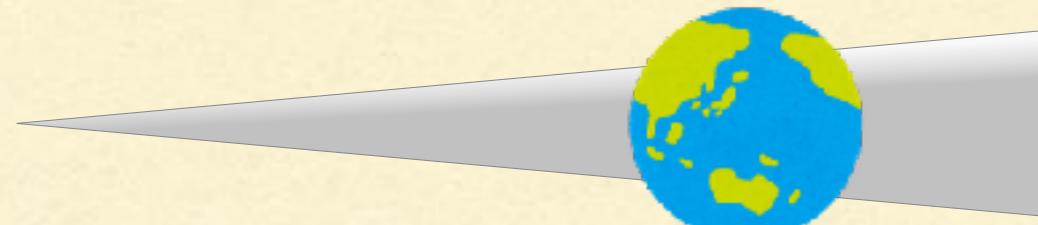
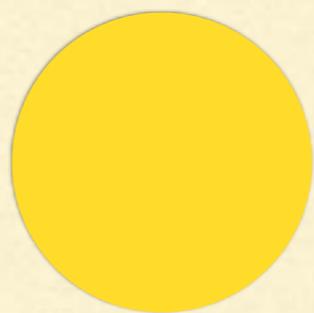
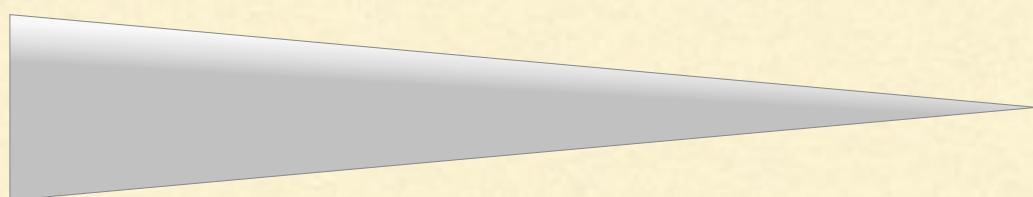


円偏光

星間ダスト



隕石

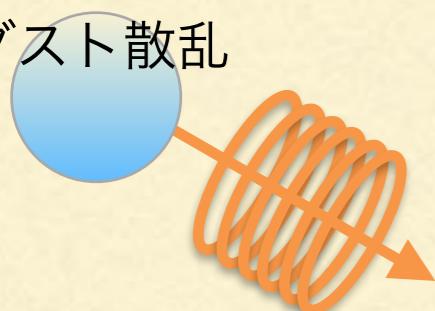


# ホモキラリティ形成シナリオ

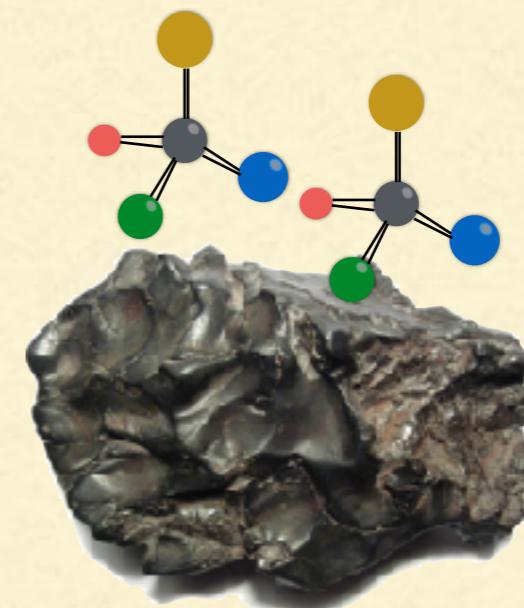
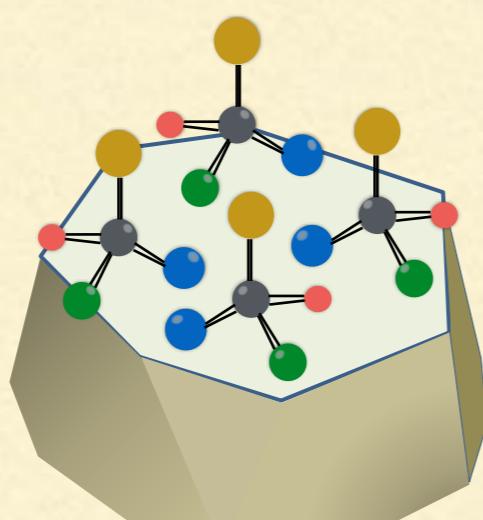
- 星間空間での円偏光によるD型アミノ酸の分解

星形成領域

ダスト散乱



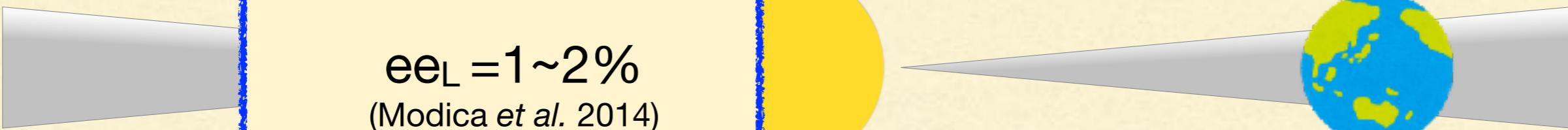
円偏光



隕石

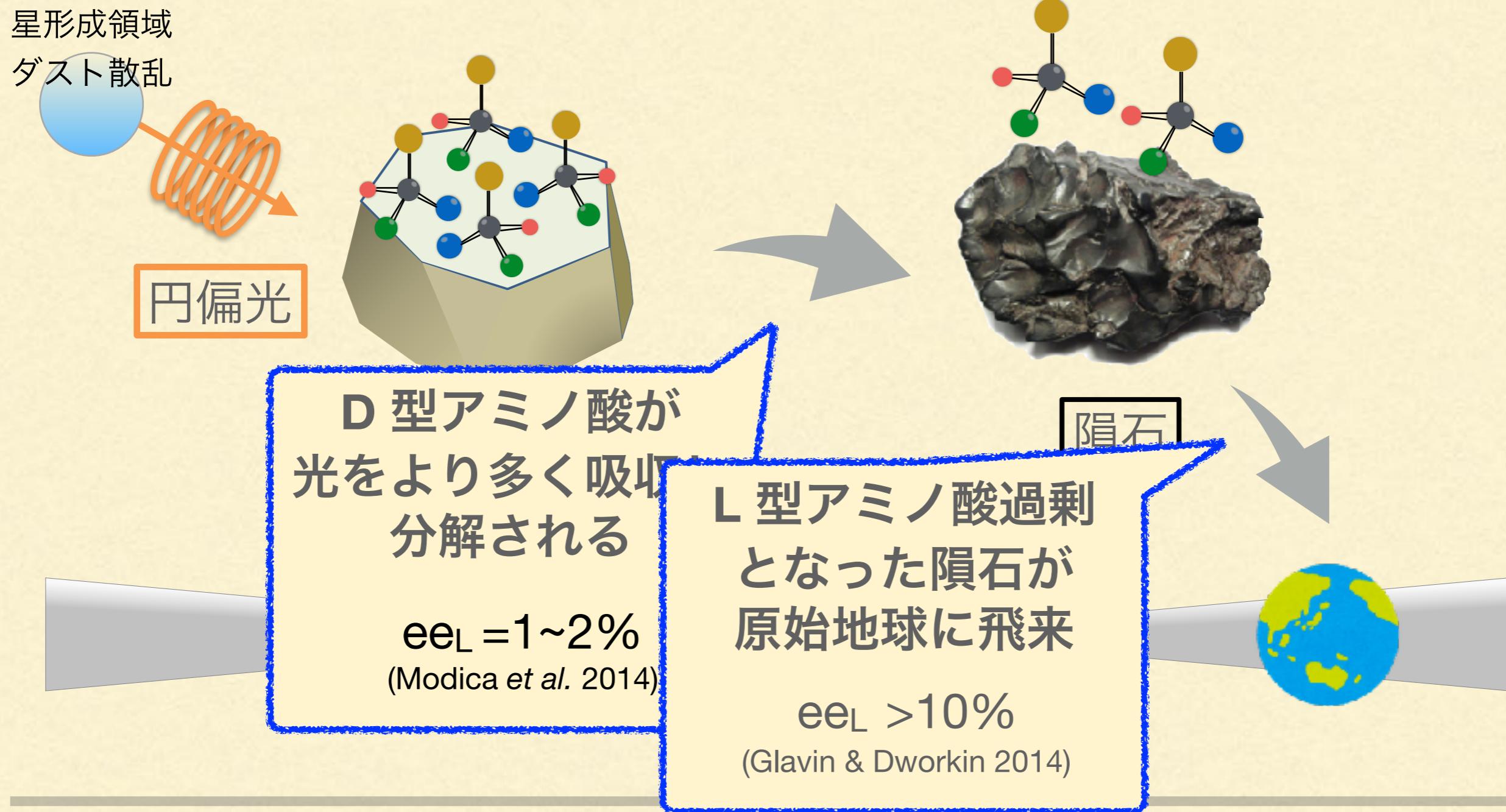
D型アミノ酸が  
光をより多く吸収し  
分解される

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



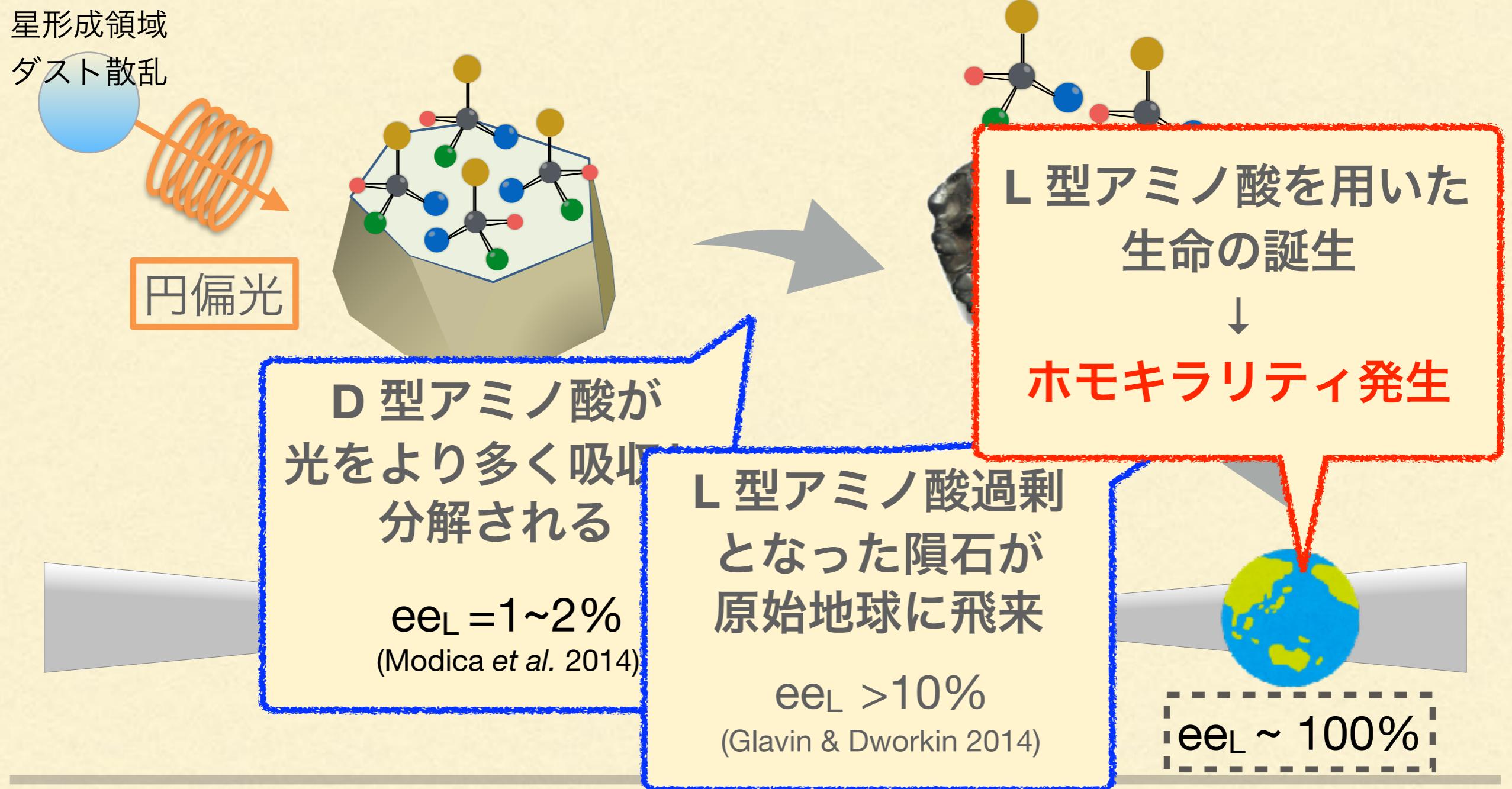
# ホモキラリティ形成シナリオ

- 星間空間での円偏光によるD型アミノ酸の分解



# 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



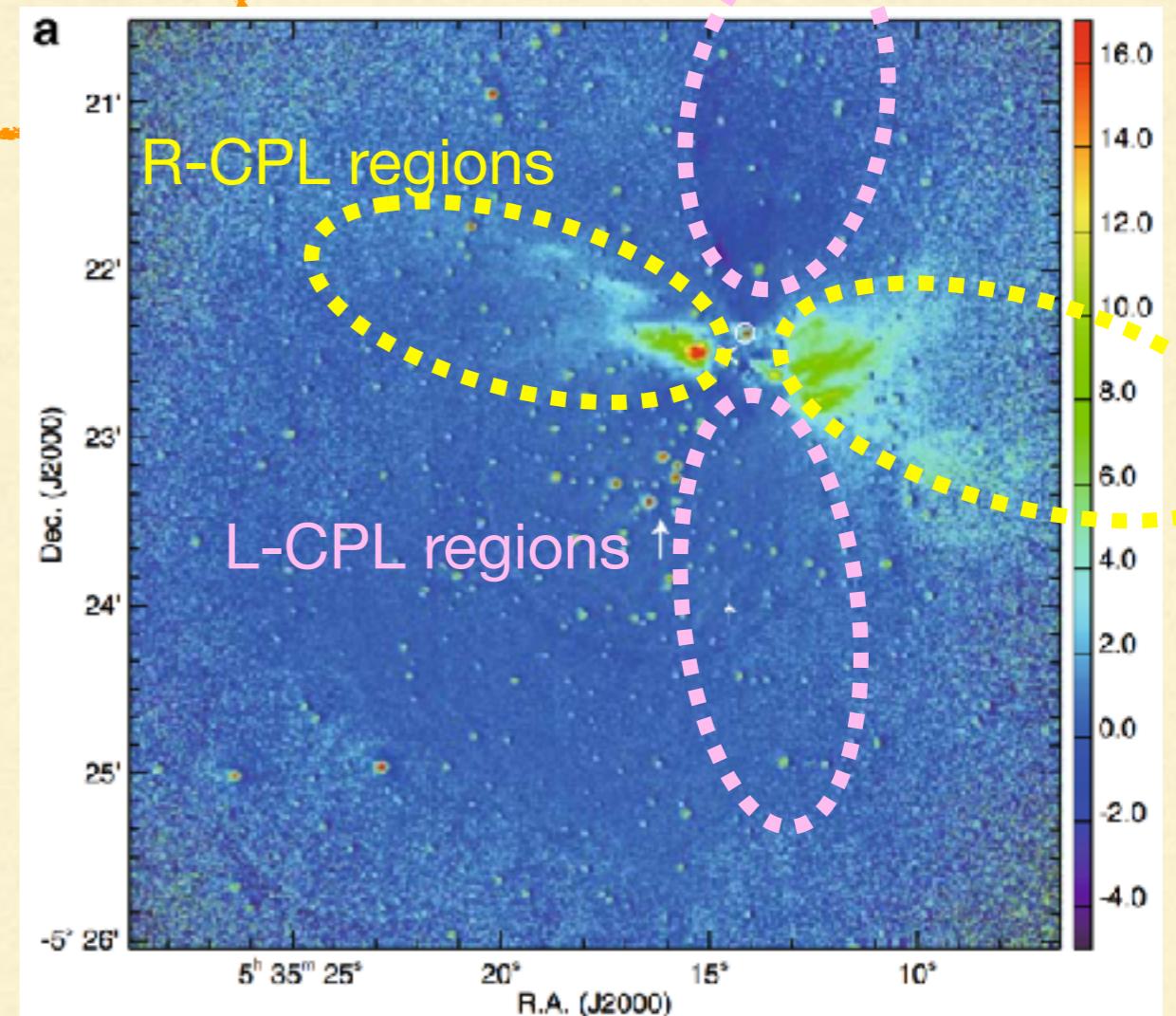
# 円偏光とは

## 円偏光 (Circular Polarized Light: CPL)

星から出た光が磁場によって整列したダストを通過することで形成される、電磁場の振動面が特定の方向に偏った光

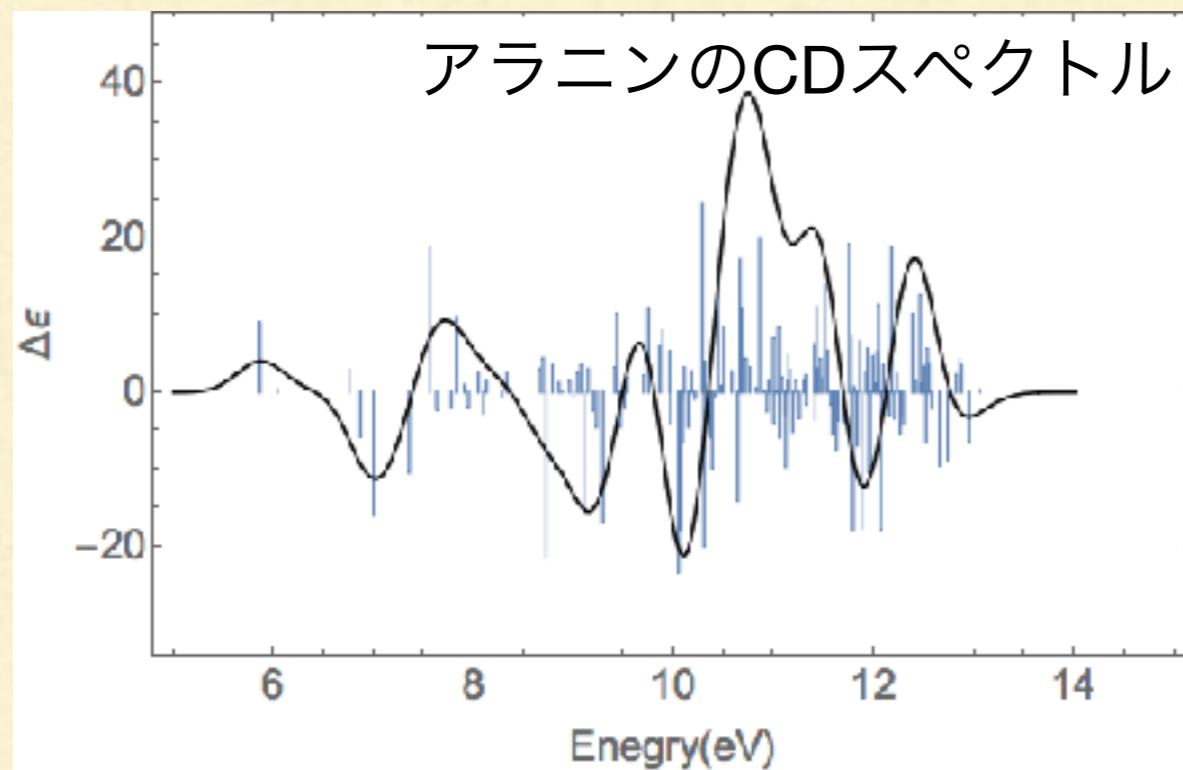
- Fukue et al., (2010) ではオリオン座の大質量星周りに最大17%の円偏光を観測
- 円偏光領域は約0.4pc (太陽系の400倍)  
→ 太陽系が片方の円偏光領域にすっぽり収まる

Fukue et al. (2010) Fig.1



# Circular Dichroism: CD

- キラル分子の円偏光の吸収度合は CDスペクトル で表される



$$\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$$

$\Delta\epsilon > 0 \rightarrow$  L-CPLをより多く吸収

$\Delta\epsilon < 0 \rightarrow$  R-CPLをより多く吸収

$\Delta\epsilon$ 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**

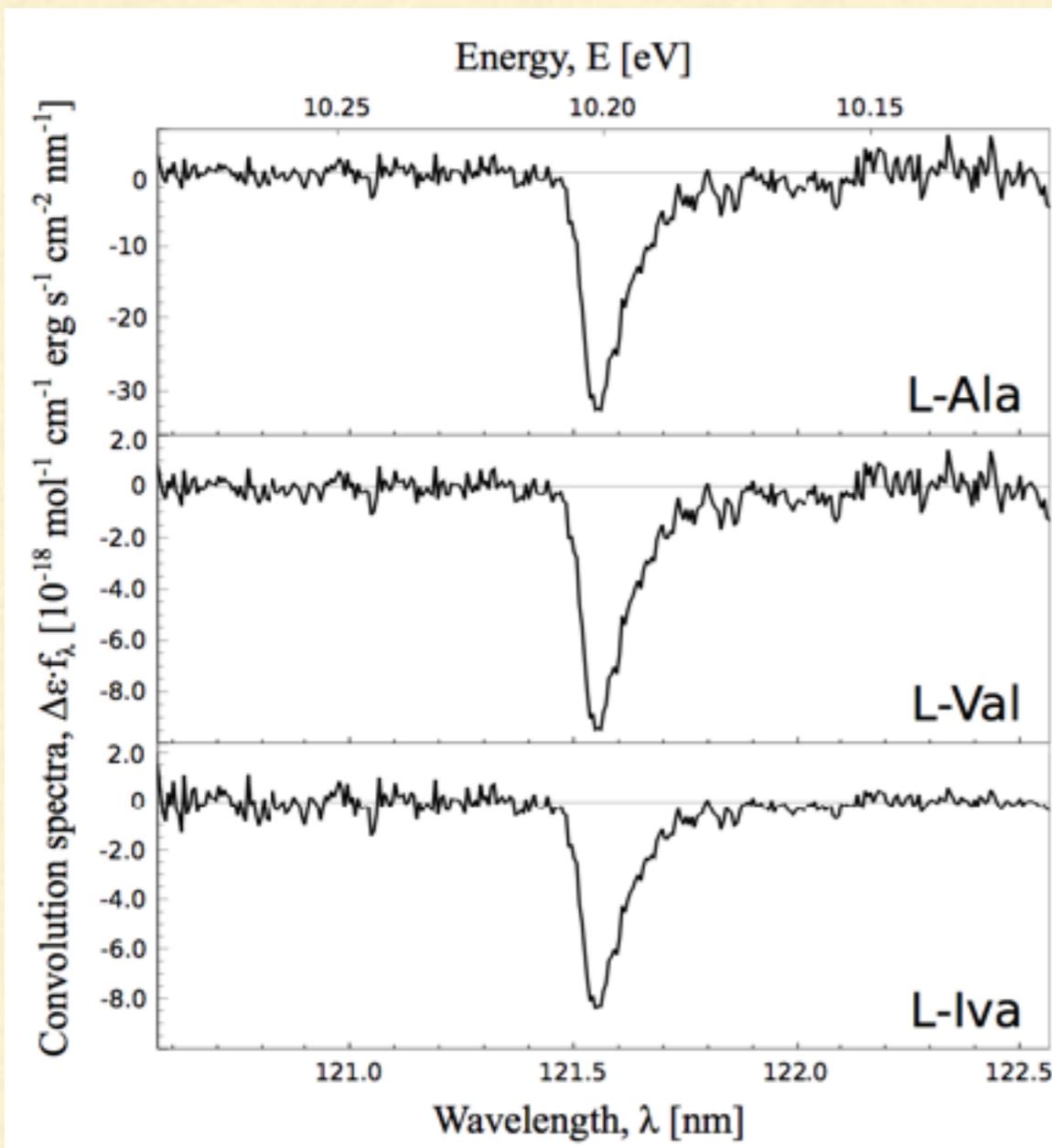
キラル分子が全波長の光を吸収すると、CDは打ち消しあい 0 になる

→ 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 | 理論研究（佐藤さん）

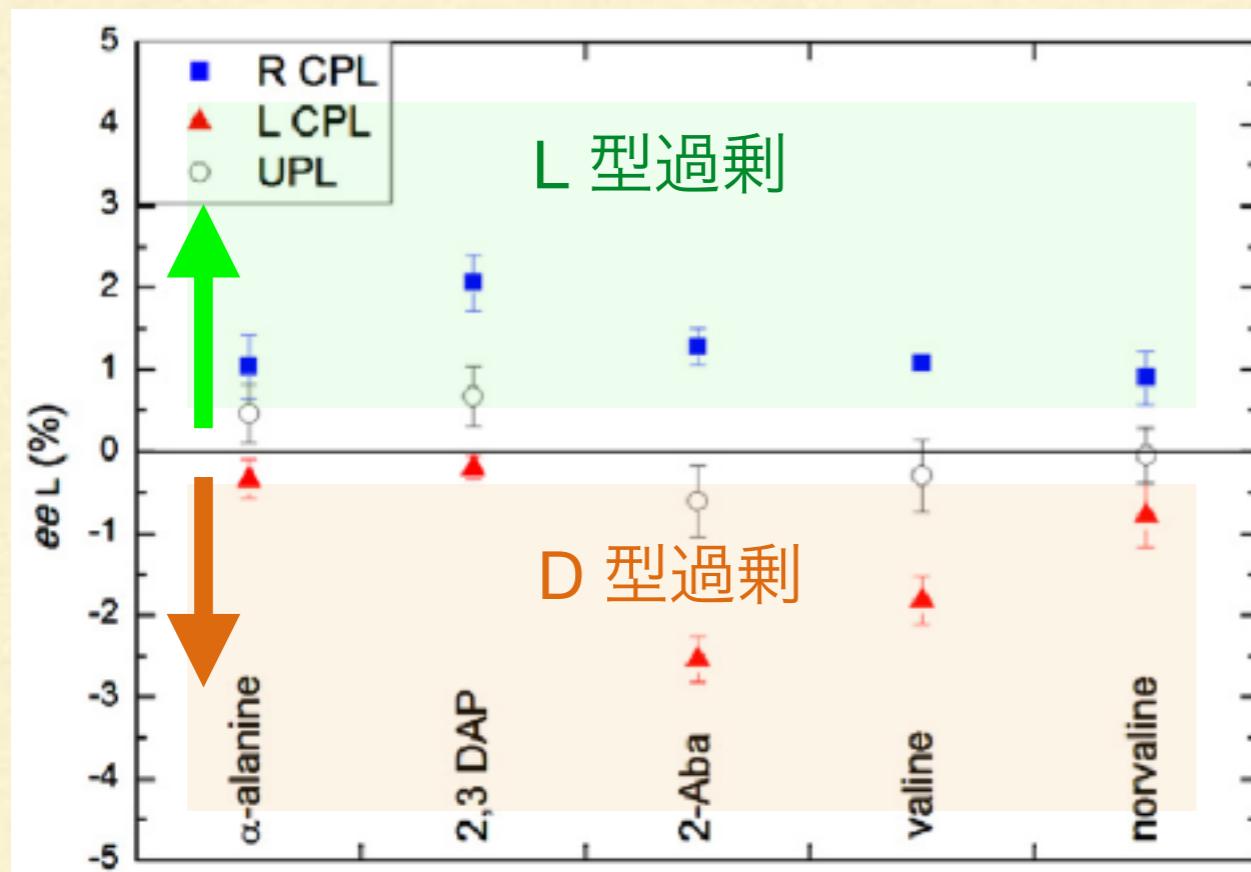
## アミノ酸CDスペクトルとLy $\alpha$ スペクトルのコンボリューション



- ・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  
→ アミノ酸の種に依存せず共通した異性体過剰形成が期待できる

# 先行研究 | 実験 (Modica et al. 2014)

## 円偏光照射下でのアミノ酸生成実験



- Ly<sub>a</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

Ly<sub>a</sub>波長のR-CPLで $ee_L > 0$  = Ly<sub>a</sub>波長でCDが正  
アミノ酸のCDスペクトルの計算結果と矛盾

# 目次

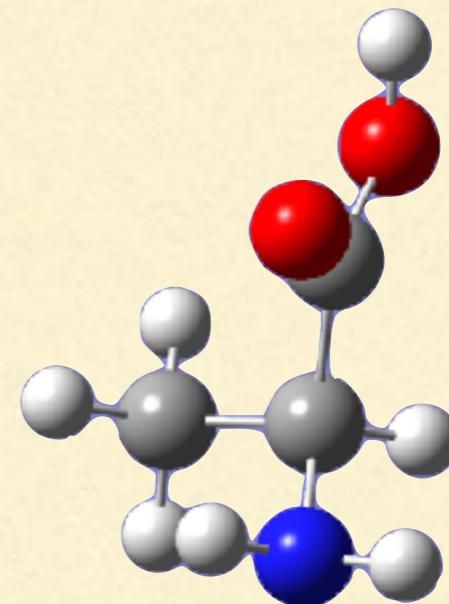
---

- 研究背景
- アミノ酸生成プロセス
- L型異性体過剰形成プロセス
- ホモキラリティ形成シナリオ
- まとめ

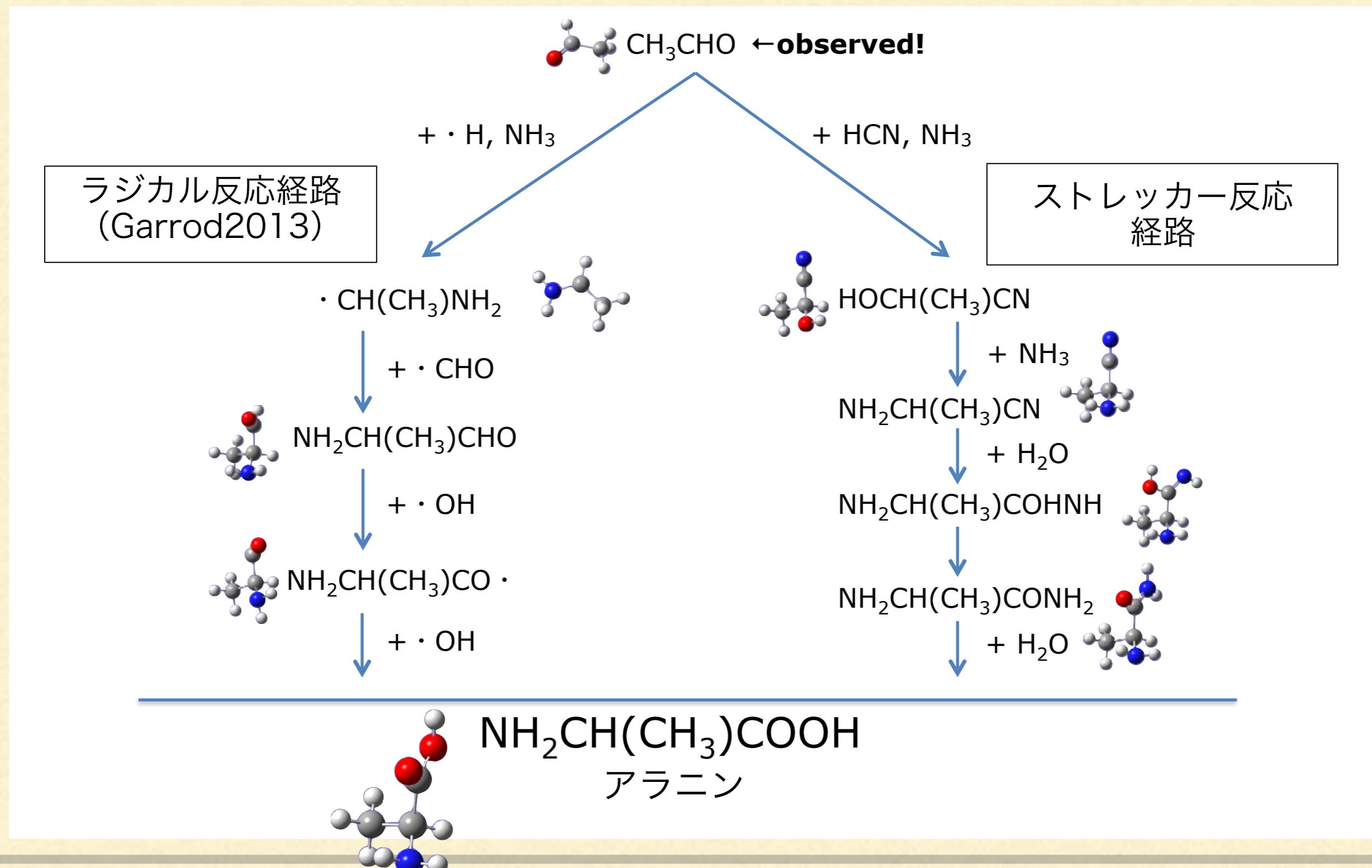
## ◆ アミノ酸生成 | 目的

---

- ・ キラリティを持つ最も単純なアミノ酸 “アラニン” が  
宇宙空間でどのように生成されるか、  
量子力学計算を用いて調べる



# ◆ アミノ酸生成 | アラニン生成経路



# ◆ アミノ酸生成 | 計算手法

- 分子の正確なエネルギーや構造を第一原理的に予測する

- 分子の局所安定構造のエネルギー（構造最適化計算）
- 遷移状態の構造・反応障壁（遷移状態計算）

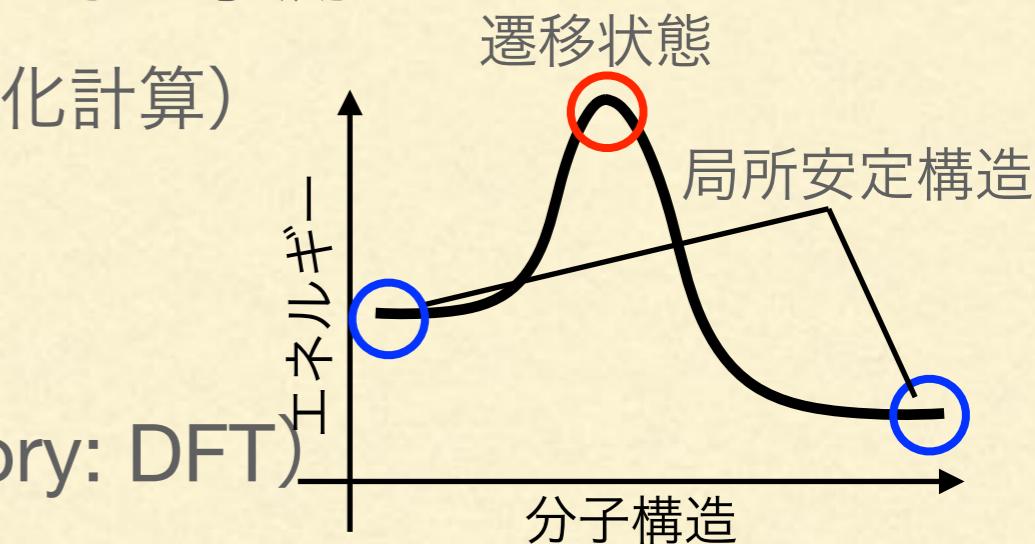
- 密度汎関数理論（Density Functional Theory: DFT）

- Khon-Sham方程式

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

交換相関ポテンシャル  $v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)}$

電子密度  $\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(r)|^2$



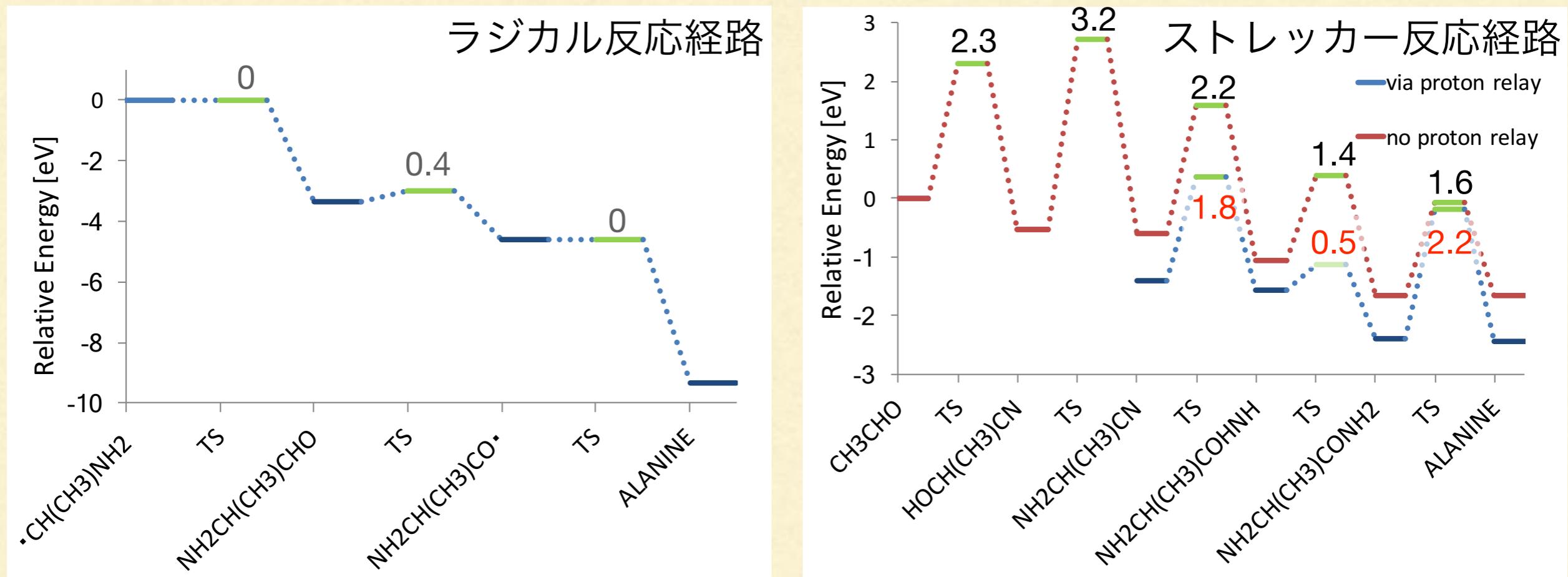
$Z_A$  : 原子核Aの電荷

$\phi_i$  : Khon-Sham軌道

$\epsilon_i$  : Khon-Sham起動エネルギー

- 計算には量子力学計算ソフト Gaussian09 を用いた
- 汎関数と基底関数は UB3LYP/6-311++G\*\* を使用

# ◆ アミノ酸生成 | 結果



- ラジカル反応経路では 0.4 eV のわずかな反応障壁でアラニンが生成され得る
- ストレッカーフィルター反応は最大 3.2 eV の高いエネルギー障壁が見られた
- 加水分解反応に水分子のプロトントリレーが利用できれば反応障壁を小さく抑えることができる

# ◆ アミノ酸生成 | 考察

## ・ 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



分子雲中の星間ダスト上で

○ ラジカル反応経路

(Max 0.4 eV)

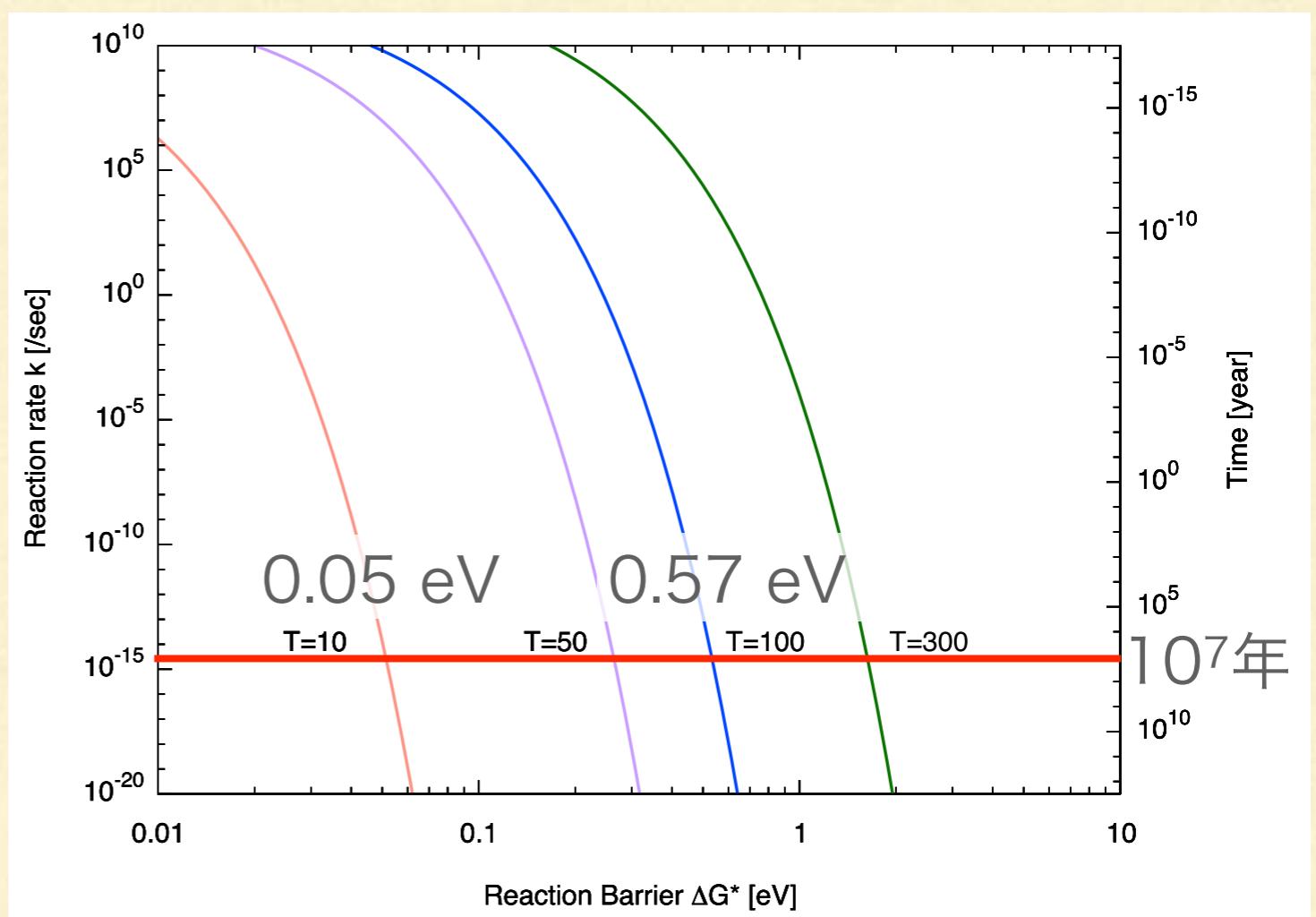
✗ ストレッカー反応経路

(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

$k$  : 反応速度定数  
 $\Delta G^*$  : 反応障壁



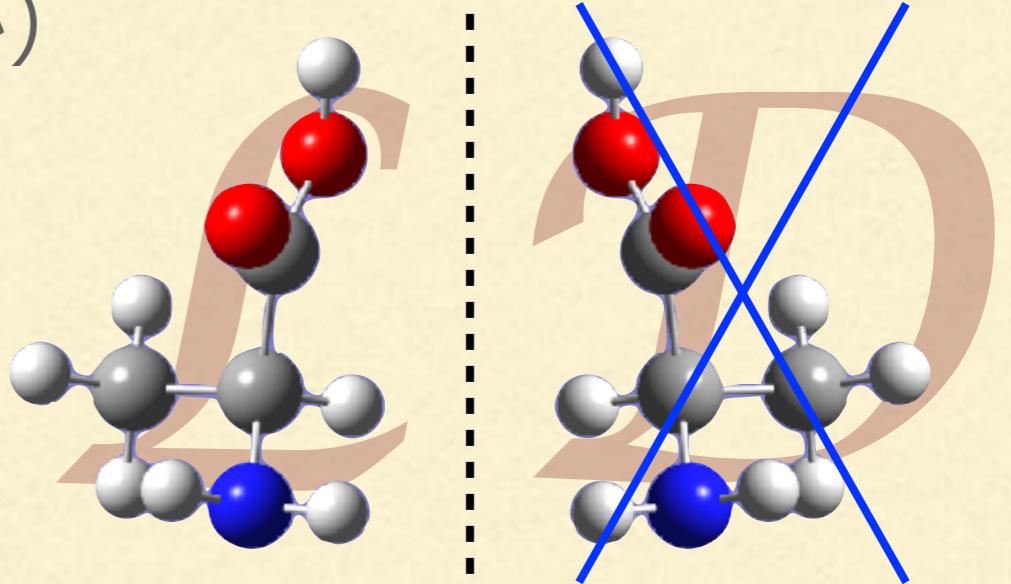
# 目次

---

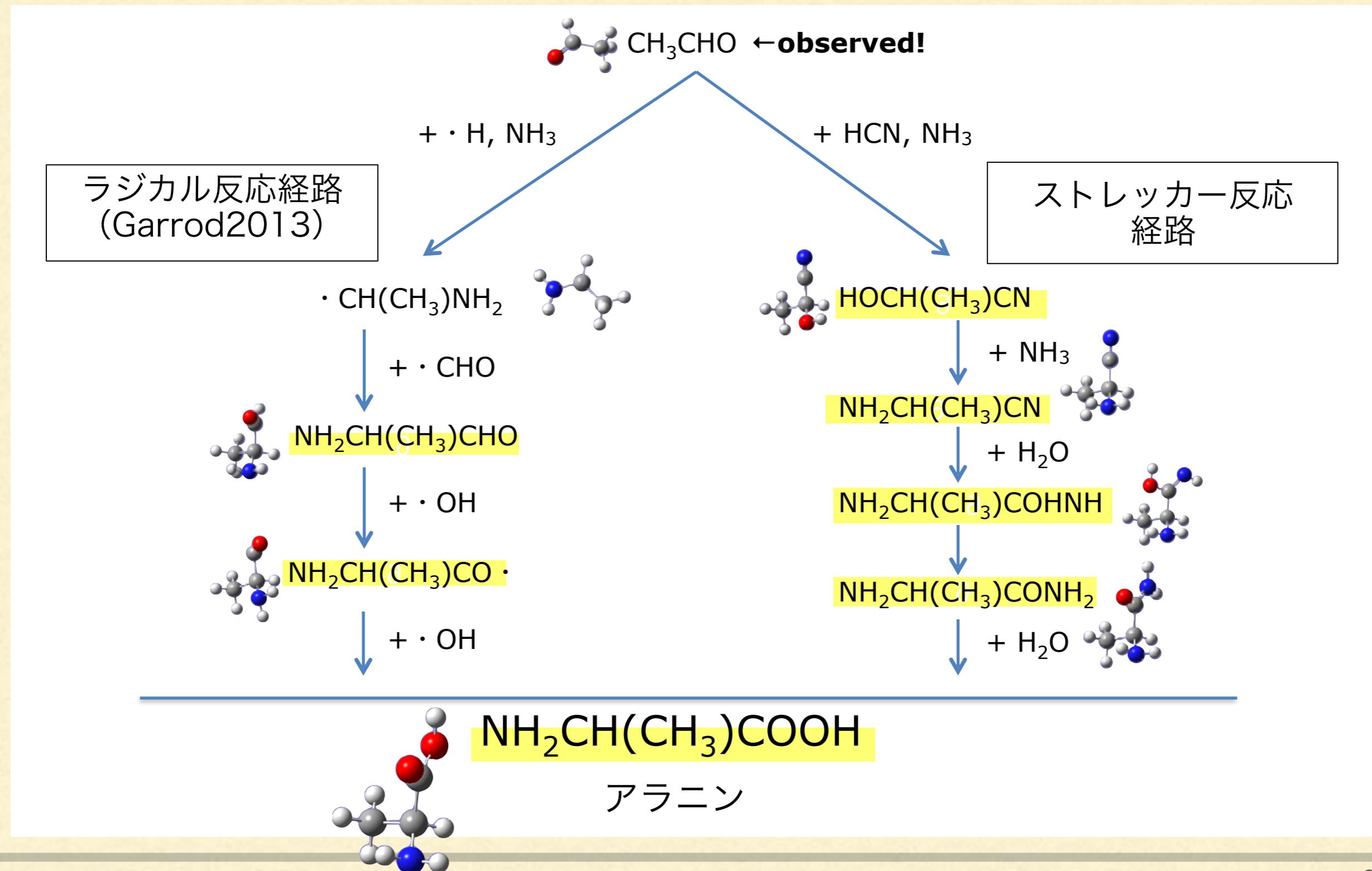
- 研究背景
- アミノ酸生成プロセス
- L型異性体過剰形成プロセス
- ホモキラリティ形成シナリオ
- まとめ

## ◆ L型異性体過剰形成 | 目的

- ・キラリティを持つ最も単純なアミノ酸 “アラニン” について  
L型異性体過剰がどのように形成されたのか  
(D型がどのように破壊されたのか)  
量子力学計算を用いて調べる



# ◆ L型異性体過剰形成 | 目的



# ◆ L型異性体過剰形成 | 計算手法

## • SAC-CI法 (Symmetry Adapted Cluster-Configulation Interaction)

- 電子相関を高次まで考慮することのできる量子化学理論（SAC法）を励起状態を扱えるように拡張した高精度多電子励起状態計算法
- シュレディンガー方程式から波動関数 $\Psi$ と旋光強度 $R$ を求め、ガウス関数でスマージングすることで、 $\Delta\epsilon$ を求める

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n \rightarrow \begin{cases} \Psi_g^{SAC} = \exp \left[ \sum_I C_I S_I \right] \Phi_0 \\ \Psi_e^{SAC-CI} = \sum_K d_K R_K \Psi_g^{SAC} \end{cases}$$

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

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

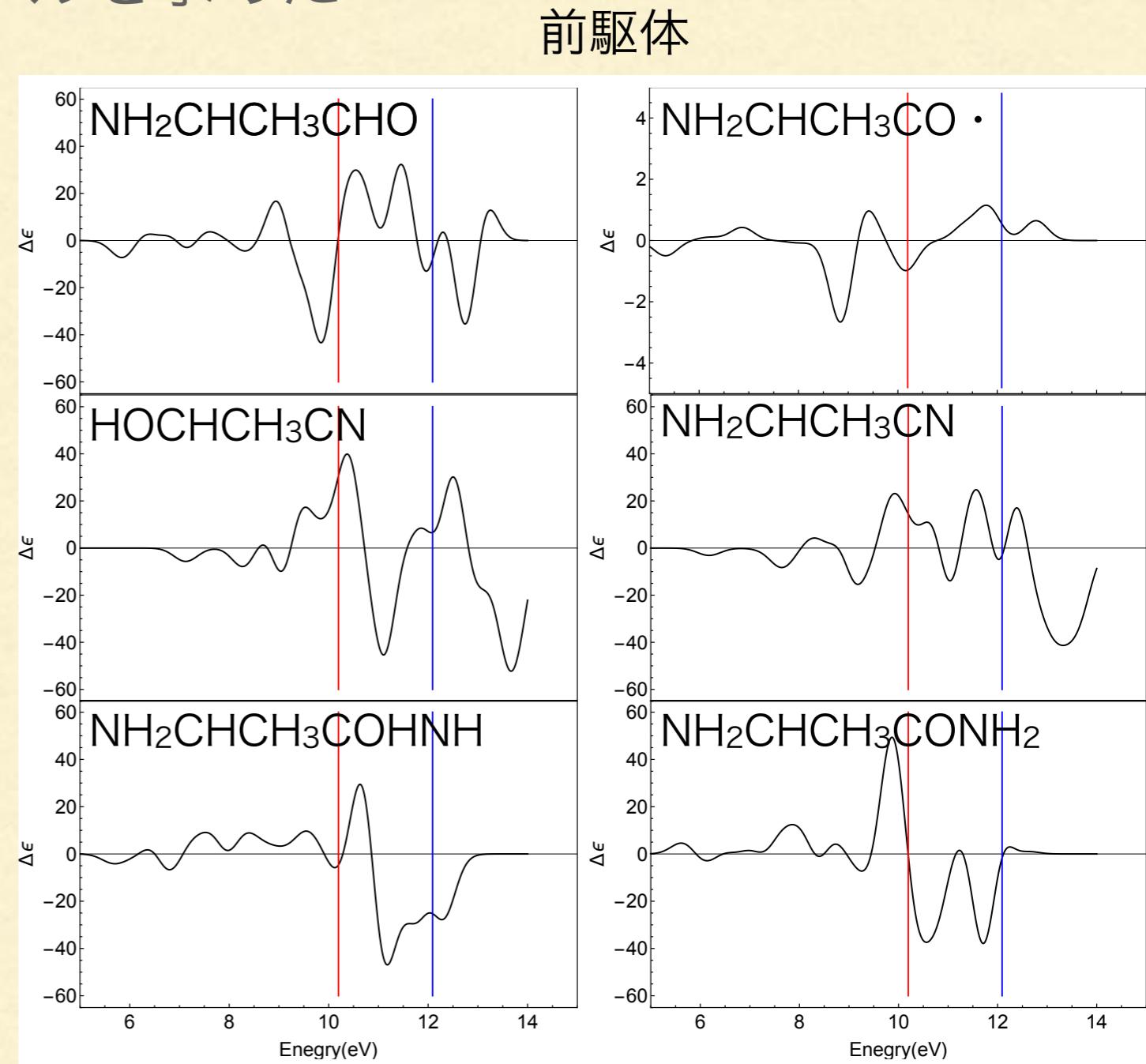
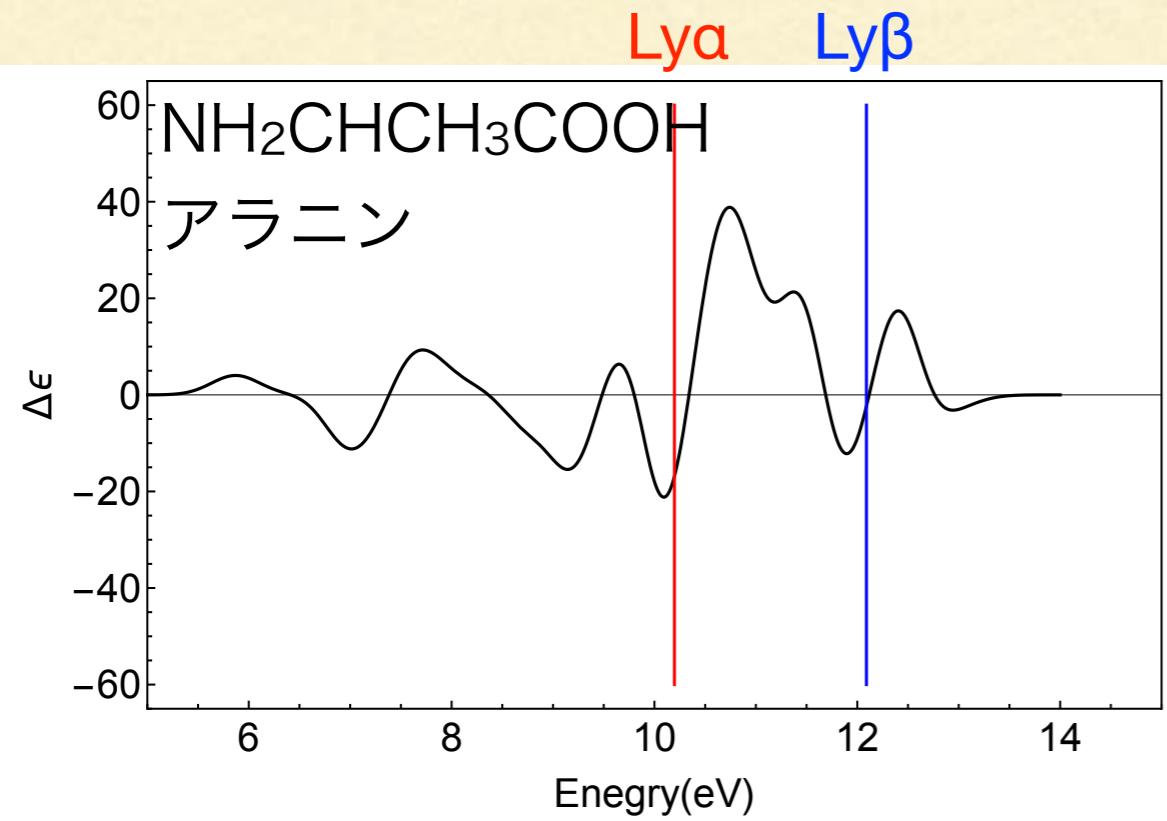
$S_I, R_K$ ：励起演算子  
 $\Phi_0$ ：Hartree-Fock波動関数  
 $\Psi_g^{SAC}$ ：SAC波動関数  
 $\Psi_e^{SAC-CI}$ ：SAC-CI波動関数  
 $\mu$ ：電気双極子モーメント  
 $\mathbf{m}$ ：磁気双極子モーメント  
 $\sigma$ ：フィッティングパラメータ

$$\sigma = 0.33 \text{ eV}$$

- ・計算には量子力学計算ソフトGaussian09を用いた
- ・基底関数は6-311++G\*\*を使用

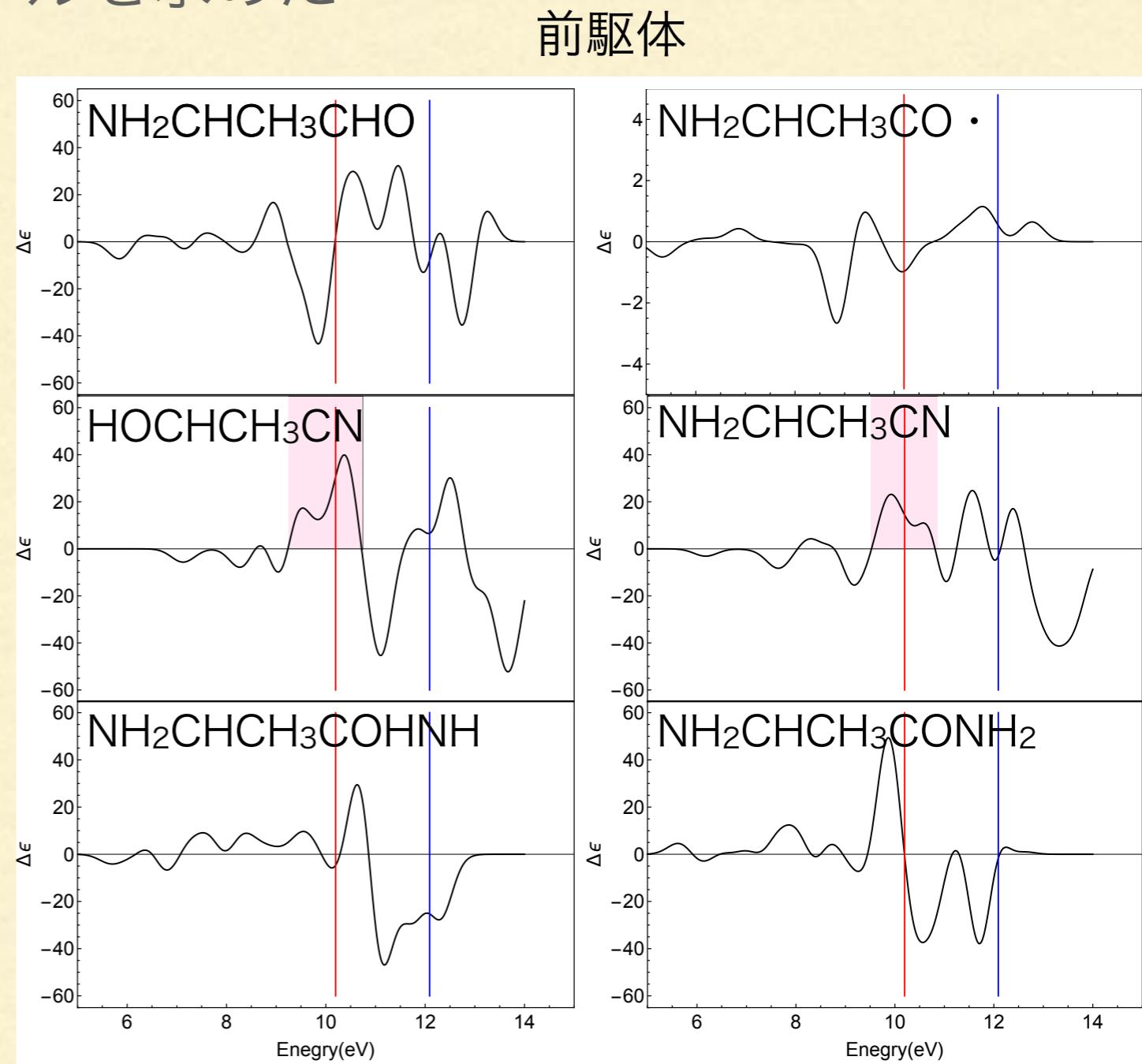
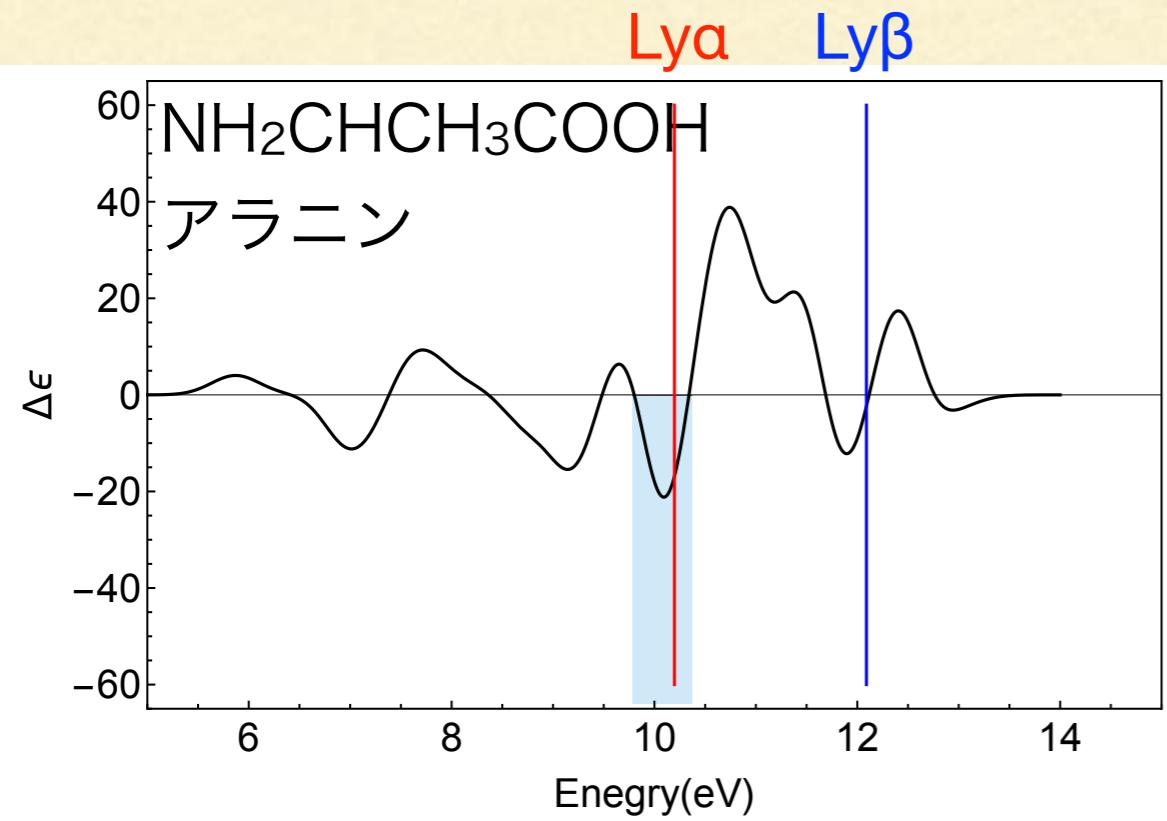
# ◆ L型異性体過剰形成 | 結果

- 7つのキラル分子のCDスペクトルを求めた



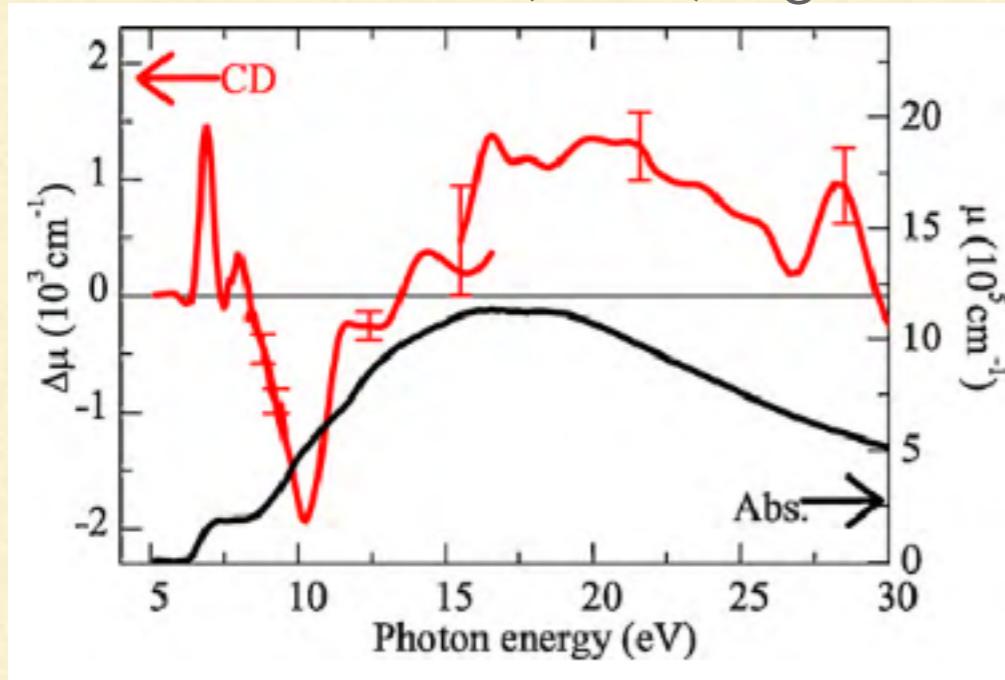
# ◆ L型異性体過剰形成 | 結果

- 7つのキラル分子のCDスペクトルを求めた



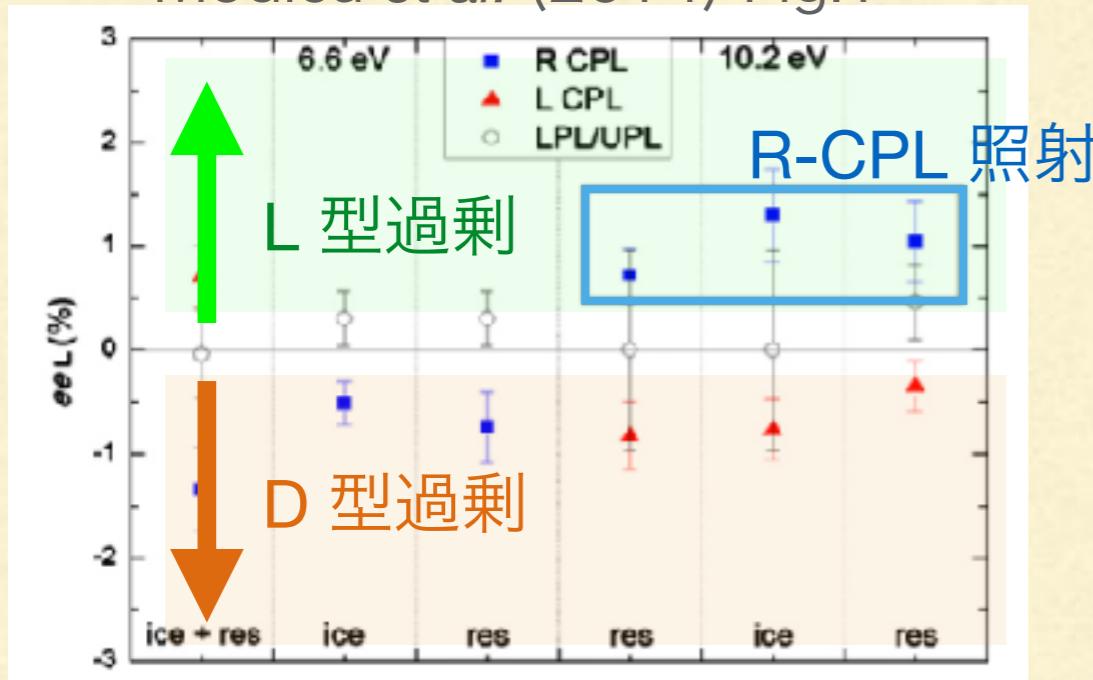
# ◆ L型異性体過剰形成 | 過去の実験との比較

Tanaka et al. (2010) Fig. 1



- Tanaka et al. (2010)  
アラニン薄膜への円偏光照射した結果、  
10 eV付近に強い負のCDピークが存在  
→ SAC-Cl法によってアラニンのLyα波長  
(10.2 eV) で強い負のCDが得られたこと  
と一致

Modica et al. (2014) Fig.1



- Modica et al. (2014)  
円偏光照射下での分子生成実験から10.2 eV  
のR-CPLによってL型過剰のアラニンが生成  
→ Lyα波長で負のCDを示したアラニンとは  
矛盾。ニトリル前駆体の傾向と一致

# ◆ L型異性体過剰形成 | 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)

R-CPL照射

アラニン  $ee_L > 0$

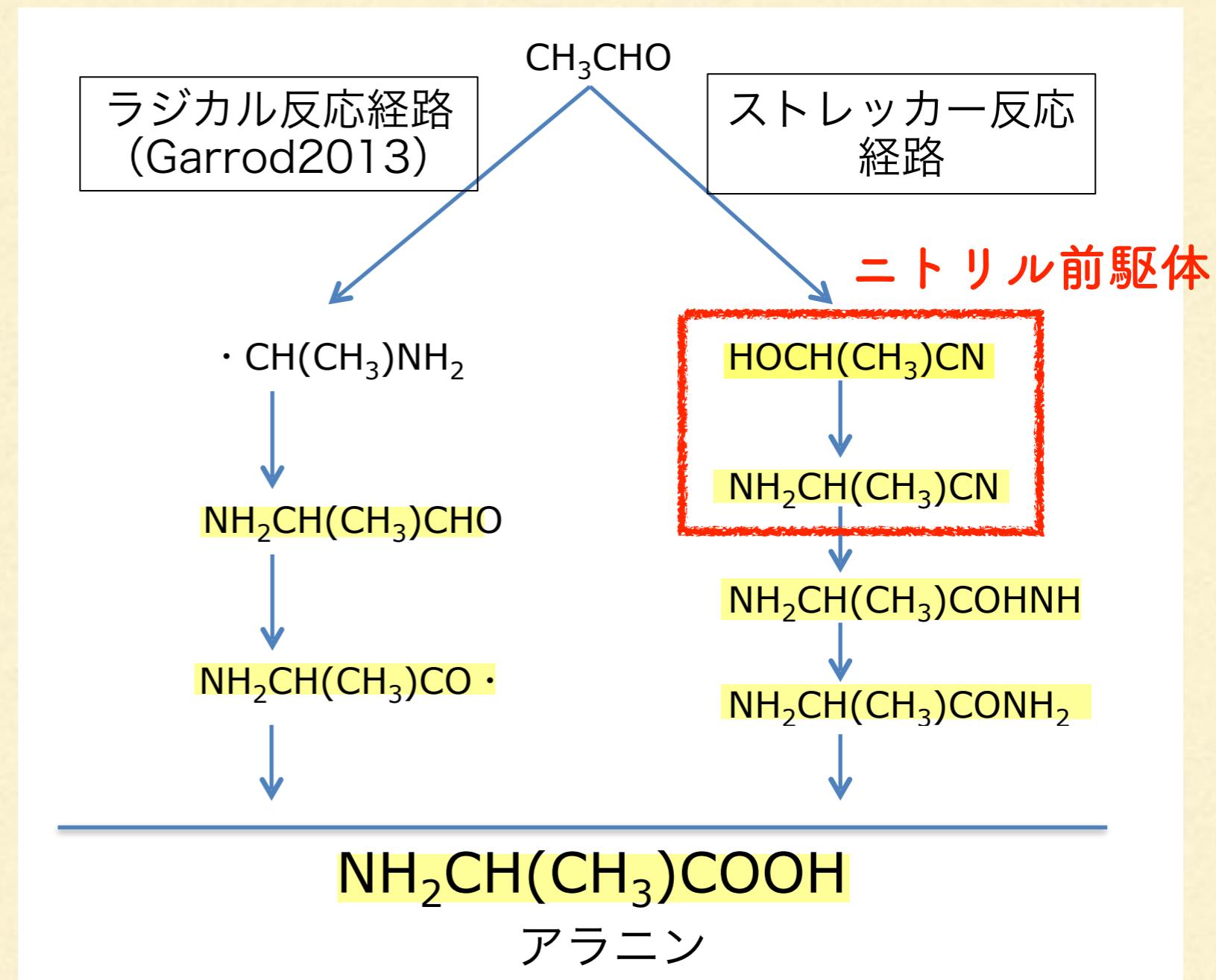


$ee_L$ 形成に寄与する分子

$$\begin{cases} \text{D型} : \Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R < 0 \\ \text{L型} : \Delta\epsilon > 0 \end{cases}$$



ニトリル前駆体のみ



# 目次

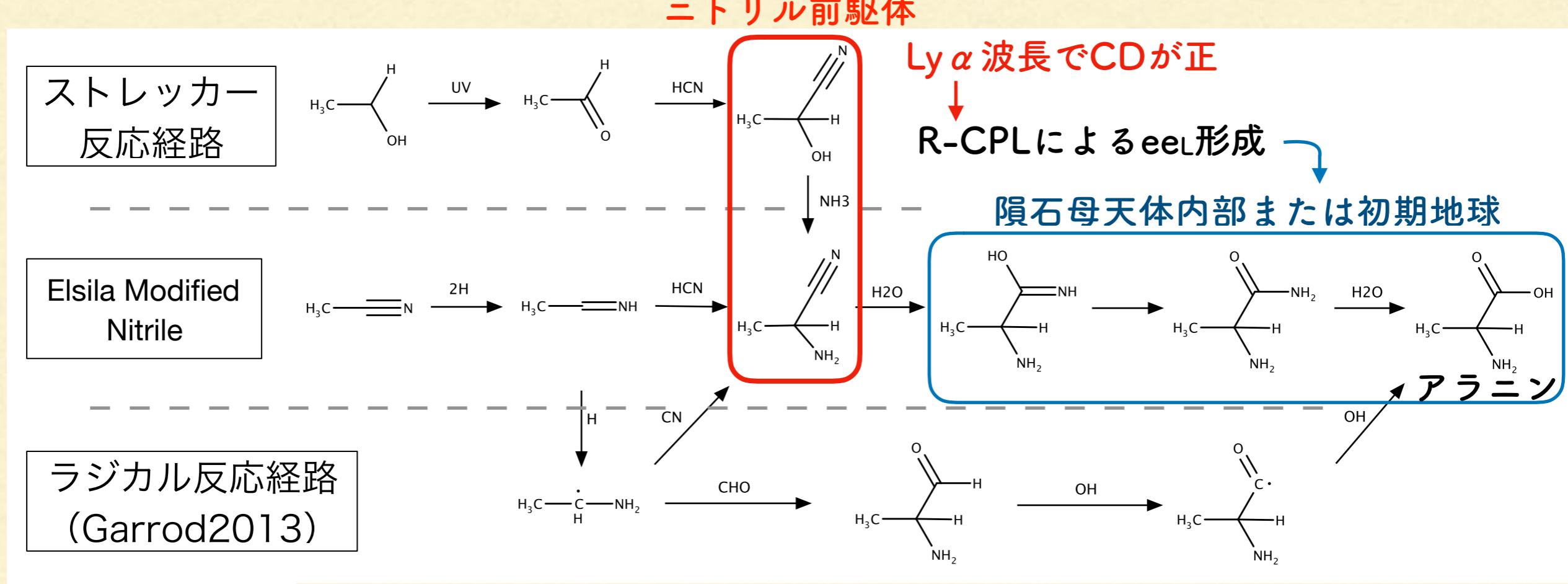
---

- 研究背景
- アミノ酸生成プロセス
- L型異性体過剰形成プロセス
- ホモキラリティ形成シナリオ
- まとめ

# ◆ ホモキラリティ形成シナリオ

- 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むが、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



## ◆ 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-Cl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)の実験結果と本計算結果を比較すると、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
- ・アミノ酸異性体過剰形成においてニトリル前駆体の寄与はこれまで考えられていなかったが、その生成過程やCDスペクトルの測定などさらなる理解が求められる