

星間空間における円偏光吸収反応による L型アミノ酸過剰生成の計算科学的検証

筑波大学
宇宙生命計算科学連携拠点(CAB)

佐藤 皓允¹, 庄司 光男¹, 重田 育照¹,
白石 賢二², 矢花 一浩¹, 梅村 雅之¹

¹筑波大学, ²名古屋大学

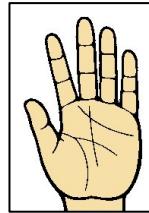
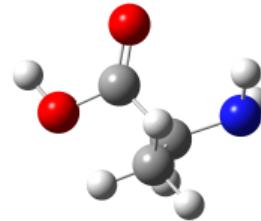
宇宙生命計算科学連携拠点
第2回ワークショップ@筑波大学
2016/4/28

L型アミノ酸過剰とは

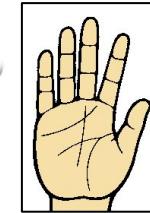
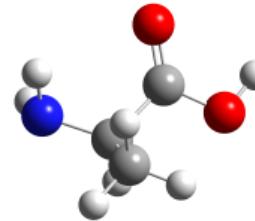
鏡像異性体

アミノ酸は、鏡像異性体という2種類の立体構造を持っている。

左手型(L型)



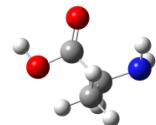
右手型(D型)



実験室で生成されるアミノ酸の割合

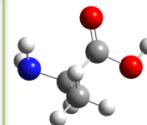
左手型

50%



右手型

50%



生体内で使われている割合

左手型

over 99%



生体内

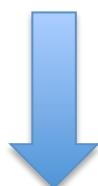
Racemic State



$ee = \sim 1\% \text{ order}$



$ee = \sim 10\% \text{ order}$



Homochirality

L-form : D-form = 50% : 50%

星間空間・ダスト上

- 円偏光・スピン偏極電子等による光不斉反応
(解離機構、生成機構)

隕石中、原始地球・海洋

- 多量体化の際の重合反応
- 分子凝集の際のL-D分離・增幅
- 分子進化におけるキラリティ保存

生体内・類似環境

- 酵素反応
- 遺伝によるD型排他的反応

L-form : D-form = 100% : 0%

Racemic State

L-form : D-form = 50% : 50%



$ee = \sim 1\% \text{ order}$

星間空間・ダスト上

- 円偏光・スピン偏極電子等による光不斉反応
(解離機構、生成機構)

隕石中、原始地球・海洋



$ee = \sim 10\% \text{ order}$

生体内・類似環境

- 酵素反応
- 遺伝によるD型排他的反応



Homochirality

L-form : D-form = 100% : 0%

異性体過剰の起源解明へのアプローチ

では、アミノ酸鏡像異性体過剰・キラリティの起源解明には何が重要か？
何を解明すれば良いか？

分子化学

- キラリティの起源となる分子
- アミノ酸の生成反応経路
- キラル生成にeffectiveな分子構造とその励起状態

星間化学

- 反応を引き起こす光波長・輻射場
- 反応場(i.e. ダスト上 or 気相)

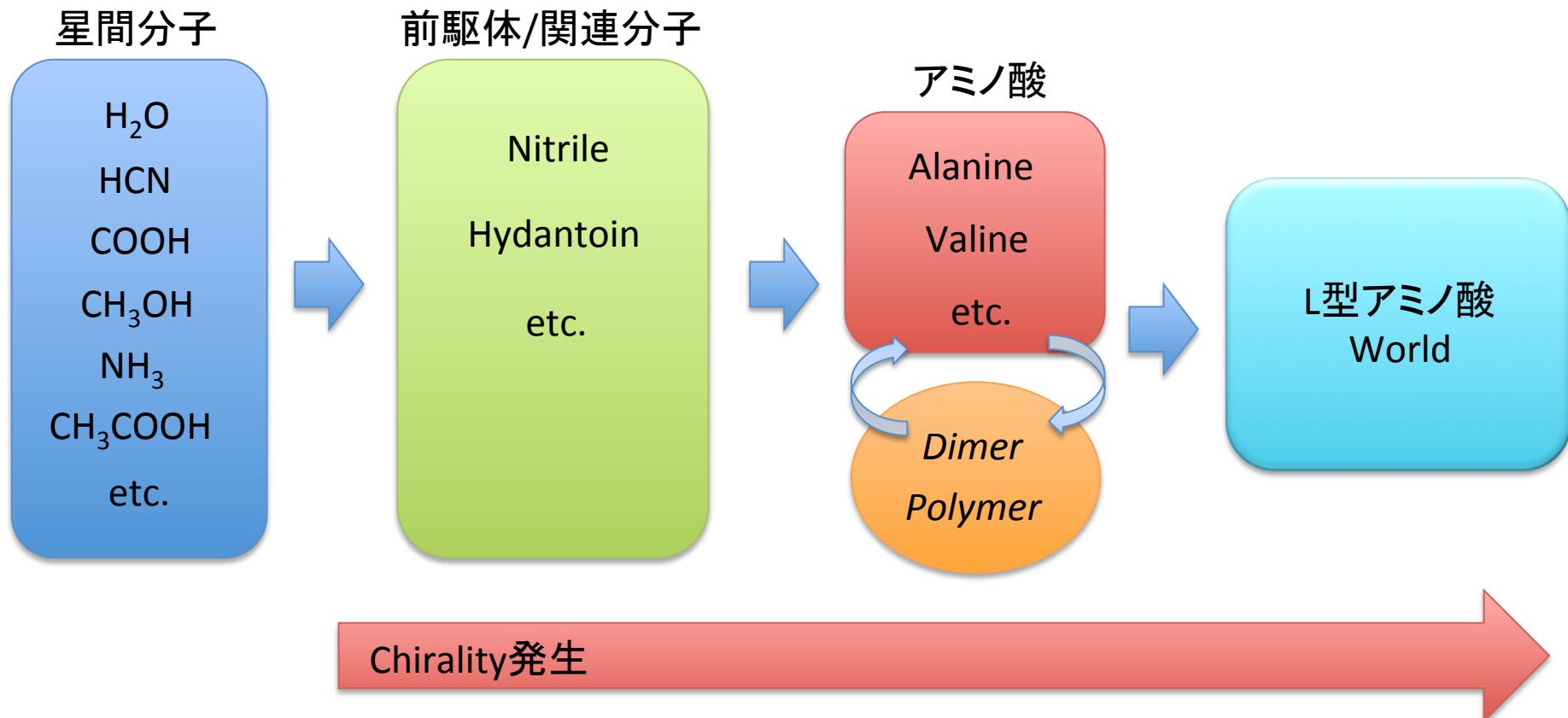


計算科学・量子化学から可能なアプローチ

- 分子種の推定(キラル分子の起源)
- 円偏光-光化学反応における励起状態の選出
どのような励起エネルギーが重要か。どのような分子軌道が重要か。
- 分子構造の推定(気相反応とダスト上での違い)
アミノ酸の円偏光吸収活性の構造依存性

異性体過剰の起源解明へのアプローチ

アミノ酸鏡像異性体過剰の起源の解明



分子の側面からアプローチ

計算宇宙生命 ～計算科学・量子化学からのアプローチ～

量子化学計算

計算手法

- Time-dependent density functional theory (TDDFT)
- Symmetry Adapted Cluster/Configuration Iteration (SAC-Cl)
- Complete Active Space SCF (CASSCF)

求まる物理量

- 分子の電子状態(化学構造)
- 励起状態・エネルギー
- 光活性(Absorptivity/Emissivity)
- 反応における遷移状態

古典力学計算

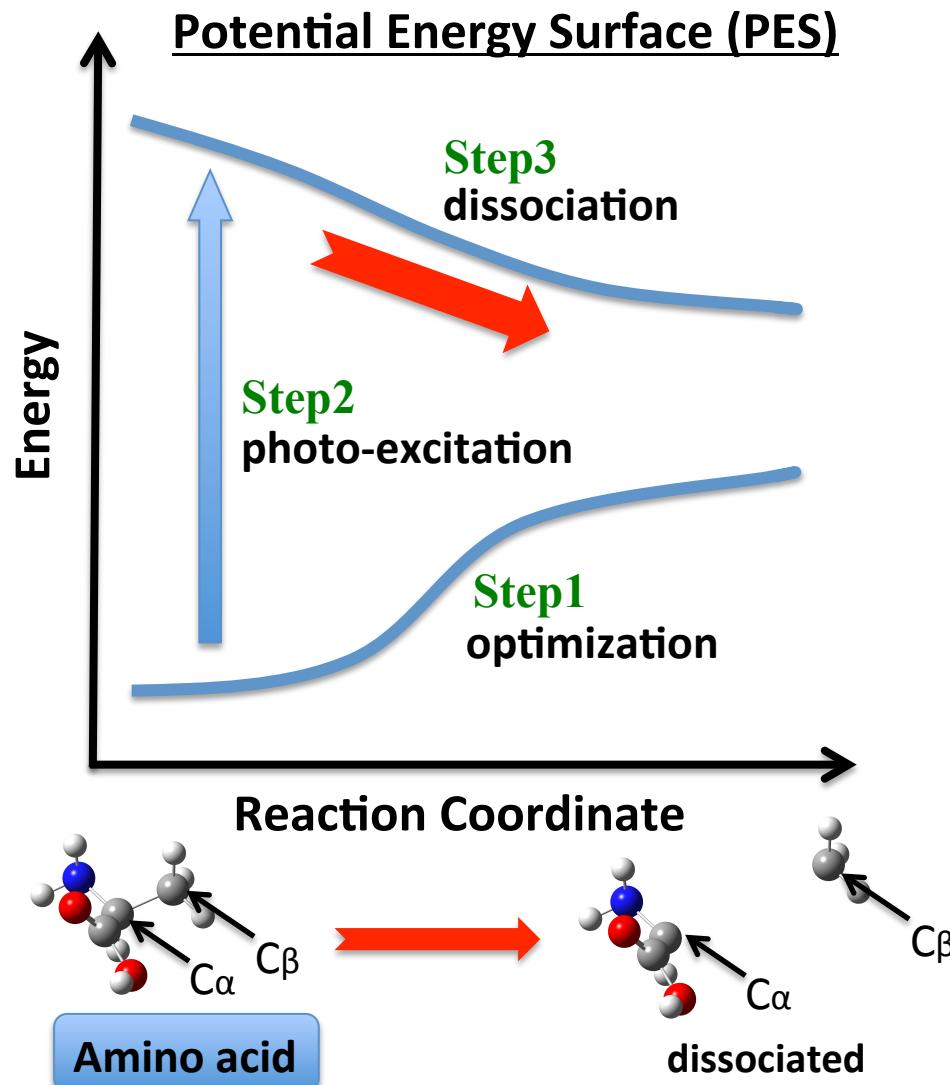
- 構造時間発展
- 反応速度

本研究において、具体的に見たい反応過程

1. 光励起反応によるアミノ酸の解離過程

2. アミノ酸生成反応

- ①ダスト上での拡散・衝突
- ②光励起反応

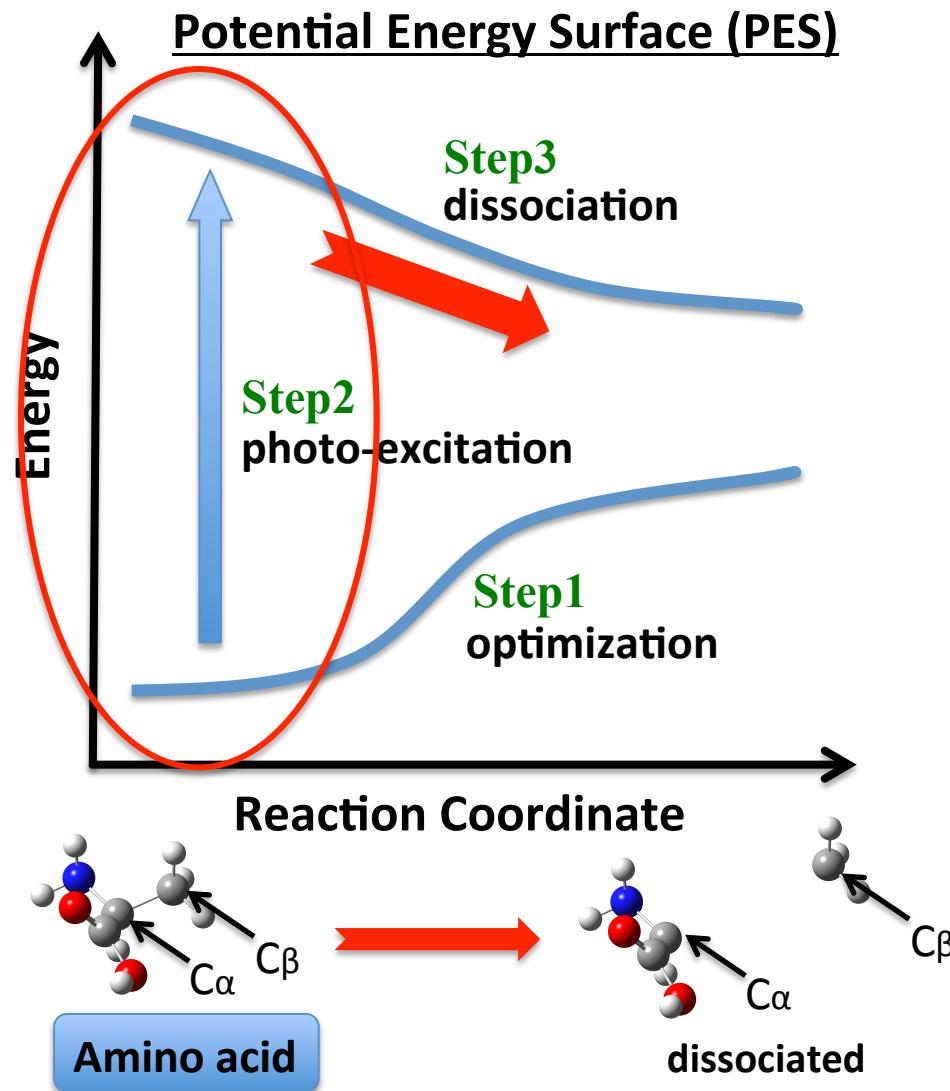


今回の発表内容

1. 光励起反応によるアミノ酸の解離過程

2. アミノ酸生成反応

- ①ダスト上での拡散・衝突
- ②光励起反応

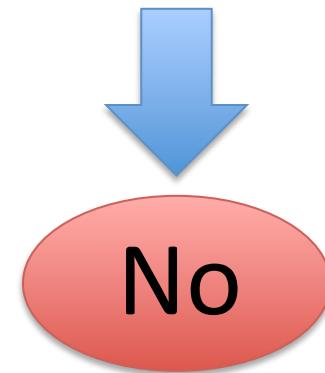


考えなくてはいけない点

光解離を起こす輻射ならばなんでも良い?
円偏光化していれば何でも良い?

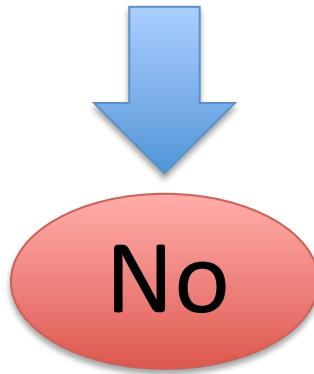
考えなくてはいけない点

光解離を起こす輻射ならばなんでも良い?
円偏光化していれば何でも良い?



考えなくてはいけない点

光解離を起こす輻射ならばなんでも良い?
円偏光化していれば何でも良い?



The Kuhn-Condon zero-sum rule

"the Kuhn-Condon zero-sum rule for the rotational strengths of a chiral molecule requires that broad- band circularly polarized radiation cannot discriminate between the enantiomers of a racemic substance in photochemical reactions"

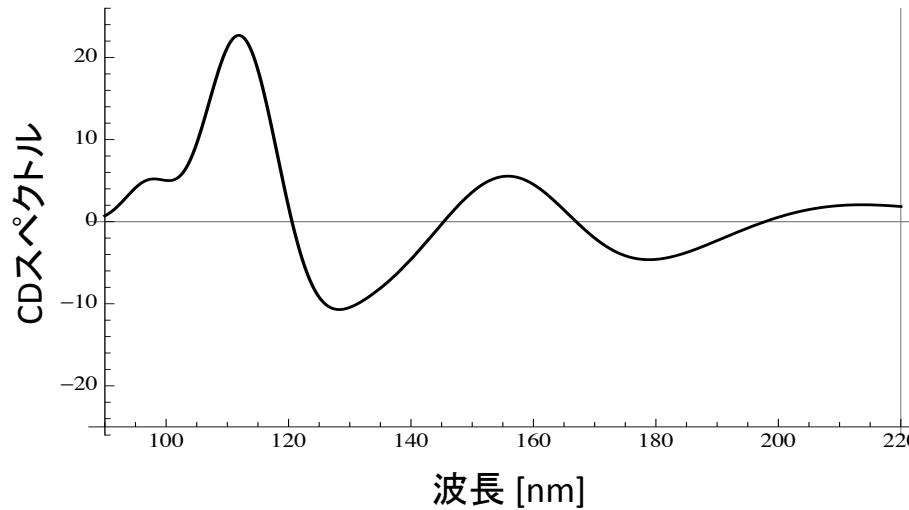
S. F. Mason, *Nature* (1997)

アミノ酸解離・生成に関わる紫外線波長領域の中でも、
特定のキーとなる波長があったはず。

異性体過剰生成のキーとなる放射光

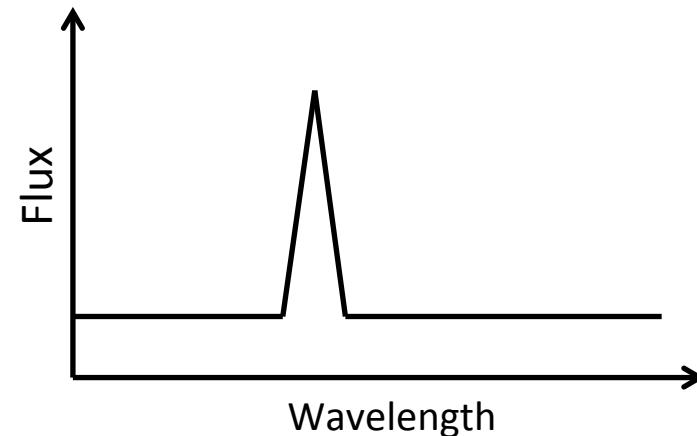
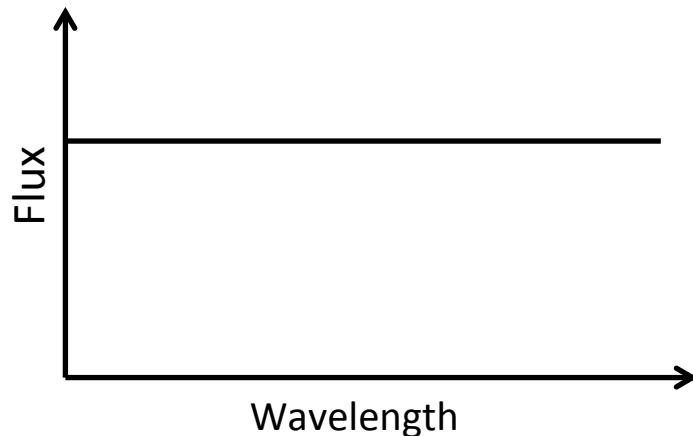
Kuhn-Condon zero sum rule

CDスペクトル中の値を全波長で積分 → Totalで円偏光による吸収の差はゼロ



Polychromaticな光ではダメ。

Peakyなスペクトルを持つ放射源が必要



異性体過剰生成に必要な輻射の条件

宇宙輻射側

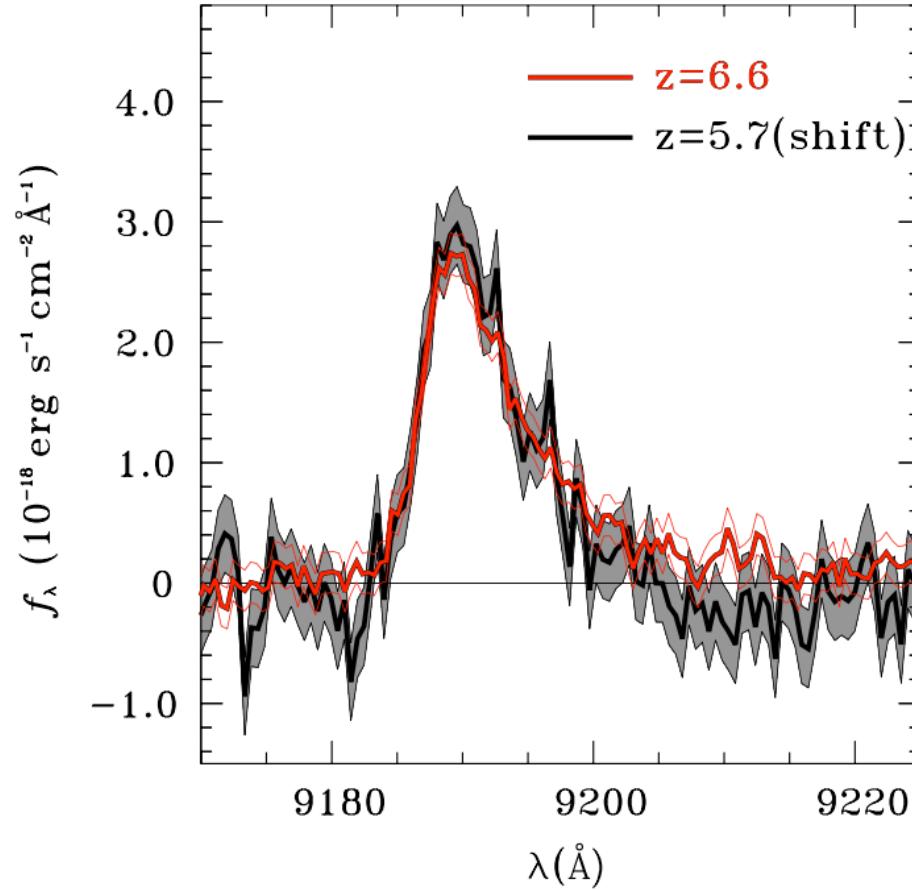
- 輻射強度が強い
- 宇宙全体で一般的に存在

分子物性側

- その波長での吸収強度が強い
- 異分子・アミノ酸間で共通な吸収活性(符号)
- 起源となるキラル分子に効率良く寄与
- 光化学反応に重要なエネルギー帯
=分子生成・解離に効果的

Lyman- α Emitters

銀河形成の初期においてLy α 線を強く発する段階がある。



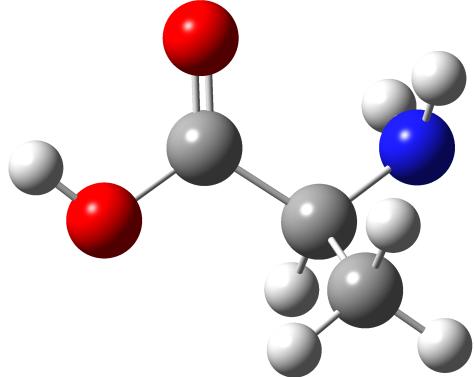
Ouchi *et al.* (2010)

計算に用いたアミノ酸の種類

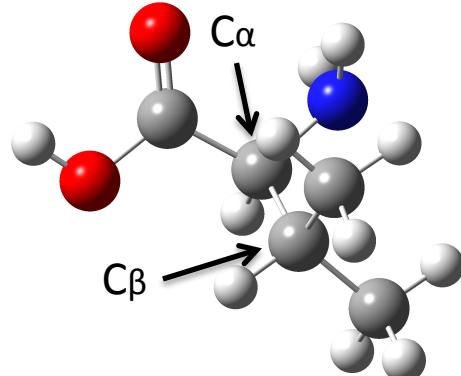
	分子量 [g/mol]	Murchison隕石中 [nmol/g]	生命	不斉炭素数
Alanine	89.09	10.4	○	1
Valine	117.15	8.0	○	1
Isovaline	117.15		×	1

[M. H. Engel *et. al.*, *Nature* **389**, 265 (1997)]

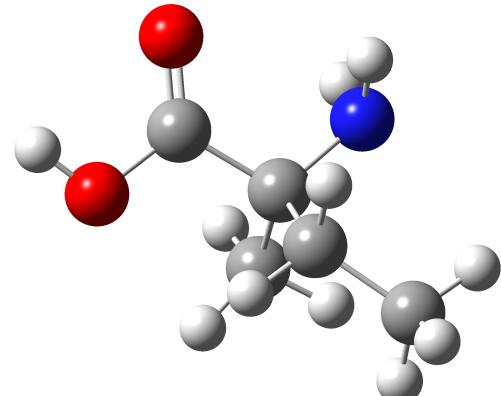
星間空間におけるアミノ酸の安定構造



Alanine

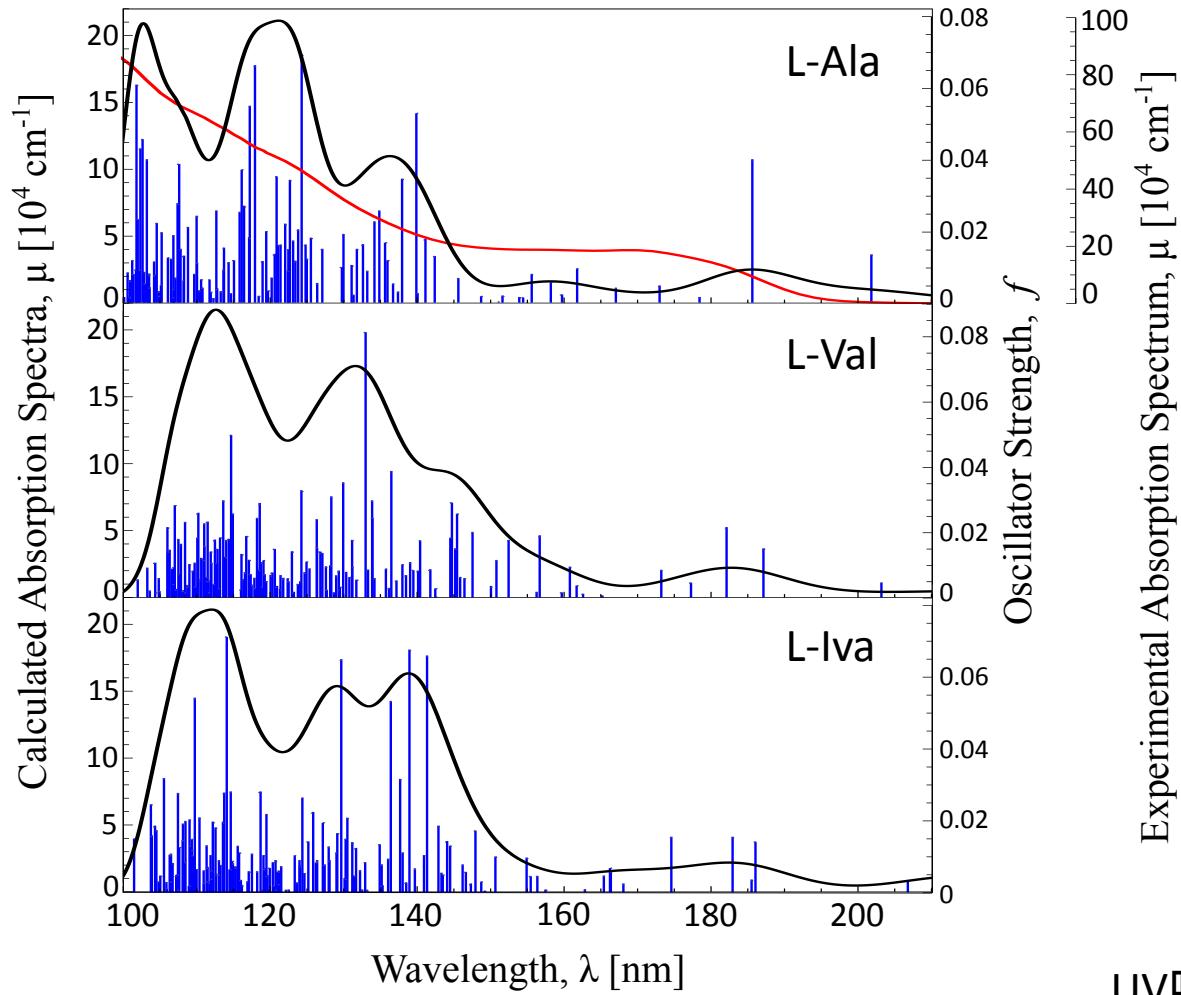


Valine



Isovaline

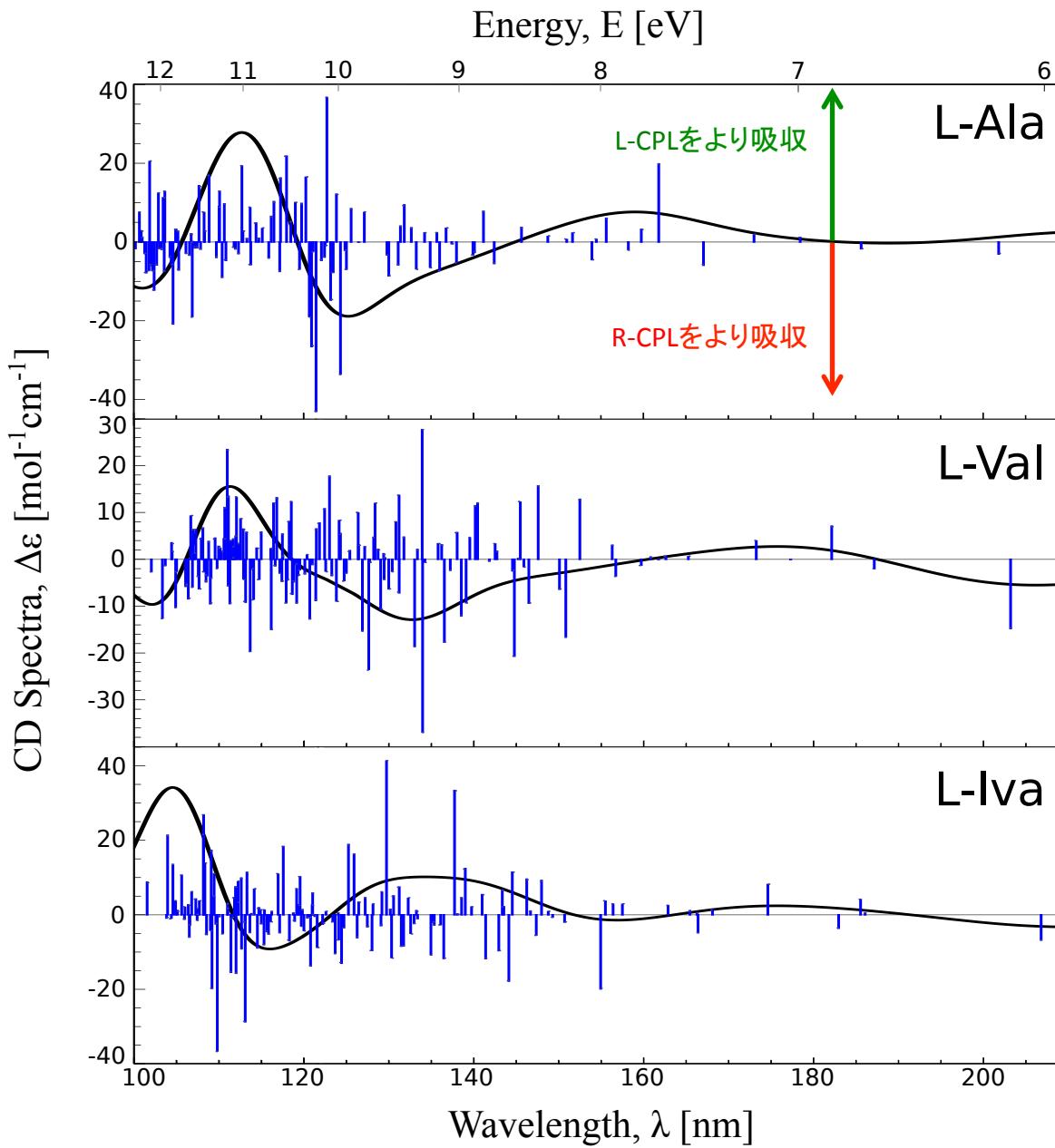
計算結果①：アミノ酸光吸収スペクトル



青: 振動子強度
黒: UVスペクトル
赤: 実験データ

UV吸収スペクトルとしては、
全体的に同じ傾向を示す。

計算結果②: アミノ酸CDスペクトル



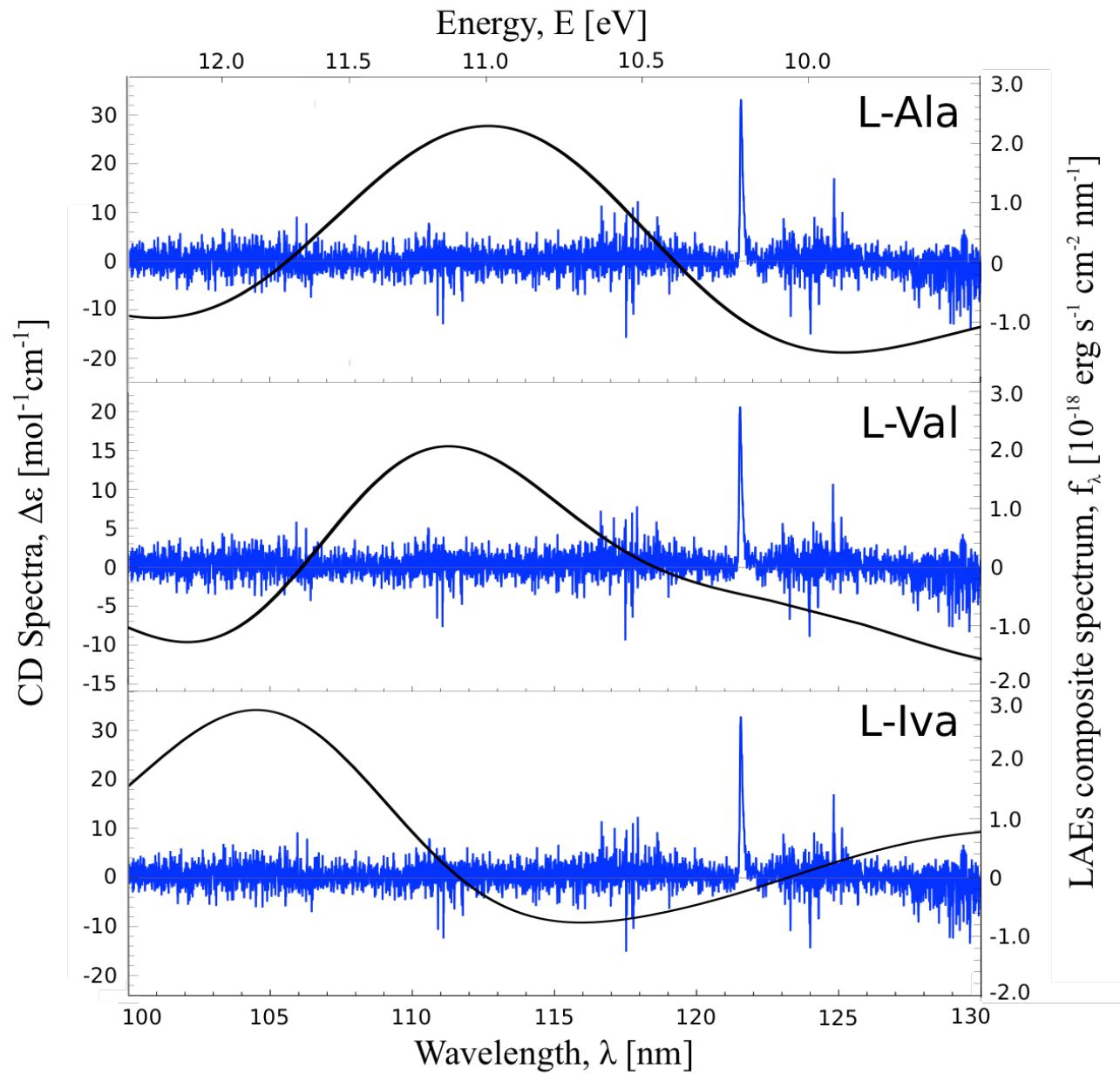
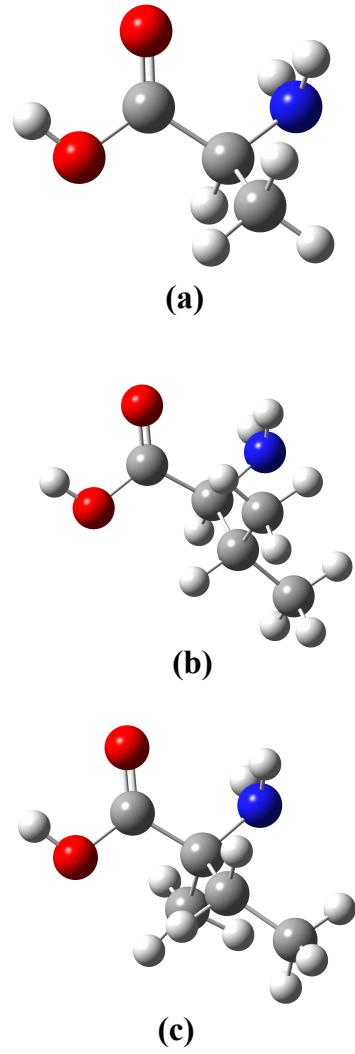
スペクトルの値がプラス

左巻き円偏光をより吸収する。

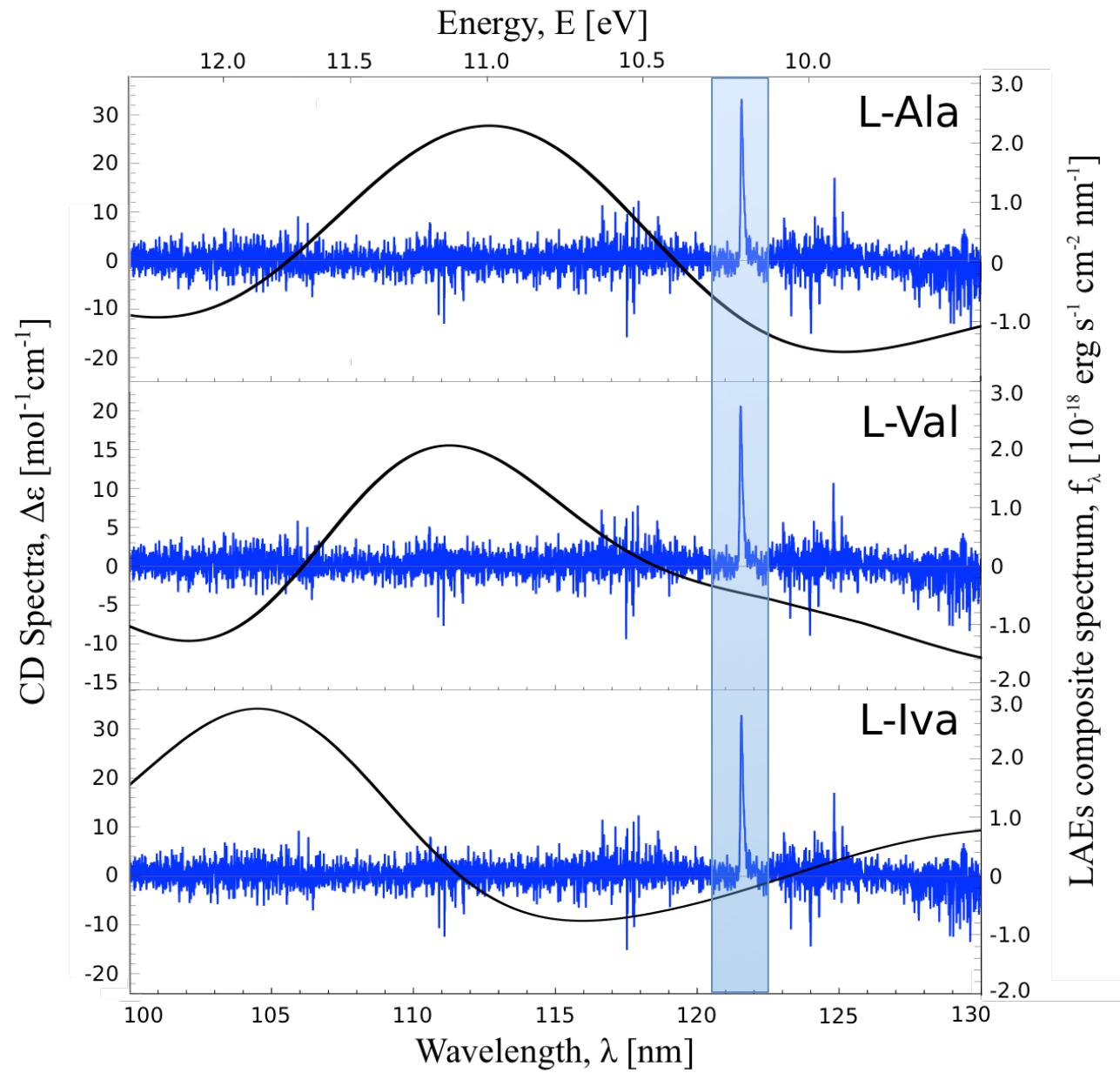
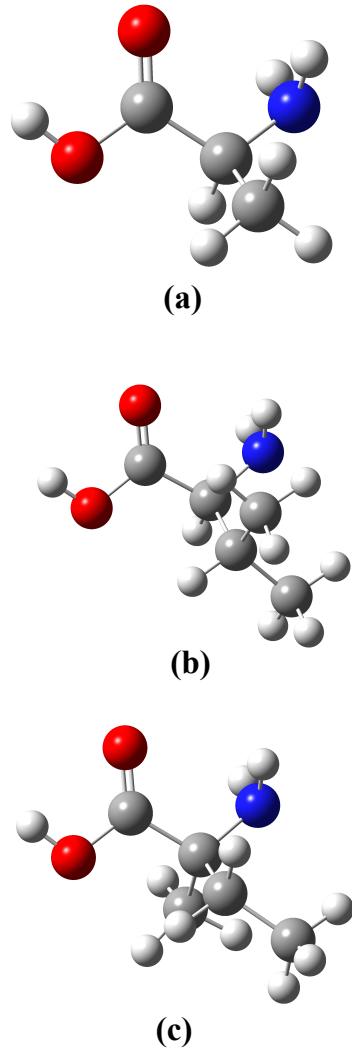
結果

- 11 eV 前後で高いプラスのピークを持つ。
- 低エネルギー側では高いピークはない。

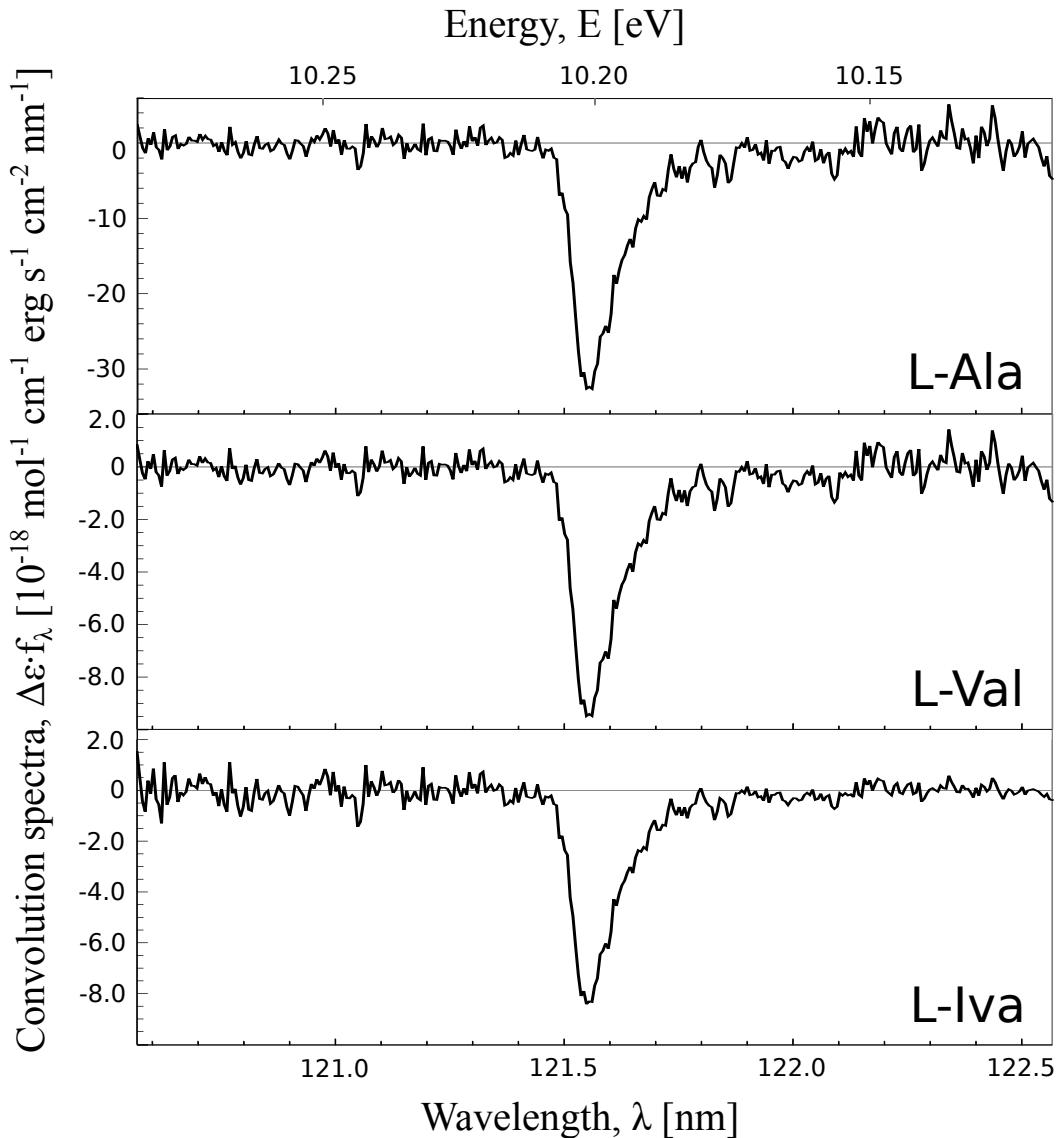
計算結果②：アミノ酸CDスペクトルとLAEスペクトルの比較



計算結果②：アミノ酸CDスペクトルとLAEスペクトルの比較



計算結果③：アミノ酸CDスペクトルとLAEスペクトルのコンボリューション



Ly α 線付近でのみ、高い負のピークが生じる。

まとめ

星間空間において、特徴的な放射場があればKuhn-Condon ruleによる問題を解決出来る。



Lyman- α emitterによる放射スペクトルがキーとなり得る。



アミノ酸に対する円偏光照射による光励起不斉分解ならば、種に依存せず共通した異性体過剰の生成が期待できる。

問題点

- 計算結果と、実験値・観測値に乖離がある。

計算結果: 解離反応による異性体過剰のみ

実験値: 解離、生成、縮合、增幅、などの反応が複合的に起きた結果の過剰率

アミノ酸生成において考慮すべき反応過程

- 光化学反応
- イオン化経路
- 熱ゆらぎによる基底状態での反応
- ラジカル-ラジカル反応