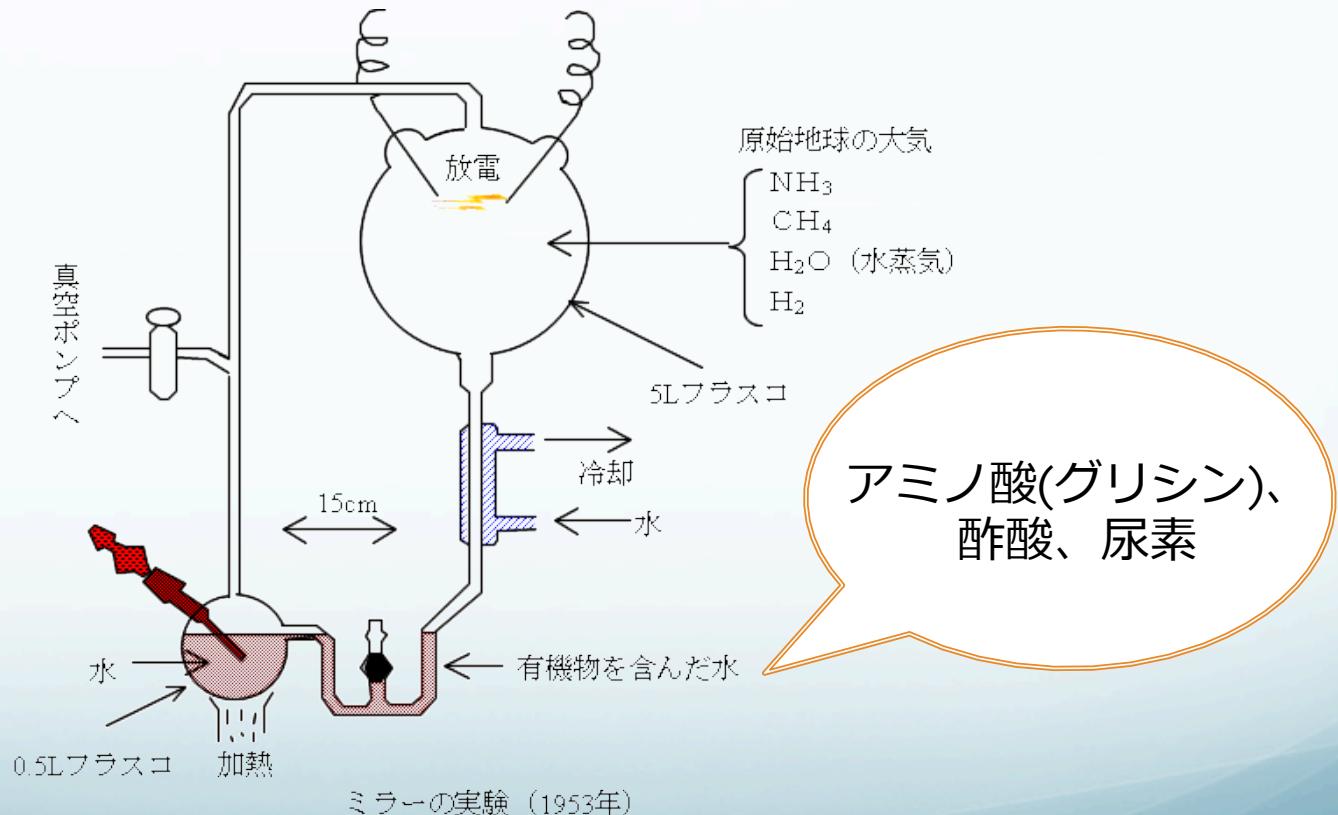


星間ダスト上での アミノ酸生成について

筑波大学宇宙理論研究室M2 木立佳里

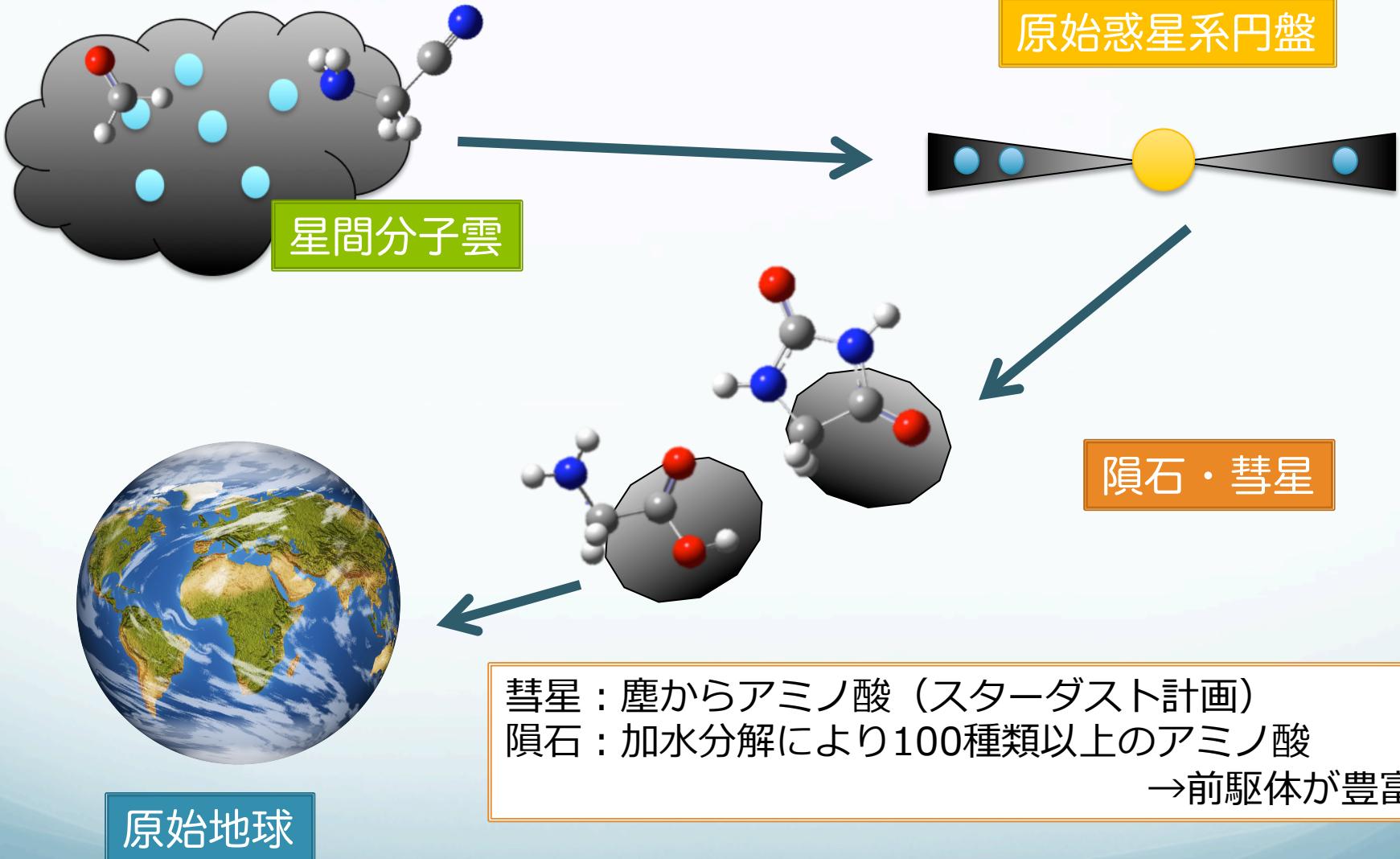
生命の起源

- ミラーの実験(1959年)
 - 有機物が簡単に無生物的に生成される
 - 単純な物質とエネルギー (電気、放射線、熱、衝撃波など)



<http://www.s-yamaga.jp/nanimo/seimeい/seimeinotanjo-01.htm>

生命の起源



星間分子

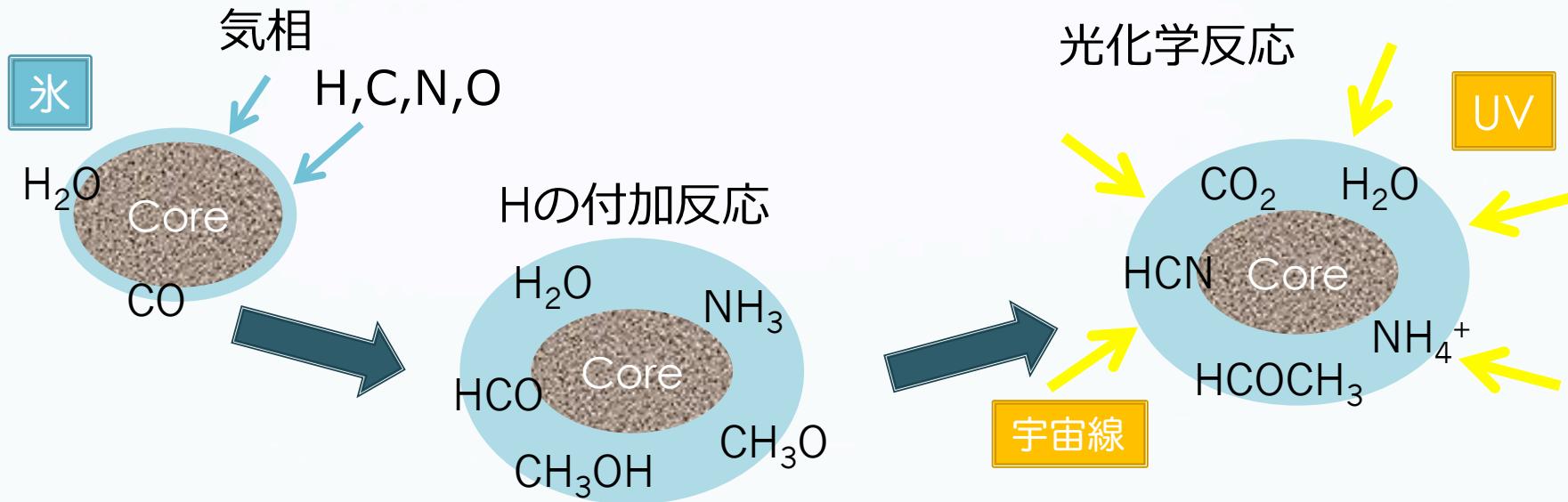
簡単な水素化物, 酸化物, 硫化物, ハロゲン化物など				
H ₂	CO	NH ₃	CS	NaCl
HF	SiO	SiH ₄	SiS	AlCl
HCl	SO ₂	C ₂	H ₂ S	KCl
H ₂ O	O ₂	CH ₄	PN	AlF
N ₂ O	CO ₂	HCP	OCS	
ニトリル, アセチレン誘導体など				
C ₃	HCN	CH ₃ CN	HNC	C ₂ H ₂
C ₅	HC ₃ N	CH ₂ CHCN	HNCO	HC ₄ H
C ₃ O	HC ₅ N	CH ₃ CH ₂ CN	HNCS	HC ₆ H
C ₃ S	HC ₇ N	CH ₃ C ₃ N	HNCCC	CH ₃ C ₂ H
C ₄ Si	HC ₉ N	CH ₃ C ₅ N	CH ₃ NC	CH ₃ C ₄ H
C ₂ H ₄	HC ₁₁ N		HCCNC	CH ₃ C ₆ H
アルデヒド, アルコール, エーテル, ケトン, アミドなど				
H ₂ CO	CH ₃ OH	HCOOH	CH ₂ NH	H ₂ C ₃
H ₂ CS	C ₂ H ₅ OH	HCOOCH ₃	CH ₂ CNH [†]	H ₂ C ₄
CH ₃ CHO	CH ₂ CHOH	CH ₃ COOH ₃	CH ₃ NH ₂	H ₂ C ₆
NH ₂ CHO	CH ₃ SH	H ₂ CCO	NH ₂ CN	
HC ₂ CHO	(CH ₃) ₂ O	CH ₂ CCHCN	CH ₃ CONH ₂	
CH ₂ OHCHO	(CH ₃) ₂ CO			
CH ₂ CHCHO [†]	(CH ₂ OH) ₂ [†]			
C ₂ H ₅ CHO [†]	C ₂ H ₅ OCH ₃ [†]			

環状分子				
c-C ₃ H ₂	c-SiC ₂	c-SiC ₃	c-C ₃ H	c-C ₂ H ₄ O
c-C ₆ H ₆	c-H ₂ C ₃ O			
分子イオン				
CH ⁺	HCO ⁺	HCNH ⁺	H ₃ O ⁺	HN ₂ ⁺
CF ⁺	HOC ⁺	HC ₃ NH ⁺	H ₂ COH ⁺	H ₃ ⁺
CO ⁺	HCS ⁺	SO ⁺	C ₄ H ⁻	C ₆ H ⁻
	HOCO ⁺			
ラジカル				
OH	C ₂ H	CN	C ₂ O	C ₂ S
CH	C ₃ H	C ₃ N	NO	NS
CH ₂	C ₄ H	C ₅ N	SO	SiC
CH ₃	C ₅ H	HCCN	HCO	SiN
NH	C ₆ H	HC ₄ N	MgNC	SiCN
NH ₂	C ₇ H	CH ₂ CN	MgCN	SiNC
SH	C ₈ H	CH ₂ N	NaCN	CP
		HNO	AlNC	FeO [†]

2007年6月現在, 「理科年表」

2015年9月現在、約180種類の星間分子が観測されている
 ホルムアルデヒド, グリコールアルデヒド（最も単純な糖）, etc.
グリシン（最も単純なアミノ酸）は未検出

分子雲での化学進化



CO, H₂O, NH₃などの模擬星間氷へUV照射や陽子線照射
→H₂CO, CH₃OH, 高分子状複雑有機物, アミノ酸（加水分解後）
(たとえば, Caro *et al.*, 2002; Takano *et al.*, 2004)

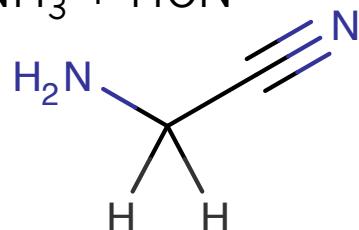
単純な有機物 → 複雑な有機物 → → アミノ酸前駆体 =====> アミノ酸

アミノ酸前駆体

アミノアセトニトリル

Sgr B2 から検出

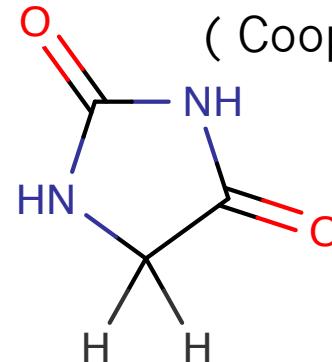
(Belloche et al. 2008)



ヒダントイン

マーチソン隕石中から検出

(Cooper et al. 1995)



メチルアミン

星形成領域から検出

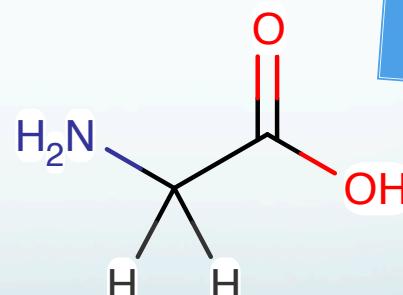
(大石他,日本天文学会2014年秋季年会Q38a)

HCNのHの付加反応から作られる

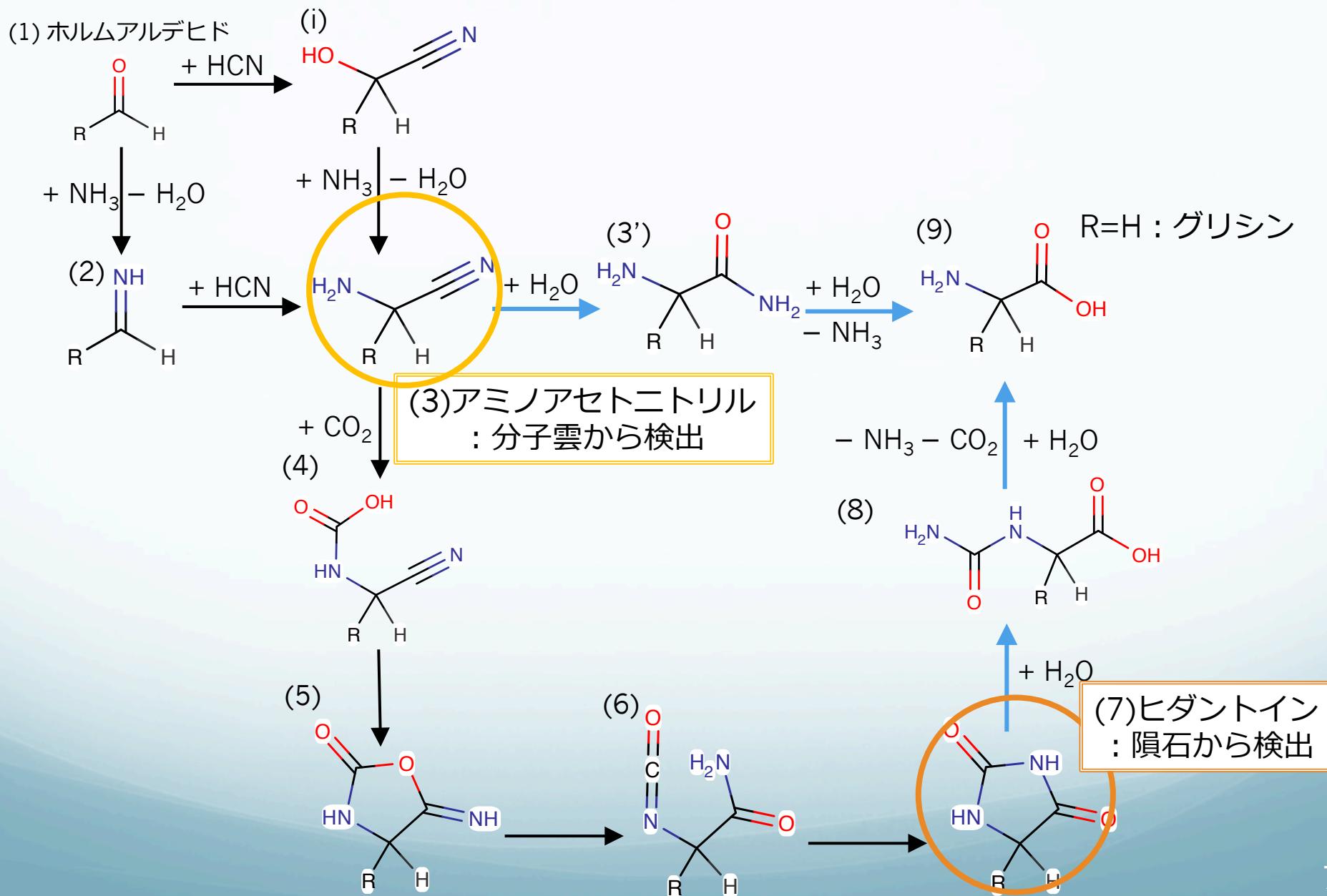


グリシン

(最も単純なアミノ酸)

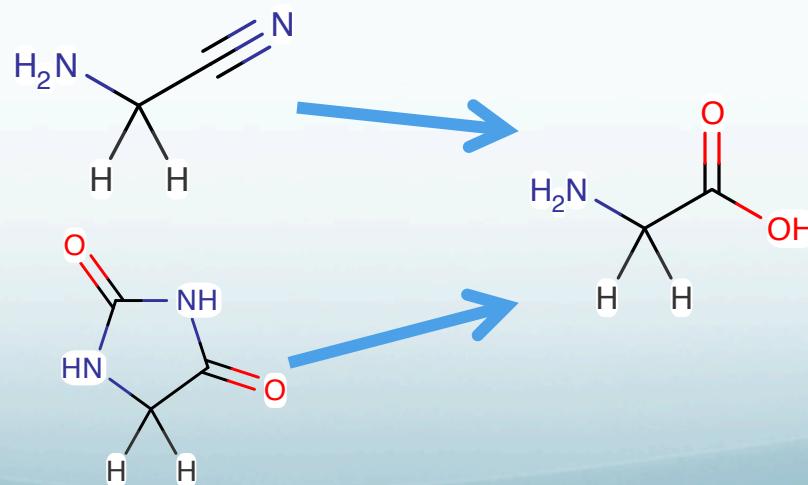


反応経路



研究目的

- 宇宙でのアミノ酸（グリシン）の生成過程を明らかにする
- アミノアセトニトリルの加水分解とヒダントインの生成及び加水分解
- 遷移状態探索を行い、反応障壁を求めて宇宙で反応が起こり得るか検討する



計算手法

- 密度汎関数理論 (Density functional theory: DFT)

Kohn-Sham方程式

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta + \sum_A^{N_{atom}} \frac{Z_A}{|r - R_A|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \mu_{XC} \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(r)|^2$$

Z_A : 原子番号

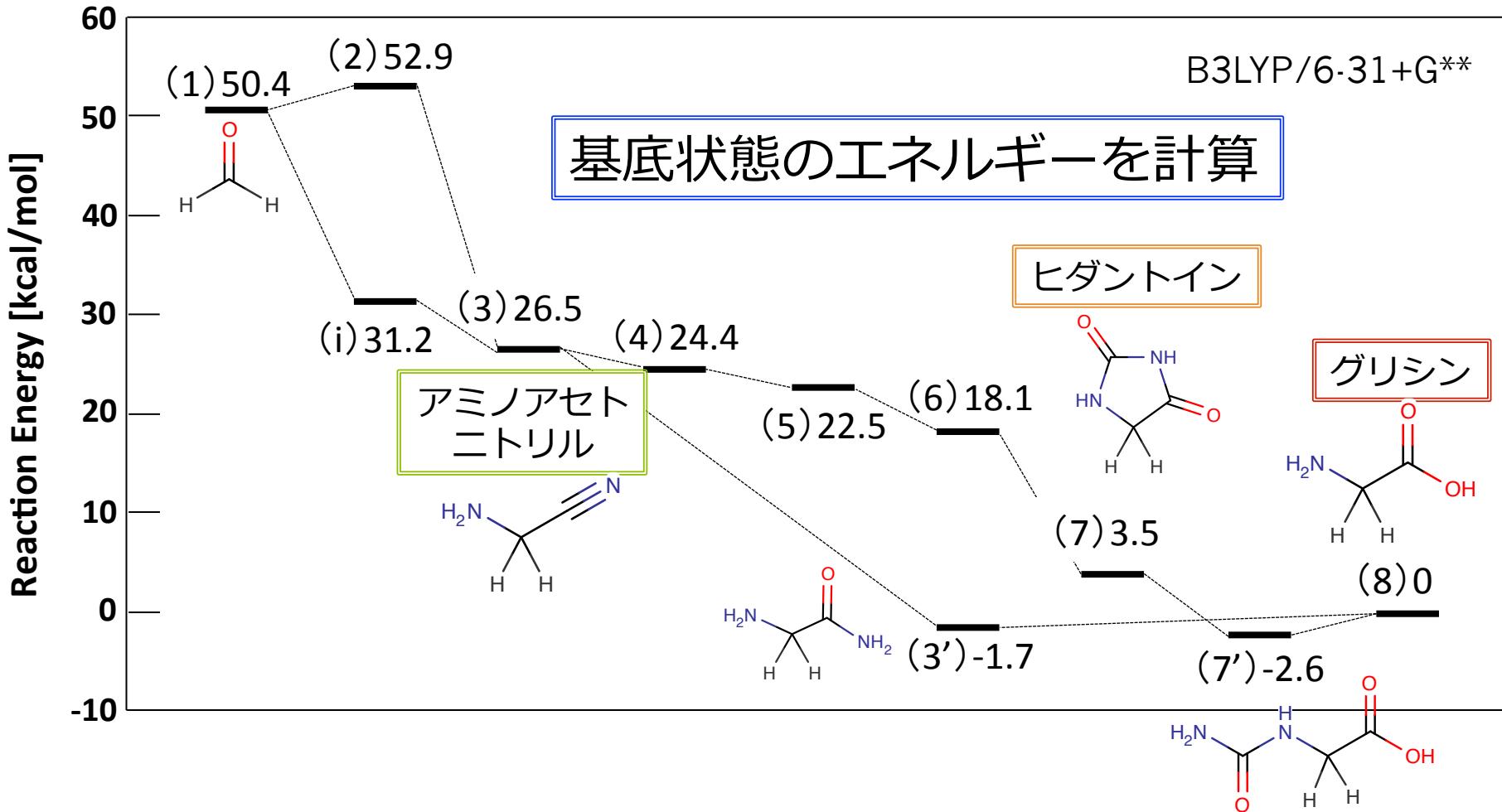
μ_{XC} : 交換相関ポテンシャル

R_A : 原子核半径

- Nudged elastic band (NEB) 法

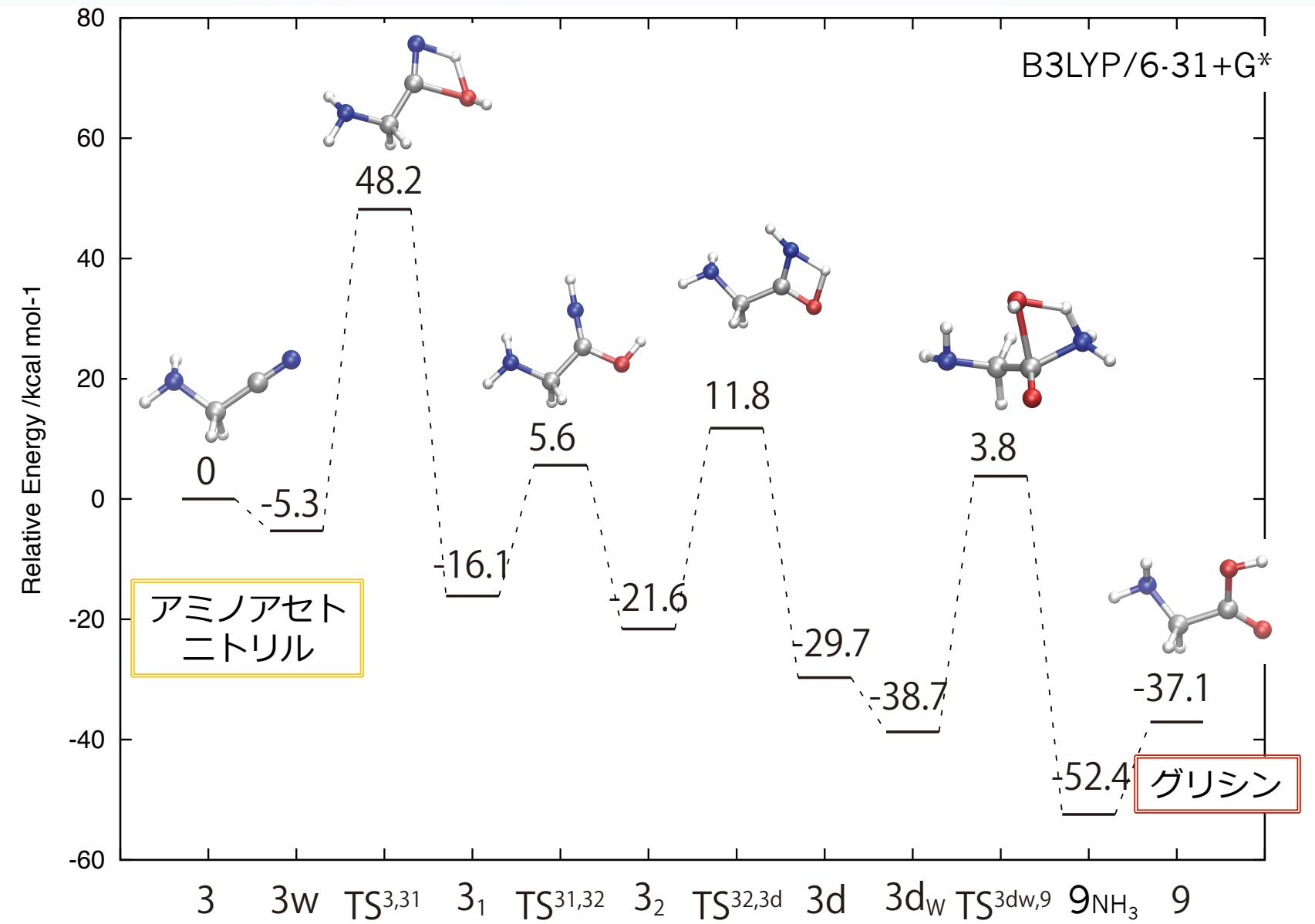
化学反応の反応物と生成物を入力すると、その間の経路を探索、遷移状態と活性化エネルギーを求めることができる

結果：Reaction Energy—真空中

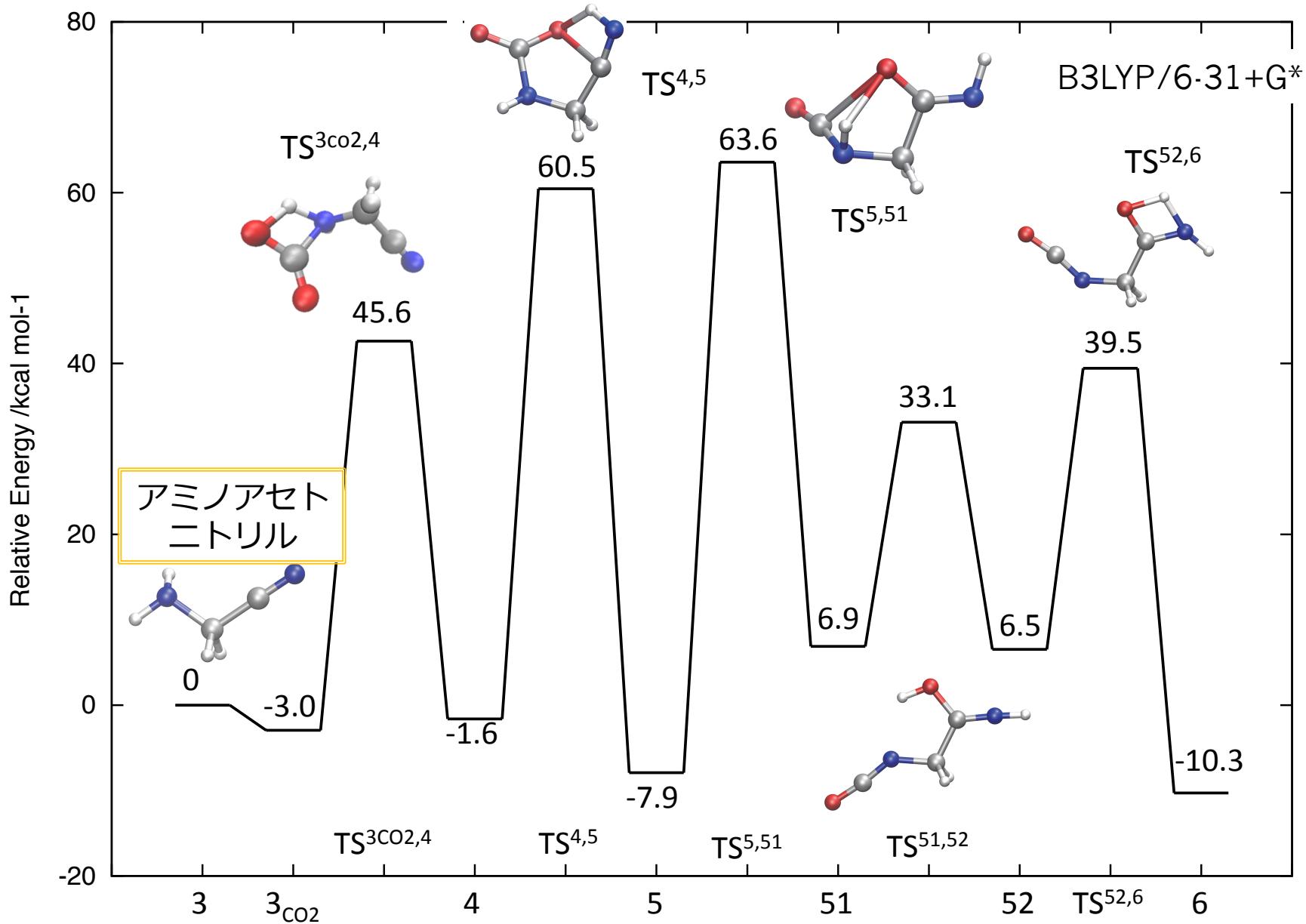


エネルギーが低い方に反応は進む（発熱反応）
→アミノ酸前駆体は生成される

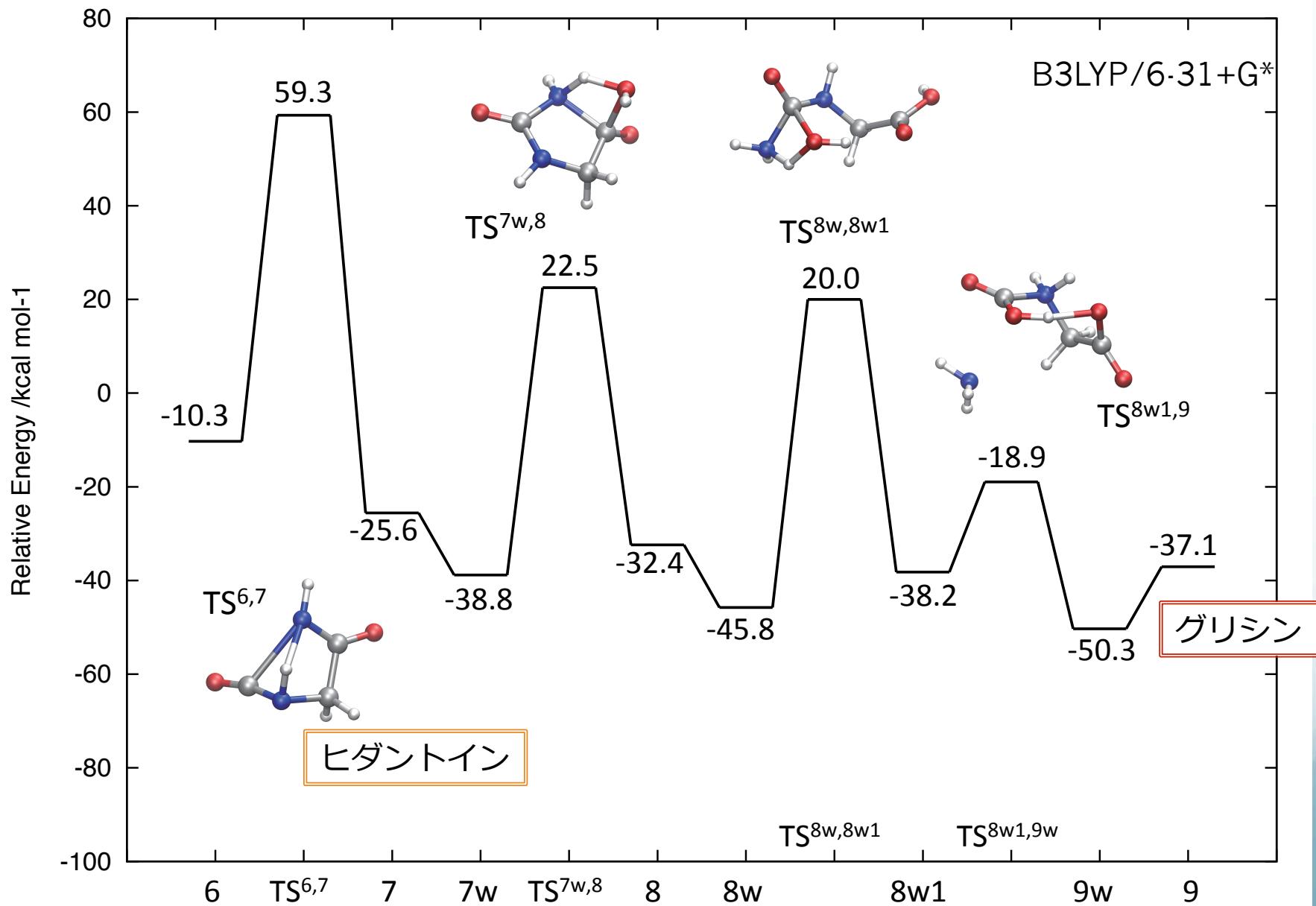
結果：遷移状態－真空中



結果：遷移状態—真空中



結果：遷移状態—真空中

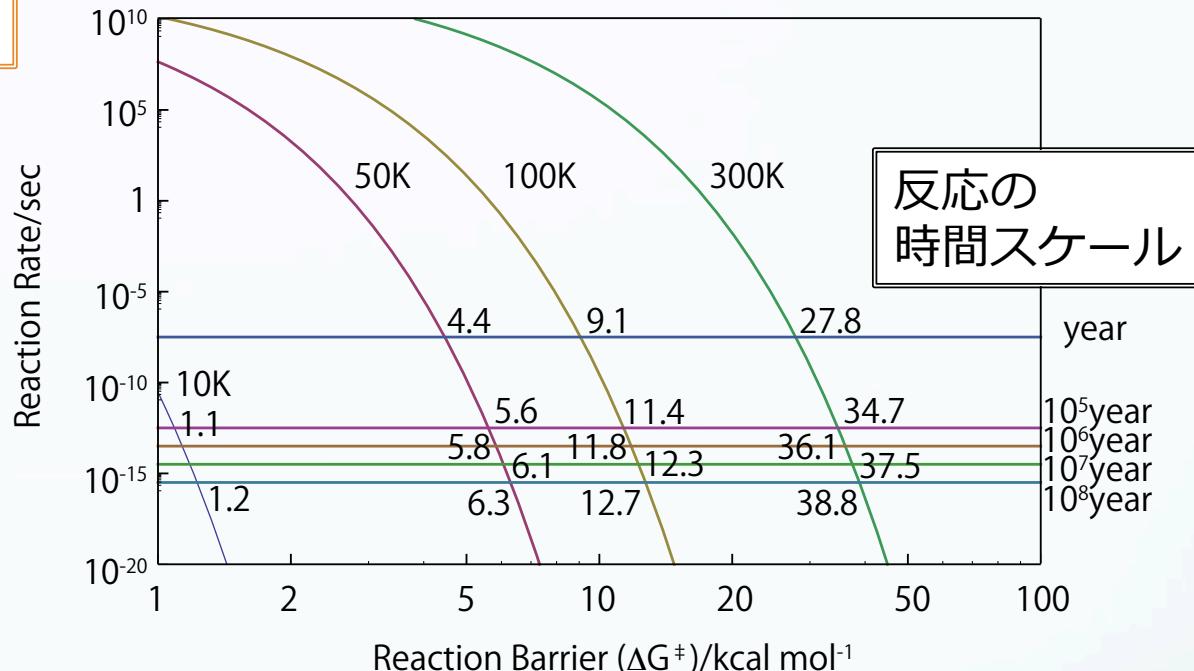


反応速度

反応速度(アイリングの式)

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)$$

星間分子雲
 $T = 10K - 100K$
寿命 $\sim 10^7$ 年



$T=100K$ でも分子雲の寿命中では
約12 kcal/mol の反応障壁しか越えられない
先行研究での反応障壁の上限 : 12–15 kcal/mol (Woon 2002a,b)

cf. アミノアセトニトリル→ヒダントインの反応障壁 : 最大約70kcal/mol (3eV)

分子雲中で反応が進むためには

①触媒反応→反応障壁を下げる

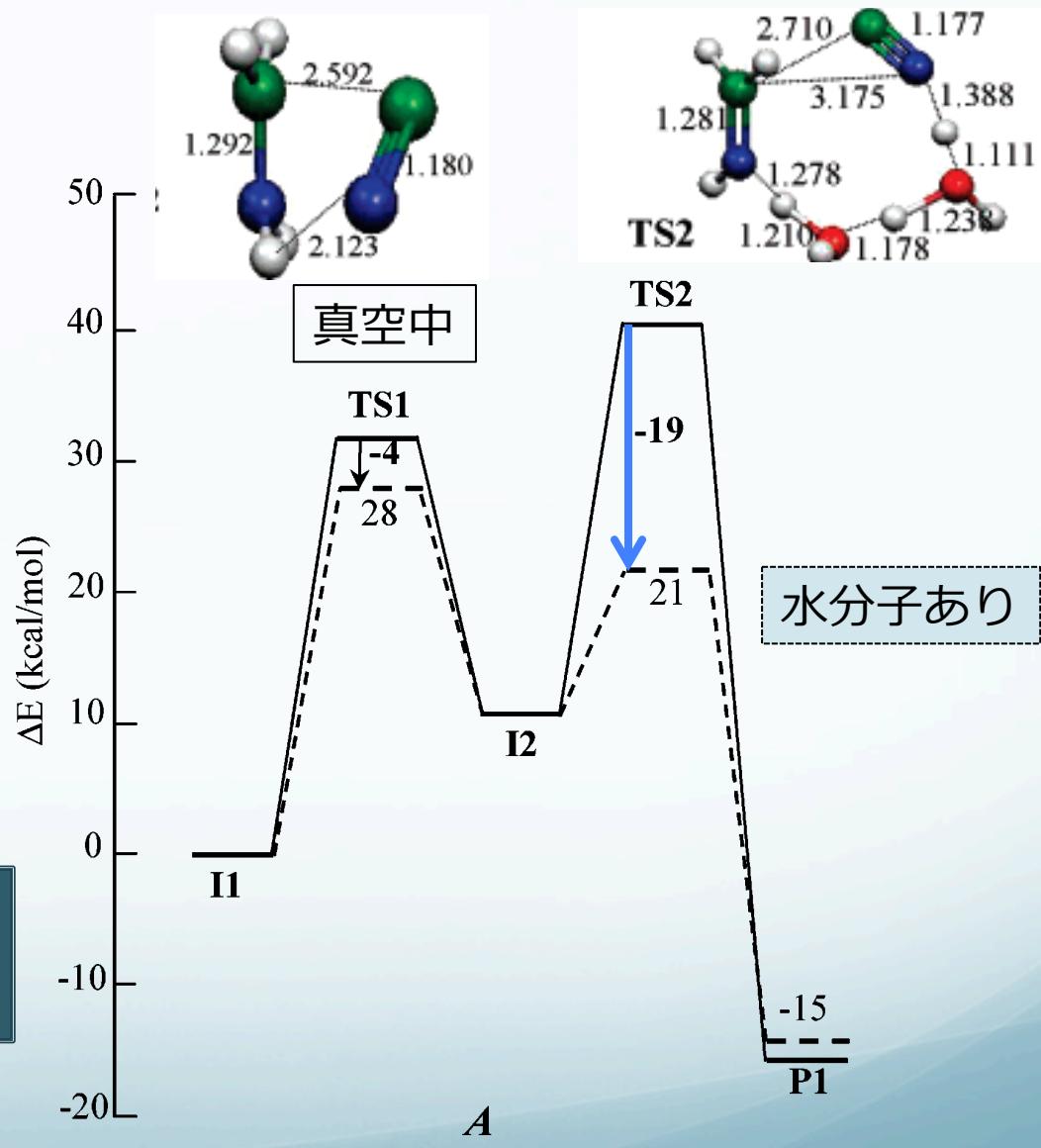
②外部から反応障壁を超えられるだけのエネルギーを供給

水分子の触媒効果

水分子のプロトンの受け渡し
(プロトンリレー)
→プロトン移動が容易に
→反応障壁が低くなる

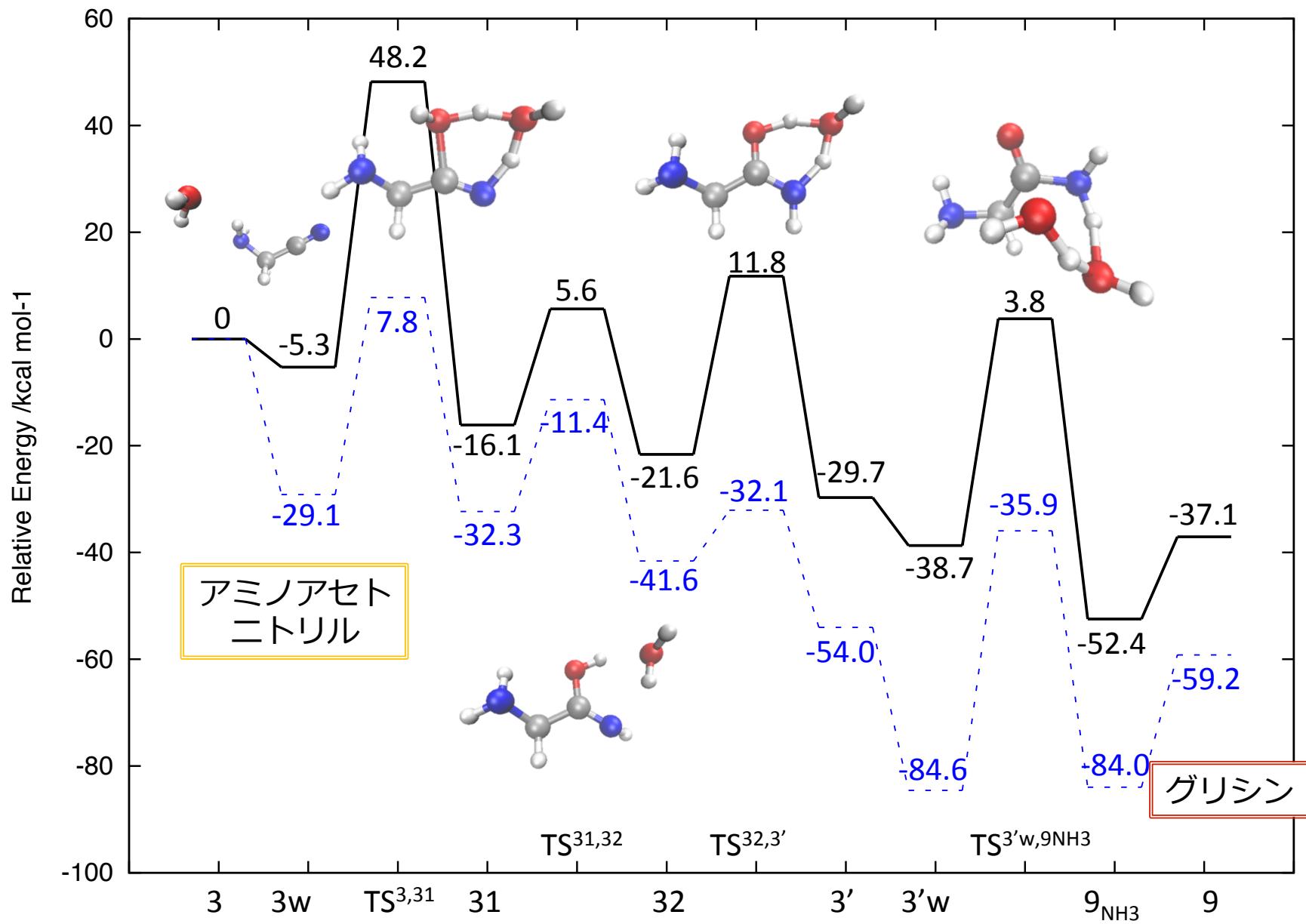


分子雲中には氷(水)が豊富

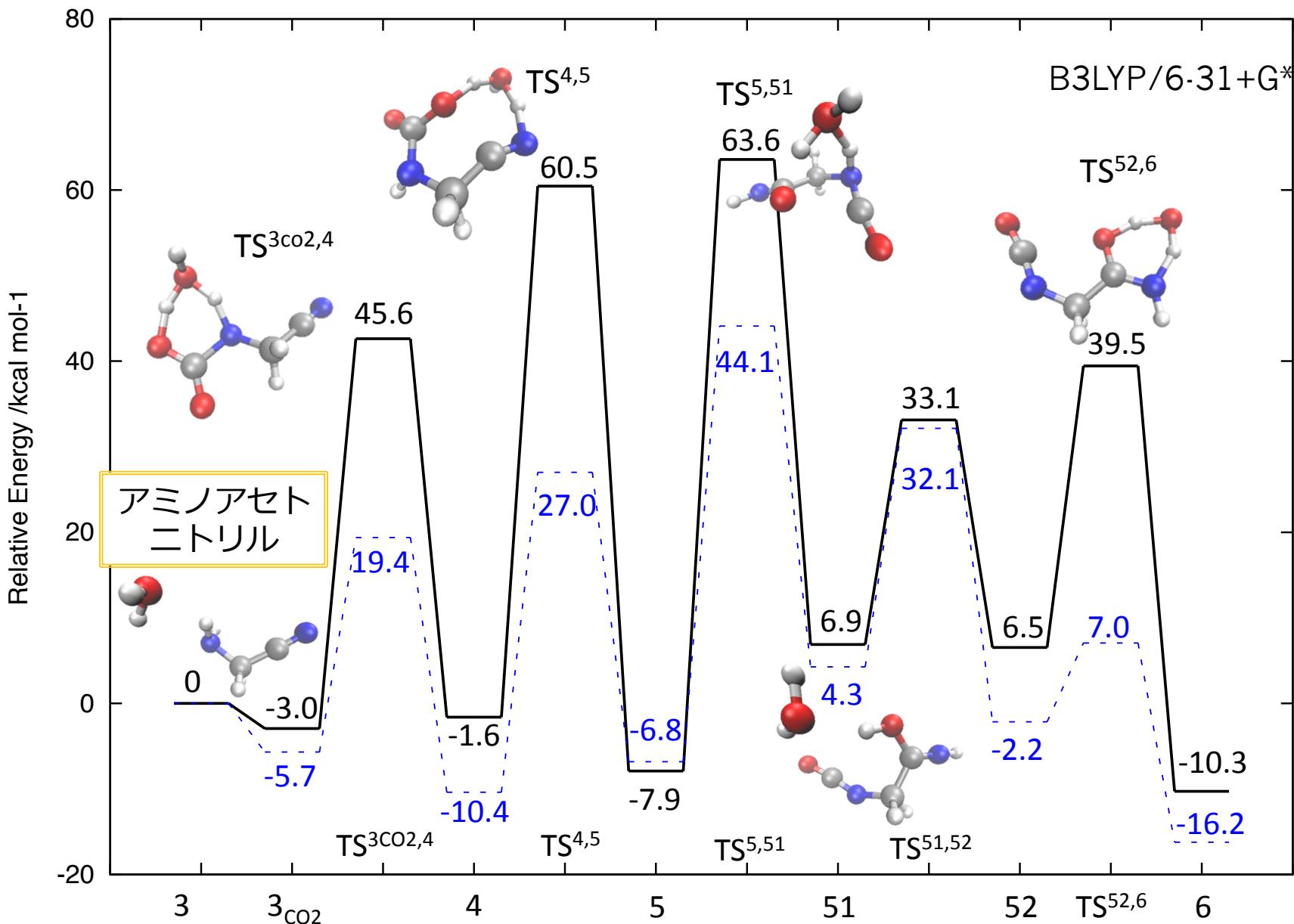


(Koch et.al., 2008)

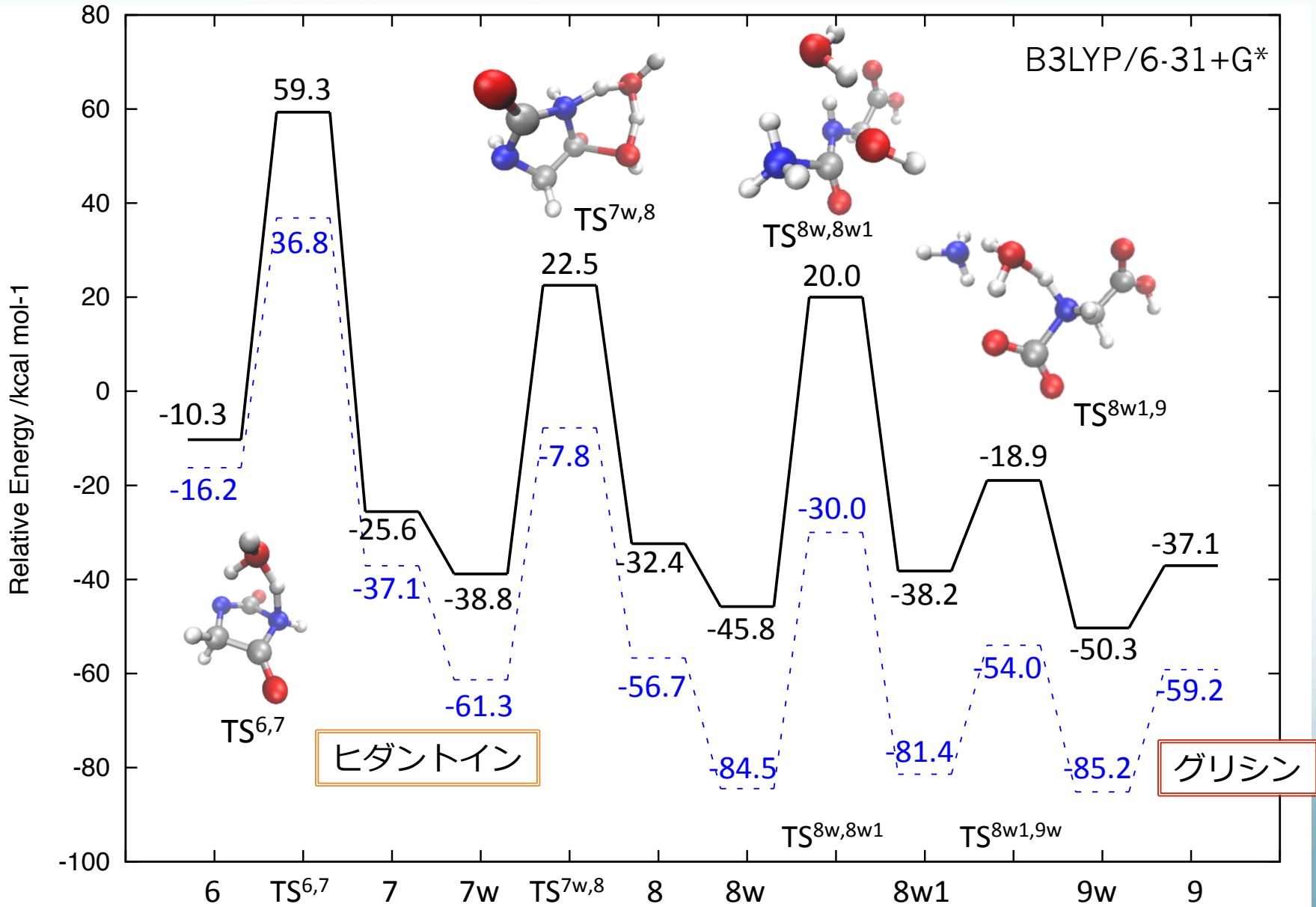
結果：遷移状態-水分子（触媒）あり



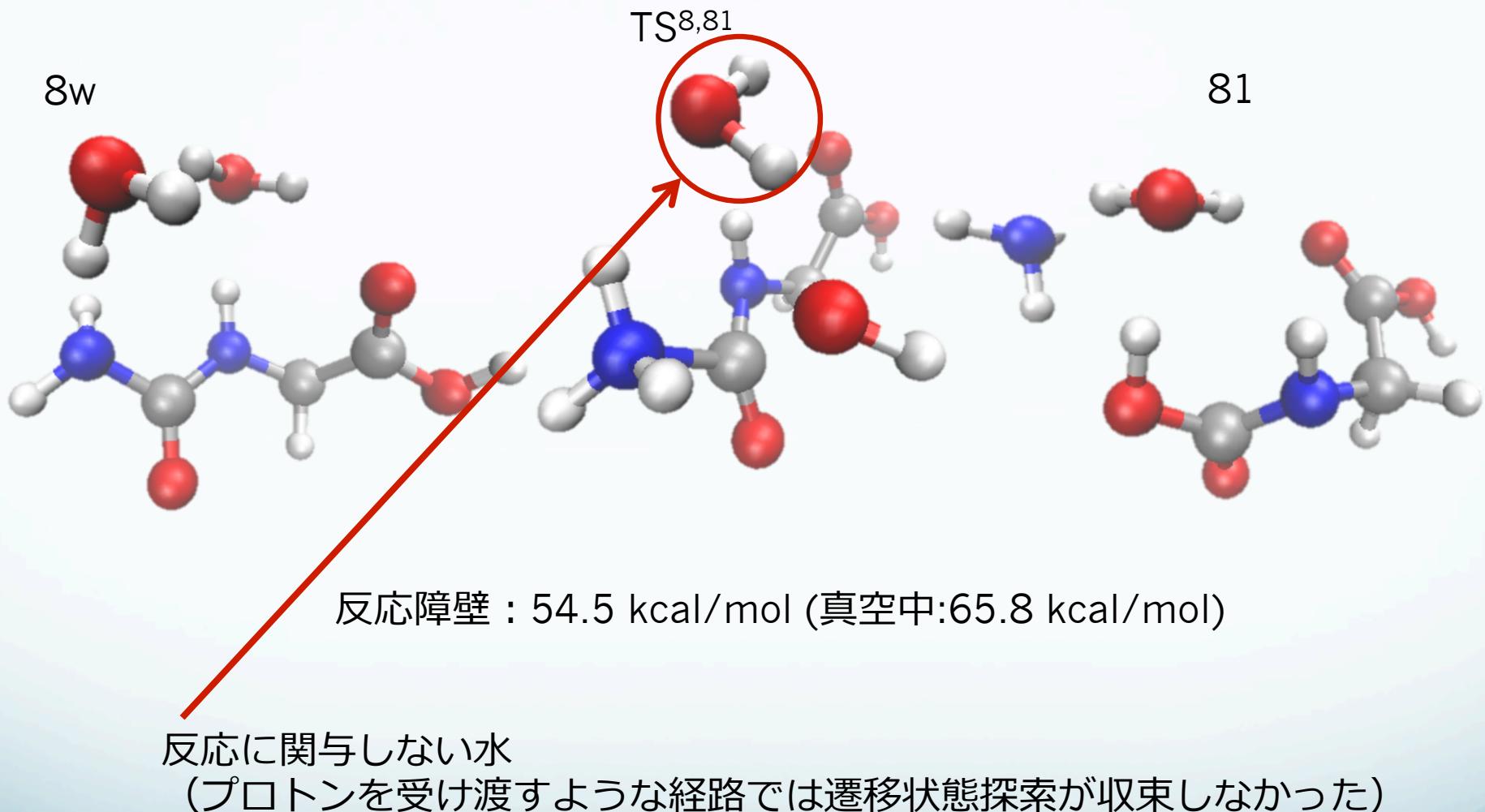
結果：遷移状態－水分子（触媒）あり



結果：遷移状態–水分子（触媒）あり



結果：遷移状態－水分子（触媒）あり



結果：遷移状態－水分子（触媒）あり

アミノアセトニトリルの 加水分解

	真空中	水分子あり
3→31	53.5	36.9
31→32	21.7	20.9
32→3'	33.4	9.5
3'→9	42.5	48.6

- 31→32, 51→52
C–N結合の回転

ヒダントイン形成、 加水分解

	真空中	水分子あり
3→4	45.6	25.0
4→5	62.1	37.4
5→51	71.5	49.6
51→52	26.2	27.9
52→6	46.0	9.2
6→7	69.6	47.0
7→8	61.3	53.5
8→81	65.8	54.5
81→9	19.3	27.4

結果：遷移状態－水分子あり

- $3' \rightarrow 9, 81 \rightarrow 9$

真空中と同様の遷移状態 + 水分子でのエネルギーを求める

- $3' \rightarrow 9$

反応障壁 : 79.7kcal/mol (真空中 : 42.5、触媒あり : 48.6)

Zhu and Ho, 2004 では水分子の触媒効果で障壁が低下

まとめ

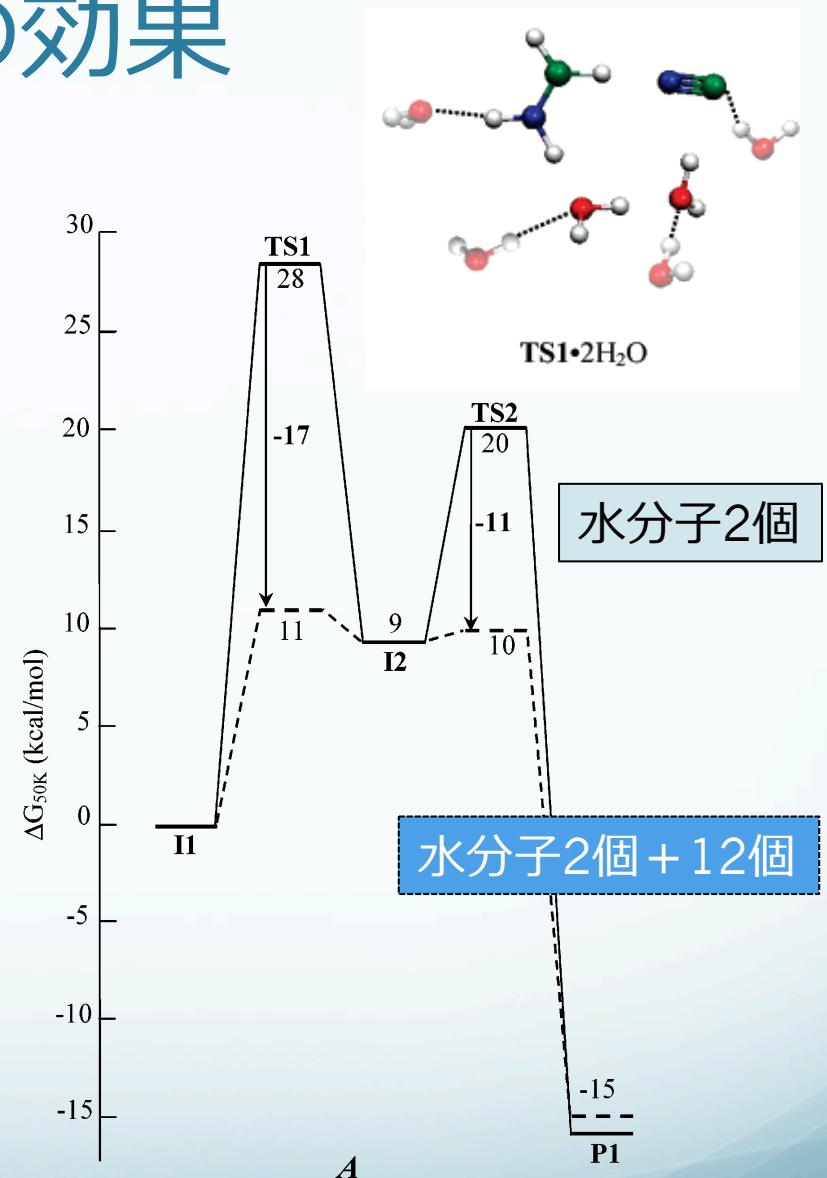
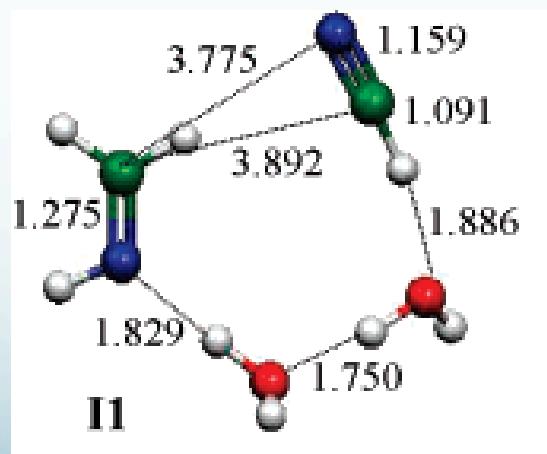
- H_2CO , HCN , NH_3 , CO_2 , H_2O (反応物) があれば宇宙でもヒダントイン、グリシンは生成される

グリシン生成過程の遷移状態探索

- 反応障壁が高すぎて分子雲中では反応が起きる可能性が低い
→水分子の触媒作用で障壁は低下
- それでも反応障壁が高い！
(最大約55kcal/mol, 分子雲での反応障壁の上限12kcal/mol)
 - 複数の水分子環境 (液体、氷) での遷移状態探索
 - 光化学反応 (星からのUV照射)
光励起もしくはラジカル形成による高い反応性

水分子の効果

- 触媒としての水分子の数
 $\text{CH}_2\text{NH} + \text{HCN} \rightarrow \text{アミノアセトニトリル}$
の反応では水分子2個のとき障壁が最低
- 水環境の水分子
数や結晶構造はどうか



(Koch et.al., 2008)