

星間アミノ酸の合成シミュレーション

加藤 貴大 (東京工業大学大学院 理工学研究科)

Abstract

現在、星間雲で複雑な有機物が多数発見されている。しかし、そのような複雑な有機分子がどのような化学反応を経て形成されているかは解明されていない。今までの観測で様々な有機分子が観測されてきたが、そのうちの一つとしてアミノアセトニトリル ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CN}$) の発見が報告されている。これは、最も単純なアミノ酸であるグリシンの前駆体の 1 つと考えられていて、宇宙空間におけるグリシン合成を考える上で重要な手がかりとなる。しかし、隕石中ではグリシンの存在が確認されているにもかかわらず、星間空間の観測によるグリシンの検出例は現在報告されていない。本研究では、星間空間でグリシンがどの程度の確率で合成されるかを、DUmodel を応用したコンピュータシミュレーションによって調査した。その結果、グリシンは約 1000K 以上の高温条件でないと生成されない、ということが分かった。また、その前駆体であるアミノアセトニトリルはグリシンよりもやや低温の条件下でも生成されるということがわかった。この結果は、星間空間でアミノアセトニトリルは検出されているが、グリシンが検出されていないということを紫外線などの宇宙放射線によって局所的に加熱される場所を想定すれば、説明することができる。また、グリシン生成までの反応経路を解析した結果、グリシン形成はストレッカー反応とは違う反応によるものであるということが示唆された。

1 Introduction

1960 年代に星間雲中に分子が発見されて以降、様々な有機分子の観測が行われてきている。現在までに発見されている有機分子は 150 種類を越え、そのうち約 50 種類は 6 個以上の原子により構成されている(?)。観測によって検出されているものはほとんどが簡単な構造を持つ分子で、分子数が大きいものでも、炭素による一本鎖のようなものが主流である。一方で、宇宙から地球に飛来してくる隕石には、星間雲中で発見されている分子よりも複雑な構造の分子が多く含まれている。その中には、アミノ酸や核酸のような生命の起源にも関わるような分子も含まれている。

このように観測と隕石分析で複雑さに差のある有機物が発見されているが、現在まででどのように化学反応でアミノ酸のような複雑な分子が形成されるかという事はわかっていない。本研究では、どのような条件下、経路をだどって複雑な有機物が形成されるかを、“DU モデル”(?) を応用したモデルを用いて考えていく。

2 Previous Work

2.1 化学反応シミュレーション

コンピュータを利用した化学合成反応シミュレーションは、大きく分けてデータベース型シミュレーションと、論理指向型シミュレーションに分類される。

データベース型シミュレーションは、今までの実験結果や、量子化学論の第一原理計算の結果をまとめたデータベースを用いて、反応経路を探すシミュレーションである。このタイプのシミュレーションとして、反応速度論を利用したものが例にあげられる。データベース型の利点は、実際に実験室で行われたり、反応が起こりやすいという計算結果が出ている反応を基にして反応経路を求めため、実際の再現がしやすいということである。しかし、既存の反応からしか反応経路を考えることができないため、新規性のある反応経路の可能性を提示することは難しい。

一方論理指向型は、実験事実依存することなく、数学的に化合物の反応や構造を計算する方法である。そのため、既知でない合成経路も求めることが可能

である。しかし、考えうるすべてのほんのうについて計算を行うため、計算時間が長くなってしまふ。本研究で用いるモデルの基となった DU モデルは、論理指向型シミュレーションに含まれる。

2.2 DU モデル

本研究で用いるモデルの基となった DU モデルとは、 n 次正方行列を用いて分子群の電子配置を表し、化学反応を表すモデルである。各行、列にそれぞれ対応する原子が決まっており、その成分が電子をいくつ共有した結合を作っているかということを表している。対角成分は共有結合には使われていないが各原子が保有している電子の数を表している。

$$\ddot{N}_1 \equiv \ddot{N}_2 + \begin{matrix} \text{H}_3\text{-H}_4 \\ \text{H}_5\text{-H}_6 \\ \text{H}_7\text{-H}_8 \end{matrix} \quad \text{H}_3 - \ddot{N}_1 = \ddot{N}_2 - \text{H}_4$$

$$\begin{matrix} \text{H}_5\text{-H}_6 \\ \text{H}_7\text{-H}_8 \end{matrix}$$

B	+	R	=	E
-----	---	-----	---	-----

N	N	H	H	H	H	H	H
N	2	3	0	0	0	0	0
N	3	2	0	0	0	0	0
H	0	0	1	0	0	0	0
H	0	0	1	0	0	0	0
H	0	0	0	1	0	0	0
H	0	0	0	1	0	0	0
H	0	0	0	0	1	0	0
H	0	0	0	0	0	1	0

N	N	H	H	H	H	H	H
N	0	-1	1	0	0	0	0
N	-1	0	1	0	0	0	0
H	1	0	0	-1	0	0	0
H	0	0	-1	0	0	0	0
H	0	0	0	0	0	0	0
H	0	0	0	0	0	0	0
H	0	0	0	0	0	0	0
H	0	0	0	0	0	0	0

N	N	H	H	H	H	H	H
N	2	2	1	0	0	0	0
N	2	2	0	1	0	0	0
H	1	0	0	0	0	0	0
H	0	0	0	0	0	0	0
H	0	0	0	0	0	0	0
H	0	0	0	0	0	0	0
H	0	0	0	0	0	0	0
H	0	0	0	0	0	0	1

図 1: DU モデルの例

想定する分子群を表す行列のうち、反応前のものを B (B-matrix)、反応後のものを E (E-matrix) と表す。また、反応によってどのように電子配置が変化したかを表す行列を R (R-matrix) で表す。このように、化学反応を簡単な行列の足し算として表現できるようにしたものが DU モデルである。

3 Method

本研究では、DU モデルをもとにして化学合成経路探索コードを開発し、それを基にしてシミュレーションを行った。合成経路探索は、以下の手順で行われる。

(1) オクテット則、および各原子の持つ bond の数が変わらないような共有結合の組み替えを表す R-matrix を全て選ぶ。本研究では、結合の組み替えは、1 回の

計算で 1 組の結合が組変わるとしている。

(2) それぞれの R-matrix が表す化学反応による分子群の結合エネルギー変化を調べ、そのエネルギー差を活性化エネルギーとして近似して反応の起こりやすさを求める。この近似は、Bell-Evans-Polanyi principle(BEP 則) という経験則を基にして行われる。この経験則は、単純な構造を持つ分子に関しては、ある反応の活性化エネルギーを ϵ_i 、エンタルピー変化を ΔH_i 、 α と β を定数とすると、 $\epsilon_i = \alpha\Delta H_i + \beta$ という式で表すことができるというものである。本研究では、エンタルピー変化を分子群の結合エネルギー変化としている。

(3) それぞれの R-matrix の反応が起こりうる確率 P_i を、 $P_i = \exp(\frac{-\epsilon_i}{k_B T})$ として、乱数によって 1 つを選択し、 $B+R=E$ の化学反応計算を行う。

(4) 新しく生成された E-matrix を、次の計算の B-matrix として、繰り返し計算を行う。

以上の手順で計算を行うことによって、ある分子群の状態から起こりうるすべての反応経路を網羅的に考えて、化学反応のシミュレーションを行うことができる。

今回は計算を簡略化して行うために、本来宇宙空間で起こりうるようなイオン反応やラジカル反応は考慮せずに計算を行っている。そのような反応については、行列の対角成分を使うことで表現できるということは、1973 年の Dugundji&Ugi の論文ですでに示されている。

4 Results

上記の計算モデルを用いて、最も単純なアミノ酸であるグリシンがどのくらいの確率で生成されるかの温度依存性を求めた。初期分子として、ストレッカー反応によってグリシンを生成する際の材料分子(HCN、 H_2CO 、 NH_3 、 H_2O)を設定し、 10^6 回反応計算を行った(図??)。この分子を初期分子として想定したのは、現在星間空間でのアミノ酸合成経路として、最も注目されているのがストレッカー反応であり、その反応におけるグリシンの前駆体であるアミノアセトニトリルが実際に観測により検出されているからである。

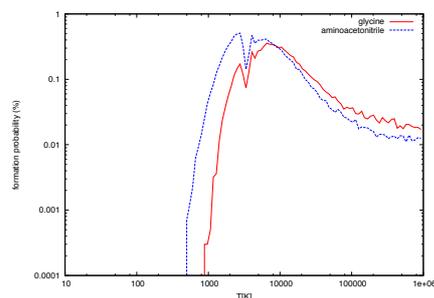


図 2: グリシン、アミノアセトニトリルの生成率

グラフの横軸は反応環境の温度 [K]、縦軸は、対応する温度でグリシンが生成される確率を百分率で表したものである。それぞれの温度で 10^6 回化学反応計算を行い、その過程で何回グリシンが生成されたかということ、グリシンの生成確率としている。

5 Discussion

観測によって、グリシンが生成されていると予想されている星間分子雲の温度は、 $20\sim 50\text{K}$ であることがわかっている。しかし、図??の結果と比較すると、その温度領域では、実際に検出されているアミノアセトニトリルも生成されないということになってしまう。観測結果と異なる結果が出た原因として、外的エネルギー供給が存在して、反応に必要な活性化エネルギーを突破できたのではないかと、ということが考えられる。実際、星間空間では X 線などの宇宙線輻射によって $10^2\sim 10^3\text{K}$ の加熱が行われることがわかっている。このことを今回の計算結果に適用すれば、観測で検出されている結果とうまく比較することができる。

また、グリシンを生成するまでの反応経路で 3 員環や 4 員環などの構造的にかなり無理をした形状の分子を経由しているという計算結果にもなっている。これは、本来環構造のひずみにより結合エネルギーが余分に必要になってしまう効果や、計算で想定した原子数が少なすぎて環構造をとらざるを得なかった、という設定上の問題点によるものだと予想される。今後、構造のひずみによる効果や、反応に用いる原子数を拡張することによって、より現実の星間空

間の環境に近づけたモデルで計算していく必要がある。また、反応経路の分析の結果、グリシンが生成される直前の分子は、アミノアセトニトリルを経由していないという結果になっていた。そのため、星間空間でのアミノ酸合成経路として有力視されているストレッカー反応によるものとは異なる経路をたどって、グリシンが生成されているのではないかということが示唆された。

6 Conclusion

本研究では、化学反応を網羅的に探索し、今まで考えられてこなかったような反応も含めた化学合成シミュレーションコードを作成し、星間空間でどのような温度でどのような経路で生成されているかを調査した。その結果、グリシンは 1000K もの高温条件でないと生成されないことがわかり、またその反応経路は、現在有力視されているストレッカー反応によるものとは違うものである可能性が示唆された。

Acknowledgement

本研究を行うに当たり、多くのご指導をいただきました井田茂教授に深く感謝いたします。

Reference

- Eric Herbst & Ewine F. van Dishoeck 2009, *Astronomy and Astrophysics* Vol. 47: 427-480
- J. Dugundji & I. Ugi 1973, *Top. Curr. Chem*