

量子化学計算による地球外における生体関連分子の実現可能性の評価

小松勇(アストロバイオロジーセンター・国立天文台)

利用カテゴリ XC-B

地球外における生命関連物質のあり得る形やその生成過程について、計算化学によるモデル計算を用いて以下の2つの異なるトピックについて見積もりをした。(1)M型星周りであり得る葉緑素に関する考察、(2)RNA関連分子の星間空間における生成経路の推定、に関する研究を順に示す。

(1)太陽系外惑星から分光学的に生命を検出する上で、光合成は1つのキーワードになる。地球ではリモートセンシングによって検出される植生を、系外惑星から検出することが議論されている。今後の観測ターゲットはM型星周りの惑星になるので、より赤い光を利用する光合成の実現可能性を提示することに興味を持たれる。光合成において光吸収を司るのはクロロフィルなどの光合成色素である。ここでは物理化学の知見を元に、これらの分子に形を与えたときの物性とその幅を3つの色素を例に取り考察した。

自然界で最も長波長の光を吸収する光合成色素 Bchl *b* と、性質の異なる2つの人工色素

(Pht、mDBP) を例に取り、中心金属によって物性がどのように変化するかを量子化学計算によって求めた(図1)。クロロフィルは環状分子であり、典型的にはMgを中心を持つ。これを様々な物質環境を想定して計12種の金属に代替して光物性や酸化還元特性、金属-色素の結合エネルギーを評価した。その結果、(i)色素の骨格構造を固定して中心

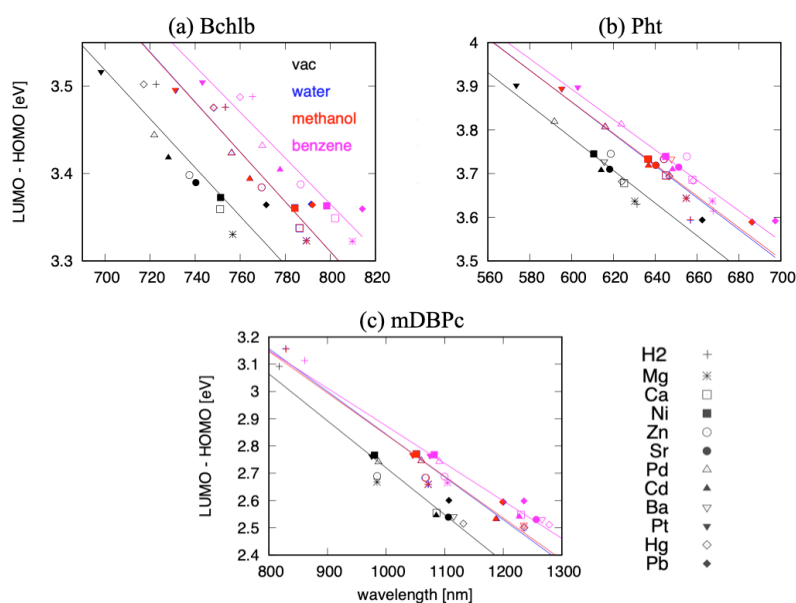


図1 量子化学計算によって推定された最低励起状態の波長に対して、HOMO-LUMO ギャップ (スピンの詰まっている一番上の分子軌道と、空の一番下の軌道のエネルギーの差) をプロットした。(a)バクテリオクロロフィル *b*、(b)フタロシアニン、(c)メソ-ジベンゾポルフィセン。溶媒は4種、中心金属は12種。計算手法はCAM-B3LYP/Def2tzvp//B3LYP-D3/Def2tzvpを採用。

金属と溶媒を変えるだけで最低励起状態の波長が推定 200 nm 以上の幅をもつこと、(ii) 生体には毒である Pb を用いた場合に最も赤い性質を示すこと、(iii) 原子半径の大きな Ba、Sr、Ca などの場合は色素として適していないこと、などが推定された。

(2) アミノ酸のグリシンが彗星探査機ロゼッタによるその場観測によって検出されている。一方、隕石中からは複数のアミノ酸の他に、RNA、DNA の遺伝暗号として用いられている核酸塩基も検出されている。これらの、我々の生体において essential な機能を持つ生体関連物質が、地球外においてどのような環境でどのように生成されるかは未だ議論がなされているところであり、生成過程を押さえる点で量子化学による貢献は重要である。ここでは網羅的な化学反応経路探索により、バイアスなく着目する分子の生成経路を推定した。反応物と生成物の間の遷移状態を探索し、そのエネルギー障壁を見積もることで反応の進行度を見積もった。

RNA の核酸塩基であるウラシルについて計算した結果、実験でも報告のあるイソシアン酸を経由する経路が推定され(図1)、残りの分子には例えば H₂O や星間分子としても検出されている HNC₃ から生成される経路が発見された。得られたエネルギー論的な反応推定から、反応速度論に基づくモデルへの接続を試みている。

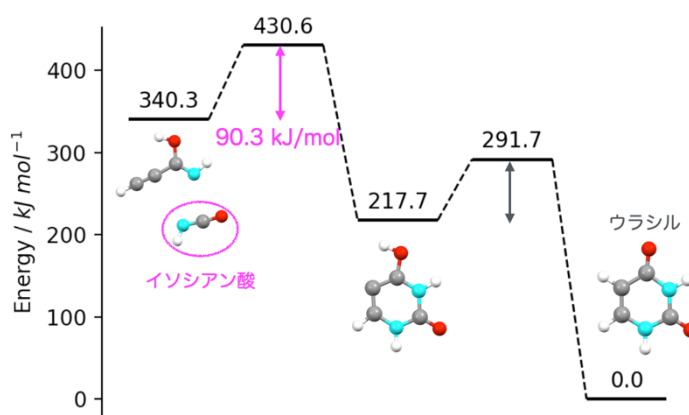


図 2 ウラシルへ至る反応経路のうち進行しやすいと考えられるもののエネルギーダイアグラム。イソシアン酸を経由する。図中には示していないが、残りの分子には HNC₃ と H₂O から生成されることが推定されている。計算精度は UM062X/aug-cc-pVDZ。

なお、上記2つの研究に関連した計算には東工大、物性研、分子研のスパコンも利用された。