甘氨酸的电子处理：形成肽的缩合反应的证据

A. T. Hopkinson[1], D. V. Mifsud[2], P. Herczku[2], Z. Juhász[2], B. Sulik[2], N. J. Mason[2,3], N. C. Jones[4], S. V. Hoffmann[4],A. Cassidy[1],L. Hornekær[1],和 S. Ioppolo[1]

[1] 星际催化中心，物理与天文学系，奥胡斯大学，DK 8000奥胡斯，丹麦，电子邮箱：a.hopkinson@phys.au.dk 电子邮箱：s.ioppolo@phys.au.dk[2] HUN-REN核研究所（Atomki），德布勒森 H-4026，匈牙利[3] 天体物理与行星科学中心（CAPS），工程、数学与物理学院，肯特大学，坎特伯雷 CT2 7NH，英国[4] ISA，物理与天文学系，奥胡斯大学，DK 8000奥胡斯，丹麦

arXiv:2611.32173v1 [astro-ph.GA] 24 Nov 2026

摘要

背景。 在小行星上发现氨基酸（包括从贝努小行星返回的样品），以及在67P/丘留莫夫–格拉西缅科彗星（67P）上探测到甘氨酸，都支持甘氨酸能够在地外环境中形成这一假说。实验室实验进一步表明，星际冰模拟物经过高能和非高能加工，均可生成甘氨酸。

研究目的。在星际介质中，甘氨酸会受到多种形式的高能加工，包括宇宙射线及其产生的次级电子。研究已表明，此类加工能够产生复杂有机分子（COMs），包括肽。本研究通过考察高能电子辐照对甘氨酸的影响，探究肽形成化学是否是高能加工普遍导致的结果。

方法。甘氨酸及其部分氘代同位素体甘氨酸-d_3, 薄膜在两个超高真空（UHV）腔室中生长，并用 1-2keV 电子进行辐照。随后使用红外（IR）光谱学、程序升温脱附（TPD）和真空紫外（VUV）光谱学对辐照后的样品进行表征。

结果。 通过缩合反应形成肽会产生水作为副产物，而对甘氨酸-d_3 进行辐照后获得的红外光谱显示有D_2O形成的证据。程序升温脱附测量结果支持了这一解释：甘氨酸会形成H_2O，而甘氨酸-d_3会形成H_2O、半重水和D_2O。辐照后的甘氨酸真空紫外光谱显示形成了分解产物，包括一氧化碳和CO_2, , 以及H_2O。加热后，表面留下了非挥发性残留物，这与形成较大有机物种的情况一致。

结论。 甘氨酸经电子辐照产生的反应产物与质子辐照产生的产物相似，这表明所得化学过程并不强烈依赖于能量来源。这些发现支持了这样一种可能性：包括肽在内的较大有机分子能够在广泛的地外环境中形成。这些分子随后可能被纳入小型太阳系天体，并输送至行星表面，从而可能促进前生物化学及生命的出现。

关键词。天体化学 – 分子过程 – 方法：实验室：分子 – 方法：实验室：固态 – 星际介质：分子

1. 引言

一类被认为对生命起源至关重要的复杂有机分子（COMs）是氨基酸。氨基酸可以发生反应形成肽——由氨基酸组成的链，随后可形成蛋白质，而蛋白质对我们所知的生命至关重要（Ruiz-Mirazo 等人，2014）。肽在细胞结构中发挥着关键作用，还可以组装成超分子结构。最简单的氨基酸是甘氨酸（NH_2CH_2COOH）。尽管目前尚未在星际介质（ISM）中明确探测到甘氨酸，但在碳质球粒陨石中已经发现了甘氨酸及其他被认为具有地外起源的氨基酸（Burton 等人，2012）。最近，OSIRIS-REx 任务从贝努小行星带回的样品中发现了33种氨基酸，其中包括20种标准蛋白质源氨基酸中的14种，例如甘氨酸（Glavin 等人，2025）。欧洲航天局的罗塞塔任务也在丘留莫夫-格拉西缅科彗星（67P）上探测到了甘氨酸（Hadraoui 等人，2019；Capaccioni 等人，2015）。人们认为，彗星物质自并入太阳系以来经历的热加工相对较少，因此得以保存原始物质的记录，其中可能包含星际化学遗产（Alexander 等人，2018；Rubin 等（2020））。这使其能够保存原始物质的记录，其中可能包含星际化学遗产（Alexander 等人，2018；Rubin 等（2020））。模拟星际介质条件的实验室实验探索了甘氨酸的形成途径。研究表明，甘氨酸可以通过对星际冰类似物进行能量加工而形成，包括紫外辐照（Munoz-Caro 等人，2002；Bernstein 等人，2002）。

电子（Kaiser等，2013；Suhasaria等，2026），也可通过尘埃颗粒冰幔中的非高能反应产生；这些反应发生在与致密分子云相关的条件下（Ioppolo等，2021a）。这些实验室研究结果以及在原始太阳系天体中探测到甘氨酸的发现，共同支持这样一种情景：甘氨酸可在致密分子云阶段形成，并在恒星演化的后续阶段持续产生。随后，甘氨酸可能被纳入微行星及其他小天体，最终输送到行星表面，从而有助于前生物化学。

因此，预计星际介质中的甘氨酸在致密分子云演化的整个过程中都会受到高能加工。此前的研究考察了紫外光子、电子和质子对甘氨酸稳定性及存留能力的影响。这些实验表明，高能加工会导致甘氨酸被破坏，并形成较小的分子产物，包括一氧化碳、CO_2, CN^-和OCN^-（Maté 等人，2015；Maté等人，2014；Portugal等人，2014）。在若干红外研究中，还在辐照后残留物中检测到了酰胺吸收带（Maté 等人，2015；Pilling等人，2013；Portugal等人，2014）。这些吸收带的存在与肽键及更大的类肽物种可能形成的情况相符。

最近的研究表明，使用 1 MeV 和 10 keV 质子对甘氨酸进行高能加工，可生成更大的复杂有机分子，其中包括肽（Hopkinson 等人（2026））。有人提出，这种化学反应主要由质子辐照过程中产生的低能次级电子驱动（Arumainayagam等，2019）。如果低能次级电子确实负责启动相关反应途径，那么只要能产生次级电子，无论初级高能来源是什么，都应发生类似的化学反应。为检验这一假设，本研究考察了使用 1–2 keV 电子对甘氨酸进行辐照的情况。我们特别关注辐照过程中水的形成，因为产生水与通过缩合反应形成肽的过程相符，正如 Hopkinson 等人（2026）此前所展示的那样。水是研究这种化学反应的有用间接探针，因为与新形成的肽及其他较大的复杂有机分子相比，水更容易检测。式（1）展示了电子辐照甘氨酸时预期发生的一种缩合反应。

$$R_1{-}COOH + NH_2{-}R_2 \rightarrow R_1{-}CONH{-}R_2 + H_2O \quad (1)$$

甘氨酸在 3400 –2900 cm^{-1} 区域呈现强而宽的红外吸收，与水的 O–H 伸缩振动带重叠（Park 等人，2019）。因此，无法明确将该光谱区域的变化归因于水的生成。为克服这一局限，还对部分氘代甘氨酸-d_3（ND_2CH_2COOD）进行了辐照。在甘氨酸-d_3, 中，与氨基和羧基官能团相连的氢原子被氘取代，而与中心 α-碳相连的氢原子则保持不变。由于缩合反应中的肽形成涉及氨基和羧基官能团，预计该反应会释放完全氘代的水 D_2O，如方程 2 所示。D_2O 的 O–D 伸缩振动模式出现在 2700 – 2400 cm^{-1} 区域（Park 等人，2019）。甘氨酸-d_3 在该区域的重叠红外吸收特征更少且更弱，因此通过红外光谱更容易识别 D_2O 的生成。

$$R_1{-}COOD + ND_2{-}R_2 \rightarrow R_1{-}COND{-}R_2 + D_2O \quad (2)$$

甘氨酸的电子辐照也在一个独立的实验室中进行，随后使用真空紫外光谱对经处理的物质进行表征。与红外光谱相比，真空紫外光谱能够更直接地鉴定水的形成，因为水的电子吸收特征与甘氨酸的电子吸收特征分离得更为清晰。因此，在甘氨酸电子辐照后检测到水，可独立检验对部分氘代甘氨酸-d_3 观察到的相同反应路径是否也发生于非氘代甘氨酸中。如果电子辐照在生成肽和其他复杂有机分子的同时产生水，这将支持这样一种假设：所产生的化学反应在很大程度上与高能加工的初始来源无关。因此，氨基酸的高能加工可能为在广泛的星际环境中形成更大的复杂有机分子和肽提供一种普遍的途径。

2. 方法

实验使用了两套互补的实验装置。红外（IR）光谱测量在位于匈牙利德布勒森 HUN-REN 核研究所（Atomki）的天体物理—天体化学冰室（ICA）超高真空（UHV）腔室中进行。真空紫外（VUV）光谱测量则在 ASTRID2 上的奥胡斯大学紫外（AU-UV）光束线上进行。表 1 总结了实验条件。

表 1. 用于研究电子对甘氨酸进行高能加工的一系列实验。

超高真空装置	测量类型	电子能量	分子
ICA	红外和四极杆质谱仪	2 keV	甘氨酸
ICA	红外和四极杆质谱仪	2 keV	甘氨酸-d_3
AU-UV	VUV	1 keV	甘氨酸

ICA由一个内径为160 mm的超高真空兼容球形腔室组成。本底压力为 1×10^{-8} mbar，这是通过使用前级泵和涡轮分子泵实现的；当样品处于低温时，本底压力降至 1×10^{-9} mbar。腔室中心安装着样品架。样品架由三个可透过红外的硒化锌（ZnSe）窗口组成，这些窗口安装在铜制样品架中，外部由隔热罩包围。每个窗口均可进行独立辐照。样品可通过旋转台和操纵器移动及旋转。样品架连接到闭循环氦低温恒温器（Leybold Coolpower 7/25，配备Leybold Coolpak 4000压缩机单元）的冷指上，使样品能够冷却至20 K。温度使用低温温度控制器（Lake Shore 335型）进行测量和控制，并可通过内部25 Ω/100 W筒式加热器（HTR-25-100）加热样品来改变温度。甘氨酸分子通过喷射式蒸发器引入腔室。腔室配备了一台带有汞镉碲（MCT）检测器的傅里叶变换红外（FTIR）Bruker V70v光谱仪，并以透射模式运行（Herzczku 等人，2021）。检测器的分辨率为1 cm^{-1}，每个光谱由128次共加扫描组成，波长范围为3750至750 cm^{-1}。腔室上还安装了一台质量范围为1至300 amu的四极杆质谱仪（QMS），用于测量从表面脱附的物种。QMS用于TPD测量，同时记录起始和结束时间及温度，并以2 K/min的速率线性升温。腔室还配备了一台Kimball ELG-2A电子枪，用于以通量为$4.5 \times 10^{13} e^- cm^{-2}$ 的2 keV电子处理沉积的分子（Mifsud 等人（2022，2021））。

真空紫外光谱实验在位于奥胡斯大学的 ASTRID2 同步辐射设施中的 AU-UV 终端站进行。AU-UV 光束线产生的光子

覆盖真空紫外和紫外-可见光区，波长范围为 110 至 700 nm（Zhang 等，2024）。通过使用环面光栅单色仪，光束线可产生可调谐的真空紫外光子，光子通量为 1×10^{10} photons s^{-1} 100mA^{-1}。这一低通量使沉积的分子几乎不会发生真空紫外光加工，因此真空紫外光子仅用作光谱学工具。本实验使用 120 至 325 nm 的波长范围进行测量，步长为 1 nm。这些实验期间安装在 AU-UV 光束线上的超高真空腔室为立方腔室，本底压力约为 1×10^{-9}mbar，并由涡轮分子泵维持（Ioppolo 等人（2021b））。基底为氟化镁（MgF_2）窗口，在真空紫外波长范围内透明。基底安装在铜制样品架上，并与冷指热接触；冷指由闭循环氦低温恒温器冷却至 20 K。为处理沉积在基底上的分子，腔室上安装的 SPECS EQ 22/35 电子枪可用通量为 2.0×10^{13} e^- cm^{-2} 的 1 千电子伏电子轰击样品（Ioppolo 等人（2021b））。

两种实验装置均采用相同的通用流程来研究甘氨酸的高能加工，因此仅在此描述一次。首先，在 20K 的基底温度下记录背景光谱，以表征光源的光谱分布以及洁净基底的吸收特性。随后，将甘氨酸沉积到 20 K 的基底上：蒸发源在真空下加热至 125 ℃，基底则垂直于甘氨酸源放置。接着记录刚沉积的甘氨酸的光谱。之后，按一系列连续步骤用电子辐照甘氨酸样品，具体如表 2 所示。每个辐照步骤后均记录光谱，以监测样品的变化。辐照序列完成后，在加热样品之前采集最终光谱：对于真空紫外光谱，将样品分别加热至 125 K 和 200K；对于红外光谱，则在程序升温脱附测量期间加热样品，以脱附挥发性辐照产物，包括 CO_2 和 H_2O。去除这些物质可减少重叠吸收带造成的光谱拥挤，并改善对挥发性较低的 ma

表面上剩余的材料。在 ICA 腔室中进行的实验里，升温过程中脱附的物种也通过四极杆质谱仪进行了监测，同时将表面温度升至 300 K。

表 2。两项实验中连续辐照步骤期间施加的累积电子注量。

ICA e^- 通量（e^- cm^{-2}）	AU-UV e^- 通量（e^- cm^{-2}）
2.25×10^{14}	2.00×10^{14}
4.50×10^{14}	1.40×10^{15}
1.35×10^{15}	1.34×10^{16}
2.70×10^{15}	3.60×10^{16}
1.35×10^{16}	
2.70×10^{16}	
8.10×10^{16}	
1.62×10^{17}	

3. 结果

3.1. 红外光谱测量

图1(a)显示了未经处理、部分氘代的甘氨酸-d_3 在20 K下沉积后的红外透射光谱。主要图1(a)中观察到的吸收带，以及相应的振动归属和文献值，汇总于表3中。

图1(a)中的光谱在1715 cm^{-1} 处有一个微弱的肩峰，在1269 cm^{-1}处有一个微弱的吸收带；这两者都是中性甘氨酸的特征。这些特征分别归属于甘氨酸-d_3,的C—O伸缩振动模式，以及CO伸缩振动与COD剪式振动模式的组合（Maté等人，2011）。与占主导地位的吸收特征相比，它们的相对强度较低，表明沉积的甘氨酸-d_3 主要以两性离子形式存在。

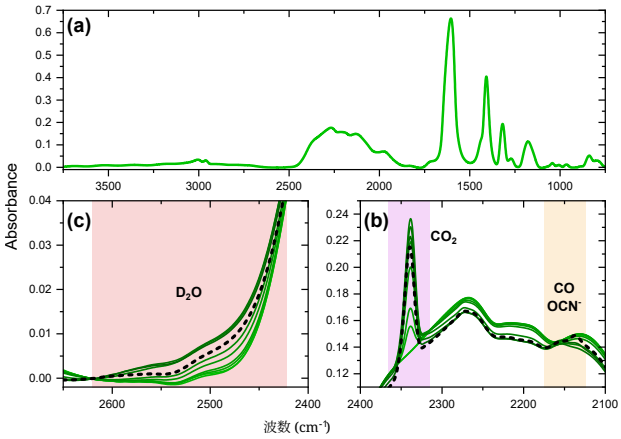

图1。 甘氨酸-d_3 的红外光谱，按2 keV电子注量记录；颜色较深的绿色曲线对应较高的注量，最高可达$1.6 \times 10^{17}e^-$ cm^{-2}，以黑色虚线表示。(a) 20 K下部分氘代甘氨酸-d_3 的傅里叶变换红外光谱，其主要以两性离子形式存在。(b) 2400 – 2100 cm^{-1}区域的光谱，突出显示与CO_2 （紫色标注）、一氧化碳和OCN^- （橙色标注）相关的吸收特征。(c) 2700 – 2400 cm^{-1} 区域的光谱，涵盖预期属于D_2O的O–D伸缩振动带（红色标注）。

随后，甘氨酸-d_3 薄膜接受了电子能量为2 keV、注量逐渐增加的辐照，最大电子注量达到$1.6 \times 10^{17}e^-$ cm^{-2}。所得红外光谱如图1(b)和(c)所示，绿色阴影越深表示电子注量越高，最大注量对应的光谱则以黑色虚线表示。图1(b)展示了 2400 – 2100cm^{-1} 区域内的光谱，其中包含与CO_2, CO和OCN^-相关的吸收特征。根据先前的甘氨酸质子辐照实验（Hopkinson 等人（2026）），这些物种预计是甘氨酸经高能加工后的产物；它们也可见于附录图A.1所示的红外差谱中。CO_2, 是甘氨酸的一种已知破坏产物（Pilling 等人，2013；Por-tugal 等人，2014），在2338 cm^{-1} 处有一条吸收带；该吸收带在第一次辐照步骤后即出现，并随电子注量增加而增强。CO_2 最有可能是由甘氨酸发生辐照诱导的脱羧反应形成的（Gerakines 等人，2012）。如图1(b)和附录图B.1所示，在较高的辐照注量下，CO_2吸收带开始减弱，同时在2157和2136 cm^{-1}处出现两条较弱的吸收带，分别归属于OCN^-和CO。CO特征可能至少部分源于辐照过程中形成的CO_2 发生电子诱导分解。CO是CO_2经高能加工后形成的公认产物（Gerakines 等人，2012；Jheeta 等人（2012）；Mifsud 等人（2022）），这与其仅在较高注量下、于大量CO_2 积累后出现的现象一致。这可以解释其

表3. 图1(a)所示沉积的部分氘代甘氨酸-d_3 红外光谱中观察到的主要吸收带归属。

振动归属	实验位置（cm^{-1}）	文献位置（cm^{-1}）[a]
ND伸缩振动	2405 – 2044	2352 – 2061
COO不对称伸缩振动	1604	1592
COO对称伸缩振动	1408	1411
CH_2 摇摆振动	1318	1326
ND_3 不对称变形振动	1176	1175

[a]实验测得的谱带位置与文献值（Maté等人）进行了比较 . 2011；Bajaj 等人 . 2018）.

在2136cm^{-1} 处的检出，以及在更高注量下CO_2 丰度降低的现象。这一趋势如附录图B.1所示。2157cm^{-1} 处的吸收带主要归属于氰酸根离子OCN^- （Maté 等人，2015），但也不能排除其他含有相关官能团的复杂有机分子对其有所贡献。一种可能的贡献物是*N*-甲酰甘氨酰胺（$NH_2CH_2CONHCHO$）；在先前研究甘氨酸质子辐照的实验中，该物质曾被初步鉴定（ Hopkinson 等人（2026））。如果电子辐照驱动相似的反应路径，那么在当前实验条件下也可能形成该物种。

图 1(c) 展示了波数范围为2700–2400cm^{-1}的光谱。该区域涵盖了与 O–D 伸缩振动模式相关的宽吸收带（Park 等人，2019）。因此，在这些测量中，形成 D_2O 后，预期会在此处出现吸收。随着甘氨酸-d_3薄膜的辐照持续进行，该区域内的吸光度逐渐增加。在初始辐照阶段，吸光度缓慢增加，随后在中等电子注量下出现更为显著的增长。当电子注量达到最高水平（大于 $2\times10^{16}\ e^-\ cm^{-2}$）时，吸光度开始下降，其中最终光谱对应于图中以黑色虚线表示的 $1.6\times10^{17} e^-\ cm^{-2}$ 。D_2O 的形成及其随后被破坏的过程可参见附录图 B.2 中随注量变化的曲线。

观测到的 D_2O 可能是通过直接的单步缩合反应生成的，也可能是通过多步反应途径生成的。方程2所示的单步缩合反应涉及两个甘氨酸分子之间酰胺键的形成，并生成一个肽和一个 D_2O 分子。相比之下，多步反应机制则会涉及辐照过程中产生的甘氨酸分解产物。

这些产物随后可能发生反应，形成 D_2O，进而被实验检测到。一种可能的反应途径是：在 CO_2 分解为 CO 的辐照诱导分解过程中产生的氧原子，与一种含氘物种发生反应。这种多步机制需要有足够丰富的甘氨酸分解产物，因此不太可能解释低电子辐照通量下观测到的 D_2O；在此条件下，这些产物的浓度预计相对较低。因此，如附录图 B.2 所示，低通量下形成 D_2O，支持其通过方程 2 所示的单步缩合反应生成。在较高电子辐照通量下，D_2O 的形成速率会降低；在最高通量下，D_2O 的丰度也会下降。这可能是溅射所致（Carmack 和 Loeffler，2024），但也可能是因为随着甘氨酸分解产物丰度增加，其他多步反应路径变得更加重要，从而生成其他水同位素体，例如 HDO 和 H_2O，或导致 D_2O 被破坏。包含相应伸缩振动模式的区域存在光谱混淆，

再加上这些物种的生成产率低于此前质子辐照实验中的观测值，因此难以在红外光谱中可靠地识别它们（Hopkinson 等人（2026））。因此，研究人员利用辐照后程序升温脱附期间的四极杆质谱仪测量结果，确定是否也形成了 HDO 和 H_2O。

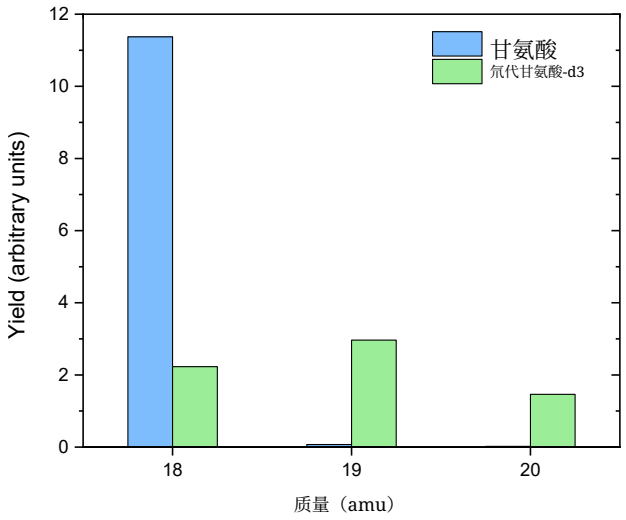

图2。 在对甘氨酸（蓝色）和部分氘代甘氨酸-d_3（绿色）进行电子辐照后，通过 TPD 测得的18、19和20 amu质量处的产率，分别对应于 H_2O、HDO 和 D_2O。

图2显示了最终电子辐照步骤后进行 TPD 实验所测得的18、19和20 amu质量处的产率。甘氨酸的质量产率以蓝色表示，而甘氨酸-d3的质量产率以绿色表示。每个质量处的产率通过对130至180 K之间的四极杆质谱信号进行积分计算得到，这一温度范围对应于预期水从基底上脱附的温度区间。经辐照的甘氨酸薄膜在18 amu质量处产生了强信号，而在19和20 amu处的信号可以忽略不计，这与 H_2O 的形成一致。相比之下，经电子辐照的甘氨酸-d3在18、19和20 amu质量处均产生了显著信号，分别对应于 H_2O、HDO 和 D_2O。D_2O 的检测结果与辐照过程中观测到并在图1中显示的 O–D伸缩吸收增强相一致，并为电子处理过程中生成完全氘代水提供了独立证据。

同时检测到 H_2O 和 HDO，表明水的同位素组成比仅由直接凝结反应所预期的更为复杂。然而，在程序升温脱附过程中检测到的 HDO 不一定是在电子辐照过程中形成的。随着冰逐渐受热，H_2O、D_2O 与可能存在的甘氨酸-d_3,之间可能发生热诱导H/D交换，通过质子/氘核随机化产生 HDO（Lamberts 等，

2015）。Lamberts 等（2015）证明，在温度范围90 – 140 K内，无定形 H_2O:D_2O 冰中会发生高效的氢/氘交换，同时还会发生涉及其他氢键结合物种的氢/氘交换。因此，此处观测到的质量数 19amu 信号至少有一部分可能是在程序升温脱附过程中产生的，而非直接在电子辐照期间产生。红外光谱在辐照期间检测到的以及辐照后通过四极杆质谱仪检测到的 D_2O，为所提出的缩合途径提供了最有力的证据。在电子注量较低时形成 D_2O，此时辐照诱导的破坏产物丰度相对较低，这与甘氨酸-d_3 分子之间发生直接凝结反应并伴随肽键形成的观点一致。这种行为与先前对甘氨酸进行质子辐照后观察到的行为相似；在先前研究中，非原位分析明确鉴定出了二肽甘氨酰甘氨酸（Hopkinson 等人（2026））。这支持了以下观点：电子和质子处理能够启动相近的反应路径，促使体系生成更大的复杂有机分子和肽。

3.2. 真空紫外测量

图 3 展示了在 20 K 下沉积于 MgF_2 基底上的甘氨酸的真空紫外光谱。该光谱呈现出两个明显特征：一个中心位于约 165 nm 的吸收带，以及在波长短于 125 nm 时吸光度显著增加。后一个特征的位置和中心位于实验装置可测波长下限以下。尽管如此，吸光度持续增加至短波长检测下限，表明该特征确实存在。刚沉积的甘氨酸真空紫外光谱总体上与先前工作记录的光谱（Pastore 等人（2026））相似，但也存在细微差异。此处的光谱在较长波长处没有显示吸收特征，我们将其归因于非晶态甘氨酸不具备结晶性，这是 20 K 的低生长温度所致。

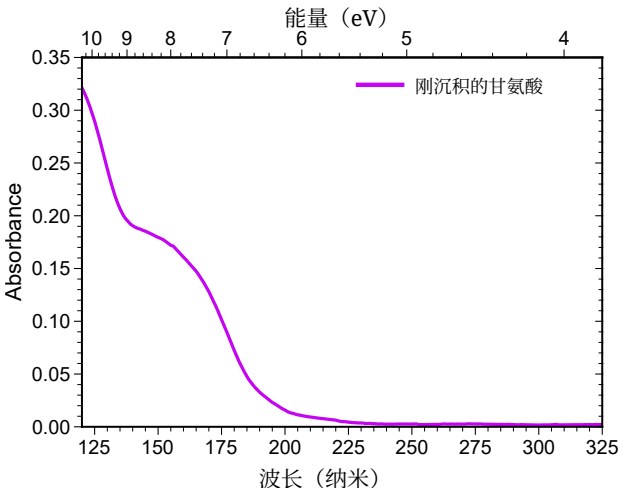

图 3。 最初沉积的甘氨酸的真空紫外光谱，其在 165nm 处具有特征谱带，并且在接近及低于 125 nm 时吸光度逐渐增加。

图 4 展示了未辐照甘氨酸的真空紫外光谱（虚线），以及经 1 keV 电子辐照后测得的光谱（实线）；电子注量逐渐增加，最高达到 $3.6 \times 10^{16} e^- cm^{-2}$。电子注量越高，光谱所用的蓝色色调越深。随着电子注量增加，甘氨酸在 165 nm 处的特征吸收带强度减弱，并在首次辐照后变得难以辨认。这一行为表明，电子轰击过程中甘氨酸分子逐渐被破坏。与此同时，辐照期间出现了新的吸收特征。特别是，中心位于 147 nm 的吸收带吸光度随电子注量增加而增强，并呈现出明显的精细结构。该特征的位置和精细结构均是一氧化碳生成的典型特征（Mason 等人（2006）；Ioppolo 等人（2021b））。第 3.1 节独立证实了甘氨酸电子处理过程中 CO_2 和一氧化碳的生成，并将一氧化碳生成归因于 CO_2 向一氧化碳的电子诱导转化（Jheeta 等人（2012））。因此，辐照后也可能存在 CO_2；然而，由于其吸收带与一氧化碳的吸收带位于相似的光谱区域，且缺乏一氧化碳特有的显著精细结构，因此在真空紫外光谱中难以明确辨认其贡献（Ioppolo 等人（2021b）；Mifsud 等人（2022））。随着辐照增强，波长大于 200 nm 的较长波段处吸收增强。这可能是由于形成了较大的复杂有机分子，也可能源于冰的光学性质发生变化。这些变化包括瑞利散射增强，而这可能是电子导致材料结构重组或溅射所致。

最终辐照步骤后记录的真空紫外光谱对应于 3.6×10^{16} $e^- cm^{-2}$ 的累积注量，在图 4 中以最深蓝色曲线表示。在该注量下，整体吸光度显著降低。165 nm 处的甘氨酸谱带已无法再分辨，而向 125 nm 延伸的吸收明显减弱，这与原始甘氨酸薄膜受到广泛处理的情况一致。与一氧化碳和 CO_2 相关的 147nm 处特征在最高注量下强度也有所降低。这种降低可能是由于这些物种进一步受到电子诱导处理、通过电子刺激脱附或溅射从表面移除，或下方甘氨酸吸收的贡献减少所致。

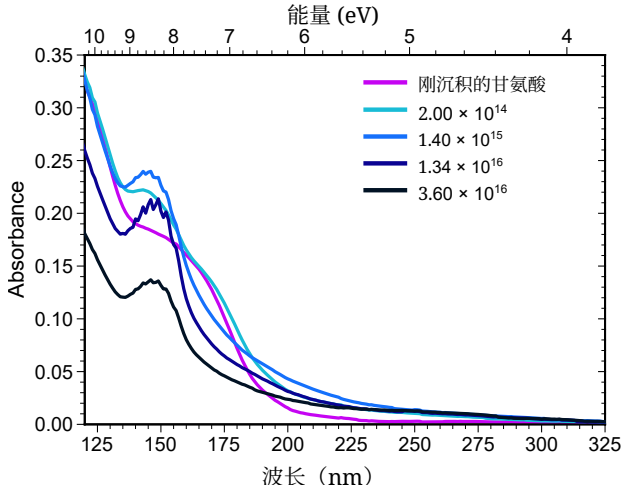

图 4。 最初沉积的甘氨酸的真空紫外光谱（最浅蓝色虚线），显示其位于 165 nm 处的特征吸收带。连续电子辐照步骤后记录的光谱以逐渐变深的蓝色显示，最后一步以黑色显示。一氧化碳的形成由 150nm 附近的吸收特征及其特征精细结构表明。

在最终辐照步骤（黑色）之后，将样品加热至 125K，以脱附挥发性产物，包括 CO_2 和一氧化碳。随后记录了真空紫外光谱，以表征表面残留的低挥发性物质，结果如图

5 所示。图 5 还包括进一步升温至 200 K 后记录的光谱。最终电子辐照步骤后立即获得的光谱以黑色显示，而加热至 125 和 200 K 后记录的光谱分别以红色和黄色显示。加热至 125 K 后，随着 CO 和 CO_2 的脱附，真空紫外光谱发生了显著变化。特别是，中心位于约 140 nm 处的谱带变得更加明显。根据其位置和光谱轮廓，该特征被归因于 H_2O（Ioppolo 等，2021b）。加热后水谱带的增强可能是由于冰的光学性质发生变化，包括 CO 和 CO_2 脱附后残留含水物质发生重构所引起的瑞利散射（James 等，2021）。如果 140 nm 特征源于电子辐照甘氨酸期间形成的水，那么随着水从表面脱附，其强度应在进一步加热时减弱。与这一解释一致的是，加热至 200K 后记录的光谱不再呈现 140nm 谱带，并且该光谱区域的吸光度大幅降低。因此，该特征在加热过程中的消失支持将其归因于水，并进一步证明 H_2O 是在电子辐照甘氨酸期间形成的。

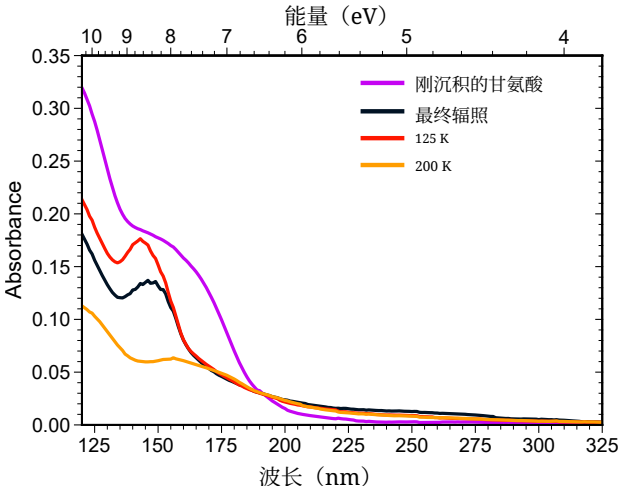

图 5. 刚沉积的甘氨酸的真空紫外光谱（浅蓝色虚线）；完全辐照后的甘氨酸在 20 K 时的光谱（黑色），与同一样品在 125 K（红色）和 200 K（黄色）时的光谱对比。

加热至 200 K 后记录的光谱呈现出一个宽吸收特征，其中心约为 160 nm；同时，波长低于 125 nm 时吸光度逐渐增加。这些特征与图 3 所示未加工甘氨酸的光谱相似，表明电子辐照后仍有一部分沉积的甘氨酸未被加工。不过，不能排除辐照过程中形成的较大复杂有机分子也有贡献，其中包括甘氨酸经高能加工产生的类肽物种。附录图 C1 更清楚地展示了这一现象。总体而言，真空紫外测量独立证实，电子辐照非氘代甘氨酸时会形成水，这与红外和程序升温脱附实验中观察到的行为一致。

尽管仅凭水的形成尚不足以证明肽的形成，但检测到水会增强由甘氨酸-d_3 实验得出的解释。在这些实验中，低电子注量下观察到 D_2O，这与公式 2 所示的直接凝结反应一致。在更高的电子注量下，涉及甘氨酸分解产物的多步反应也可能对水产率有所贡献。

综上，红外、程序升温脱附和真空紫外测量表明，电子辐照会同时驱动甘氨酸分解和缩合化学；后者为肽键及更大复杂有机分子的形成提供了一条合理途径。

4. 天体化学意义

本文所呈现的结果表明，1–2 keV电子对甘氨酸的辐照会产生与此前使用1 MeV和10 keV质子辐照后观察到的相似化学响应（Hopkinson 等人（2026））。在这两种情况下，甘氨酸都会被破坏，形成一氧化碳，CO和OCN^-等物种，同时还会观察到水的形成以及挥发性较低的有机残留物。这些相似性支持了这样一种假设：高能加工过程中产生的低能次级电子，在驱动后续化学反应方面发挥着重要作用，而这些化学反应并不取决于初级高能来源的性质。电离辐射与星际冰相互作用后，预计会产生大量次级电子；有研究提出，次级电子是这些环境中辐射化学的重要驱动因素（Arumainayagam等，2019；Mason等，2014）。

对部分氘化甘氨酸-d_3 进行辐照，为电子处理过程中可能发生缩合化学提供了证据。低电子注量下形成的 D_2O，与甘氨酸分子之间发生直接缩合反应的情况相符；在该反应中，肽键形成的同时会释放 D_2O。较高注量下检测到 H_2O、半重水和 D_2O，表明还有其他反应路径促成了水的形成。尽管仅凭水的生成无法为肽形成提供明确证据，但综合红外、程序升温脱附和真空紫外测量结果，与缩合化学伴随甘氨酸分解发生的情况相符。这些缩合反应可能就是此前研究中肽形成的机制（Kaiser等，2013；Suhasaria等，2026）。在这类实验中，简单的星际冰受到辐照，随后形成氨基酸和肽。因此，正如本文及Hopkinson等（2026）所述，这些研究中的肽可能是通过缩合反应形成的。

这些实验结果对天体化学的主要启示是，此类化学过程可能不需要特定的高能源。宇宙射线能够穿透致密分子云，并在外部紫外辐射受到强烈衰减的区域中提供重要的电离来源（Indriolo & McCall 2013）。宇宙射线与冰质尘埃颗粒相互作用，并与其他高能辐射共同作用，可产生低能次级电子，从而在冰中引发进一步的化学反应（Öberg，2016；Arumainayagam等，2019；Mason等，2014）。因此，当前结果表明，不应仅将氨基酸的高能加工视为一种破坏机制；它也可能为分子复杂性的提升提供途径，包括形成肽键的可能性，而且这一过程可能发生在各种星际和星周环境中。

这种化学过程可能会影响行星系统所继承的分子清单。对67P彗星的观测表明，其至少部分挥发性物质早于太阳系形成，并可能保留着星际化学遗产（Rubin 等（2020））；而近期在从贝努小行星返回的样品中检测到甘氨酸和许多其他氨基酸，则证明富含氨基酸的物质

可以被纳入原始太阳系天体。因此，在氨基酸被纳入此类天体之前或过程中对其进行高能加工，可能会增加最终输送到行星表面的有机物质的复杂性。本研究实验支持这样一种观点：低能次级电子驱动化学可能是一条广泛存在的途径，将星际氨基酸与更复杂的益生分子联系起来。

致谢。感谢丹麦国家研究基金会通过卓越中心“InterCat”（资助协议编号DNRF150）以及 Europlanet 2024 RI 提供的支持。Europlanet 2024 RI 由欧盟“地平线2020”研究与创新计划资助，资助协议编号为 871149。ICA装置的主要组件使用英国皇家学会通过 UF130409、RGF/EA/180306 和 URF/R/191018 资助提供的经费购置。该装置的后续开发部分由厄特沃什·罗兰研究网络通过 ELKH IF-2/2019 和 ELKH IF-5/2020 资助支持。我们还获得了匈牙利研究、发展与创新基金通过 K128621 和 ADVANCED-151196 资助提供的支持。本文也基于 COST行动 CA20129“MultIChem”和 CA22133“PLANETS”的相关工作，这些行动由欧洲科学与技术合作组织（COST）支持。

参考文献

Alexander, C. M. O., McKeegan, K. D., & Altwegg, K. 2018, 《空间科学评论》, 214, 36; Arumainayagam, C. R., Garrod, R. T., Boyer, M. C., et al. 2019, 《化学学会评论》, 48, 2293; Bajaj, N., Bhatt, H., Murli, C., et al. 2018, 《光谱学与光谱分析学报A辑：分子光谱学》, 204, 495; Bernstein, M., Dworkin, J., Sandford, S., Cooper, G., & Allamandola, L. 2002, 《自然》, 416, 401; Burton, A. S., Stern, J. C., Elsila, J. E., Glavin, D. P., & Dworkin, J. P. 2012, 《化学学会评论》, 41, 5459; Capaccioni, F., Coradini, A., Filacchione, G., et al. 2015, 《科学》, 347, aaa0628; Carmack, R. A. & Loeffler, M. J. 2024, 《行星科学杂志》, 5, 146; Gerakines, P. A., Hudson, R. L., Moore, M. H., & Bell, J.-L. 2012, 《伊卡洛斯》, 220, 647; Glavin,D. P.,Dworkin,J.P., Alexander,C.M.O.,et al.2025, 《自然·天文学》, 9, 199; Hadraoui, K., Cottin, H., Ivanovski, S. L., et al. 2019, Astronomy and Astrophysics, 630, A32; Herczku, P., Mifsud, D. V., Ioppolo, S., et al. 2021, Review of Scientific Instruments, 92, 084501; Hopkinson, A. T., Wilson, A. M., Pitfield, J., et al. 2026, 《自然·天文学》, 10, 531; Hudson, R. L., Yarnall, Y. Y., & Materese, C. K. 2025, 《天体物理学杂志》, 995, 89; Indriolo, N. & McCall, B. J. 2013, 《化学学会评论》, 42, 7763; Ioppolo, S., Fedoseev, G., Chuang, K. J., et al. 2021a, 《自然·天文学》, 5, 197; Ioppolo, S., Kaˇnuchová, Z., James, R. L., et al. 2021b, Astronomy and Astrophysics, 646, A172; James, R. L., Ioppolo, S., Hoffmann, S. V., et al. 2021, 《皇家化学学会进展》, 11, 33055; Jheeta, S., Ptasinska, S., Sivaraman, B., & Mason, N. 2012, 《化学物理快报》, 543, 208; Kaiser, R. I., Stockton, A. M., Kim, Y. S., Jensen, E. C., & Mathies, R. A. 2013, 《天体物理学杂志》, 765, 111; Lamberts, T., Ioppolo, S., Cuppen, H. M., Fedoseev, G., & Linnartz, H. 2015, 《皇家天文学会月刊》, 448, 3820; Mason, N. J., Dawes, A., Holtom, P. D., et al. 2006, 《法拉第讨论》, 133, 311; Mason, N. J., Nair, B., Jheeta, S., & Szyma´nska, E. 2014, 《法拉第讨论》, 168, 235; Maté, B., Rodriguez-Lazcano, Y., Gálvez, Ó., Tanarro, I., & Escribano, R. 2011, 《物理化学与化学物理》（含《法拉第汇刊》）, 13, 12268; Maté, B., Tanarro, I., Moreno, M. A., et al. 2014, 《法拉第讨论》, 168, 267; Maté, B., Tanarro, I., Escribano, R., Moreno Alba, M., & Herrero, V. 2015, 《天体物理学杂志》, 806, 151; Mifsud, D., Kaˇnuchová, Z., Ioppolo, S., et al. 2022, Journal of Molecular Spectroscopy, 385, 111599; Mifsud, D. V., Hailey, P. A., Herczku, P., et al. 2022, 《物理化学与化学物理》（含《法拉第汇刊》）, 24, 10974; Mifsud, D. V., Juhász, Z., Herczku, P., et al. 2021, 《欧洲物理学杂志D辑》, 75, 182 Munoz-Caro, G., Meierhenrich, U., Schutte, W., 等. 2002, 《自然》, 416, 403 Öberg, K. I. 2016, 《化学评论》, 116, 9631 Park, K., Kim, Y., & Lee, K. J. 2019, 《放射分析与核化学杂志》, 322, 487 Pastore, J., Cottin, H., Saïagh, K., 等. 2026, 《光化学与光生物学》, n/a[https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/php.70161] Pilling, S., Mendes, L. A. V., Bordalo, V., 等. 2013, 《天体生物学》, 13, 79 Portugal, W., Pilling, S., Boduch, P., Rothard, H., & Andrade, D. P. P. 2014, 《皇家天文学会月刊》, 441, 3209 Rubin, M., Engrand, C., Snodgrass, C., 等. 2020, 《空间科学评论》, 216, 102 Ruiz-Mirazo, K., Briones, C., & de la Escosura, A. 2014, 《化学评论》, 114, 285, PubMed唯一标识符: 24171674 Suhasaria, T., Eckhardt, F., Ueberschaar, N., 等. 2026, Research Square, 765, 111 Zhang, J., Muiña, A. T., Mifsud, D. V., 等. 2024, 《皇家天文学会月报》, 533, 826

附录 A：

正文中的图 1 展示了部分氘代甘氨酸-d_3 的红外光谱，并聚焦于经电子辐照后的特定波长区域。图 A.1 展示了相同的光谱，但每条光谱都减去了沉积后甘氨酸-d_3 的光谱，以显示电子造成的变化。图 A.1(a) 展示了完整波长范围，其中负吸收带表明甘氨酸-d_3 已被处理，因此其在表面上的含量有所减少。图 A.1(b) 聚焦于 2600 至 2050cm^{-1} 的波长区域，可以看到此前观察到的相同吸收带，即对应于 D_2O、CO_2, CO 和 OCN^-的吸收带，在辐照后有所增强。

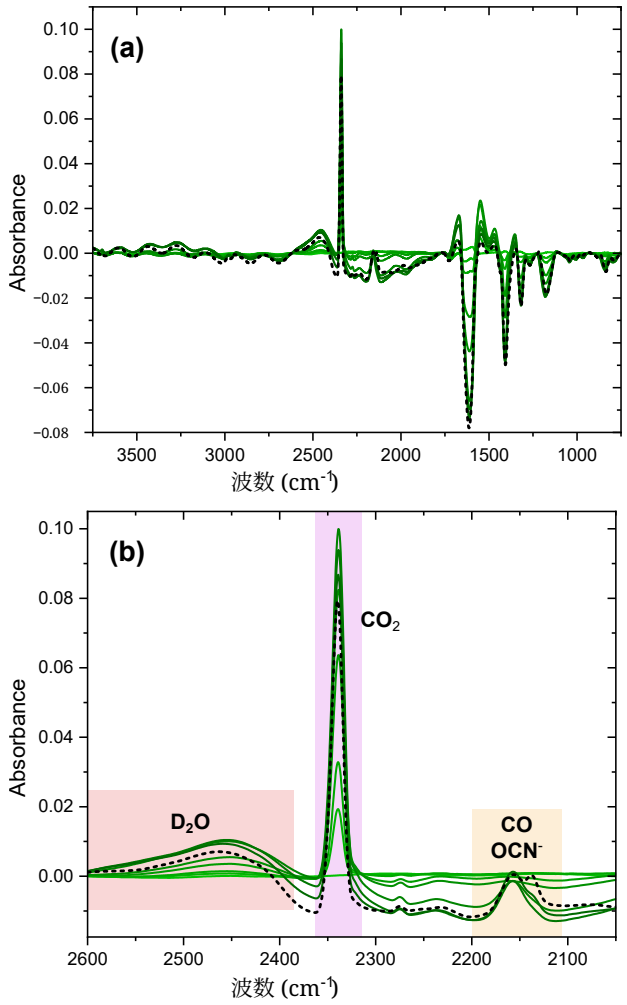

图 A.1. 红外差谱：每个电子辐照步骤中，均从记录的光谱中减去沉积后的光谱；颜色越深，电子注量越大，黑色虚线光谱为最终测量结果。(a) 展示了整个光谱范围，负特征表示谱带减弱，对应于部分氘化的甘氨酸-d_3。正特征是由于新分子的形成而检测到的谱带。(b) 展示了 2600 至 2050 cm^{-1} 的区域，重点显示与形成的 D_2O（红色标记）、CO_2（紫色标记）、一氧化碳和 OCN^-（橙色标记）对应的新特征。

附录 B：

图 B.1 显示了一氧化碳$_2$ 的柱密度随电子辐照的变化。柱密度通过以下方式计算：

使用一氧化碳$_2$ 在 2338 cm^{-1} 处的不对称伸缩振动模式的面积，以及每个分子 8.78×10^{-17} cm 的谱带强度；该谱带强度的计算见（Hudson 等，2025）。结果表明，即使在较低的电子辐照注量下，一氧化碳$_2$ 也会迅速形成。这是由于甘氨酸的破坏及其脱羧作用；已知甘氨酸在受到能量处理时会发生脱羧。当电子注量增大到超过 $2.0 \times 10^{16}e^-$ cm^{-2} 时，一氧化碳$_2$ 的柱密度不再增加，反而开始下降。这可能是溅射与一氧化碳$_2$ 的电子诱导分解共同作用的结果。

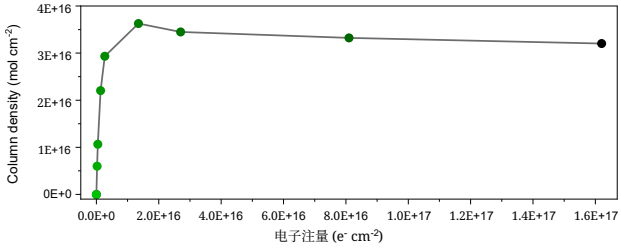

图 B.1. CO_2 的柱密度随电子辐照注量的变化。随着沉积的甘氨酸发生脱羧而被破坏，低电子注量下会迅速形成 CO_2 。当电子注量大于 $2.0 \times 10^{16}e^-$ cm^{-2} 时，柱密度.....
有所增加。这是 CO_2 加工成一氧化碳以及溅射作用共同造成的结果。

图 B.2 显示了 2630 至 2400 cm^{-1} 之间的积分带面积，并将其归一化至测得的最大面积。该区域包含 D_2O 的 O–D 伸缩振动模式，但吸收特征也延伸至更低波数处。然而，甘氨酸- d_3 与 D_2O 的吸收特征存在光谱混淆和重叠，这意味着无法测量整个谱带，因此图中未将其绘制为柱密度的函数。在较低电子注量下，谱带面积随之增大，表明生成的 D_2O 量增加。这与此前的测量结果一致（Hopkinson 等人（2026））：单步缩合反应形成酰胺带时，会生成 D_2O 作为副产物。在较高电子注量下，该谱带的面积开始减小。此前未观察到这一现象，推测是进一步的电子诱导反应与溅射共同作用所致。

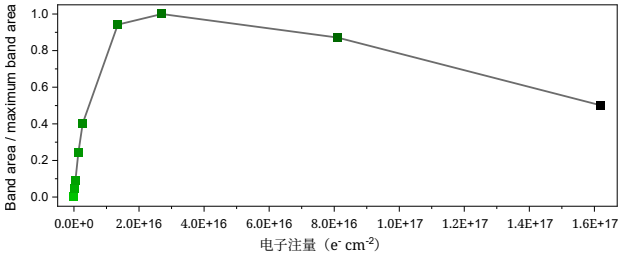

图 B.2。2630 至 2400 cm^{-1} 之间的谱带面积（对应 D_2O 的 O–D 伸缩振动模式）相对于谱带最大面积的归一化值，随电子注量的变化关系。图中显示，在低电子注量下，D_2O 可能由于单步缩合反应而迅速生成；随着辐照步骤增多，其生成速率随后减缓，并在较大辐照步骤下开始下降。

附录 C：

图 5 显示，在 200 K 时，表面仍有物质残留。该光谱与刚沉积的甘氨酸的光谱相似，可能含有一些未反应的甘氨酸。然而，

两种光谱之间存在明显差异，这可能表明还存在不同的、更大的复杂有机分子。为说明这一点，将刚沉积的光谱按 0.35 的比例缩放，使其与 200 K 光谱在 125 nm 处具有相同的吸光度。随后，从 200 K 光谱中减去缩放后的刚沉积光谱，得到差分光谱，如图 C1 所示。

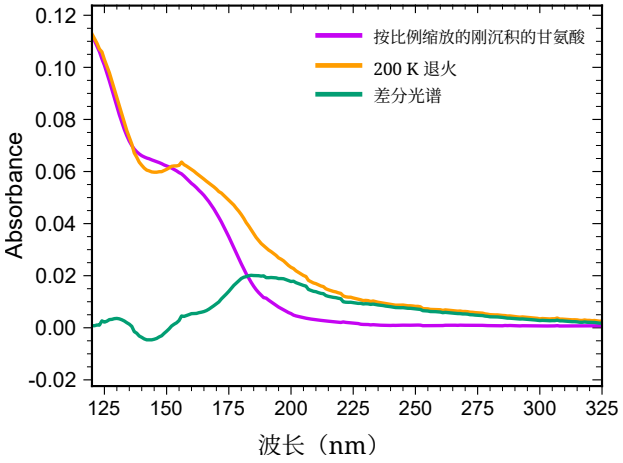

图 C.1。刚沉积的甘氨酸的真空紫外光谱按 0.35 缩放后的光谱（浅蓝色虚线）、完全辐照后加热至 200 K 的甘氨酸（黄色），以及显示前两个光谱之间变化的差分光谱（绿色）。

该差分光谱突出了两条光谱之间的一些差异。值得注意的是，波长高于 175 nm 时吸光度增加。刚沉积的甘氨酸在此处没有吸收，因此这可能是由于形成了其他复杂有机分子。这一吸收单独不足以确定更大的潜在复杂有机分子，也可能是由其他效应引起的，例如瑞利散射、冰重构或电子溅射。