

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月12日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17782

研究課題名(和文) 隕石衝突による生命の起源分子生成過程の第一原理的研究

研究課題名(英文) Ab initio molecular dynamics study of meteorite impact-induced production of essential reductive molecules of life

研究代表者

島村 孝平 (Shimamura, Kohei)

神戸大学・システム情報学研究科・助教

研究者番号：60772647

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：鉄隕石の海洋衝突過程を第一原理分子動力学法によって模擬し、原始地球に豊富に存在した窒素、二酸化炭素、水の非還元的分子を材料に衝突時の衝撃波による高温高圧と金属鉄の還元作用により、アミノ酸の前駆体になるアンモニア、カルボン酸、炭化水素の還元的分子が生成する過程を調査した。まず衝撃圧縮によりアンモニアが3つの生成機構により多量に生成することを明らかにした。またカルボン酸や炭化水素に至る素反応過程を示した。ここでは重炭酸が重要な役割をし、その形成に伴い炭化水素の材料が作られそれ自体がカルボン酸の材料になる。圧縮後の膨張過程では定性的結果であるが標準状態でもそれら還元的分子が水中に残留する示唆を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現生命は全てアミノ酸を主として構成されている。化石検証から生命誕生は38億年前と見積られているが多数の鉄隕石が飛来したと思われる後期重爆撃期の終焉時期でもあり、当時を模擬した実験でアミノ酸の生成が確認されたため、生命の起源との深い関わりが示唆されていた。我々の原子論的手法に基づくミクロな視点からの調査は観測が困難な隕石衝突時に起こっている化学反応の一つ一つを明らかにした。全容を明らかにしたとは言えずアミノ酸を持続的に生成し得る機構を発見出来なかったものの当時の過酷な酸化的環境を生命の住みやすい還元的なものに塗り替える重要な役割を隕石衝突が担った可能性を示すデータを得ることができたと考えている。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the iron-bearing meteorite impact-induced production processes of reductive molecules such as ammonia, carboxylic acid, and hydrocarbons, which are precursors of amino acids, from nitrogen, carbon dioxide, and water by means of ab initio molecular dynamics simulations. It has been elucidated that ammonia was produced from nitrogen in a large amount by the different three atomic mechanisms during shock compression. On the other hand, bicarbonate formed from carbon dioxide played an important role in production of the hydrocarbon and carboxylic acid because the by-products at its formation became the former materials, and itself did the latter material. In the expansion process after compression, although it is a qualitative result, we have obtained a suggestion that even under standard condition, these reductive molecules remain in water.

研究分野：計算生物学

キーワード：第一原理分子動力学法 隕石の海洋衝突シミュレーション 還元的炭素・窒素源分子生成 生命の起源
後期重爆撃期 鉄隕石による還元作用

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

原初の地球にて「アミノ酸」等の生命に必須な分子が最初にどのように形成したのか、これは生物学上重要な問題である。最近この問いを説明する有力な仮説に、38 億年前まで続いたとされる後期重爆撃期において隕石の海洋衝突がもたらす高温高圧環境と隕石に含まれる金属鉄による還元作用が当時の過酷な酸化環境を還元して生成した、とする説が提唱された。実験的な検証も相まって広く知られつつあるが、実験の制約上、検証実験にて用いられる温度・圧力は実際の隕石落下時のよりも大分低くなっている。また、どのような化学反応過程を経て形成に至っているのか、その過程も明確ではなく、この仮説を確立するためには理論的な立場からの解明が求められている。

2. 研究の目的

第一原理分子動力学 (*Ab Initio* Molecular Dynamics, AIMD) 法に基づく計算機シミュレーションを用いて鉄隕石の海洋衝突時を模擬した高温・高圧下におけるアミノ酸等の生成過程を原子論的観点から調査することで、生成過程の全容の解明を目指す。AIMD 法は、原子の運動 (分子動力学法により計算) とそれに伴う電子状態変化 (密度汎関数理論により計算) を同時に追跡することができ、高精度に化学反応過程の解析を行うことができる。前述の仮説で主張される還元的な環境が原子レベルで一体どのように実現されアミノ酸やその前駆体の生成に至っているのかを調査できるため反応経路を明らかにしうる。また、実験の制約上、衝撃エネルギーを実際の隕石のものに近づけることができないため、大きな衝撃エネルギーで起こる反応経路を考慮できていない。そのような経路も含めて、どのぐらいの量の物質が形成されたのか、その生成率を定量的に示すことを試みる。

3. 研究の方法

隕石衝突過程は大きく 2 過程に分けられ、まず衝突後の数ピコ秒続く「衝撃圧縮過程」があり、衝撃波が物体内部に生じる。その後圧縮された物体が平衡状態に向かう際に膨張する「断熱膨張過程」が数マイクロ秒程度に渡って続く。この 2 過程を MD で扱うために前者に対しては衝撃波が流れた物質内の原子の動きを記述できる Multi-Scale Shock Technique (MSST) と呼ばれる MD アルゴリズムを用いた。一方後者に関しては、2 通りの方法を使った。一つは衝突点の周りは水に囲まれていることから水の断熱曲線に沿って膨張すると想定して、離散的に定温定圧の MD シミュレーションを実行する方法である。もう一つは直接断熱膨張過程における原子の動きを記述できる DOLLS と呼ばれる MD アルゴリズムを使用する方法である。これらのアルゴリズムを組み合わせることで隕石の海洋衝突イベントを原子レベルからシミュレートする。

以上は MD 手法に関してであるが、電子状態計算は主として一般化勾配近似による密度汎関数理論 (Density functional theory, DFT) を用いる。しかし、DFT は計算コストが大きく計算規模は数百原子かつ数 ps のシミュレーションが限界である。故に DFT にパラメータを入れて電子状態計算の加速化を図った密度汎関数強束縛法 (Density functional tight-binding, DFTB) 法も併用した。断熱膨張過程の計算は長時間を要することから DFTB 法の利用は必須であった。

計算コードは、主として熊本大学の下條冬樹教授が主として開発された「QXMD」を使わせていただく。QXMD で行う MD は DFT を使った計算になる。一方 DFTB ベースの MD にはフリーソフトウェアの DFTB+ を利用する。しかしこちらには上述した MSST などの隕石衝突過程を模擬する MD アルゴリズムは実装されていない。故に新しく実装を試みた。

計算モデルは原始地球の環境を想定し、非還元的な分子すなわち、二酸化炭素 (CO_2)、窒素 (N_2)、水 (H_2O) と鉄隕石を簡素化した金属鉄塊から構成する。この計算モデルに上述の隕石衝突を模擬する各 MD 手法を適用して原子論的なシミュレーションを行い、原子配置と電子状態の時間変化を逐次追跡して、アミノ酸等の還元的な分子がどのように生成されるのか、その過程を明らかにする。また、これら生成反応過程の活性化エネルギーを算出して反応率を求めどの程度の量の生成物が形成し得るのか定量的な評価も行う。

4. 研究成果

(1) 計算モデル

計算モデルとしていくつかの作成を試みたがここでは次の 3 つの系を紹介する。

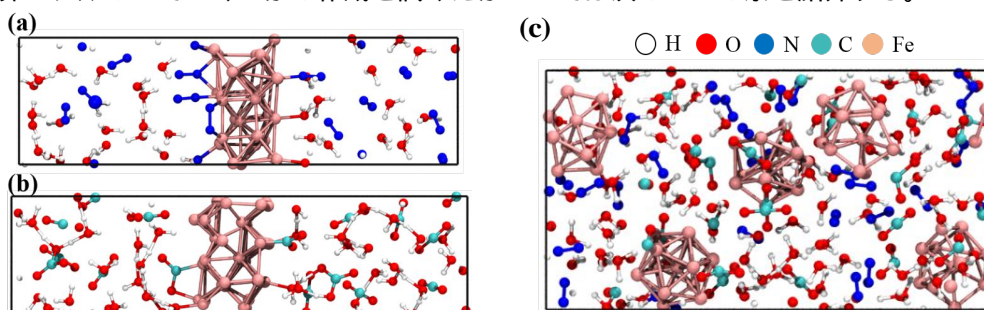


図 1: (a) 窒素分子含有系、(b) 二酸化炭素含有系、(c) 窒素・二酸化炭素混合系の初期原子配置。

時系列としては最初にモデル C の N_2 と CO_2 の両方を含む系を先に取り扱ったが、この系で生成すると予想していたアミノ酸がシミュレーションを行ってもできなかった。Fe の構造のスラブ状への変更や CO_2 を重炭酸(HCO_3^-)に変えた系も用意したがそれでも生成には至らなかった。このため、いきなり両方を含む系ではなく N_2 と CO_2 を分けてこれらがどのように還元されて還元的窒素源・炭素源分子が生成されるのかを詳しく見るためモデル A と B の系を用意した。還元的窒素源・炭素源分子からアミノ酸の生成過程を予想した方が行い易いと考えたためである。故に以降は重点的に研究を行ったモデル A 及び B の系についての結果について述べる。

A 窒素分子含有系 (図 1(a))

16 個の N_2 、38 個の H_2O 、そして 36 個の鉄原子から構成されるスラブから成る。これは、大気中の N_2 が隕石(金属鉄)の海洋衝突によって海中(H_2O)に巻き込まれる、あるいは隕石表面に吸着した状態で海水内に含まれた時の状況をモデル化したものである。隕石衝突時の金属鉄の形状を想定する必要があるため、ここでは隕石表面を想定したスラブ構造を採用している。窒素原子数、 H_2O 数、鉄原子数は実験のサンプルにほぼ等しくなるようにした。ただ我々は、様々な反応をみるために原初海洋に含まれていると想定されている量よりも多い N_2 を配置している。また、窒素化合物のみ(特にアンモニア)の生成過程に注目したかったことから原初地球上で主要な炭素源である CO_2 を含んでいない。

B 二酸化炭素含有系 (図 1(b))

一方、こちらは 16 個の CO_2 、38 個の H_2O 、そして 36 個の鉄原子から構成されるスラブから成る。炭素化合物の生成を見るために、A の系の N_2 をそのまま CO_2 に置き換えた。こちらも原初海洋中のものよりも過剰な CO_2 が含まれているが、同様な理由で様々な炭素化合物の生成反応過程を見るためである。

C 窒素・二酸化炭素混合系 (図 1(c))

Fe_{13} クラスタ 5 個、 N_2 を 26 個、 CO_2 を 26 個、 H_2O を 91 個含む。モデル A・B では、スラブ形状を想定したが、こちらのモデルではクラスタ形状を用いた。Fe クラスタは実験的に Fe_{13} が安定であることが先行研究により明らかにされている。故に、隕石衝突時に金属鉄が破碎した際の極微小破片として生成される可能性が高いため採用した。またスラブ構造は反応部位がその表面に限られている一方、クラスタ形状は表面積が広いいため反応活性的である。炭素原子、 H_2O 数、鉄分子数の比は実験のサンプルに一致させている。一方、窒素原子に対する比は 2 倍にしており、これは原始大気の仮定で良く使われる窒素と二酸化炭素数の比が 1:1 であることを反映したためである。

(2) 衝撃圧縮過程のシミュレーション

我々は、「3. 計算モデル」で述べた A と B の初期原子配置に対する MSST による AIMD(MSST-AIMD)シミュレーションを実施した。ここでは基本的に QXMD コードによる DFT に基づいた AIMD シミュレーションを実行している。また、この節で述べる結果は 5 節の 4 本の論文にまとめている。

まずモデル A に対する結果について述べる。

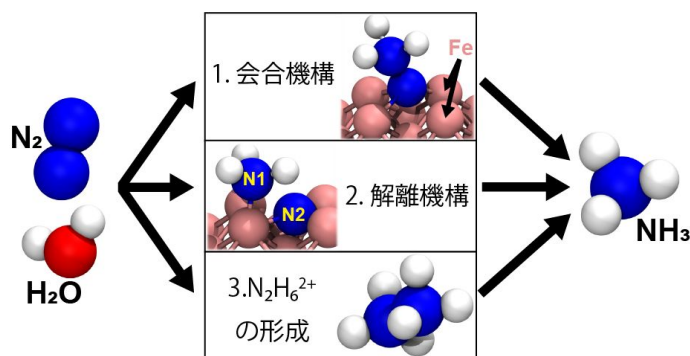


図 2: 窒素分子含有系に対するシミュレーションで見られた 3 つのアンモニア生成機構。

我々はモデル A の原子配置に対して、隕石衝突速度の異なる MSST-AIMD シミュレーションを行った結果、還元的窒素源分子であるアンモニア(NH_3)の生成が起こり、速度が増加するにつれてその量が増加することを明らかにした。調査された速度範囲は 1~3 km/s であり、原始大気通過中の摩擦に伴ったブレーキ作用や、破碎による減速効果を考慮すると現実的な速度である(妥当範囲は 1~5 km/s)。最も NH_3 生成量の多かった 3 km/s のシミュレーションでは、4 ps のシミュレーション中に 10 個の生成が起きている(ただし、うち 5 個は鉄原子との接触により壊れた)。粗い見積もりではあるがこの結果(すなわち、4 ps の計算で残存数 5 個)を後期重

爆撃期における年間 NH_3 生成量に換算すると $0.71 \times 10^8 \text{ ton yr}^{-1}$ の NH_3 が生成されたことになる。この値は、2015 年における工業的 NH_3 製法であるハーバー・ボッシュ法により生成された量 ($2.13 \times 10^8 \text{ ton yr}^{-1}$) の 34% に達する。多量の NH_3 が生成されるのは、隕石衝突が複数の NH_3 生成機構を出現させるためである。我々は図 2 に示すように 3 つの生成機構を確認した。

まず、 N_2 の鉄表面上における会合機構による生成である。この機構では、鉄表面上に直立するように吸着した窒素のうち、表面から離れている側の窒素原子が H_2O から解離した水素原子によって還元されて NH_3 態窒素分子 ($\text{NH}_3\text{-N}$) が作られる。その後、窒素原子間の結合が切れて NH_3 が生成する。根粒菌などの窒素固定細菌は大気中の N_2 から NH_3 を作るニトロゲナーゼという酵素を持つが、そこでは会合機構による生成が起きていると考えられている。計算系の温度が金属鉄の融点 ($1,500$) を超えるとこの機構により生成が起こる。何故なら、鉄と結合している側の窒素原子がより多くの鉄原子と結合できる状況になるためである。

2 つ目の生成機構は、 N_2 の鉄表面上における解離機構による生成である。この機構は会合機構とは逆であり、先に窒素原子間の結合が切れて窒素単原子になった後に水素原子によって還元されて NH_3 に至る。ハーバー・ボッシュ法ではこのように反応が進むと考えられている。会合機構よりも高温で起り始める反応であるが、起り出すと主要な生成機構になった。これは、高温になると図 2 のように生成を補助する「2 つの鉄原子とのみ結合を持つ窒素原子」が出現するためである。このような窒素原子 (図中の N_2) は NH_3 になる窒素原子 (図中の N_1) と共通の鉄原子と結合を作り、鉄原子の電子を N_1 から奪う。この結果、 N_1 は鉄の影響圏から脱出できるため NH_3 に至る。

3 つ目の生成機構は、鉄表面から離れた位置にいる N_2 が水素化されて起こる。鉄表面上に吸着した N_2 は水素原子を多く持ち、これらが水素原子の供給源の役目を果たす。衝突速度が増加するとそれだけ高圧下に置かれることになることから N_2 が鉄表面上に吸着する (押し付けられる) 数が増加する。故にこの反応が起こるためには高圧が重要であると考えている。ヒドラジニウムイオン ($\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$) になった後、窒素間の結合が切れて NH_3 が 2 個生成される。ヒドラジン (N_2H_4) は、 NH_3 の電気触媒合成法における重要な材料である。

隕石の海洋衝突がもたらすこれらの多量の NH_3 を地球上に供給しうる複数の生成機構の出現は、生命の起源を論じる上で無視できないだろうと考えている。

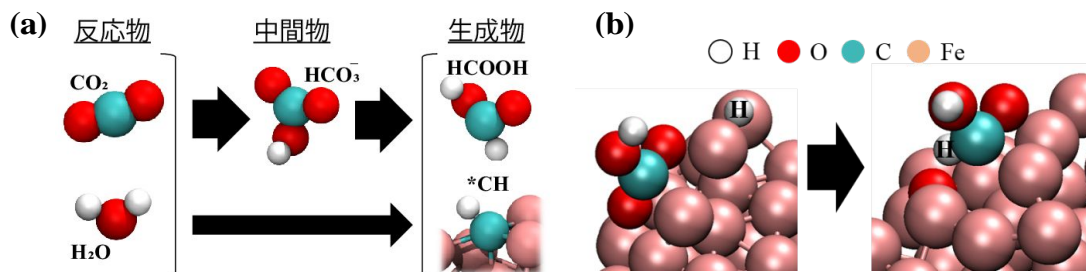


図 3: (a) 二酸化炭素分子含有系に対するシミュレーションで見られた反応の模式図と (b) 鉄表面上におけるギ酸の生成過程

次にモデル B の二酸化炭素含有系に関する結果を述べる。衝突速度は $1 \sim 2 \text{ km/s}$ の範囲でシミュレーションを実行した。やはりこちらの系でも衝突速度の大きい方が反応活性であり、 2 km/s で行われたシミュレーションでは 7 ps の計算で、最も単純なカルボン酸であるギ酸、そして多くの炭素-水素原子間の結合が形成された。上述のモデル A のようにほぼ NH_3 のみが生成するようなことはなく多種の炭素化合物が生成されたため各生成量の議論は困難であった。しかし、観測された炭素-水素原子間の結合形成は他の多くの生命起源論にも炭化水素生成過程として登場するフィッシャー・トロプシュ (FT) プロセスと類似点を持っていた。一酸化炭素 (CO) と水素原子が鉄表面で炭化水素を作る反応である。本シミュレーションで興味深かったのが HCO_3^- が重要な役割を担っていたことである。3 つの機構によって CO_2 と H_2O から HCO_3^- が形成され、最もシンプルな機構では衝撃圧縮によって CO_2 と H_2O 間の距離が近づけられた結果に形成する。これにより系に余剰のプロトン (H^+) がもたらされた。一方、2 つ目と 3 つ目の機構は鉄表面上で起こり、2 つ目の機構は HCO_3^- の生成に伴い余剰な H^+ を鉄表面上に供給する。3 つ目の機構では 2 つの CO_2 と、一つのヒドラニウムイオン (H_3O^+) が関与し、 HCO_3^- の生成に伴い一酸化炭素 (CO) が鉄表面上に残される。1、2 と 3 つ目の機構に伴ってそれぞれ水素源の H^+ と炭素源の CO が鉄表面に供給され FT プロセスとよく似た反応経路を辿ることが分かった。

カルボン酸の一種であるギ酸の生成も HCO_3^- が関与する。図 3(b) のように鉄表面上に吸着した HCO_3^- が酸素原子を放出して代わりに鉄表面上の水素原子 (図中の H) を獲得してギ酸 (HCOOH) となった。これまでの模擬衝撃実験にて、炭素源として炭素原子の塊である炭素アモルファスよりも HCO_3^- を用いた方が還元的有機物の生成量が多かったことが報告されている。 HCO_3^- は、カルボン酸のような還元的有機物の前駆体と考えてよいかもしれないことが我々のシミュレーション結果から示唆された。

(3) 断熱膨張過程のシミュレーション

3-(2)節で取り扱った衝撃圧縮過程だけではその後の断熱膨張過程を考慮していないので隕石衝突過程全般を表すことはできない。しかしこの過程を扱うためにはこの化学反応が起こりうる過程に対してマイクロ秒オーダーのシミュレーションを実施する必要があった。ここでは3節で述べたように断熱膨張を再現するために水の断熱曲線を利用したMD法やDOLLSアルゴリズムを用いる方法をDFTBによる高速なAIMDシミュレーションも併用してこの問題に取り組んだ。実装の必要があったDFTB関連のプログラムコードの整備は終了したものの、実際にはDFTBを持ってしても精度を維持しながらこの時間オーダーの計算は困難であった。ここではモデルAに対して行った水の断熱曲線を利用した全体で20 ps程度の断熱膨張過程のシミュレーション結果についてのみ報告する。シミュレーションはQXMDコードのDFTによるAIMDを実行した。またここで述べる結果は学会発表にては成果を公表したが論文としては未発表である。

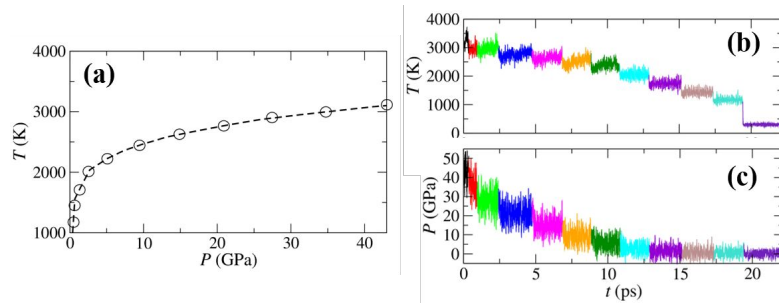


図 4: (a)水の断熱曲線。丸はシミュレーションを行った点を表す。(b-c)温度(T)と圧力(P)のプロファイル。

図 4(a)に水の断熱曲線(圧力(P)と温度(T)の相関図)を示す。(2)で述べた衝撃速度 3 km/s のモデル A に対する衝撃圧縮過程シミュレーションの最終状態($P = 43.0$ GPa, $T = 3,180$ K)から、この曲線に沿って圧力と温度を下げていく。ただ離散的にしか下げられず、かつ各点においてどのくらいの長さの計算を行うかに任意性があった。このため図 4(a)の丸で描かれた点について各約 2 ps の計算を行い、最後に標準状態($P = 1$ bar, $T = 300$ K)にして 2 ps 程度の計算により平衡状態に至らせ、衝撃圧縮過程で生成した NH_3 が残留するかを調査した。圧力と温度のプロファイルは図 4(b)と(c)に示している。

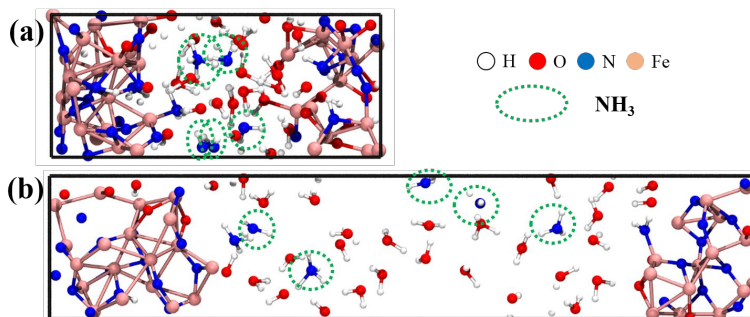


図 5: 断熱膨張過程シミュレーションにおける(a)初期原子配置と(b)最終原子配置。

図 5(a)と(b)がそれぞれ初期原子配置と最終配置である。各 5 つの NH_3 が含まれており断熱膨張過程を経ても残留する可能性があることが分かった。定性的な理解になるが残留するのに重要な役割をするのは、鉄表面で H_2O が生成されて脱離し NH_3 が鉄に近づくのを妨げる障壁の役割をするためである(図 6(a-b))。膨張により系に余剰な空間が形成されるため、図 6(c)の OH_2 (酸素原子に 2 個の水素原子が付いたフラグメントを意味し H_2O を含む)が確かに増加する。

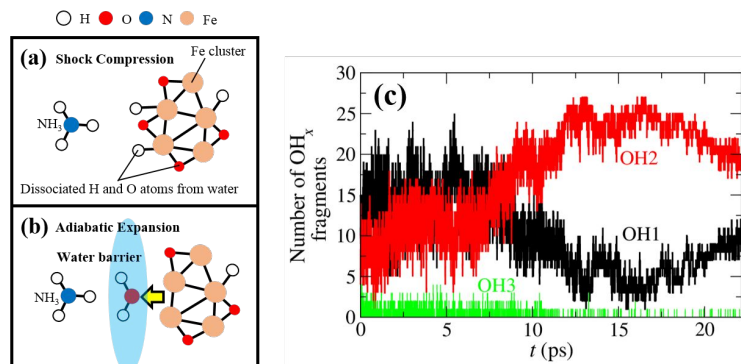


図 6: 断熱膨張過程シミュレーションにおける(a-b) NH_3 の残留機構の定性的な説明図及び(c)断熱膨張過程シミュレーションにおける OH_1 , OH_2 , OH_3 フラグメント数の変化。

(4) まとめ

我々は、鉄隕石の海洋衝突過程を AIMD 法に基づく計算機シミュレーションによって、原始地球に存在した N_2 , CO_2 , H_2O の非還元的分子を原料に、隕石がもたらす衝撃波による高温・高圧条件下で、隕石に含まれる金属鉄の還元作用により、アミノ酸の前駆体になる NH_3 ・カルボン酸・炭化水素等の還元的分子が生成される過程について調査した。衝撃圧縮過程において N_2 から NH_3 が 3 つの生成機構により生成しうることを明らかにし生成量を見積った。また CO_2 からは還元的炭素源分子であるカルボン酸や炭化水素に至る素反応過程を明らかにした。こちらでは重炭酸が重要な役割を演じ、その形成に伴って一酸化炭素や水素原子が鉄表面に供給されフィッシャー・トロプシュプロセスによる炭化水素生成をもたらす。また、それ自体がカルボン酸の材料にもなり得る。断熱膨張過程シミュレーションではマイクロ秒オーダーの計算には至らず定性的な結果であるが、 H_2O の生成が鉄に近づけなくする障壁の役割をすることで断熱膨張過程後も還元的分子が残留しうる示唆を得た。

還元的な前駆体は得られたものの目的の一つであったアミノ酸は得られなかった。断熱膨張過程に関して十分に調査したとは言えないため早計かもしれないが、シミュレーション中に見られた全ての化学反応は反応式という形で論文にまとめたのであるがその中に秩序の存在が伺えなかった。故に、鉄隕石の海洋衝突イベントには恒常的にアミノ酸を生成する機構は備わっていないように思える。ただ、当時の過酷な酸化的環境を強力に還元的なものに推し進めて生命の発生し易い環境を提供した、という点では不可欠なイベントであったと思われる。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

[1] K. Shimamura, F. Shimojo, A. Nakano, and S. Tanaka, *Ab Initio* Molecular Dynamics Study of Prebiotic Production Processes of Organic Compounds at Meteorite Impacts on Ocean, *J. Comp. Chem.* **40**, 349 (2019). (査読有)

[2] K. Shimamura, F. Shimojo, A. Nakano, and S. Tanaka, Meteorite Impacts on Ancient Ocean Opened Up Multiple NH_3 Production Pathways, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 11655 (2017). (査読有)

[3] 島村孝平, 下條冬樹, 中野愛一郎, 最近の研究から「非平衡不規則系における化学反応の理解に向けた第一原理分子動力学手法の開発」, 分子シミュレーション研究会誌「アンサンプル」, **19** 123 (2017). (査読無)

[4] K. Shimamura, F. Shimojo, A. Nakano, and S. Tanaka, Meteorite Impact-Induced Rapid NH_3 Production on Early Earth: *Ab Initio* Molecular Dynamics Simulation, *Sci. Rep.* **6**, 38953 (2016). (査読有)

〔学会発表〕(計 6 件)

[1] Kohei Shimamura, Application of Machine Learning to Molecular Simulation, The 3rd Joint Symposium between Kobe University - University of Southern California, 2018/03/08-09, Kobe University Honolulu Office, (Honolulu).

[2] Kohei Shimamura, Computational Attempts for Grasping Essences of Life on Earth, The 2nd Joint Symposium between Kobe University - University of Southern California, 2018/03/09-10, Kobe University Honolulu Office, (Honolulu).

[3] Kohei Shimamura, Application of *Ab Initio* Molecular Dynamics Simulation to Investigate the Origin of Life, Next QUMAT2017, 2017/12/04, University of Tokyo, (Tokyo).

[4] 島村孝平, 原初地球の酸化的大気下における 還元的生体分子生成過程の 第一原理的研究, 宇宙生命計算科学連携拠点第 3 回ワークショップ, 2017/11/20-21, 筑波大学計算科学研究センター(つくば市).

[5] 島村孝平, 下條冬樹, Aiichiro Nakano, 田中成典, 原初地球における隕石の海洋衝突に起因したアンモニア生成反応過程の第一原理分子動力学シミュレーション, 第 57 回高圧討論会, 2016/10/26-29, 筑波大学大会館(つくば市).

[6] 島村孝平, 下條冬樹, Aiichiro Nakano, 田中成典, 衝撃波誘起の鉄表面における高速なアンモニア生成, 第 10 回分子科学討論会, 2016/09/13-15, 神戸ファッションマート(神戸市).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕(計 0 件)

6 . 研究組織

構成は研究代表者のみ。

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。