



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

# 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

神戸大学 システム情報学研究科 計算科学専攻  
計算生物学講座 島村 孝平

# 生命の起源研究 (2015~)



原始地球の主成分は  
極めて酸化的で不活性  
(CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O)

## 必須段階

還元的環境への移行機構

酸化的環境 → 還元的環境 (ミラー・ユーリー実験環境への移行)

地球誕生  
(46億年前)

現在

## 【生命起源の諸説】

【パンスペルミア説】 年代: 1900年代~ 最初の地球外起源説	【ミラー・ユーリーの実験】 年代: 1950年~ 還元的大気と放電によって有機物	【海底熱水系起源説】 年代: 1960年代~ 地殻内の生成を想定	【自己触媒集合論】 年代: 1986年~ 複雑な分子が相転移を引き起こす
【宇宙塵(スターダスト)説】 年代: 1910年代~ 軽いので安全に地球上に降り注げる	【DNAワールド説】 年代: 1950年代~ DNAが起源	【チオエステルワールド説】 年代: 1960年代~ チオエステルがATPの前駆者	【Fe-Sワールド仮説】 年代: 1988年~ 硫化鉄(Fe-S)が触媒の重要な役割
【彗星説】 年代: 1910年代~ 水が豊富で有機物も豊富	【RNAワールド説】 年代: 1950年代~ RNAが起源	【隕石(炭素隕石)説】 年代: 1960年代~ 水が豊富で有機物も豊富	【円偏向X線起源説】 年代: 1991年~ アミノ酸のキラリティの起源
【化学進化説】 年代: 1920年代~ オバーリン・コーセルベート	【タンパク質ワールド説】 年代: 1950年代~ タンパク質が起源	【高エネルギー放射線】 年代: 1980年代~ 高エネルギーで酸化的大気を壊す	【地下深部進化仮説】 年代: 2000年代~ 地下の岩石が触媒で重合が進んだ
【ストレッカーハイフン反応】 年代: 1930年代~ アミノ酸の人工的合成法	【深海熱水噴出孔起源説】 年代: 1950年代~ 塩基性熱水孔の役割が大きい	【SIPF仮説】 年代: 1980年代~ アミノ酸のキラリティの起源	【GADV仮説】 年代: 2005年~ アミノ酸のG, A, D, Vが起源
【ホルモース反応】 年代: 1950年代~ 核酸種類などの人工的合成が可能	【オローの実験】 年代: 1960年代~ 核酸塩基の一つアデニンの生成	【ゴミ袋ワールド仮説】 年代: 1986年~ 複雑な分子が秩序を獲得したとする	【鉄隕石衝突起源説】 年代: 2003年~ 高エネルギーで酸化的大気を壊す

## 化学反応のダイナミクス

### 【原子シミュレーション手法】

- 第一原理分子動力学法 (*Ab initio* MD)
- DFT ( $O(N^3)$ ), Lean Divide and Conquer-DFT( $O(N)$ )法
- Time-Dependent DFT (TDDFT  $O(N^3)$ ,  $O(N)$ )
- Density functional tight-binding (DFTB)-MD

### 【大規模並列計算機】

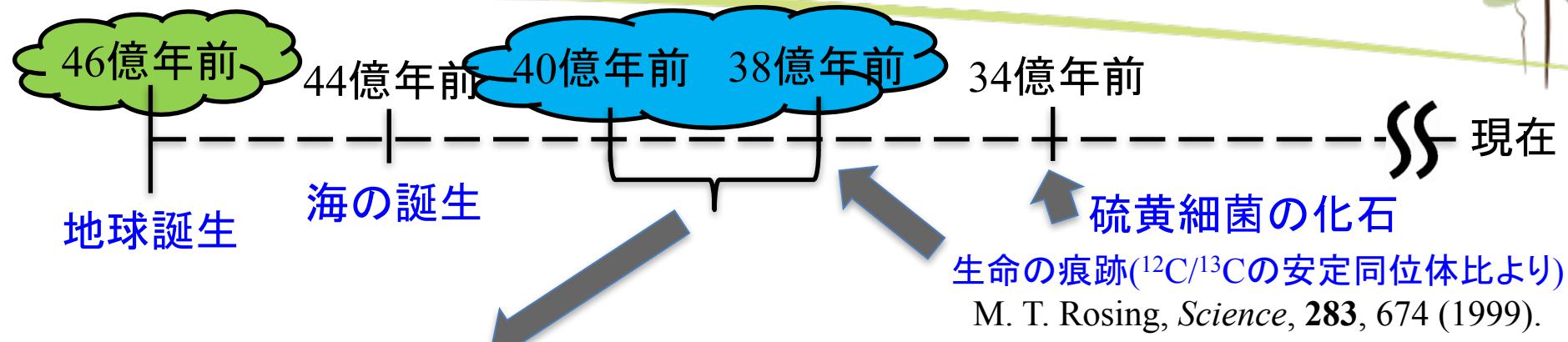
- 「京」コンピュータ / 理研
- Oakforest-PACS / 東大情報基盤センター
- Sekirei (SystemB) / 東大物性研

# Outline

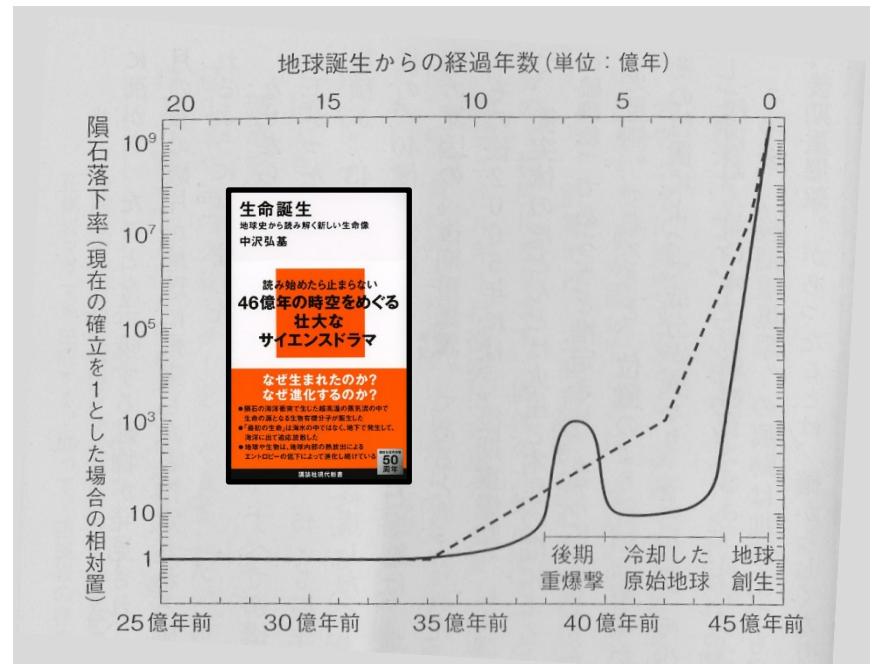


0. 生命の起源研究
1. 還元環境への移行機構
  - ・隕石海洋衝突が引き金となった生体有機分子合成説
2.  $\text{NH}_3$ 生成過程の隕石の海洋衝突シミュレーション
  - ・第一原理分子動力学(AIMD)法に基づくシミュレーション
3. まとめと今後の課題

# 還元的環境への移行



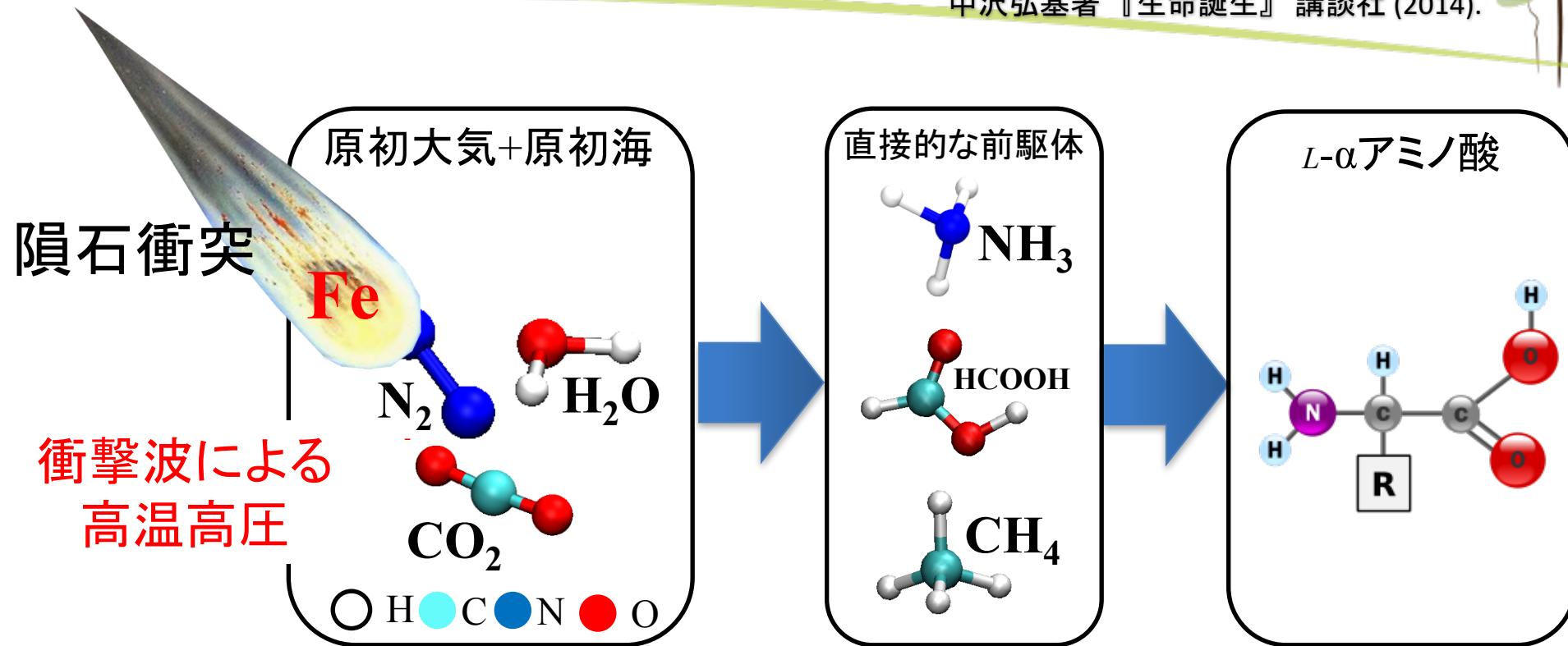
隕石の重爆撃期(後期重爆撃)



中沢弘基著 『生命誕生』 講談社 (2014).

# 隕石海洋衝突が引き金となった生体有機分子合成説

中沢弘基著 『生命誕生』 講談社 (2014).



後期重爆撃期の隕石の候補はEコンドライト (金属鉄の含有率 25 wt%)

W. F. Bottke, et al. *Nature* 485, 78 (2012).

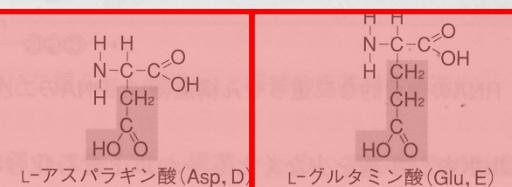
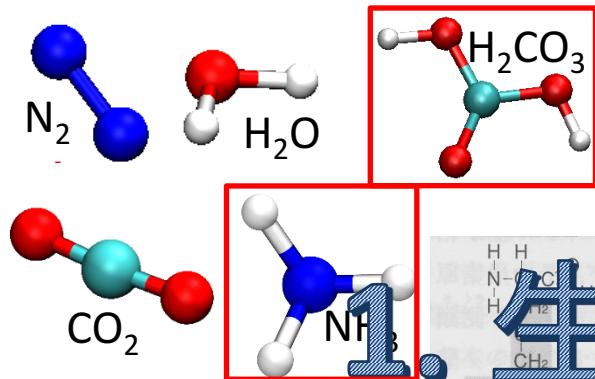
高温高圧と、金属鉄による強力な還元及び触媒作用によって  
生体有機分子に再構成されたのでは？

# 9種類の $\alpha$ アミノ酸と2種のピリミジン核酸塩基の生成を確認

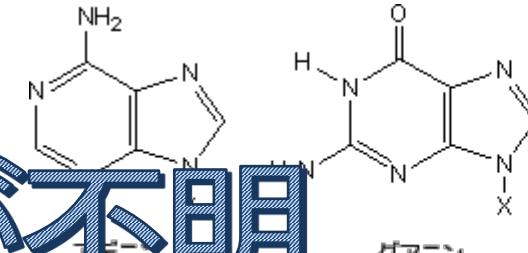


Y. Furukawa, et al., *Earth Planet. Sci. Lett.* **429**, 216 (2015).

タンパク質は20種の $\alpha$ -アミノ酸から構成される

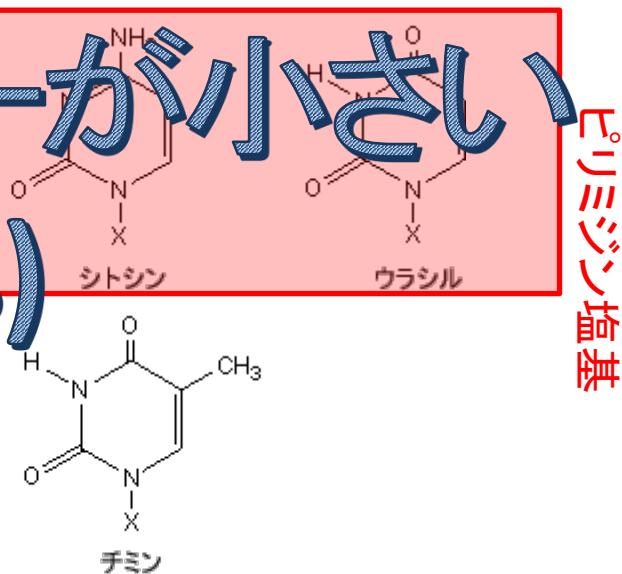
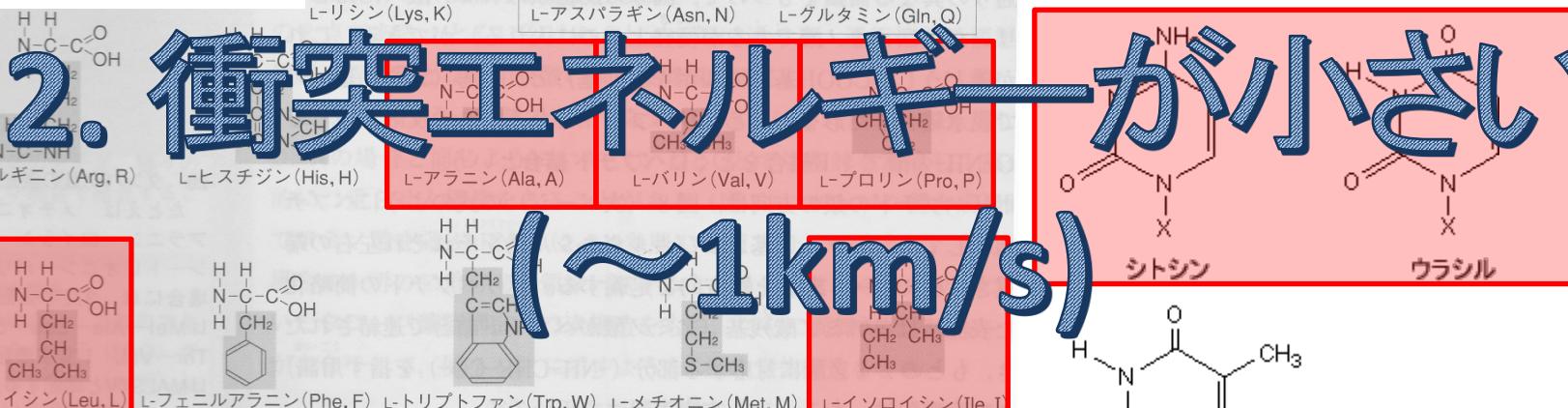


5種の核酸塩基がDNA・RNAを構成(糖質とリン酸は除く)



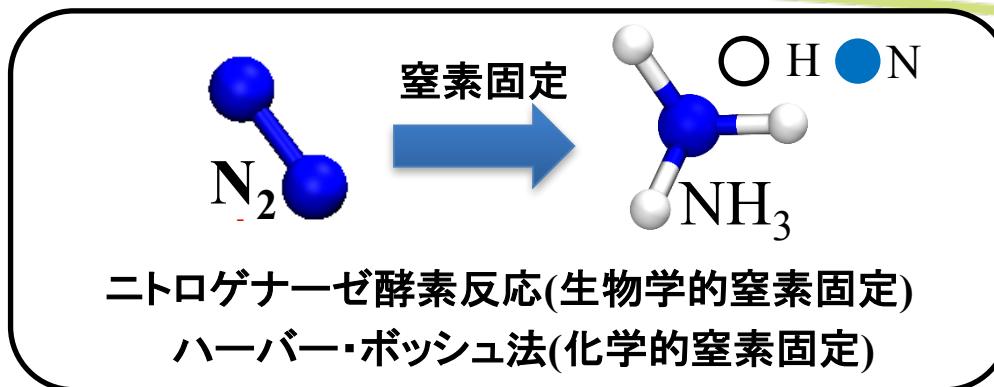
ピリミジン塩基

## 1. 生成過程が不明



ピリミジン塩基

# NH<sub>3</sub>生成過程の隕石の海洋衝突シミュレーション



1. 第一原理分子動力学(AIMD)法による計算機シミュレーションを用いて、原子論的観点から仮説の検証を行う。

→ 生成反応過程の解明・生成量(海洋への残存)の見積もり  
→ 未確認の生体有機分子生成条件への示唆

2. 高衝突エネルギー領域におけるシミュレーションを実行する。

→ 生成物の種類の増加・生成量の変化の議論

# *Ab Initio* Molecular Dynamics (AIMD)

Time:  $t = 0$  for  $N$  atom system

$\{\vec{r}_i(t)\}$ : Coordinates     $\{\vec{v}_i(t)\}$ : Velocities



Potential Energy  $V[\{\vec{r}_i(t)\}]$

Density Functional Theory (DFT)

Atomic Force  $\vec{f}_i(t) = -\frac{\partial V[\{\vec{r}_i(t)\}]}{\partial \vec{r}_i(t)}$

Hellmann–Feynman Theorem



Coordinates and velocities after  $t + \Delta t$ ,

$\{\vec{r}_i(t + \Delta t)\}$      $\{\vec{v}_i(t + \Delta t)\}$

which are obtained by solving Newton's equation of motion by numerically differentiating them.

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \vec{f}_i(t)$$

Repeat

# PWP-*Ab Initio* Molecular Dynamics Package

## 【Package】

PWP (Fortran 90 + Flat MPI)

Developers: **Prof. Fuyuki Shimojo at Kumamoto Univ.**  
**Prof. Aiichiro Nakano at Univ. Southern California**  
**Kohei Shimamura at Kobe Univ.**

## 【Electronic state calculation】

Density Functional Theory, DFT (P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).)

$$\underbrace{E[\{\vec{r}_i\}, \{\psi_n\}]}_{\text{Kohn-Sham total energy}} = \sum_{n=1}^{N_{\text{band}}} \left\{ \int d^3r \psi_n^*(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right) \psi_n(\vec{r}) + \int d^3r \psi_n^*(\vec{r}) V_{\text{ion}}(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) \right\} + \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{z_i z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$\psi_n$ : Kohn-Sham orbital

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_{\text{band}}} |\psi_n(\vec{r})|^2$$

Charge density

$E_{\text{xc}}$ : Generalized Gradient Approximation, DFT by PBE method (J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)).

$$E_{\text{xc}}[\rho(r)] = \int d^3r f_{\text{xc}}(\rho(r), \nabla \rho(r))$$

## Plane wave expansion method using Fast Fourier transform

Projector Augmented Wave (P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).)

$$\underbrace{|\psi_n^{\text{AE}}\rangle}_{\text{All Electron KS-w.f.}} = \sum_i \left( \underbrace{|\phi_i^{\text{AE}}\rangle}_{\text{Local}} - \underbrace{|\phi_i^{\text{Pseudo}}\rangle}_{\text{Local}} \right) \langle \tilde{p}_i | \underbrace{|\psi_n^{\text{Pseudo}}\rangle}_{\text{Smooth Pseudo-KS-w.f.}} \quad \langle \tilde{p}_i | \psi_n^{\text{Pseudo}} \rangle$$

$\{|\tilde{p}_i\rangle\}$ : smooth projector functions  
(precomputed)

# 解析手法

- Mullikenポピュレーション解析

→原子電荷/Mulliken電荷

→二原子間の結合強度/Bond overlap-population

各原子毎に結合原子のリスト作成

- 深さ優先探索

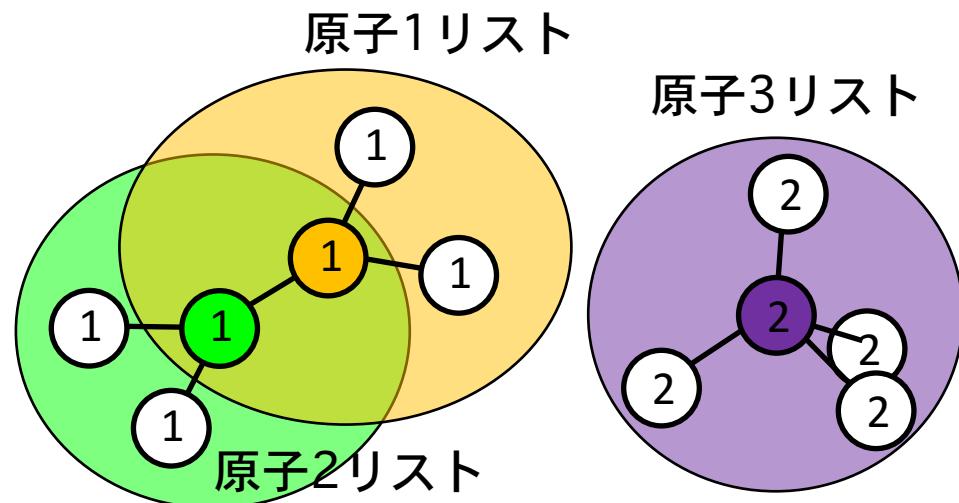
→結合原子のリストから生成物を判定

- Nudged Elastic Band/熱力学的積分法

→素反応過程に対する活性化エネルギー

- 遷移状態理論(アイリングの式)

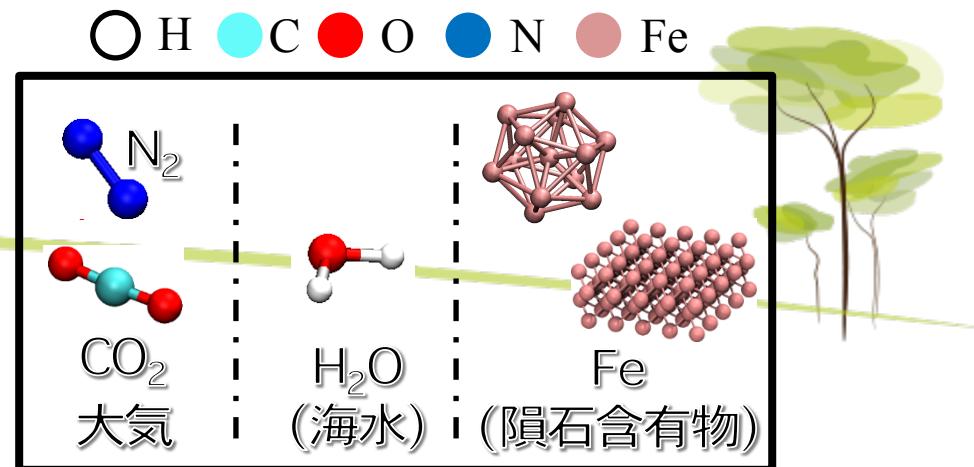
→活性化エネルギーから反応率kを算出



$$k = \left( \frac{k_B T}{h} \right) \exp \left( -\frac{\Delta E}{k_B T} \right)$$

# 隕石の海面衝突を どのように再現するか？

酸化的環境分子  
+ 隕石(金属鉄Fe)

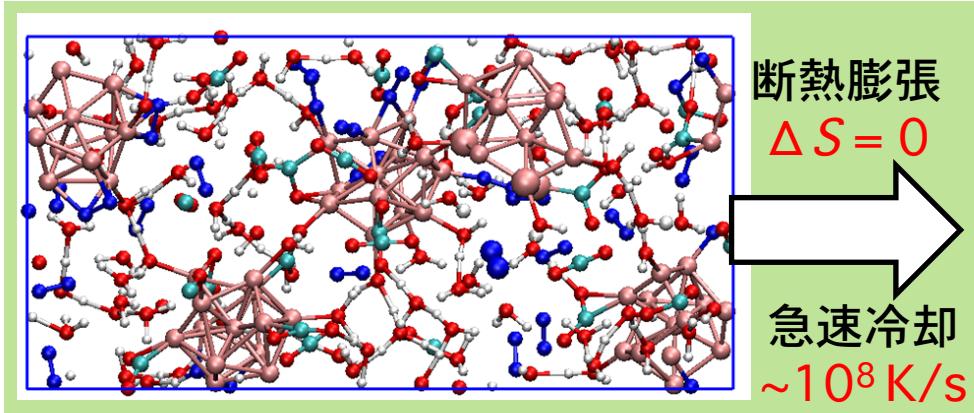
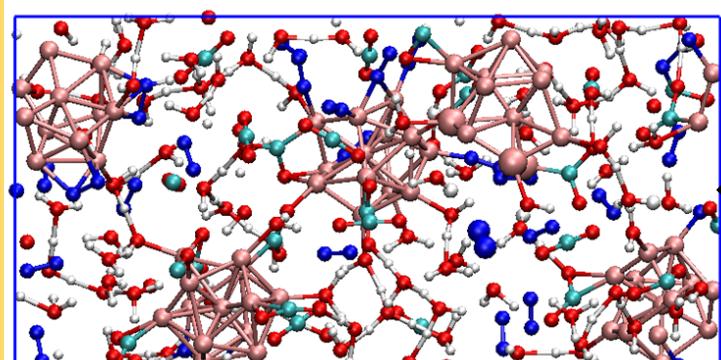


【衝撃圧縮過程】  
MSST-AIMD法

【断熱膨張・冷却過程】  
定圧定温AIMD法もしくはDOLLS-AIMD法

全計算時間100 ps程度

N. Goldman, et al., *Nat. Chem.* **2**, 949 (2010). N. Goldman, et al., *J.Phys.Chem.A*, **117**, 5124 (2013).



# NH<sub>3</sub>生成過程の隕石の海洋衝突シミュレーション

## PWP package

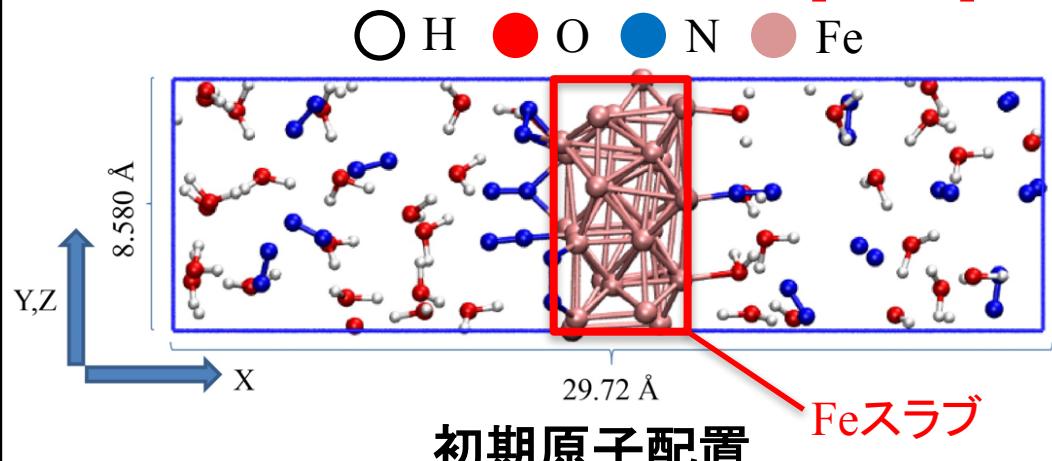
### 【電子状態計算】

- 密度汎関数理論 (DFT)  
一般化勾配近似 (PBE汎関数)  
スピンは考慮していない  
Projected-Augmented Wave (PAW) 法  
価電子構成  
H: 1s<sup>1</sup> N: 2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup> O: 2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup> Fe: 3p<sup>6</sup>3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>0</sup>  
平面波カットオフエネルギー  
波動関数: 30 Ry、電子密度: 250 Ry

### 【原子の座標と速度の時間発展】

- 衝撃圧縮 (4 ps)  
 $U_p = 1.5, 2.3, 3.0 \text{ km/s}$
- 断熱膨張 (23 ps)  
 $U_p = 3.0 \text{ km/s}$ から継続

合計182原子 (Feスラブ(36Fe) + 16N<sub>2</sub> + 38H<sub>2</sub>O)



SystemB(sekirei)/東大物性研/64cores

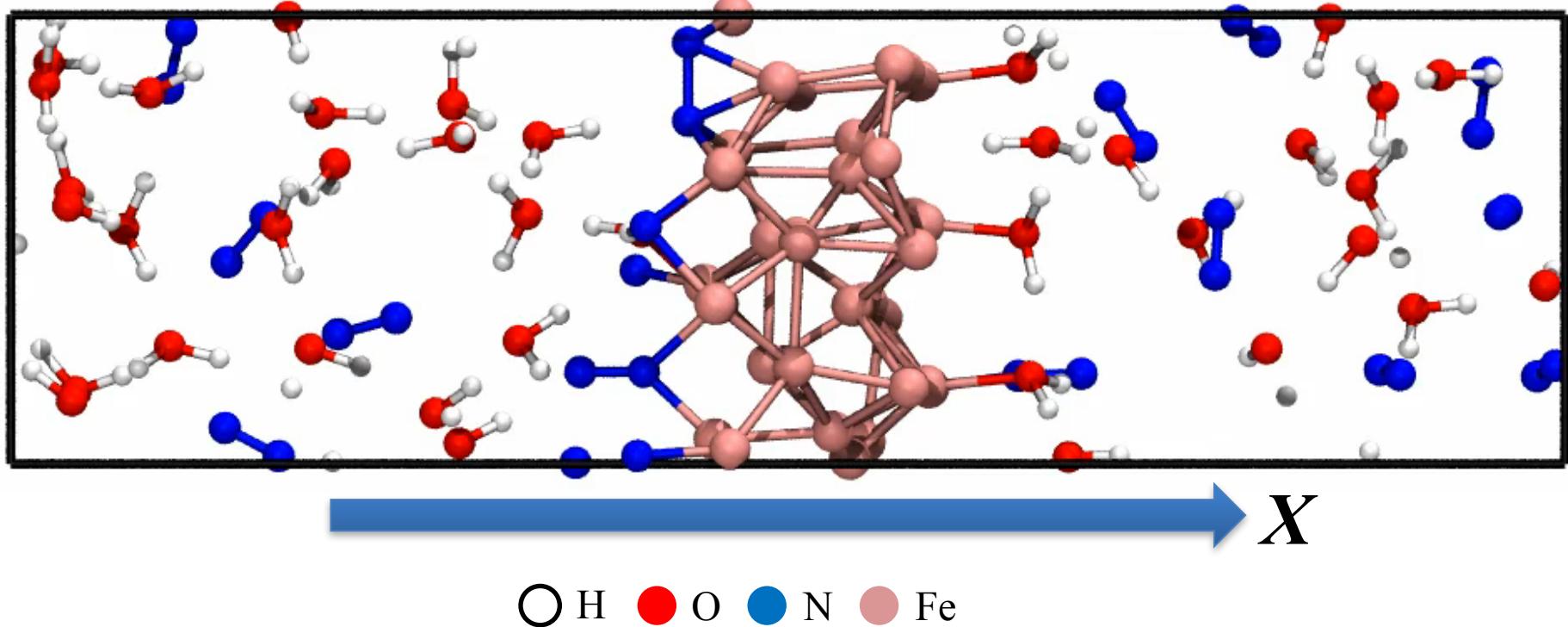
衝撃圧縮: 各2週間

断熱膨張: 3ヶ月

# 衝突速度 3.0 km/sの衝撃圧縮シミュレーション



0fs



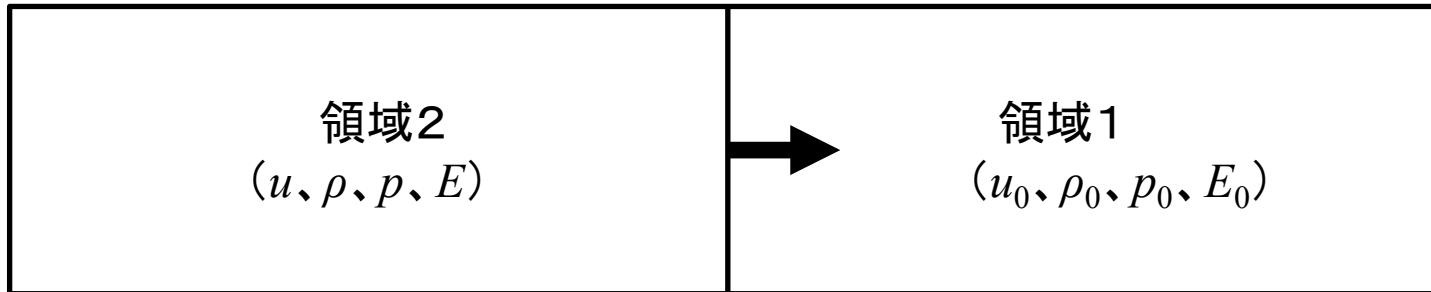
- ・1.5, 2.3, 3.0 km/sの衝突速度をX方向に与える
- ・各計算時間は全て4 ps

# Multi-Scale Shock Technique (MSST)

Reed *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 235503 (2003)

## Hugoniot relations

衝撃波速度  $V_s$



①粒子速度の式

$$u = V_s \left( 1 - \frac{V}{V_0} \right)$$

$u$ : 粒子速度

$p$ : 壓力

②圧力の式

$$p - p_0 = \frac{M V_s^2}{V_0} \left( 1 - \frac{V}{V_0} \right)$$

$\rho$  : 密度

③エネルギーの式  $E - E_0 = \frac{1}{2} M V_s^2 \left( 1 - \frac{V}{V_0} \right)^2 + p_0 (V_0 - V)$

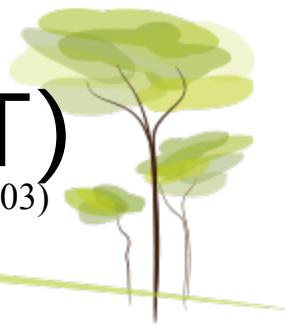
$E$  : 内部エネルギー

$M$ : 全質量

$u_0, \rho_0, p_0, E_0$ が既知であったとしても、残りの  $V_s, u, \rho, p, E$  の 5 つの物理量をこの 3 式を使って一意に決めることが出来ない（**2つ自由度が残る**）。

# Multi-Scale Shock Technique (MSST)

Reed et al., Phys. Rev. Lett. 90, 235503 (2003)



MSSTは分子動力学(MD)法のアルゴリズムの一つ

## 一般化座標

- 原子座標:  $\vec{r}_i$
- (MDセルの)体積:  $V$



$$L = T(\{\vec{r}_i\}) - V(\{\vec{r}_i\}) + \frac{Q}{2M} \dot{V}^2 + \frac{1}{2} M V_s^2 \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^2 - p_0(V - V_0)$$

Qは仮想的な体積の質量

## MDセルの運動方程式

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{V}} \right) - \frac{\partial L}{\partial V} = 0$$



$$\frac{Q}{M} \ddot{V} = \underbrace{\frac{\partial T}{\partial V} - \frac{\partial V}{\partial V}}_{\text{ビリアル定理により} = p} - p_0 - \frac{M V_s^2}{V_0} \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)$$

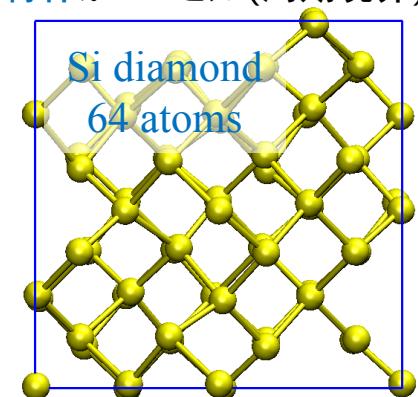
ビリアル定理により  $= p$

平衡状態では  $\langle \ddot{V} \rangle = 0$  より

圧力の式に一致

$$p - p_0 = \frac{M V_s^2}{V_0} \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)$$

青枠がMDセル(周期境界)



上のように、体積  $V$  を力学変数に選ぶことによって Hugoniot relations を満たす分子動力学法の枠組みを作ることが出来る（これが MSST）

衝撃波通過中の非平衡状態から平衡状態までを連続的に記述することができる

# Multi-Scale Shock Technique (MSST)

Reed *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 235503 (2003)

ハミルトニアン  $H$  は、

$$E_0 = H = \underbrace{T(\{\vec{p}_i\}) + V(\{\vec{r}_i\})}_{= E} + \frac{M}{2Q} p_v^2 - \frac{1}{2} M V_s^2 \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^2 + p_0(V - V_0)$$

平衡状態では  $\langle p_v \rangle = 0$  より

エネルギーの式に一致

$$E - E_0 = \frac{1}{2} M V_s^2 \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^2 + p_0 (V_0 - V)$$

・粒子速度について

MSST では、衝撃波速度  $V_s$  をユーザが与える。

粒子速度は次式から求める。



$$u = V_s \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)$$

大規模MDシミュレーションや実験の「衝突速度  $U_p$ (ピストン速度)」に対応するもの

# 衝突速度に対する圧力、温度の比較

H. Nakazawa, et al, *Earth Planet. Sci. Lett.* 235, 356 (2005).

4 ps時	実験 (1 km/s)	$U_p = 1.5 \text{ km/s}$	$U_p = 2.3 \text{ km/s}$	$U_p = 3.0 \text{ km/s}$
圧力	~18 GPa	15 GPa	28 GPa	43 GPa
温度	~1,700 K	1,200 K	2,100 K	3,180 K

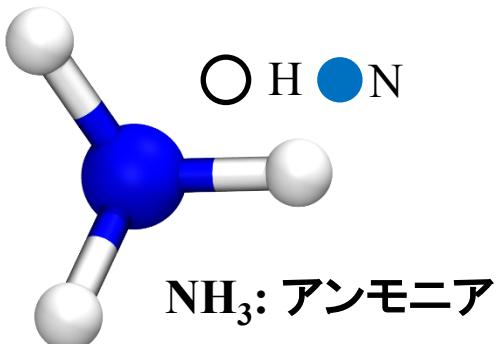
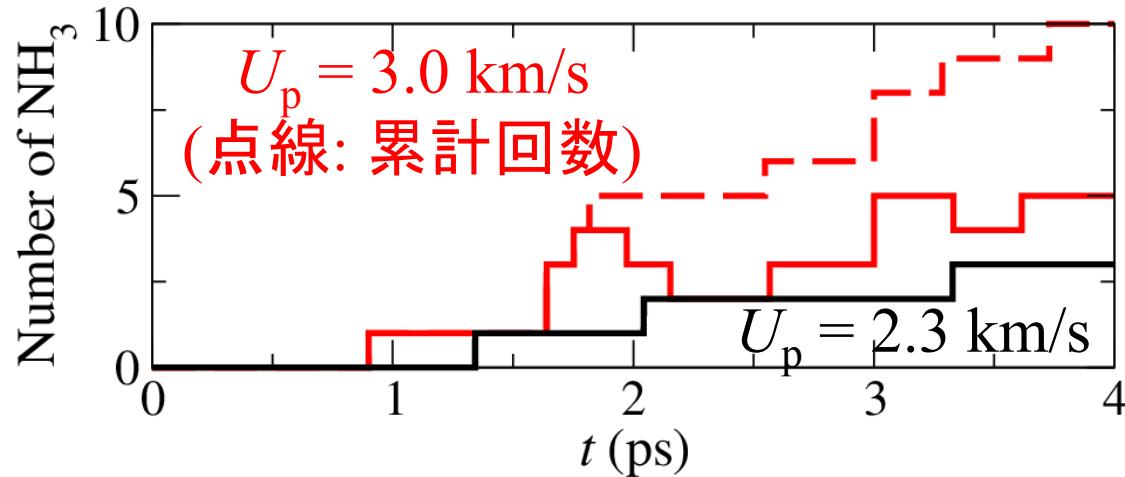
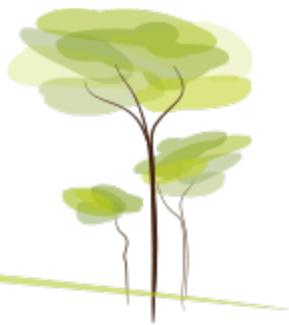
- ・実験条件には 1.5 km/s のシミュレーションが相応する
- ・2.3, 3.0 km/s は実験条件より高エネルギー領域の隕石衝突を模擬

## 【衝突速度の妥当性】

大気通過前の隕石の速度は 10 km/s 以上であるが、大気による空気制動や、破碎による減速によって海面衝突時には 1 ~ 5 km/s 程度まで減速される。

Baldwin et al., *J. Geophys. Res. Sol. Earth*, 76, 4653 (1971).

# 衝撃圧縮中の $\text{NH}_3$ 生成数

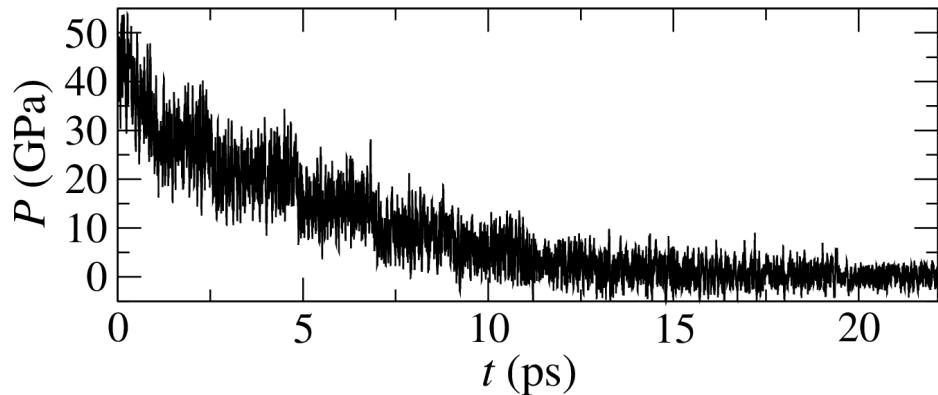


	$U_p = 1.5 \text{ km/s}$	$U_p = 2.3 \text{ km/s}$	$U_p = 3.0 \text{ km/s}$
4 ps間の生成数	0	3	5 (累計10)

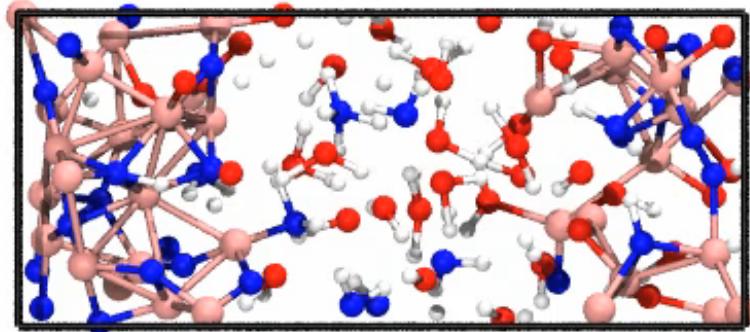


衝撃圧縮過程にて $\text{NH}_3$ は高速に生成しうる  
高衝突エネルギー領域では、生成量が増加する可能性

# 断熱膨張シミュレーション(衝突速度 3.0 km/sから継続)



約23 ps後  
圧力 43GPa → 1 atm

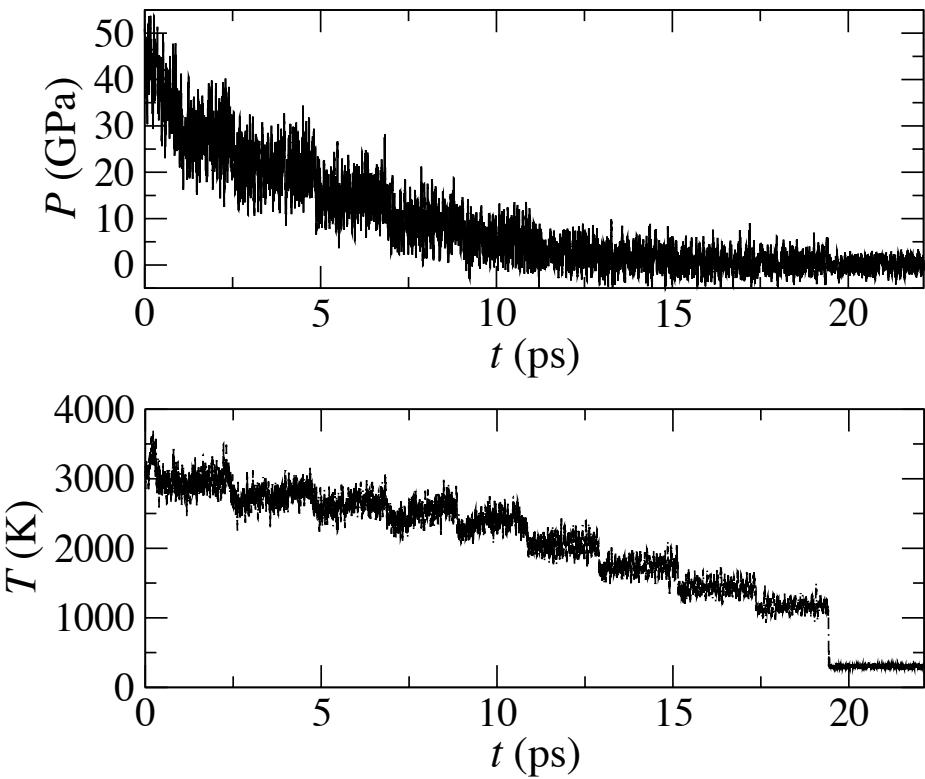
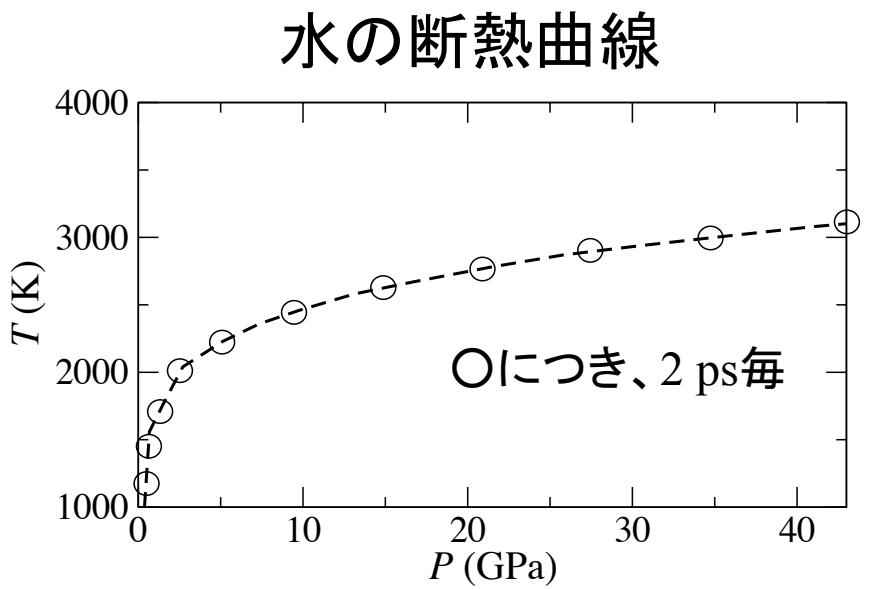


○ H ● O ● N ● Fe

# 水の断熱曲線を使った断熱膨張シミュレーション



N. Goldman, et al., *Nat. Chem.* **2**, 949 (2010).



断熱膨張過程の定性的な理解

# DOLLSアルゴリズム

D. J. Evans and G. P. Morriss, *Chem. Phys.* 77, 63 (1983).



$x$ 軸方向に膨張させるとする

$p_{ix}$ :  $i$ 番目の原子の運動量

$q_{ix}$ :  $i$ 番目の原子の座標

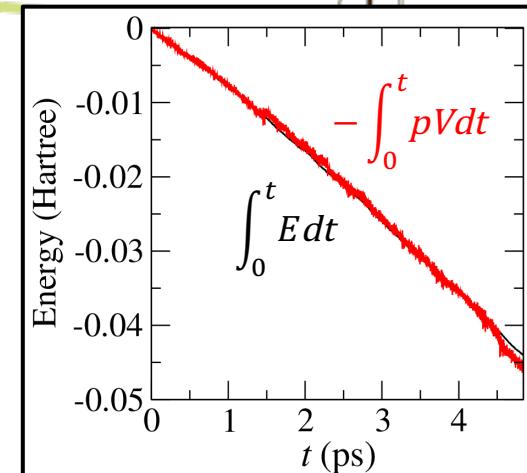
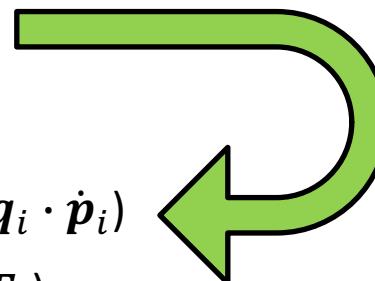
$\dot{\varepsilon}$ : 体積膨張速度

$$H = H_0 - \dot{\varepsilon} \sum_i^N \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{p}_i (\dot{\varepsilon} > 0)$$

$$\dot{q}_{ix} = \frac{p_{ix}}{m_i} + \dot{\varepsilon} q_{ix}$$

$$\dot{p}_{ix} = F_{ix} - \dot{\varepsilon} p_{ix}$$

$$\begin{aligned} \dot{E} &= \dot{H} = -\dot{\varepsilon} \sum_i^N (\dot{q}_i \cdot \mathbf{p}_i + \mathbf{q}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i) \\ &= -\dot{\varepsilon} \sum_i^N \left( \frac{p_i^2}{m_i} + \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{F}_i \right) \\ &= -\dot{\varepsilon} pV \quad (\text{ビリアル定理 } pV = \sum_i^N \left( \frac{p_i^2}{m_i} + \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{F}_i \right)) \\ &= -p\dot{V} \quad (\text{体積 } V \text{ の速度 } \dot{V} = \dot{\varepsilon}V \text{ で定義}) \end{aligned}$$



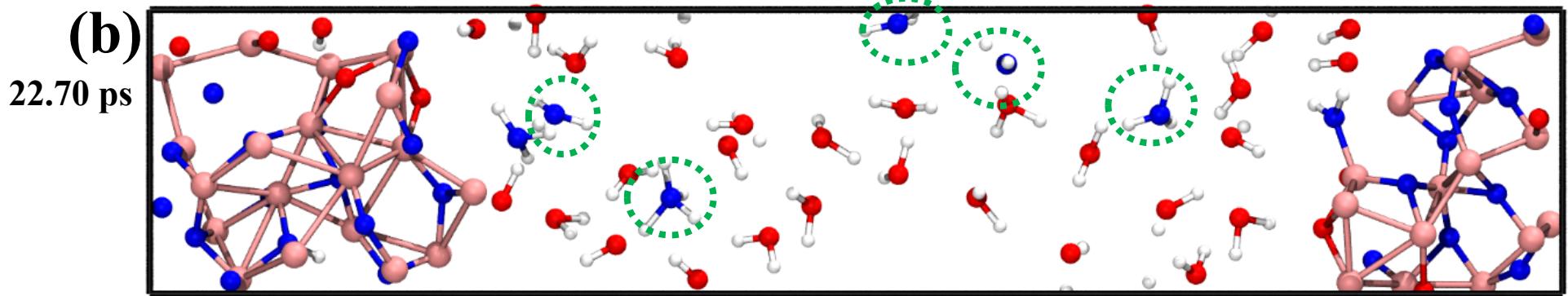
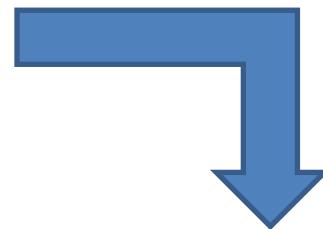
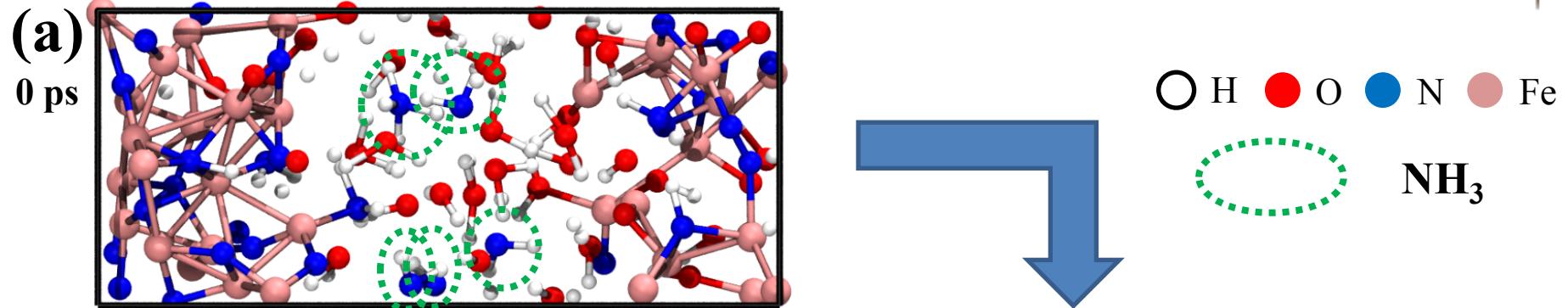
$p$ : 圧力  
 $V$ : 体積  
 $F_i$ :  $i$ 番目の原子の力

熱力学第一法則から、

$$\frac{dE}{dt} = T \frac{dS}{dt} - p \frac{dV}{dt} \rightarrow \text{断熱膨張} \quad \Delta S = 0$$



# 断熱膨張後の残留NH<sub>3</sub>数



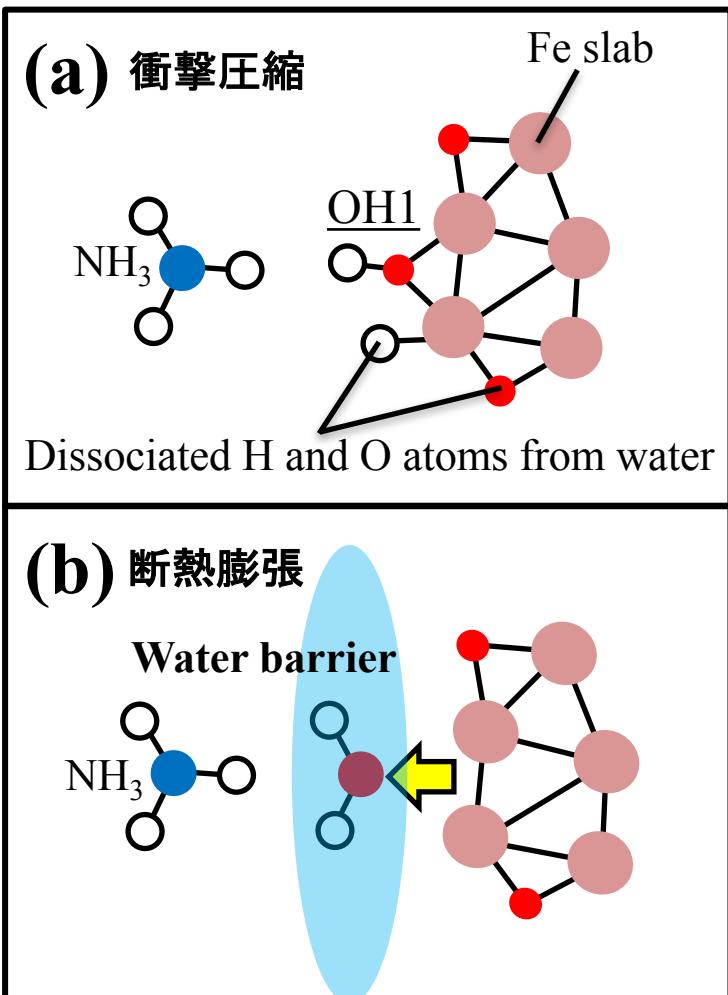
$U_p = 3.0 \text{ km/s}$  シミュレーション後 (a) に生成していた 5つのNH<sub>3</sub>



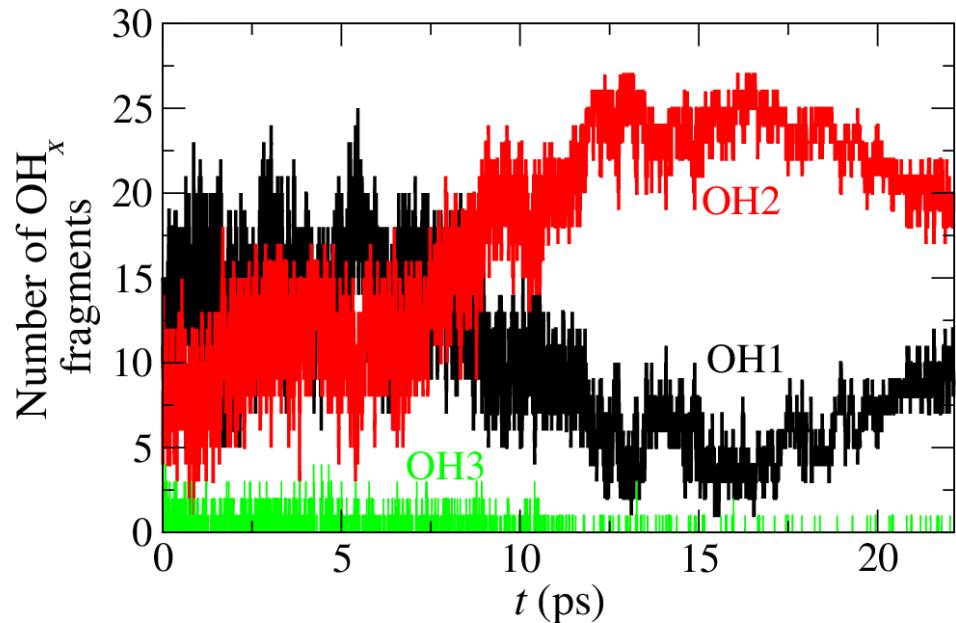
断熱膨張後(b)でも残留した

# NH<sub>3</sub>残存の理由

○ H ● O ● N ● Fe



- ①膨張により分子が存在できる空間が広がる
- ②Fe表面上から噴き出るH<sub>2</sub>OによってNH<sub>3</sub>はFe表面に近づけない
- ③生成したNH<sub>3</sub>のFe表面への接触を防ぐ



# NH<sub>3</sub>生成量

衝撃圧縮時間内における総生成量を非常に荒くではあるが、算出した。  
衝撃圧縮時間を10 psとする。N. Goldman, *et al.* *Nat. Chem.* **2**, 949 (2010).

	$U_p = 2.3 \text{ km/s}$	$U_p = 3.0 \text{ km/s}$
年間NH <sub>3</sub> 生成量	0.42億トン	0.71億トン

①深海熱水環境下での鉱物存在中におけるN<sub>2</sub>からの熱水還元

年間0.017億トンの生成が見込める。

J. Brandes, *et al.*, *Nature*, **395**, 365 (1998).

②原始海洋に含まれるFe<sup>2+</sup>によるNO<sup>2-</sup>/NO<sup>3-</sup>の還元

年間0.0061億トンの生成が見込める。

D.P. Summers, *et al.*, *Nature*, **365**, 630 (1993).

③鉱物(TiO<sub>2</sub>)表面における大気中のN<sub>2</sub>からの紫外線による光還元

年間0.00068億トンの生成が見込める。ただし、現在の紫外線強度による計算。

A. Henderson-Sellers, *et al.*, *Nature*, **287**, 526 (1980).

## ニトロゲナーゼ酵素: 年間2.13 億トン (1998)

D. F. Bezdicek and A. C. Kennedy, in *Microorganisms in Action* (eds. JM Lynch & JE Hobbie). Blackwell Scientific Publications 1998.

## ハーバー・ボッシュ法: 年間1.59 億トン (2015)

L. D. Roger, "World Ammonia Production." 11 Jan. 2015. Web. 17 May 2015.



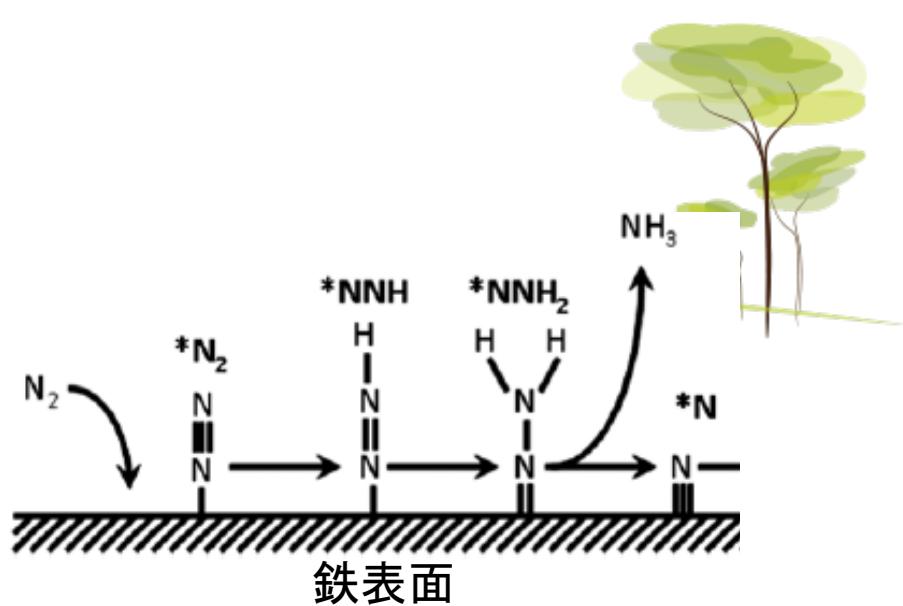
# 3つのNH<sub>3</sub>生成機構

①N<sub>2</sub>の会合機構による生成

ニトロゲナーゼ酵素で見られる

$$U_p = 2.3 \text{ km/s} \cdots 3\text{個全て}$$

$$U_p = 3.0 \text{ km/s} \cdots 2\text{個/全10個}$$

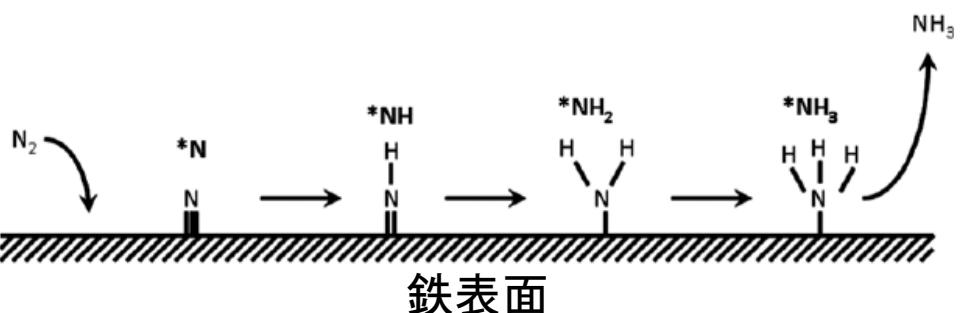


②と③は  $U_p = 3.0 \text{ km/s}$  でのみ見られる。

②N<sub>2</sub>の解離機構による生成

ハーバー・ボッシュ法で見られる

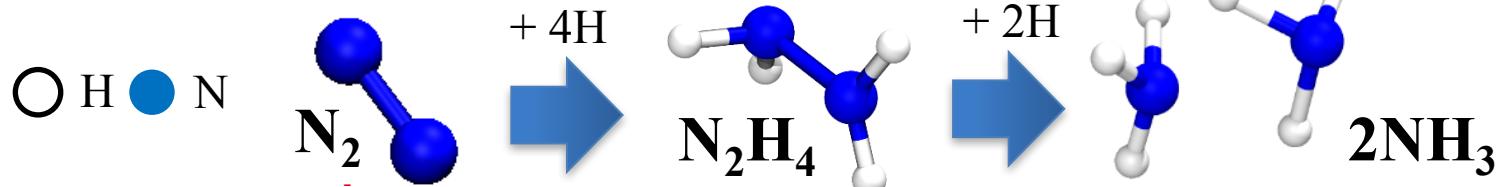
$$U_p = 3.0 \text{ km/s} \cdots 6\text{個/全10個}$$



van der Ham, et al., Chem. Soc. Rev. 43, 5183 (2014).

③N<sub>2</sub>からヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)を中間物としての生成

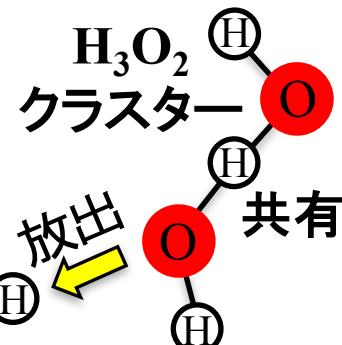
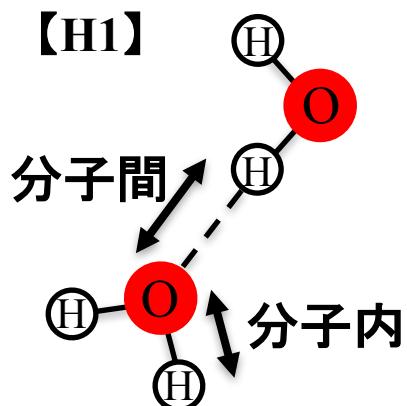
$$U_p = 3.0 \text{ km/s} \cdots 2\text{個/全10個}$$



# N原子の水素化機構

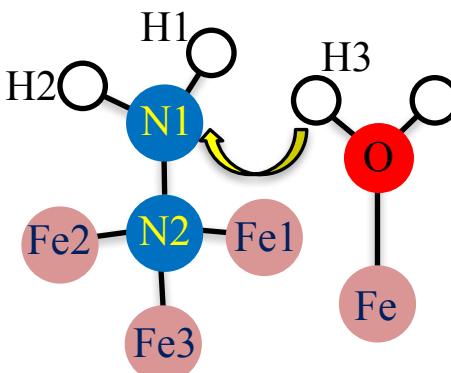
2種の機構でN原子の水素化が起こる

1. 衝撃圧縮による水分子の高密度化

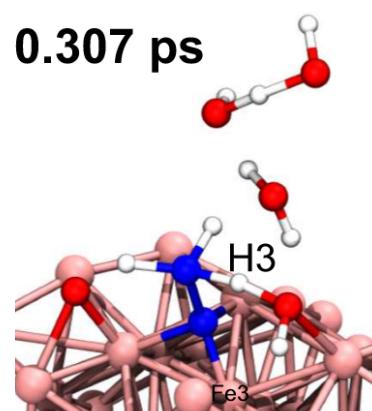
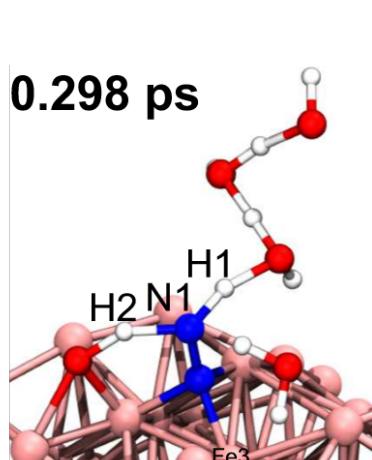
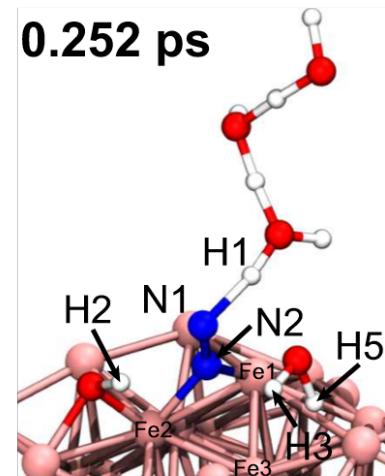
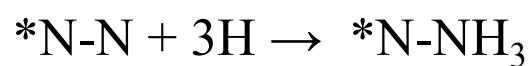


2. 水分子の鉄表面吸着に伴う放出

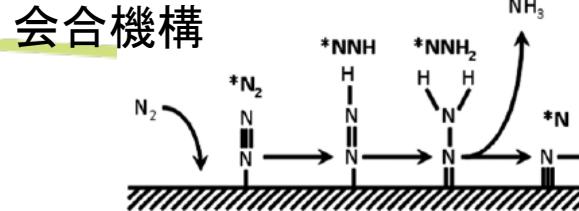
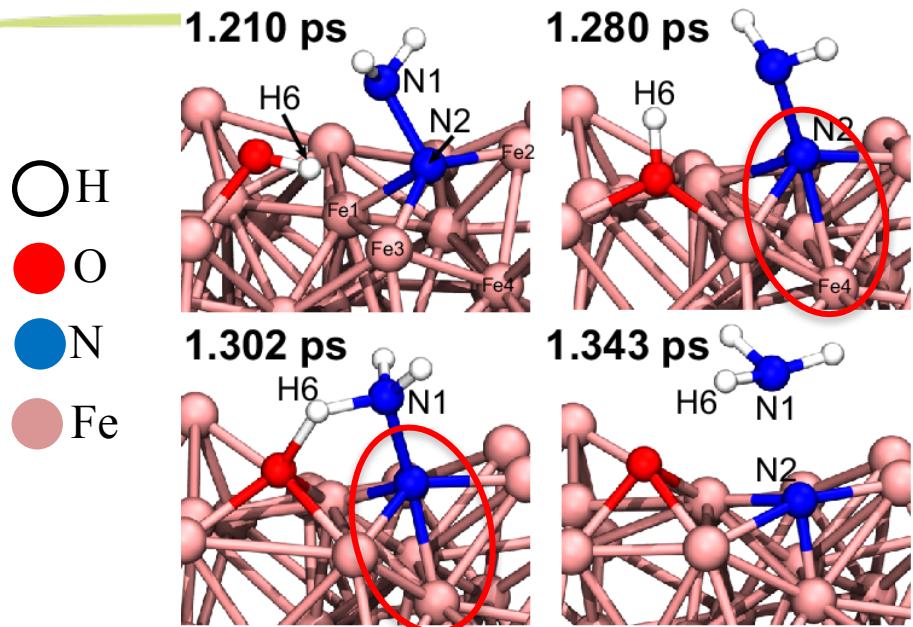
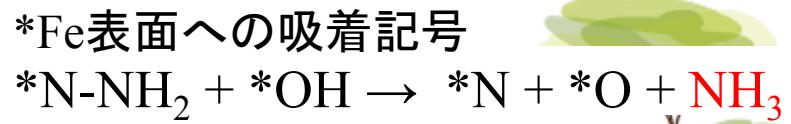
【H2, H3】



【NH<sub>3</sub>-Nの形成】

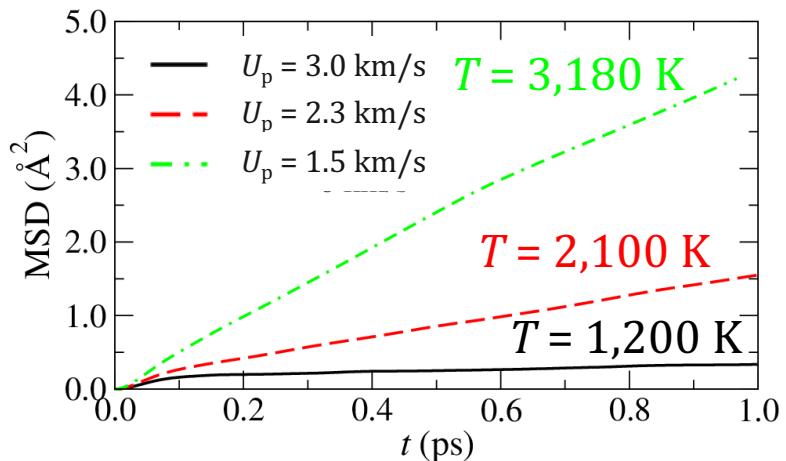


# ① $\text{N}_2$ の会合機構: 温度が重要



片方のN原子(N2)がFe原子と結合して  
 「4配位」になったときN-N間が解離する。  
 N-Fe間の結合が作られやすい状況が必要

【Fe原子の平均二乗変位(MSD)】



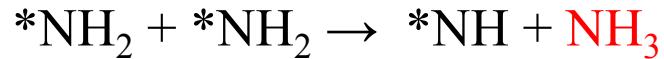
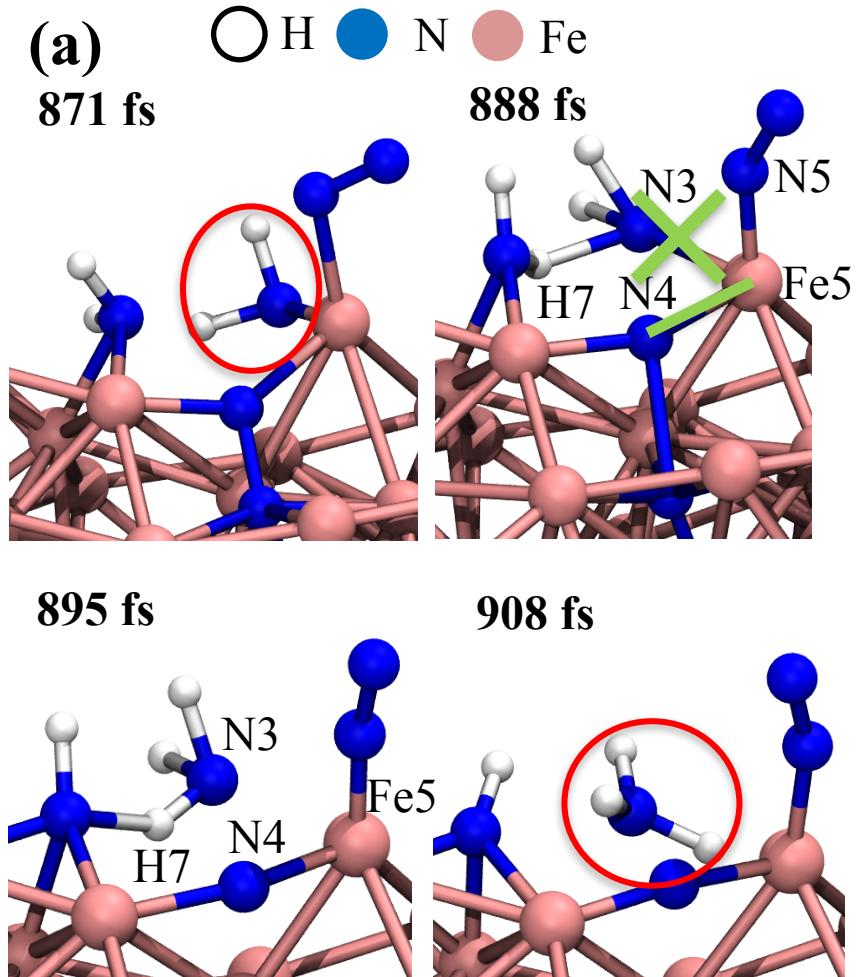
$U_p = 2.3, 3.0 \text{ km/s}$ のシミュレーションでは、  
 温度が鉄の融点(1,810 K)を越えている。

$U_p = 3.0 \text{ km/s}: T = 3,180 \text{ K}$

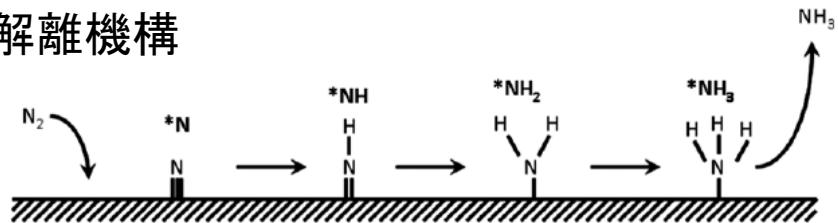
$U_p = 2.3 \text{ km/s}: T = 2,100 \text{ K}$

$U_p = 1.5 \text{ km/s}: T = 1,200 \text{ K}$

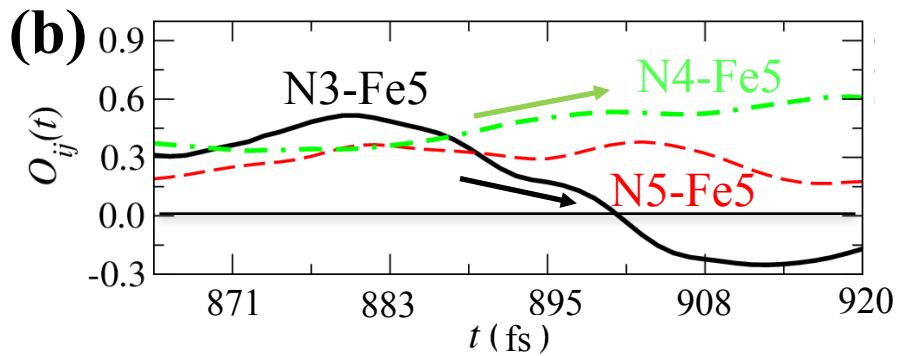
## ②N<sub>2</sub>の解離機構: 他のN原子の存在が重要



解離機構

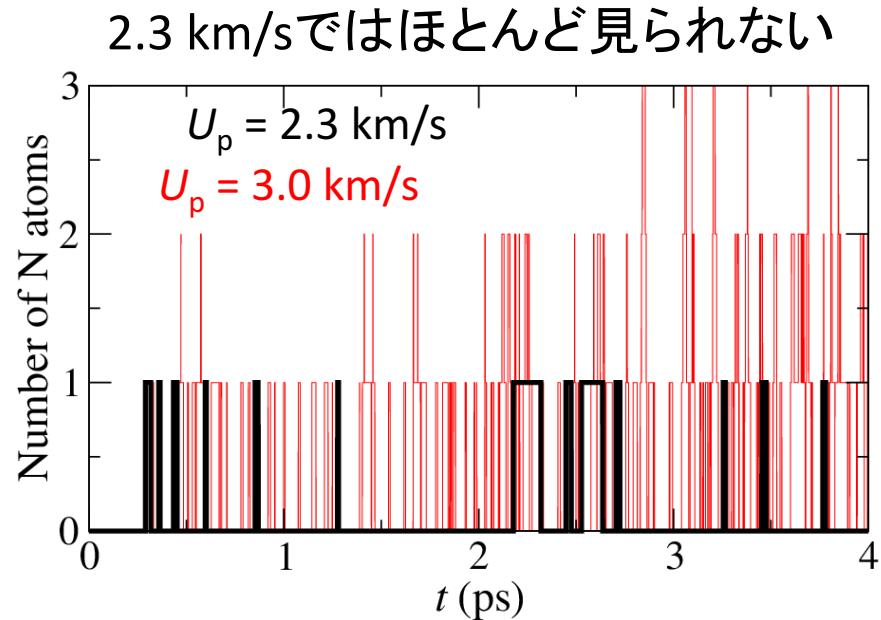


$O_{ij}$ : Mulliken's Bond-Overlap Population  
2原子間の共有性結合の強度(単位は電子数)

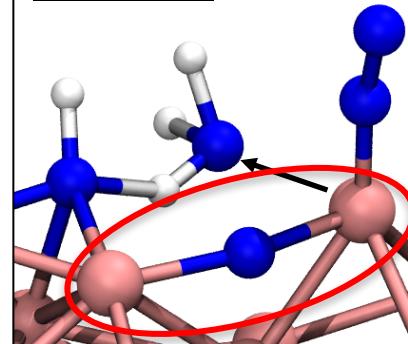


鉄表面上の他のN原子も触媒的に作用

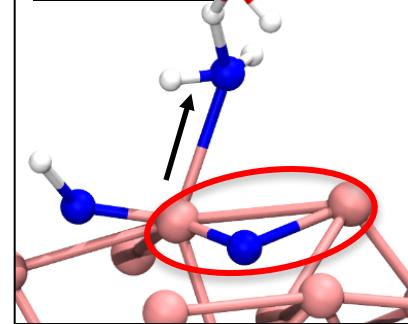
# 2個のFe原子と結合するN原子の重要性



生成例1.

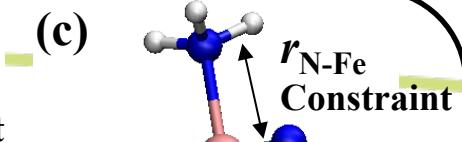
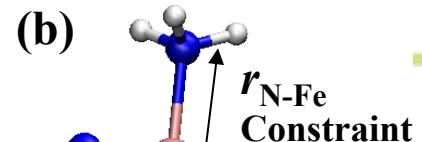
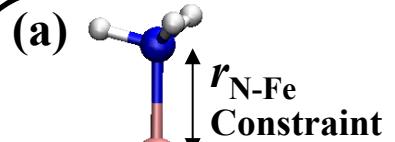
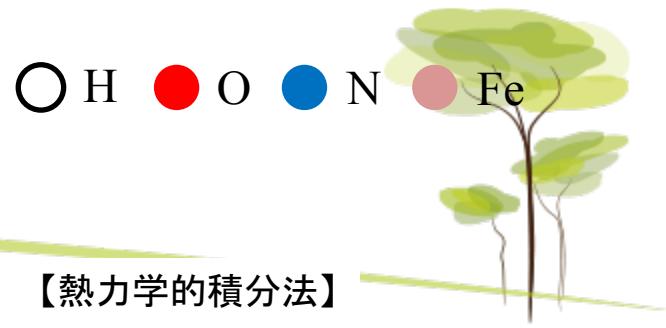


生成例2.



高エネルギーの衝撃波の伝搬に伴って生成される  
反応性の高いN原子の出現が解離機構には重要

# 活性化自由エネルギーの評価

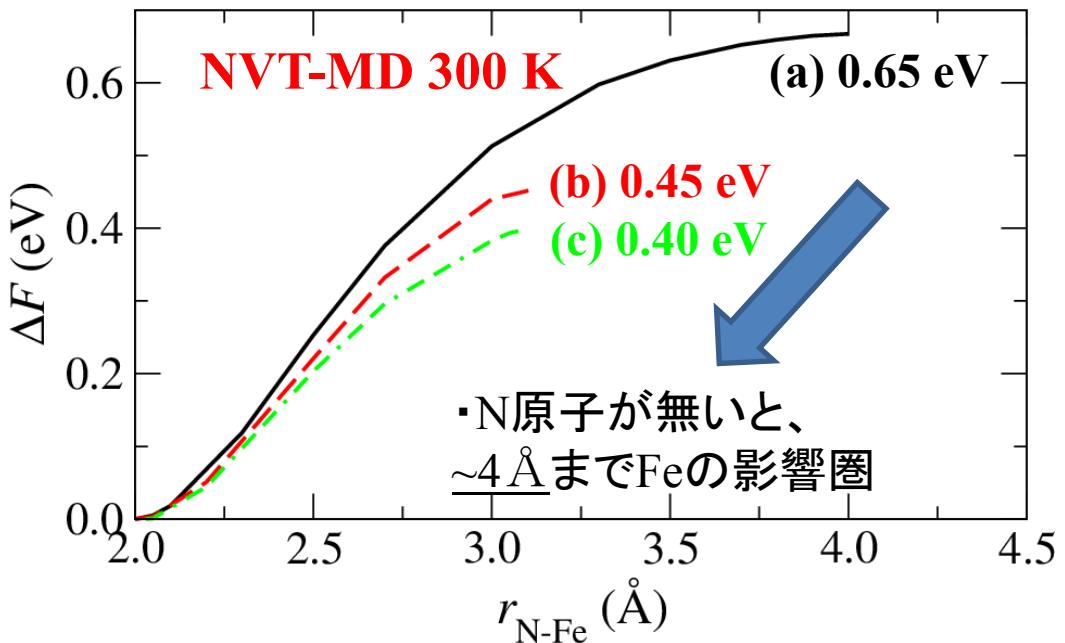


$\text{NH}_3 + \text{Fe}_{15} \text{ cluster} + \text{N}_x \text{ atoms } (x = 0, 1, \text{ and } 2)$

【熱力学的積分法】

$$\Delta F = \int_{r_0}^{r_d} \langle \lambda(r') \rangle dr'$$

K. Hass, et al., *Science*, **282**, 265 (1998).



反応率  $k = (k_B T / h) \exp(-\Delta F / k_B T)$

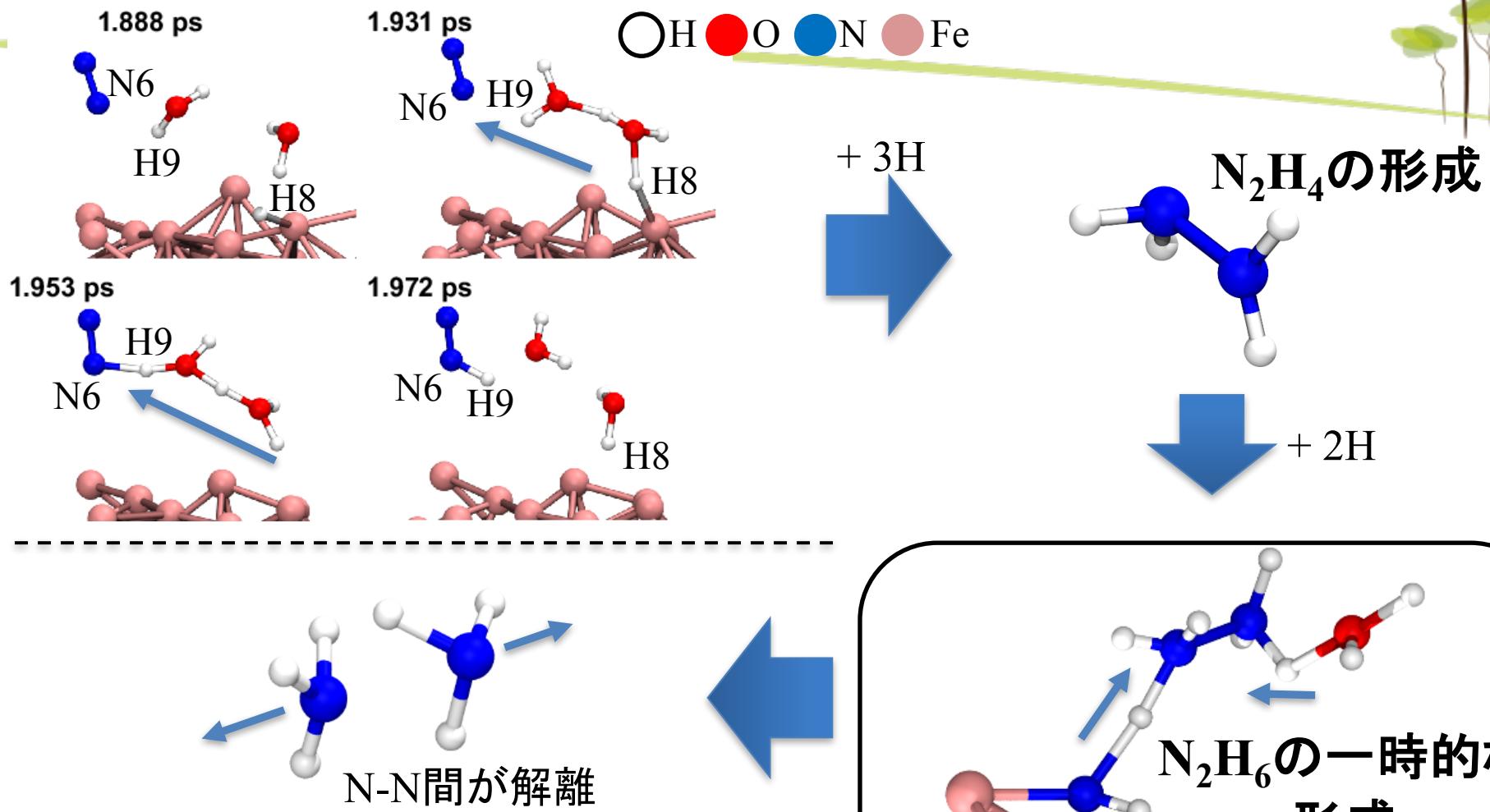
$k = 6.18 \text{ ps}^{-1}, T = 3,180 \text{ K } (\Delta F = 0.65 \text{ eV})$

$k = 12.8 \text{ ps}^{-1}, T = 3,180 \text{ K } (\Delta F = 0.45 \text{ eV})$

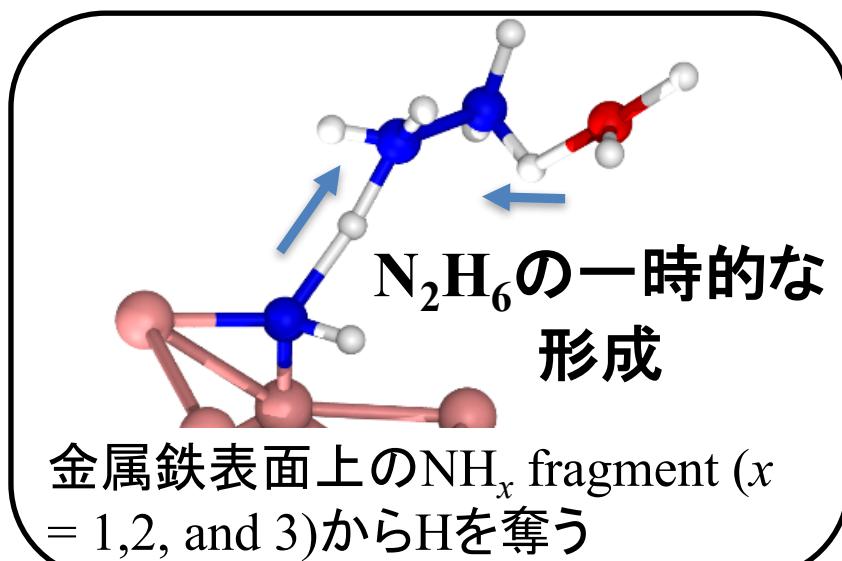
$k = 15.4 \text{ ps}^{-1}, T = 3,180 \text{ K } (\Delta F = 0.40 \text{ eV})$

周りのN原子は、①Feの影響範囲の縮小と  
②活性化エネルギーの減少の二つの役割を  
担い、 $\text{NH}_3$ の生成を促進すると思われる。

### ③N<sub>2</sub>からN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を中間物としての生成



金属鉄表面から離れていてもNH<sub>x</sub> fragmentからのHの供給によってNH<sub>3</sub>が生成しうる



# まとめ: NH<sub>3</sub>生成過程シミュレーション



第一原理分子動力学法による計算機シミュレーションを用いて、衝撃波に伴う化学反応によりNH<sub>3</sub>が形成される過程を調査した。

【衝撃圧縮】衝撃波を与えた数ps内の衝撃圧縮中にNH<sub>3</sub>が生成した

【断熱膨張】衝撃圧縮中に生成したNH<sub>3</sub>が残留する

→アミノ酸等に必要な窒素源がN<sub>2</sub>を材料にして海洋中に残存する可能性

・衝突エネルギーを増加させると3つのNH<sub>3</sub>生成機構が出現した

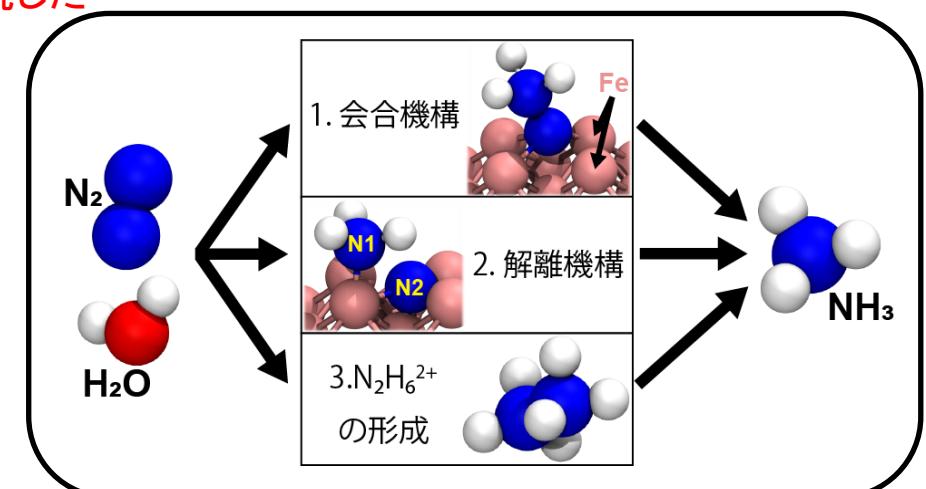
①N<sub>2</sub>の会合機構 ⇒Fe融点以上の温度が重要

②N<sub>2</sub>の解離機構 ⇒Fe原子2配位のN原子が重要

③N<sub>2</sub>からN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を中間物としての生成  
⇒NH<sub>x</sub> fragmentとのH原子のやり取りが重要

・残留機構

Fe表面上でH<sub>2</sub>Oが再び作られ、放出される  
→生成したNH<sub>3</sub>のFe表面への接触を防ぐ



K. Shimamura, et al., *Sci. Rep.* **6**, 38953 (2016).

K. Shimamura, et al., *PCCP*, **19**, 11655 (2017).

# 今後の課題

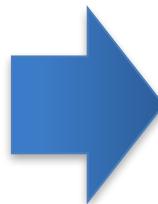
DFTB+ MPI

<https://www.dftbplus.org/>

(※扱えない元素あり)

以下の依存性がある

- ・衝突エネルギー
- ・断熱膨張速度( $U_p$ 依存性)
- ・反応物の組成
- ・システムサイズ



計算の加速化が必要

→ Density functional

tight binding based MD

(DFTの電子状態計算の一部をパラメータ化)

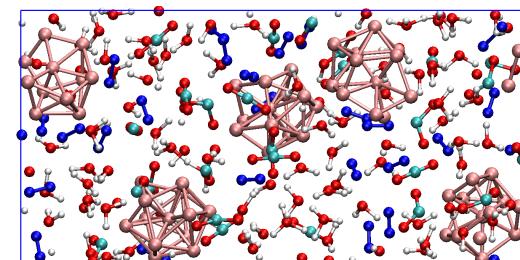
SystemB(sekirei)/東大物性研/64cores

衝撃圧縮: 各2週間 → 1日

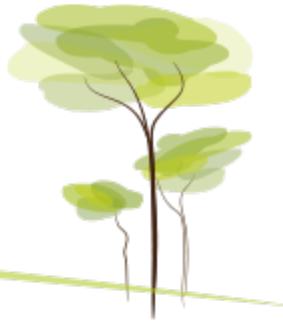
断熱膨張: 3ヶ月 → 6日

1000原子/100ps → 1ヶ月

- ・依存性に関して、網羅的に調査を行う
- ・炭素源分子( $\text{CO}_2$ )を含めてアミノ酸等の生成過程



# 謝辞



- 実験・仮説提唱
  - 中沢 弘基 名誉フェロー 物質・材料研究機構
  - 関根 利守 教授 広島大学
  - 掛川 武 教授 東北大学
  - 古川 善博 助教 東北大学
- 計算科学
  - Prof. Aiichoro Nakano  
University of Southern California
  - 下條 冬樹 教授 熊本大学
  - 田中 成典 教授 神戸大学