

深海極限環境における化学反応と熱力学

課題責任者

岡田 賢 海洋研究開発機構 超先鋭研究開発部門 超先鋭研究開発プログラム

著者

岡田 賢^{*1}, 田川 翔太郎^{*1}

^{*1} 海洋研究開発機構 超先鋭研究開発部門 超先鋭研究開発プログラム

キーワード：生命の起源，第一原理計算，深海熱水噴出孔，電気化学反応，遷移状態

1. はじめに

科学における未解決問題の一つに、地球生命誕生のメカニズムがある。生命誕生以前の地球は一酸化炭素 (CO) 豊富な還元的大気と始原的な海洋が主体であり、現在よりも活発な熱水活動があったと想定されている。生命が誕生するにはアミノ酸や核酸塩基といった有機物の合成、これらの分子が重合し自己増殖できるようになるための生物学的情報の蓄積、海洋中に拡散しないよう分子を濃縮させる機構、など複数のハードルが存在する。我々は、特に有機分子の合成と濃縮に重点を置き、特に深海熱水噴出孔に生じる電位、熱水噴出孔に含まれる鉱物やナノ空間を利用した電気化学反応に着目し、実験室での溶液実験を中心に据えた研究を行っている。

現世の深海熱水噴出孔では、硫化鉱物で構成されるチムニーの内部を、最大 407°C に達する熱水が水素や硫化水素等の溶存ガスとともに通過している。チムニー内壁で水素が酸化されると、電気伝導性のある硫化鉱物を介して表面まで電子が伝達され、チムニー表面で電気化学還元反応が起こると考えられている。現世の熱水チムニーでも負電位が観測されているが、そこにある有機分子が無機物あるいは表在バクテリアのいずれにより合成されたかは定かではない。そこで我々は、実験室において現場環境を模擬した合成実験により深海熱水噴出孔生命起源説の実証を目指している。その過程で、生物のクエン酸回路などの代謝系で重要な役割を果たすアセチル CoA と類似した構造を持つチオ酢酸メチルが、部分還元された硫化ニッケル (NiS_PERM)、二酸化炭素 (CO₂) が還元され生じた CO、メタンチオール (CH₃SH) の 3 成分から負電位下で合成できることを示した [1]。また、アミノ酸等の窒素源として重要なアンモニアは水に溶解しやすく海中で容易に拡散しうが、部分還元された硫化鉄がアンモニアを結晶内部に化学吸着し濃縮すること、電位がなくなるとアンモニアが徐放されることなどを見出した [2]。

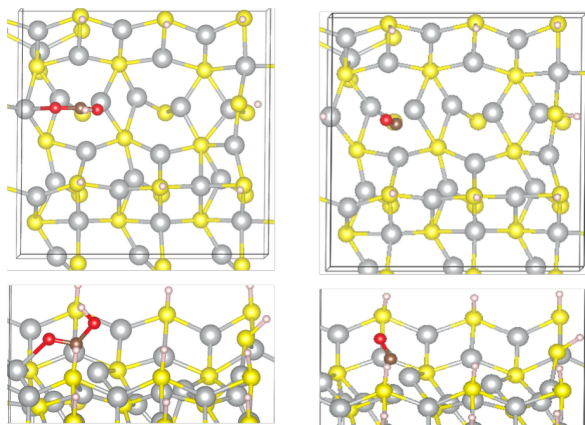
これら化学反応や化学濃縮などは現象論として非常に重要であるが、その熱化学を理解することで、生命誕生にどの程度の温度、時間、pH などの諸条件が必要かを理解することができる。本研究では、第一原理計算を主とした計算化学実験により熱力学パラメータを明らかにすることを目的とし、深海熱水噴出孔周りの化学反応に関するシミュレーションを行った。

2. 硫化ニッケルの部分置換体における還元反応および吸着活性

チムニーには Fe、Zn、Ni など複数の金属からなる硫化鉱物が存在している。これらの硫化鉱物は生成温度が異なるために相分離しているものの、鉱物の一部が別の金属で置換された置換型欠陥が見られる。このような欠陥構造は表面での触媒反応活性に影響を及ぼすと考えられる。実際に、CO₂ の電気還元反応において、NiS_PERM (原料として Ni₃S₂, Heazlewoodite) よりも Ni-Co 混合硫化物の PERM の方が反応速度が大きく、Ni-Fe 混合硫化物の PERM では反応速度が低下する [1]。透過電子顕微鏡では表面近傍のみ構造擾乱が起こっていることが明らかとなったが、詳細な原子配置までは明らかとはならなかった。そこで、Vienna ab initio simulation package (VASP) を用いて NiS_PERM の表面構造を作成し、CO₂ 吸着および還元反応を模擬するとともに、置換型欠陥が生じた場合の CO 吸着エネルギーの比較を行った。

(1 1 1) 面を表面に露出した Heazlewoodite の 3×3×3 超格子から硫黄原子を 1 個ないし 2 個除去して構造緩和することで部分置換 NiS_PERM の表面を作成し、表面の硫黄を水素で終端した。この表面から硫黄原子を 1 個除去した場合のエネルギー差は 5 eV 程度であったが、さらに隣接する 2 個目の硫黄原子を除去した際のエネルギー差は -0.3 eV であった。このことは、均質な結晶面中心からの還元は起こりにくく、空孔や結晶端などの欠陥部分から連鎖的に還元が進行することを示唆している。硫黄原子を 2 個除去した構造を NiS_PERM 表面の模擬構造として CO₂ の還元反応を計算したところ、反応は発熱的に進行し、最終生成物である CO の脱離が吸熱的であった (図 1)。pH によるギブス自由エネルギー補正を行ったところ、実験条件である pH7 では反応がより促進されると予想された。

同様に、NiS_PERM の最表層にある Ni 原子の一つをバナジウムから亜鉛までの遷移金属で置換した構造を作成し、CO 吸着のエネルギーを比較した。その結果、置換型欠陥がある場合には 1 個目の硫黄原子除去に必要なエネルギーが約 0.1-1.0 eV 程度低下すること、CO の吸着エネルギーが 0.5 eV ほど低下し、脱吸着が起こりやすくなることが明らかとなった。実験結果を再現するためには、電子状態や CO₂ の吸着、還元の遷移状態などを詳細に検討していく必要がある。以上の成果を地球惑星科学連合大会にて発表した。

図1. NiS_PERM 上での CO₂ 電気還元過程の中間構造。

3. 同位体分別の温度圧力依存性

化学反応の速度は遷移状態の振動準位に支配され、原子の質量に依存する。そのため、生成物の同位体比から、複数考えられる反応経路のいずれが主たるか、特に生物の関与を判定できる。無機的な同位体分別の理論値は量子化学計算により求まる。水中での理論値を求めるには、水中を模擬して振動数の同位体依存性を計算することになるが、水を取り扱う主要な手法として連続誘電体モデル (PCM) および分子を数十個配置した水滴法があり、後者がより正確性が高いが構造収束に難がある。いずれも水の幅広い温度・圧力依存性が排除されているため、深海熱水噴出孔周辺の環境など、水の状態や構造が異なる環境での反応に、常温常圧の結果を外挿して議論して良いか疑問があった。そこで本研究では遷移状態理論に立ち返り、遷移状態の振動準位に最も強く関わる第一配位圏の水分子のみを陽に配置することで計算を高速化するとともに、バルク水の誘電率や屈折率などの温度圧力依存性を PCM パラメータとして取り込めば、同位体分別の温度・圧力依存性を正確に記述できると着想し、Gaussian 16 による計算を行った。先行研究[4]と比較を容易にするため、B3LYP 汎関数と 6-31+G(d, p) 基底を用いた。

例えば NO₃⁻ の 0 に対する同位体分別を計算する際には、N-O 振動が遷移状態の振動準位に関連するが、N 原子に水は配位できないため 0 原子に水を最大 2 配位させて計算を行う。このようにして計算した同位体分別係数は、低温側で先行研究と良い一致を示した。また、水が沸騰する温度・圧力にて同位体分別係数に不連続点が生じたが、これは既報では見られなかった知見である。現状の課題として、温度・圧力が高く誘電率が低い条件では水分子の構造が不安定化し構造収束が困難になるという問題がある。このことは、沸騰する条件ではイオンと水分子との水合が起こりにくいことを示唆しているが、対応する高湿度気相中での実験データが得られておらず、データの解釈が難航している。また、一連の検討では比較的短い計算を (温度×圧力) 回行う必要があるが、MPI による入力方法によってはフロントエンドサーバーをスタックさせることが明らかとなった。技術的課題の解決が必要である。

4. 深海環境での物質重合

生命誕生には、アミノ酸等の分子が脱水縮合する必要があるが、この反応は水中で起こりにくいため、縮合剤が必要となる。深海における天然の縮合剤として、硫化カルボニル (OCS) が注目されている。OCS は火山性ガス等に含まれることが知られているが、熱水噴出孔では未だ検出されていない。実験室において我々は、酸化鉄と硫化ナトリウムを含む水溶液に CO ガスを通じることで OCS が生成することを見出している[5]。実環境中でどの程度 OCS が生成するかを知るためには、反応機構の推定と熱力学パラメータの算出が必要である。反応機構推定の第一段階として、Gaussian 16 を用いた量子化学計算により反応系中に存在しうる化学種の電子状態を計算した。その結果、HS ラジカルが中間体として生じること、pH が低い条件の方が反応進行に有利であることを推定しており、実験でも低 pH で反応が促進されることが明らかとなっている。詳細な反応機構は鉄のスピンを考慮した計算を行い、今後明らかにしていきたい。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 (若手) 23K13211 および研究活動スタート支援 25K23416 の支援を得て行った。計算の元となる実験結果は海洋研究開発機構の北代紀夫研究員より提供いただいた。第一原理計算は小野重明研究員にご教授いただいた。関係各位に感謝する。

文献

- [1] N. Kitadai, R. Nakamura, M. Yamamoto, S. Okada, W. Takahagi, “Thioester synthesis through geoelectrochemical CO₂ fixation on Ni sulfides.” *Commun. Chem.* 4, 37 (2021).
- [2] W. Takahagi, S. Okada, Y. Matsui, S. Ono, K. Takai, Y. Takahashi, N. Kitadai, “Extreme accumulation of ammonia on electroreduced mackinawite: An abiotic ammonia storage mechanism in early ocean hydrothermal system” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 41, e2303302120 (2023).
- [3] S. Okada, S. Ono, N. Kitadai, “Theoretical understanding of electroreduction of carbon dioxide on partially reduced nickel sulfides.” *JpGU Meeting 2025* (2025).
- [4] Y. He, L. Li, “Density functional theory calculations of nitrogen and oxygen equilibrium isotope fractionations in NO₃-NO₂-H₂O aqueous system reveal inverse kinetic isotope effects during nitrite oxidation.” *Appl. Geochem.* 139, 105265 (2022).
- [5] S. Tagawa, N. Kitadai, “Optimal conditions of carbonyl sulfide formation from CO and HS⁻ with magnetite toward future peptide elongation.” *3rd CO World Plenary Meeting* (2025).