

衝撃波誘起の鉄表面における高速なアンモニア生成

(神戸大院シス情^{*}, 熊大院自然^{**}, 南カリフォルニア大^{***}) ○島村 孝平^{*}, 下條 冬樹^{**},
Aiichiro Nakano^{***}, 田中 成典^{*}

Shock-Wave-Induced Rapid Ammonia Production on Iron Surfaces

(Kobe Univ.^{*}, Kumamoto Univ.^{**}, Univ. of Southern California^{***}) ○Kohei Shimamura^{*},
Fuyuki Shimojo^{**}, Aiichiro Nakano^{***}, and Shigenori Tanaka^{*}

【序】 アンモニアは「ストレッカー反応」のようなアミノ酸の非生物的合成の窒素源となることから、生命の誕生に必須である。このため、原初地球におけるアンモニア生成機構に関し、これまでに多くの実験・理論の両側面からの調査が成されてきた。例えば、代表的なものに深海熱水噴出孔付近における硫化鉄を還元剤とした窒素からのアンモニア生成がある [1]。このような中、物質材料研究機構の中沢らの実験グループが「隕石の海面衝突が引き金となったアンモニアの合成」仮説[2]を提案している。この説では、原初大気中の窒素と原初海の水がそして隕石中に含まれる鉄による還元作用と、衝突に伴って発生する「衝撃波」による高温・高圧によってアンモニアが生成すると述べている。実際に模擬衝突実験により確認されたアンモニア量から原初地球での生成量が概算でき、それは前述の深海熱水噴出孔周囲で起きうる生成量に比するものとなっている [3]。よって当仮説が提案する生成モデルは、他のモデルと比べても遜色の無く妥当に見える。しかしながら、現在のところ以下の問題を抱えている。(1)環境条件が酷似していることからハーバー・ボッシュ反応による生成が仮定されているが、実際に起きている反応過程は明らかになっていない。故に衝突直後なのか、それともその後の冷却過程で生成されているのか定かではない。(2)実験的制約のため模擬実験における衝突速度が実際の隕石の衝突速度に比べて格段に小さい。これらの問題を解決すべく、我々は原子論的な観点から反応過程を調査するために第一原理分子動力学法(*Ab Initio* Molecular Dynamics, AIMD)法に基づく計算機シミュレーションを行っている。今回は、行われた実験[2]の圧力・温度付近で衝突直後の数 ps の短い時間に起こる生成過程に注目して解析を行った。

【計算の詳細】 まず、模擬実験[2]で使われたサンプルと同組成比で作成した計算モデルについて述べる(図1)。モデルは36原子から成る鉄スラブの周囲に16窒素分子と38水分子を配置した後、構造最適化を行って作成した。水分子は液体の密度で配置し、それから16個の水分子を窒素分子と置き換えている。X, Y, Z方向には周期境界条件を適用しており、鉄スラブはYZ面に平行に2つの表面を持つ。このモデルは、大気中の窒素が隕石(鉄スラブ)に巻き込まれて海面に衝突した瞬間の状況を想定している。

この計算モデルを初期原子配置としたが、この200個程度の原子数では隕石衝突時に発生する衝撃波に伴う物理現象を通常のAIMD法では再現できない。このため、AIMD法に「Multi-Scale Shock

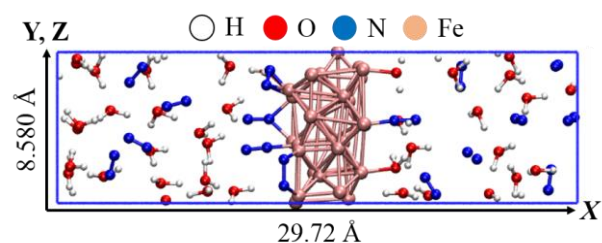


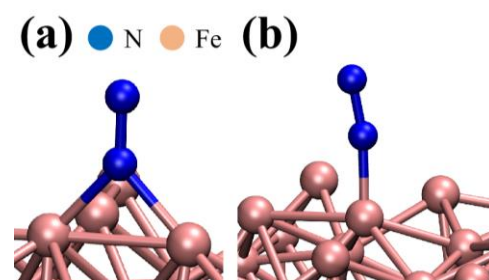
図1 初期原子配置 中央が鉄スラブ。

Technique (MSST) 法[4]を組み合わせて用いた (MSST-AIMD 法と以降呼ぶ)。MSST 法は MD 法の 1 つに数えられ、衝撃波通過前後の物理量の間を結ぶ「ユゴニオの関係式」を原子の運動方程式 (もしくはラグランジアン) に直接組み込んでいる。これで衝撃波中を動く原子の運動を再現可能になる。初期温度・圧力を 300 K と 1 atm に設定し、5 と 4 km/s の衝撃波速度を与えた 2 つの MSST-AIMD シミュレーションを各々 4 ps 行った。2 つの衝撃波を与えたのは、実験の圧力・温度を再現するもの(4 km/s)と更にエネルギーの高いもの(5 km/s)を作るためである。

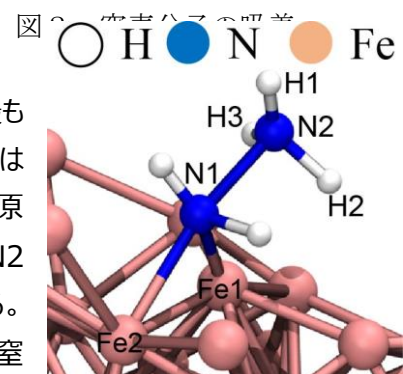
【結果と考察】 5 km/s の衝撃波シミュレーションにおいて、4 ps の間に 3 個のアンモニアの生成が確認された。だが一方、実験の圧力・温度を再現する 4 km/s のシミュレーションではこの時間内に生成されなかった。この結果は、より大きなエネルギーを持つ衝突では生成量が実験より上回る可能性を示唆する。

このアンモニア生成の重要な要素の 1 つに、鉄スラブ表面上に吸着した窒素分子の配置がある。図 2 の

(a)と(b)は、いずれもシミュレーション中に見られた窒素分子の鉄スラブへの結合の様子を示しており、アンモニアの生成に至ったのは鉄原子と結合していない上部の窒素原子である。直立した配置では鉄から距離がとれるのでその影響圏からの離脱も容易になる。また、高速な窒素原子の水素化も重要である。主に、鉄スラブ表面に結合した水分子の酸素原子が鉄原子と結合する代わりに水素原子を放出し、それが窒素原子と結合する。アンモニア態窒素(NH₃-N)になるのに要



する時間は窒素が鉄スラブに吸着してから 0.4 ps 程度である。だが最も重要なのは、鉄原子の易動度である。観測された 3 つの生成反応ではいずれも生成直前に下部の窒素原子が鉄原子と結合することで窒素原子間が解離する。図 3 では N1 (下部) が Fe2 と結合した後 N1-N2 間



間(下部)が Fe2 と結合した後 N1-N2 間(上部)と H1-H3 から成るアンモニアが生成する。(詳細には、下部の窒素原子が鉄原子を含めて 4 配位になった際に窒素原子間が解離される。) 5 km/s の衝撃波シミュレーションでは、温度が 2,100 K に達し、純鉄の融点 1,810 K 以上になったため融解し鉄原子が動きやすくなった。このため、鉄原子が窒素原子と結合が容易になりアンモニア生成に結びついたと考えられる。(一方、4 km/s は 1,200 K と融点より低い。)

図 3 アンモニア生成直前の原子配置

上で述べたアンモニア生成機構は「会合機構 [5]」に該当し、水素化が起こった後に窒素原子間の解離が起こる。このような機構は窒素固定細菌が行うニトロゲナーゼ酵素を触媒にしたアンモニア生成で見られ、ハーバー・ボッシュ法で見られる「解離機構 [5]」による生成とは異なるものである。解離機構では、会合機構とは逆に、窒素原子間の解離が起こった後に水素化が起こる。

【参考文献】

- [1] J. Brandes, *et al.*, *Nature*, **395**, 365 (1998).
- [2] H. Nakazawa, *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.* **235**, 356 (2005).
- [3] K. Shimamura, *et al.*, *Sci. Rep. Submitting*.
- [4] E. J. Reed, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 235503 (2003).
- [5] C. J. M. van der Ham, *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 5183 (2014).