

## 酸化シリコンクラスター負イオンと CO との反応サイト： 鉱物表面反応の機構解明を目指して

(九大院理) ○荒川雅, 山根峻, 寺崎亨

### Reaction sites of CO on size-selected silicon-oxide cluster anions as a model of mineral surfaces

(Kyushu University) ○Masashi Arakawa, Ryo Yamane, and Akira Terasaki

【序】惑星形成の初期段階である星間雲や原始惑星系円盤には、星間塵と呼ばれる氷、鉱物、有機物から成る微粒子が存在する。生命の材料ともなる有機分子の生成は、鉱物表面を反応場とする触媒反応が有力な説となっている。しかしながら、系の複雑さなどの理由から、原始惑星系円盤での化学反応過程の理解は進んでいない。そこで、鉱物表面のモデルとしてクラスターを取り上げ、気相反応実験により鉱物表面での反応の素過程を解明し、有機分子の生成機構に迫ることを目指している。我々はこれまでに、アルミニウムと水・酸素との反応により、水和アルミナ鉱物の組成を持つクラスターが生成することを見出し、その反応過程を明らかにしてきた[1,2]。

本研究では、星間塵の主要構成鉱物であるケイ酸塩に着目した。ケイ酸塩鉱物の基本構造を形成するシリコン酸化物を取り上げ、有機分子生成反応の第一段階である鉱物表面への気相分子吸着の反応サイトを明らかにすることを目的に、酸化シリコンクラスター負イオン ( $\text{Si}_n\text{O}_m^-$ ) と一酸化炭素との反応を調べた。

【実験】マグネトロンスパッタ型クラスターイオン源において、シリコンターゲットのスパッタで生じたプラズマ雰囲気中に酸素ガスを導入し、 $\text{Si}_n\text{O}_m^-$  ( $n = 3-7$ ) を生成した。四重極質量フィルターでサイズ選別した後、CO ガスを連続的に導入した反応セルに導いた。反応セルを通過する約 200  $\mu\text{s}$  の間に  $\text{Si}_n\text{O}_m^-$  と CO 分子との反応で生成したイオン種を第 2 の四重極質量分析計で同定し、サイズ毎に生成物とその収量を測定した。また、Gaussian09 プログラムを用いた量子化学計算により、 $\text{Si}_n\text{O}_m^-$  および CO 付加物 ( $\text{Si}_n\text{O}_m(\text{CO})^-$ ) の構造最適化を行った。汎関数には B3LYP、基底関数には aug-cc-pVDZ を採用した。各原子上の電荷分布は、natural bond orbital (NBO) 解析により求めた。

【結果と考察】イオン源で生成した  $\text{Si}_n\text{O}_m^-$  の組成は、 $n : m = 1 : 2$  を中心に  $2n-1 \leq m \leq 2n+2$  の範囲であった。 $n = 3-7$  について実験を行ったうち、 $\text{Si}_6\text{O}_m^-$  と CO との反応による生成物負イオンの質量スペクトルを図 1 に示す。 $\text{Si}_6\text{O}_{11}^-$ ,  $\text{Si}_6\text{O}_{12}^-$  では生成物はほとんど観測されないが、 $n : m = 1 : 2$  よりも酸素過剰な  $\text{Si}_6\text{O}_{13}^-$  では、CO 付加物である  $\text{Si}_6\text{O}_{11}(\text{CO})^-$  が生成した。さらに酸素過剰な  $\text{Si}_6\text{O}_{14}^-$  では、CO 付加物に加

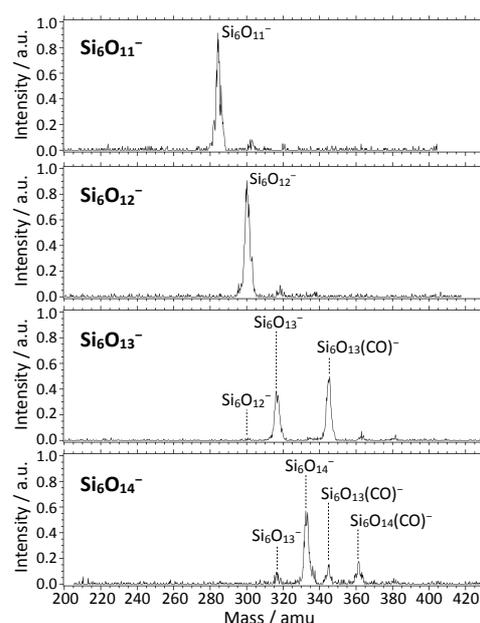


図 1.  $\text{Si}_6\text{O}_m^-$  と CO との反応による生成物負イオンの質量スペクトル。

え、O が脱離した  $\text{Si}_6\text{O}_{13}^-$  および  $\text{Si}_6\text{O}_{13}(\text{CO})^-$  が観測され、 $\text{CO}_2$  の生成が示唆された。本実験で得られた CO 付加反応の速度定数を図 2 に示す。  $n = 3-7$  のいずれのサイズでも、酸素過剰な  $m \geq 2n+1$  の組成のクラスターに於いて反応速度が大きいことが分かった。

$\text{Si}_n\text{O}_m^-$  への CO 吸着サイトを明らかにするため、量子化学計算により  $\text{Si}_n\text{O}_m^-$  および  $\text{Si}_n\text{O}_m(\text{CO})^-$  ( $n = 3-5, 2n-1 \leq m \leq 2n+1$ ) の構造最適化を行った。図 3 上段に  $\text{Si}_3\text{O}_m^-$  の最安定構造(a)-(c)を示す。 $\text{Si}_3\text{O}_7^-$  については、2 番目に安定な異性体(d)も示した。これらの構造中の Si 原子は、平面 3 配位、三角錐型 3 配位、 $\text{SiO}_4$  四面体を形成する 4 配位の 3 種類に分類される。 $\text{Si}_3\text{O}_7^-$  の最安定構造 (図 3(c)) では、3 つの Si 原子が平面 3 配位を 1 つ、 $\text{SiO}_4$  四面体を 2 つ形成している。 $\text{SiO}_4$  四面体は、互いに 2 つの O 原子を共有し、それぞれ dangling O 原子を 1 つ持つ。この dangling O 原子上の局在電荷は  $-0.94$  であり、他の O 原子上の電荷 ( $-1.2$  から  $-1.3$  の範囲) と比較して例外的に高い。ここで、この dangling O 原子の組を Type 1 と呼ぶ。

図 3 下段には、それぞれの  $\text{Si}_3\text{O}_m^-$  に対する CO 付加物の最安定構造(a')-(d')を示す。 $\text{Si}_3\text{O}_7^-$  に対する CO の結合エネルギーは、 $\text{Si}_3\text{O}_5^-$ 、 $\text{Si}_3\text{O}_6^-$  と比較して大きいことが分かった。このことは、 $m \geq 2n+1$  で高い CO 吸着速度定数を示した実験結果と符合する。また、 $\text{Si}_3\text{O}_7^-$  への CO 吸着サイトは上記 Type 1 の dangling O 原子であることが分かった (図 3(c'))。2 つの dangling O 原子のうち、CO が結合していない O 原子の電荷が大きく負に変化している。したがって、片方の dangling O 原子に CO が付加し、負電荷がもう一方の dangling O 原子に移動することで CO との結合が形成されると考えられる。

図 3(d)の異性体では、Si 原子が平面 3 配位を 1 つ、 $\text{SiO}_4$  四面体を 2 つ形成しており、末端の  $\text{SiO}_4$  四面体の O 原子のうち 2 つが dangling である。この dangling O 原子 (Type 2 とする) の局在電荷も  $-0.97$  と高く、図 3(d') に示すように CO の吸着サイトとなり得ることが分かった。以上と同様の結果は、 $\text{Si}_4\text{O}_m^-$  および  $\text{Si}_5\text{O}_m^-$  についての量子化学計算でも得られた。

宇宙空間に存在するカンラン石や輝石などの鉱物では、Type 2 と同様の、 $\text{SiO}_4$  四面体の 2 つの dangling O 原子が露出した表面が存在し得る。以上の結果から、このような 2 つの dangling O 原子の組を持つ表面で CO 吸着が起こり、有機分子生成の反応場となった可能性が示唆された。

#### [参考文献]

- [1] M. Arakawa, K. Kohara, T. Ito, and A. Terasaki, *Eur. Phys. J. D* **67**, 80 (2013).  
 [2] M. Arakawa, K. Kohara, and A. Terasaki, *J. Phys. Chem. C* **119**, 10981 (2015).

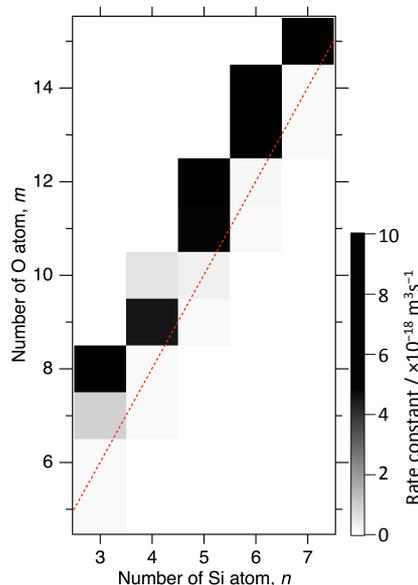


図2.  $\text{Si}_n\text{O}_m^-$  への CO 付加反応の速度定数。破線は  $m = 2n$  を示す。CO 付加が観測されなかった反応物については最も淡いグレーで、実験をしていない反応物は白色で示した。

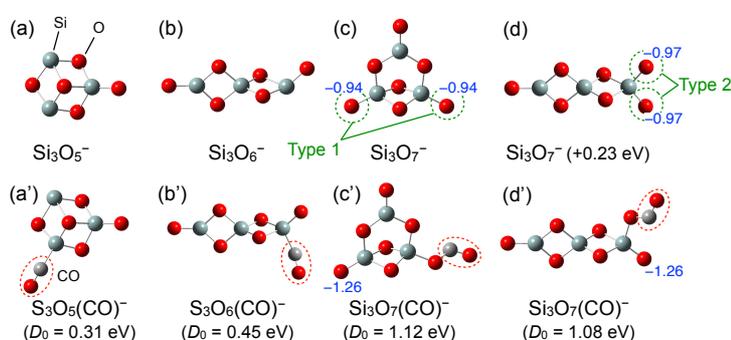


図3.  $\text{Si}_3\text{O}_m^-$  および  $\text{Si}_3\text{O}_m(\text{CO})^-$  の最安定構造。 $\text{Si}_3\text{O}_7^-$  については 2 番目に安定な異性体も示した。青字は電荷分布を示す。