

1E12

珪酸塩 (Mg, Fe-Si-O) クラスタと炭化水素等の生成に関わる分子との反応

(九大院理) ○荒川雅, 重田翼, 寺崎亨

Reaction of silicate (Mg, Fe-Si-O) clusters with molecules relevant to formation of hydrocarbons

(Kyushu University) ○Masashi Arakawa, Tsubasa Omoda, and Akira Terasaki

【序】 Fischer-Tropsch 反応は Fe や Co による触媒反応であり、CO と H₂ を原料とした長鎖炭化水素の生成法として知られる。この触媒反応は工業的に重要である一方で、宇宙での有機分子生成にも関与していると考えられている。惑星形成の初期段階である原始惑星系円盤には、炭化水素、アルコールやアルデヒドなど、様々な有機分子が存在する。Fe, Mg, Si, O は宇宙空間に存在する微粒子の主要構成元素であり、これらの元素から成る珪酸塩微粒子の触媒反応が有機分子生成の有力な説である。そこで、原始惑星系円盤での化学反応過程の解明を目指し、珪酸塩微粒子のモデルとしてクラスターを取り上げ、珪酸塩クラスター ((Mg,Fe)_lSi_nO_m⁻) と炭化水素等の生成に関わる分子 (CO, H₂O, H₂) との反応実験を行った。

【実験】 これまでに報告してきた鉱物クラスターの生成[1]で得られた知見を基に、マグネトロンスパッタ型クラスターイオン源において、マグネシウム、鉄および珪素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、(Mg,Fe)_lSi_nO_m⁻ 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, H₂O もしくは H₂ ガスを連続的に導入した反応セルに導いた。(Mg,Fe)_lSi_nO_m⁻ がセルを通過する約 200 μs の間に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 を用いた量子化学計算により、反応物および生成物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) 解析で求めた。

【Si_nO_m⁻ と CO, H₂O との反応】 まず、珪酸塩の基本構造を形成する珪素酸化物に着目し、対イオンである Mg, Fe を含まない酸化珪素クラスター負イオン (Si_nO_m⁻, n = 3-8, 2n-1 ≤ m ≤ 2n+2) と CO, H₂O との反応を観測した。CO との反応では主に CO 吸着が観測され、Si:O = 1:2 に対して酸素過剰な m ≥ 2n+1 の組成で反応速度が大きいことが分かった[2]。m ≥ 2n+1 のクラスター構造中に存在する例外的に局在電荷の高い dangling O 原子が吸着サイトとなり、CO からの電子の部分電荷が供与されることで結合を形成する。また、反応サイトの選択性は、Si_nO_m⁻ の局在した半占軌道 (SOMO) の位置に支配されることが示された[2]。一方で、H₂O との反応では、

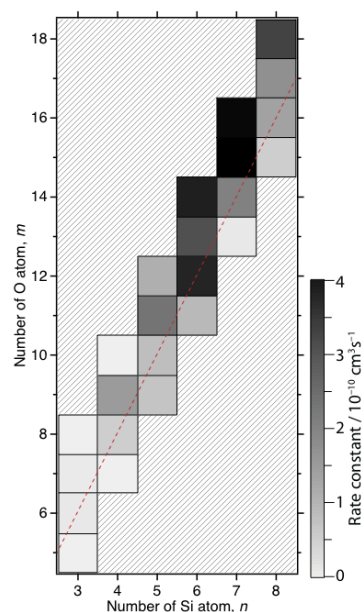


図1. Si_nO_m⁻へのH₂O吸着反応の速度定数. 赤い破線は m = 2n を示す。

主に H_2O の付加が観測された。 H_2O 付加反応の速度定数を図 1 に示す。 n, m が大きいほど反応速度が大きい傾向にあるが、 CO との反応のように、特定の組成で反応速度が大きくなるような明瞭な傾向は見出せなかった。

H_2O の反応サイトを明らかにするために、量子化学計算により Si_nO_m^- とその水付加物 ($n = 4, 5; 2n-1 \leq m \leq 2n+1$) の構造最適化を行った。図 2 上段に $\text{Si}_4\text{O}_7^-, \text{Si}_5\text{O}_m^-$ の最安定構造を示す。これらの構造中の Si 原子は、2 配位、平面 3 配位、三角錐型 3 配位、 SiO_4 四面体を形成する 4 配位の 4 種類に分類される。 $\text{Si}_4\text{O}_7^-, \text{Si}_5\text{O}_9^-, \text{Si}_5\text{O}_{10}^-$ (図 2a, b, c) は、三角錐型 3 配位を 1 つ持つ。一方、 $\text{Si}_5\text{O}_{11}^-$ (図 2d) は、平面 3 配位の Si 一つと SiO_4 四面体 3 つから成る。 SiO_4 四面体の内 2 つは互いに 1 つの O 原子を共有し、dangling O 原子を 1 つずつ持つ。これら 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 原子のペアを“DOP”と呼ぶ。図 2 中段には半占軌道 (SOMO) の等値面を示した。 $\text{Si}_5\text{O}_9^-, \text{Si}_5\text{O}_{10}^-$ (図 2a', b') では 3 配位の Si 近傍に、 $\text{Si}_5\text{O}_{11}^-$ (図 2c') では DOP 近傍に SOMO が局在している。

それぞれの Si_nO_m^- に対する H_2O 付加物の最安定構造を図 2 下段に示す。 Si_5O_m^- に対する H_2O の結合エネルギーは Si_4O_7^- と比較して大きく、実験結果と符合する。ここで、 H_2O は OH と H に解離して付加している。SOMO が三角錐型 3 配位の Si 近傍に局在したクラスター (図 2 a, b, c) では OH が Si 上に付加し、H が SiO_4 四面体中の dangling O 原子に付加する。一方で、SOMO が DOP 近傍に局在したクラスター (図 2d) では、DOP の片方に OH が付加し、3 配位の Si に H が付加することが示された。いずれの場合も、 $\text{SiO}_3(\text{OH})$ 四面体を形成するように付加している。以上のように、 H_2O の吸着サイトは CO と同様、SOMO の位置に支配されることが示された。

【 $\text{Mg}_l\text{Si}_n\text{O}_m^-$ と $\text{CO}, \text{H}_2\text{O}$ との反応】 $\text{Mg}_l\text{Si}_n\text{O}_m^-$ ($l = 1-3, n = 1, m = 3-6$) と $\text{CO}, \text{H}_2\text{O}$ との反応を観測した。 CO との反応では CO_2 の生成、 H_2O との反応では O_2 の生成を示す実験結果が得られた。また、 $\text{CO}, \text{H}_2\text{O}$ との反応の両方について、反応速度定数は Mg を含まない Si_nO_m^- に比べて一桁程度大きく、Mg の存在で反応性が大きく変化することが分かった。 $\text{Mg}_l\text{Si}_n\text{O}_m^-$ の構造最適化により、 m が小さなクラスターでは Mg 上に、 m が大きなクラスターでは dangling O 上に SOMO が局在することが示された。SOMO の位置と反応性に相関が見出され、 Si_nO_m^- と $\text{CO}, \text{H}_2\text{O}$ との反応と同様、SOMO の位置が反応性を支配することが示唆された。

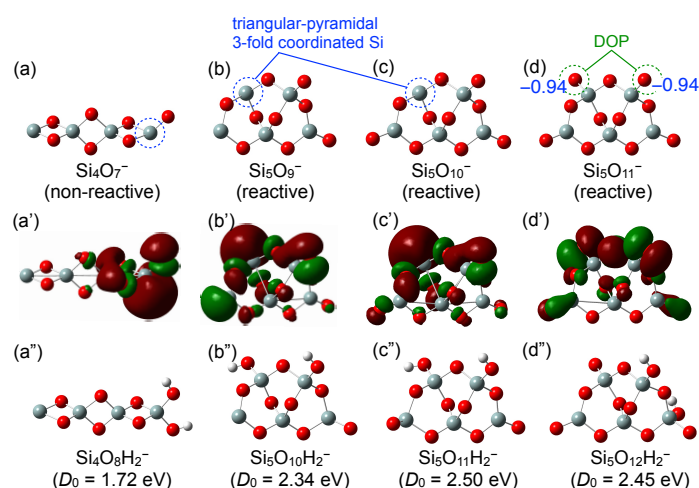


図 2. $\text{Si}_4\text{O}_7^-, \text{Si}_5\text{O}_m^-$ の最安定構造とその SOMO の等値面および H_2O 付加物の最安定構造。

[参考文献]

- [1] M. Arakawa, K. Kohara, and A. Terasaki, *J. Phys. Chem. C* **119**, 10981 (2015).
- [2] M. Arakawa, R. Yamane, and A. Terasaki, *J. Phys. Chem. A* **120**, 139 (2016).