

【序】 一重項酸素原子 O(¹D) とシラン分子 SiH₄ との反応は、CVD プロセスの反応機構としてのみならず、O(¹D)と X-H 結合との反応ダイナミクスという点からも重要である。従来、本反応系により OH ラジカルを生成すること[1]が確認されていたが、近年 Tezaki ら[2-4]により、SiO 分子や Si 原子を生成することが明らかになった。この反応機構について、まず酸素原子が Si-H 結合に挿入してシラノールを生成した後(O(¹D)+ SiH₄ → SiH₃OH (1))、様々な分解反応が続くポテンシャル面を考えることにより、実験結果を上手く説明できることが量子化学計算からも明らかになった[5]。しかし、生成物として OH ラジカルに注目した場合、その生成比(0.36)が比較的高いこと[2]や、Lin らによる交差分子線を用いた実験結果[6]が直接引き抜き反応の存在を示唆するものであったことから、とりわけ本反応系の初期反応経路について詳細に考察する必要があると思われる。最近、Nguyen ら[7]は理論計算を実施し、C_s 対称下の反応経路では励起状態にあたる 1A'' 面において、反応 O(¹D) + SiH₄ → SiH₃ + OH (2)に相当する遷移状態を求め、直接引き抜き反応が存在することを示した。このことは、反応機構を理解する上で、基底状態のみならず励起状態を含めた広範囲なポテンシャル面を考察しなければならないことを示唆する。そこで、本研究では初期反応経路にあたる反応(1), (2)に注目し、量子化学計算を用いてポテンシャル面を検討した。

【計算方法】 図 1 に示す三つの経路について、五つの状態の state-averaged CASSCF 波動関数を参照関数とする MCQDPT 計算を行い、相互作用ポテンシャルを計算した。次に、図 2 に示す C_s 対称下での反応系の座標を考え、基底状態(1A')について Si-O 長($r_{\text{Si-O}}$)と Si-H 長($r_{\text{Si-H}}$)を反応座標とするポテンシャル面を求めた。132 点の構造について、反応座標以外の構造パラメータを state-specific CASSCF 法により最適化し、MRMP2 法によりエネルギーを求め、bicubic spline 法による補間を行うことで等高線を作成した。さらに、1A'面について最適化された構造を用いて CASSCF/MRMP2 計算を行い、1A'面のポテンシャル面も求めた。CASSCF 計算の active space には 12 電子 11 軌道を考慮し、基底関数は TZP 関数系を使用した。

【結果】 (i) 相互作用ポテンシャル: 図 3(a-c)に結果を示す。C₃ 軸に沿って H 原子に近づく経路(a)では、基底状態が大きく安定化するだけでなく、2A', 1A'面でも $r_{\text{Si-O}}=2.6\text{\AA}$ 付近で 20kcal/mol 程度安定化することがわかった。O(¹D)+CH₄ 系の相互作用ポテンシャル[8]では、基底状態以外は不安定化することが報告されており、メタンの場合と異なり本反応系では励起状態も考慮しなければならないことを示唆する。

(ii) ポテンシャル面: (i)での結果をもとに、まず O(¹D)は H 原子に向かって接近するとして得られた 1A'状態のポテンシャル面を図 4(a)に示す。O(¹D)+CH₄ 系のポテンシャル面[8]と同じ形状であり、無障壁でシラノール(P)へ続く経路が得られた。得られたポテンシャル面からは、OH に続く経路も考えられるが、シラノールは極めて安定であるため、多くはシラノールへ行くものと考えられる。この点に関して、今後トラジェクトリー計算が必要である。一方、1A''面では、SiH₃+OH にのみ到達するポテンシャル面が得られた。以上から、OH が生成する反応経路は、励起状態が大きく関与しているものと考えられる。

(3) 反応速度定数: O(¹D)と SiH₄ の間の分子間力が分散力で表されるとき、分散力と遠心力ポテンシャルとの和からなる実効ポテンシャルを考えて得られる反応断面積を用いると、Maxwell 分

布にもとづく 2 分子反応速度定数が求められる。イオン化ポテンシャルには MRMP2 法計算の結果 (酸素原子は $^1D \leftrightarrow ^4S$ 間のエネルギー差を使用)、分極率には外部電場を加えた CASSCF 計算から得られた結果をそれぞれ用いて反応速度定数 k を求めた。その結果、 $k(295K) = 2.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule sec}^{-1}$ と見積もられ、室温($295 \pm 3K$)での実験値 $(3.0 \pm 1.0) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule sec}^{-1}$ [2,3] に一致した。

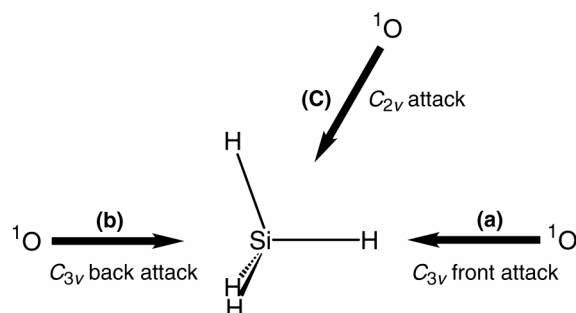


図 1 $O(^1D)$ の接近経路

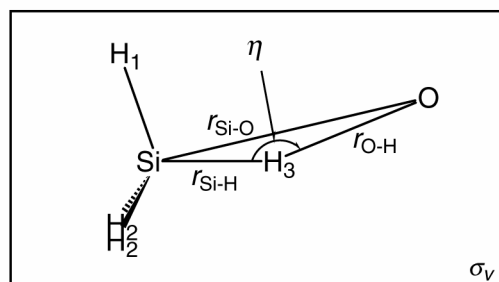


図 2 $O(^1D) + SiH_4$ 反応系座標

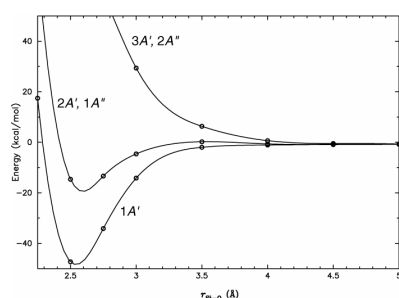


図 3(a) 相互作用ポテンシャル

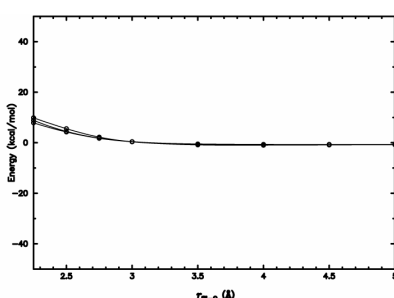


図 3(b) 相互作用ポテンシャル

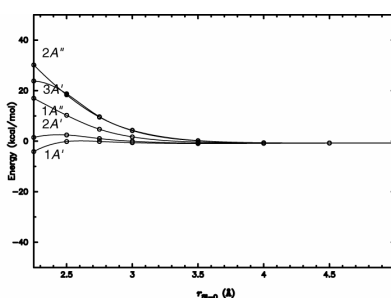


図 3(c) 相互作用ポテンシャル

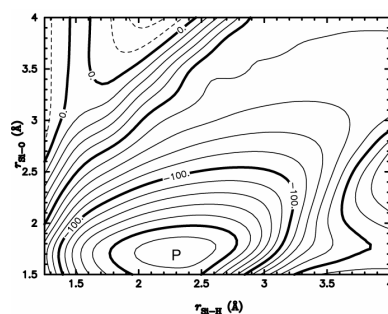


図 4(a) $1A'$ ポテンシャル面

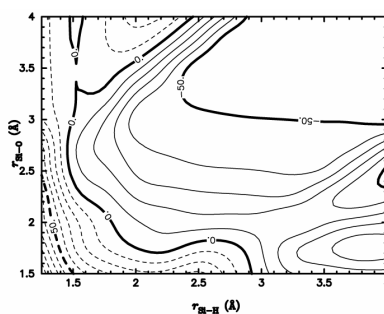


図 4(b) $1A''$ ポテンシャル面

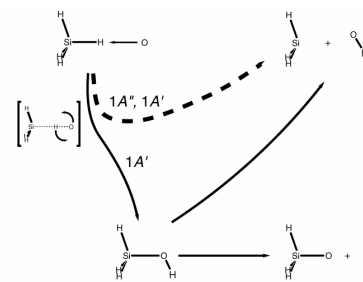


図 4(c) $1A'$ 面と $1A''$ 面での反応性の違い

[参考文献] [1] S. Koda, S. Suga, S. Tsuchiya, T. Suzuki, C. Yamada, and E. Hirota *Chem. Phys. Lett.* 161, 35-40 (1989). [2] K. Okuda, K. Yunoki, T. Oguchi, Y. Murakami, A. Tezaki, M. Koshi, and H. Matsui *J. Phys. Chem. A* 101, 2365-2370 (1997). [3] A. Takahara, A. Tezaki, and H. Matsui *J. Phys. Chem. A* 103, 11315-11320 (1999). [4] A. Takahara, R. Araki, A. Tezaki, and H. Matsui *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 74, 1403-1408 (2001). [5] A. Tachibana and K. Sakata *Appl. Surf. Sci.* 117/118, 151-157 (1997). [6] J. J. Lin, Y. T. Lee, and X. Yang *J. Chem. Phys.* 113, 1831-1842 (2000). [7] T. L. Nguyen, A. M. Mebel, and S. H. Lin *J. Chem. Phys.* 114, 10816-10834 (2001). [8] H. Arai, S. Kato, and S. Koda *J. Phys. Chem.* 98, 12-16 (1994).