

【序】水は、日常的にもっとも多く接する分子であり、その固体表面での振る舞いを明らかにすることは、腐蝕や摩擦などの微視的理解において重要である。特に、水が凝集する際に形成される水素結合が、水分子の反応性を如何に変化させるかを明らかにすることは、学術的に意義深いものと考えられる。本発表では、SrTiO₃(001)表面 および Si(001)表面において見出された凝集による水分子の反応促進効果を示すと共に反応促進機構について議論する。

【方法】SrTiO₃(001)表面 および Si(001)表面での水反応に関する実験では、おのおの異なった測定条件と手法を用いた。SrTiO₃(001)表面における水分子の反応実験には、高真空から大気圧の領域で測定が可能な走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いた。SrTiO₃(001)表面は、SrO テラスと TiO₂ テラスを持ち、その表面の摩擦像には、テラスの違いを反映したコントラストが観測される。このコントラストは、水分子との反応によって顕著になることが知られており[1]、これを利用して、水分子の反応性を調べた。一方、反応過程を分子レベルで捉えるため、Si(001)表面での水反応に関する実験では、超高真空下(10⁻⁷ Pa 以下)で、X線光電子分光法(XPS)・高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)・走査トンネル顕微鏡(STM)による測定を行った。

【結果と考察】清浄化の処理を施した SrTiO₃(001)表面を、異なる分圧の気相水分子 (10⁻⁴ ~ 10³ Pa) に露出し、摩擦像の変化をとおして、表面での反応性の違いを観測した(図1)。加熱処理後の表面では、摩擦像にコントラストが殆ど見られないが、水分子の圧力が 10³ Pa を越える露出の後には、水分子の反応によるコントラストの顕著な増加が観測された。このときの水分子吸着量を、入射分子頻度・脱離速度から見積もると、凝集層の形成とコントラストの変化が一致することが見出された。確認として、基板温度を上げ、水分子が凝集しない状態で同じ測定を行ったところ、コントラストの顕著な増加はみられず、水分子が凝集することによって反応促進することが結論づけられた。

この凝集による反応促進効果を分子レベルで理解するために、より規定されている Si(001)表面での水分子の反応実験を行った。ここでは、室温での凝集していない水分子の解離反応と、Si 基板を冷却して水分子凝集層を形成させた後に室温まで昇温して得られた解離反応とを比較することで、凝集による反応促進効果を調べた。図2に、XPS による水分子解離吸着量の違いを示す。明らかに、凝集を経た反応において、飽

和吸着量の増加が確認された。清浄 Si(001)表面には再構成によって生ずるダイマーがあり、水分子は、ダイマーの持つダングリングボンドに解離吸着することが知られている。室温で水を解離吸着させた場合、飽和吸着表面であってもダングリングボンドが離散的に残っていることが報告されている[2]が、図2の結果は、凝集を経た反応において、水分子が全てのダングリングボンドに解離吸着していることを示唆するものと考えられる。これまでに得られた HREELS や STM の測定結果も、この結論を支持する結果であった。

凝集による水分子の反応促進機構としては、水素結合による O-H 結合の弱体化と、水溶液中のプロトン(H⁺)輸送にみられる連鎖機構があげられる。解離片の吸着サイトが離散的な場合には、解離片の高い移動度を必要とすることが容易に予想されるが、水素結合のネットワークは、連鎖機構によって水分子の解離片を輸送し得るために、解離反応を促進させているものと考えられる。

【参考文献】

[1] K.Iwahori, S.Watanabe, M.Kawai, K.Kobayasi, H.Yamada, K.Matsushige, J. Appl. Phys. 93 (2003) 3223.

[2] L.Andersohn and U.Kühler, Surf. Sci. 284 (1993) 77.

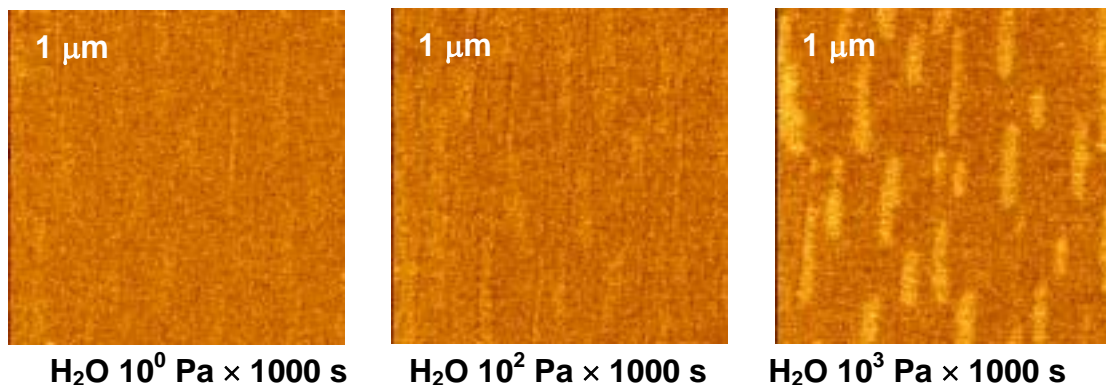


図1 . SrTiO₃(001)表面を H₂O ガスに露出したときの摩擦像変化 . 加熱処理後の表面では像にコントラストが見られないが、露出後は、SrO テラスでの水分子の反応によるコントラストの増加が観測された .

図2 .Si(001)表面を H₂O ガスに露出したときの O 1s 強度変化 .凝集を経た反応において、飽和吸着量の増加が確認された。

