

3B10 Si(001)表面における水分子の解離反応および H/D 交換反応： 水素結合形成による反応性変化の実験的検討

(理研¹・東大院理²) 加藤浩之¹・赤木和人²・常行真司²・川合真紀¹

【序】水素結合の形成によって水分子や水酸基の反応性が如何に変化するのかを明らかにすることは、物理化学をはじめ、合成化学、生物化学、大気化学など様々な分野に共通する重要なテーマである。本研究では、(1) 水の解離吸着の進んだ Si(001) 表面でも、複数の水分子の作用により、離散する残存ダングリングボンド間でさらなる解離反応が進行することや、(2) 水の解離吸着で生じた Si(001) 表面の水酸基 Si-OH が、Si-H とは異なり、凝集した水分子との間で H/D 交換反応を容易に起こすことを見出した。発表では、これらの反応条件を検証し、凝集した水分子間に形成される水素結合の役割について議論する。

【実験手法】Si(001)表面での水分子反応実験は、全て超高真空下(2×10^{-8} Pa 以下)で行った。Si(001)試料は、液体窒素または液体ヘリウムで 90K 以下に冷却することができ、分子状の水を表面に凝集させることが可能であった。また、直接通電加熱によって試料を加熱したので、反応温度の制御や試料の清浄化を、高い真空度を維持したまま行うことが出来た。反応実験では、反応物の生成量に関する測定を X 線光電子分光法(XPS)、生成物の同定を高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)、反応前後の顕微観察を走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて行った。

【結果と考察】まず、水素結合の形成によって水分子の反応性が如何に変化するのかを明らかにするために、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の解離反応を比較した。図 1 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(反応促進効果)が確認された。これら飽和吸着表面の HREELS 測定結果では、振動スペクトルが全く一致しており(図 2)、反応生成物が同一であることを明確に示している。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(Si-OH と Si-H を生ずる)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おり、図 1, 2 の結果は、凝集を経た解離吸着反応において、全てのダングリングボンドが終端したことを示すものと考えられる。

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 化学結合の弱体化と、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容易に輸送し得るために、解離反応を促進させているものと考えられる。

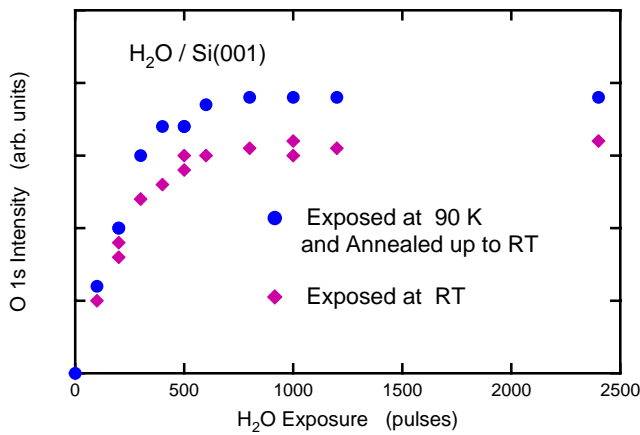


図1 . Si(001)表面に水分子を解離吸着させたときの O 1s 強度変化。室温で反応させたときと比較し、一旦低温で分子を凝集させ室温まで昇温し反応させたときには、飽和吸着量の増加が見られる。

つぎに、水酸基の反応性が水素結合の形成によって如何に変化するかを明らかにするため、Si(001)表面に D₂O を飽和解離吸着させ、全てのダングリングボンドを OD と D で終端した表面での H/D 交換反応を試みた(図3)。実験では、H₂O 分子を凝集させたときのみ、Si-OD での交換反応が顕著であり(O-D 伸縮振動 335 meV と O-H 伸縮振動 454 meV の強度を比較)、室温で H₂O にさらしたときは全く交換反応が見られなかった。ことから、H/D 交換反応でも、水素結合の形成が重要な役割を果しているものと考えられる。この結論は、疎水性である Si-D において、H₂O を凝集させたときでも全く H/D 交換反応が見られなかったことから示唆される(Si-D 伸縮振動 189 meV と Si-H 伸縮振動 260 meV の強度を比較)。

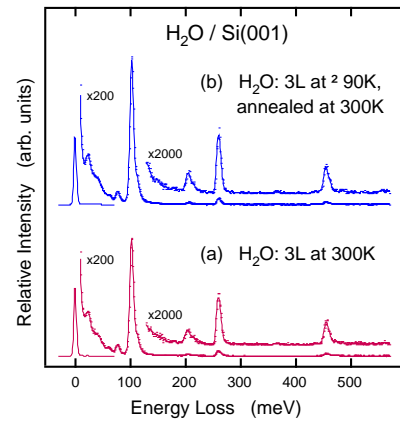


図2 . Si(001)表面に水分子を飽和解離吸着させたときの振動スペクトル。(a)室温での反応後。(b)低温で分子を凝集させた後、室温まで昇温した反応後。

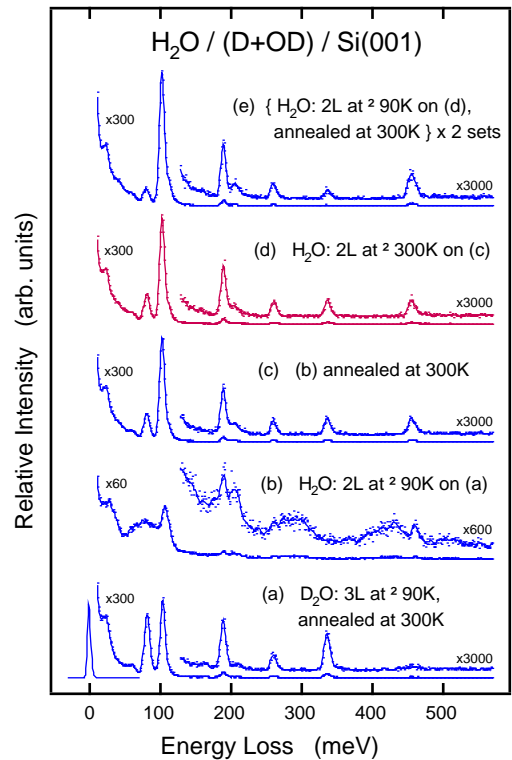


図3 . Si(001)表面に D₂O を飽和解離吸着させた後、H₂O をドーズしたときの D/H 交換反応。水分子を凝集させたときに、交換反応が顕著である(a-c, d-e)が、室温でのドーズでは、全く交換反応が見られない(c-d)。