

3B11 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理論計算による検討

(東大院理¹・理研²) 赤木和人¹・加藤浩之²・川合真紀²・常行真司¹

【序】水素結合の形成に伴って水分子や水酸基の反応性がどのように変化するのかを明らかにすることは、物理化学のみならず、合成化学、生物化学、大気化学など多くの分野に共通する重要なテーマである。本研究では、(1) 水分子の解離片によって既に高被覆率で修飾された Si(001)表面でも、水分子を凝集させれば、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という実験結果や、(2) Si(001)表面の Si-OH は、Si-H と異なって、凝集した水分子との間で H/D 交換反応を容易に起こすという実験結果に対し、密度汎関数計算による理論的アプローチを行なった。発表では、水分子の凝集に伴う水素結合の変性に着目した議論を行なう。

【計算手法】本研究は第一原理的手法（平面波基底と擬ポテンシャル法を組み合わせた密度汎関数計算）を用いて行なった。波動関数の cut-off energy は 36.0Ry であり、擬ポテンシャルは Troullier-Martins のノルム保存型のものを Si に、Vanderbilt の ultrasoft 型のものを H と O に採用した。交換相関汎関数としては一般化密度勾配補正を含む PBE96 を用いている。系は裏面を擬水素で終端した Si 5 層のスラブ模型で周期的に記述し、面内方向は Si(001) (2×4) および ($\sqrt{8} \times \sqrt{8}$) の形状のものを使い分けた。真空層の厚さは 7~8 である。Sample-k 点の数は 1 もしくは 4 であり、力の収束条件は 10^{-3} Ry/ とした。遷移状態の探索は Force Inversion 法で行なった。なお、この手法では活性化障壁が小さめに評価される傾向があることを注意しておく。

【結果と考察】背景を簡単に述べておく。Si(001)清浄表面には表面再構成によって Si ダイマー列が形成され、その up-dimer site が HOMO バンドを、down-dimer site が LUMO バンドを形成している。水分子は酸素の孤立電子対を作用させる形で、down-dimer site に吸着ができる（吸着エネルギー：0.7eV）。さらに、ひとたび Si(001)清浄表面に吸着された水分子は、80K 以上の温度では、やがて -H と -OH へと解離して Si dangling bond を終端する。その修飾領域は 2 次元島状に成長するが、解離吸着には on-dimer 型と inter-dimer 型の 2 種類あるため、その組み合わせによって孤立 dangling bond が残存しうる (図 1a)。

われわれは以前の計算によって、Si(001)清浄表面の down-dimer site に分子状吸着した水分子(A)に対して別の水分子(B)が作用するとき、通常の水素結合(0.3eV 弱)よりも大きなエネルギー安定化(1.0eV)を示すことを明らかにした。このとき水素結合には変性が生じ、酸素-酸素間距離は通常 2.9 Å 弱から 2.5 Å 弱へと著しい短縮を示すと同時に、水素結合に関与するプロトンの平衡位置は 0.1 Å ほどセンター側にシフトする。この変性の度合いは水分子(B)の水素と最近接の Si up-dimer site との距離に依存し、H...Si 距離が 2.3 Å くらいに近づくと、0.1eV に満たないエネルギー障壁でプロトンがリレー式に移動して解離吸着が成立する (図 1b)。その障壁は、関与する水分子の数が多いほど下がる傾向がある。なお、水が単分子で inter-dimer 型の解離吸着を起こすための障壁は 0.3eV 弱である。このように、プ

ロトン移動のメカニズムは、 SO_3 のような小さな分子のみならず表面系においても成立する一般性のあるプロセスであると考えられる。

さて、低温で表面に水分子を凝集させることで図 1a に示した残存した孤立 dangling bond の数が減少するという実験的を考える。これは比較的離れたサイト間にまたがって水分子が解離吸着したことを意味している。そこで、ここでも上述のプロトンリレーメカニズムが実現されていると考え、種々の条件下で 3 分子以上の水が関与する解離吸着プロセスを計算した。その結果、水分子が残存孤立ダングリングボンドに分子状吸着できれば、水分子 4 つぶん以上離れた Si dangling bond との間でも、そこを起点としたプロトンリレー型解離吸着がほぼ無障壁で進行しうることが分かった (図 2)。そしてこの場合も、Si dangling bond を結ぶ経路に沿った水素結合の変性が確認された。

さらに、水分子を解離吸着した Si (001) 表面に凝集した水を作用させると表面の Si-H と Si-OH のうち Si-OH の水素のみが置換されるという実験に対して、作用させるの水分子の数を変えながら計算を行なってプロトン交換の障壁の変化を調べた。すると、3 つの水分子と 4 員環構造を作った時にプロトンが環状にリレーする際の障壁が 0.3eV 弱に低下し、同様の配置を持つ水クラスター中よりも移動しやすくなっていることが分かった。このときも水素結合の発達がカギになるが、必ずしも 6 員環構造が有利でない点は興味深い。また、Si-H は極めて疎水的であり、プロトン交換を起こすことが困難であることも確認された。

これらの結果は、水分子は凝集することでプロトン移動の関与する反応性を飛躍的に高めること、および、異質な水酸基(今回は Si-OH)をきっかけとして、周囲の水との水素結合に沿ったプロトンの移動が促進されうること示唆している。実際の表面や高分子においては、数個から数十個の水がナノスケールのくぼみや隙間に入り込む場面が少なくないと考えられる。そのような系での水分子のふるまいを考える上で、本研究は種々の知見を与えるであろう。

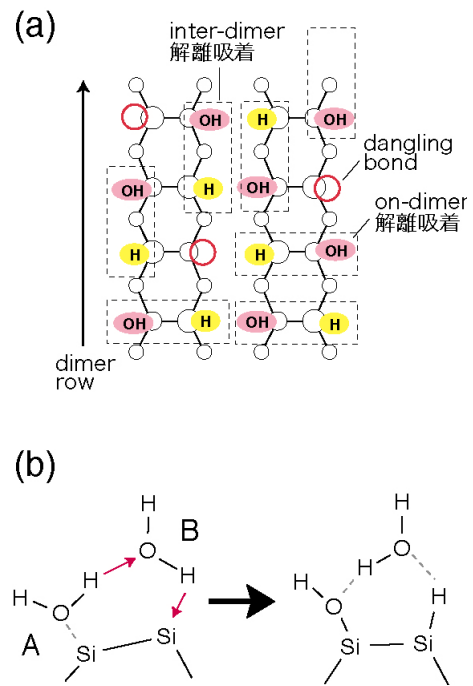


図 1 (a)Si(001)表面での水分子の 2 通りの解離吸着と孤立ダングリングボンドの残存。(b)プロトンリレー型の解離吸着。

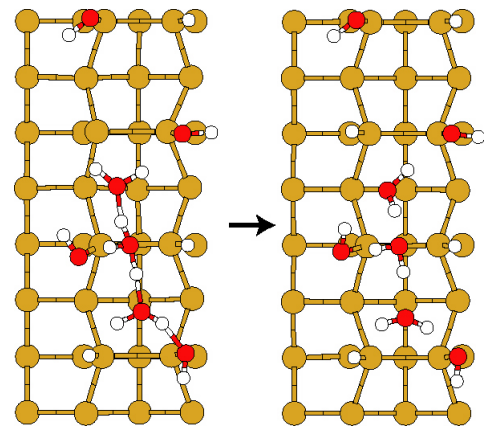


図 2 3 分子を経由したプロトンリレー型の水の解離吸着。構造最適化で得られた初期状態(図左)において、水素結合の強い変性が見られる。この系では、障壁が 0.03eV と計算される。