

Si(001)表面上の水のプロトンリレー型解離吸着

赤木 和人・塚田 捷*

東京大学物性研究所 ☎ 106-8666 東京都港区六本木 7-22-1

*東京大学大学院理学系研究科 ☎ 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

(1999年8月30日受理)

Proton Relay Dissociation of Water Molecules on a Si(001) Surface

Kazuto AKAGI and Masaru TSUKADA*

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106-8666

*Graduate School of Science, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

(Received August 30, 1999)

Dissociative adsorption of water molecules on Si(001) clean surface becomes a common understanding now. The mechanism, however, has not been clarified yet. This is because it is always tacitly assumed that a water molecule is adsorbed to a surface and dissociates as a monomer. Therefore, we investigated the adsorption of water molecules on Si(001) clean surface based on the first-principles density-functional-theory (DFT) calculations and found that the adsorption energy as a water cluster dramatically increases at a silicon down-dimer site. This adsorption state accompanies a change in quality of hydrogen bond, and the water molecule can be easily dissociated via a proton-relay mechanism. Since this mechanism allows the dissociation between adjacent silicon dimers, the previous experimental results can be explained in more natural ways. We also obtained the result that implies the generality of this mechanism by analyzing of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the water monomer, dimer and Si(001) clean surface based on molecular orbital theory. These theoretical results propose the necessity of taking account of the multi-molecular process as well as the single molecular process.

1. はじめに

実験手法の発達と種々の計算技術の進歩により、半導体表面における分子の吸着や反応についてもミクロな描像に基づいて多くのことが議論できるようになってきた。ウェットプロセスによるデバイス加工で特に重要な水分子の場合も例外ではなく、STM（走査型トンネル顕微鏡）や赤外分光、光電子分光などを用いた研究が盛んになされている¹⁻⁶⁾。ただ、それらの理論的な解析はまだ十分とはいえず、例えば真空中で少量の水を作用させた実験結果の解釈にあたっては、暗黙のうちにモノマー（単分子）としての水と表面との相互作用を仮定しているものが多い。確かにほとんどの水分子は大気中でモノマーとして存在しているのだが、半導体表面に入射する水分子がいきなり吸着・解離を起こすわけではないと

思われる。それらはしかるべき場所に落ち着くまで表面上をホッピングすると考えた方が自然であり、その間に他の水分子と出会う可能性は十分にあるのではなかろうか。これが筆者らの素朴な疑問である。

では、水がモノマーとして表面と相互作用した場合と、クラスタ（互いに水素結合をしている分子集団）として表面と相互作用した場合ではどのような違いが期待されるだろうか。まず吸着や反応のポテンシャル面の変化が期待される。水素結合は純粋に静電的な相互作用ではなく、電荷移動の効果も重要な割合を占める結合様式であるから、表面に吸着した水分子間の水素結合は反応性を左右するだけの影響を与え得るだろう。水素結合に伴うダイナミクスの制約によって反応速度や反応経路が変化することも考えられる。この水分子間の相互作用と水分子-表面原子間の相互作用のせめぎあいによって、モノマー吸着の場合に有効であった反応経路が複数分子の存在によって有効でなくなったり、その逆のことが起こっ

E-mail: akagi@cms.phys.u-tokyo.ac.jp

たりすることが予想されるのである。

この記事では半導体表面としてSi(001)表面を取り上げ、密度汎関数法に基づく第一原理計算の結果から、水素結合をした水分子の相互作用の特徴を紹介したい。このSi(001)表面はLSIなどの電子デバイス製造に使われる表面であり、清浄表面は表面再構成によりシリコンの非対称ダイマーを作って安定化して $p(2 \times 1)$ あるいは $c(4 \times 2)$ といった周期構造をもつ。そしてダングリングボンドの存在に由来して水分子に対しても強い反応性を示し、解離吸着によってSi-HとSi-OHの形でダングリングボンドが終端されることが知られている。この反応に関しては比較的低い温度(100 K程度)や少量の水での被覆(0.03 ML)でも進行するという報告^{1,2,6)}もあるが、このような反応のメカニズムはどのように記述されるのだろうか？

2. 理論計算の方法

密度汎関数法に基づく第一原理計算は新奇な物質の構造や電子状態を調べるための手法としてすっかり定着した感がある。さらに近年の計算機の進歩のおかげで、バルク(塊状の結晶や固体)のみならず表面のような複雑な系もある程度の規模で取り扱いが可能になってきており、実験とのさらなる関係が試みられつつある。周知のとおり、密度汎関数法の枠内では全系のエネルギーが電子密度の汎関数としてあらわされる⁷⁾。ただバルクと異なると、表面系のように電子密度が急激に変化する領域を持つ系でより定量的な議論を行うためには、電子密度の勾配を採り入れた“Generalized Gradient Approximation (GGA)”の手法を用いる必要がある。この実装にはいくつかの提案がなされているが、今回の計算で用いているものはPW91と呼ばれる型⁸⁾のものである。

筆者らの計算では、電子密度や波動関数を展開するための基底として平面波を用いるため、 x , y , z 方向に周期的な境界条件が課せられている。 x , y 方向はSi(001) $p(2 \times 2)$ 表面のユニットセルを基準にし、 z 方向は十分な真空層をはさんだスラブ模型を用いた。また、各原子の内殻電子は擬ポテンシャルによって置き換え、基本的には価電子だけを計算に陽に取り込んでいる。擬ポテンシャルとしてはシリコンにTroullier-Martins型のもの⁹⁾を、酸素と水素にはVanderbiltのUltraSoft型のもの¹⁰⁾を使用した。この記事のベースとなった計算では、 $14.581 \times 14.581 \times 32.078 \text{ a.u.}^3$ の大きさのユニットセル(2×2 構造に相当)中で表面を仮想水素終端した5層のシリコンスラブに1~6個の水分子を作用させる。計算精度を得るため36.0 Ryのcut-off energyを用い、バンドから電子密度を計算するときのサンプル k 点を1~4点まで用い

た。原理的には分子動力学計算も可能であるが、この記事で議論する内容は共役勾配法によって構造を最適化する方法を主として用いている。

3. 解離吸着

さて、さきにも述べたように、Si(001)清浄表面は水分子をSi-HとSi-OHの形で解離吸着する(Fig. 1)。このとき水1分子あたり2個の表面ダングリングボンドを終端するため、数の上では0.5 MLの被覆率で全てのダングリングボンドが終端されることになる。理屈どおりなら、この状態でSTM観察を行っても、清浄なシリコンの表面状態をプローブすることのできるバイアス電圧では明るい像を取ることができないだろう。しかし実際には表面に明るく光る孤立したダングリングボンドが点在している様子が観察される⁴⁾。これは実際の飽和被覆率が単純な見積り0.5 MLよりも低くなる(0.42 ML~0.48 ML)ことを意味しており^{4,5)}、モデル的にはFig. 2のように表せる。そして、この図において○で示した孤立ダングリングボンドを残存させるためには、点線で示すように、同一シリコンダイマー上(On-Dimer)での水分子の解離吸着の他に、隣接するシリコンダイマー間にまたがる(Inter-Dimer)の解離吸着を考えなくて

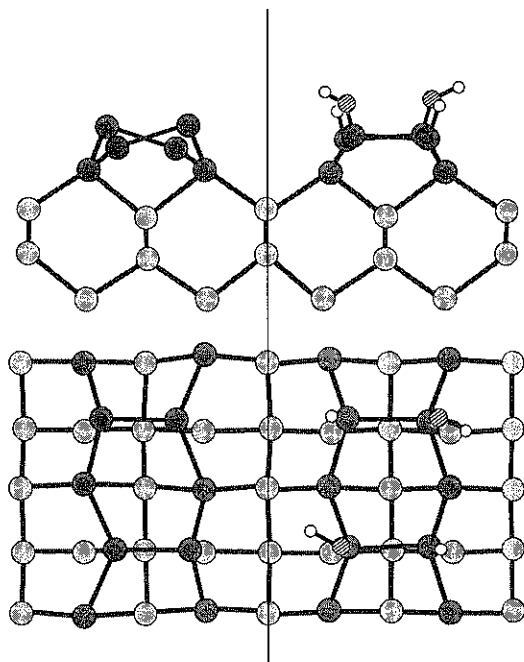


Fig. 1 Si(001) clean surface (left half) and occupied surface (right half). Water molecules dissociate into -H and -OH fragments on the clean surface and terminate silicon dangling bonds.

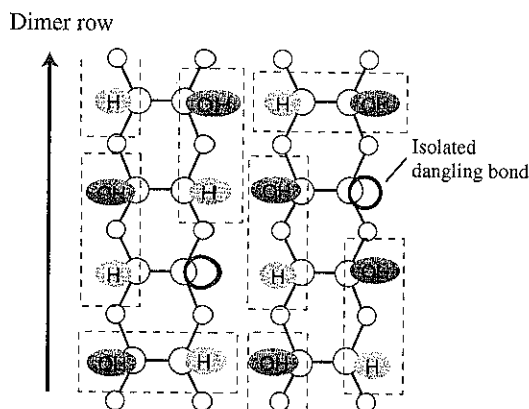


Fig. 2 Schematic model of Si(001) occupied surface. According to the results by STM observation, there are some isolated silicon dangling bonds remaining intact even under saturated conditions. The reported saturation coverage is at most 0.48 ML. Since a water molecule occupies two adjacent dangling bonds by the dissociative adsorption, two types of occupation pattern are required to remain isolated dangling bonds. One is an “on-dimer dissociation” and the other is “inter-dimer dissociation”. This figure shows an example.

はならない。これを裏付けるように、実際に水分子の解離吸着によって On-Dimer 型だけでなく Inter-Dimer 型でもシリコンのダングリングボンドが終端されることが観察されている⁴⁾。

ところが、従来想定されていたモノマーによる解離吸着では、この Inter-Dimer での解離吸着の説明に困難を生じる。なぜなら、単分子過程の解離吸着について調べた密度汎関数法に基づくクラスタ計算¹¹⁾によると、水分子がモノマーとして解離吸着すればたしかに On-Dimer での反応経路で活性障壁の小さなものが見つかるのだが、距離的な制約から隣合うシリコンダイマー間にまたがった解離吸着ができないからである (Fig. 3 a)。これでは常に同一シリコンダイマー上の2つのダングリングボンドを終端することになり、孤立ダングリングボンドを残すことができないため実験と矛盾してしまう。そこでわれわれは、Fig. 3 b) に示すような複数の水分子の関与するプロセスの存在を提案する。これがこの記事の表題にある「水のプロトンリレー型解離吸着」であり、左側の水分子のプロトン（もともとは H^+ を表すが、この記事では原子間を移動する水素原子に対してこの言葉を用いる）が直接下地のシリコン原子の方に移動するのではなく、水素結合を介して別の水分子に移り、さらに

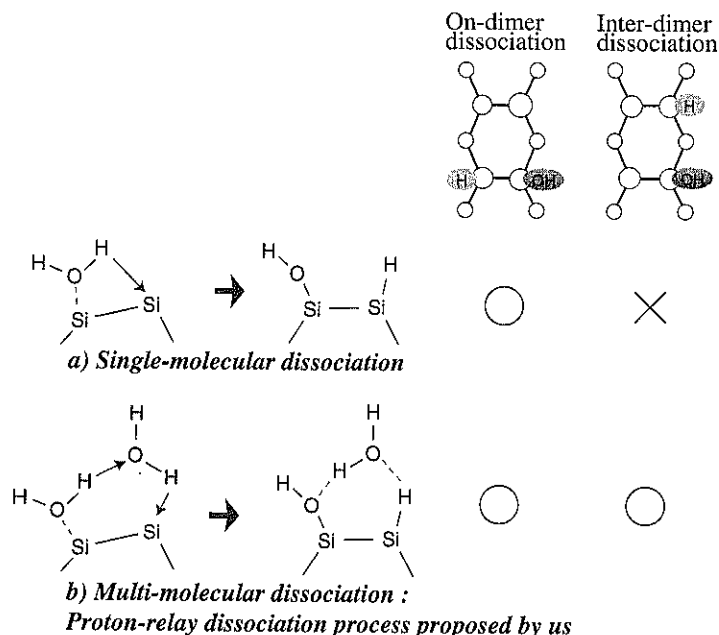


Fig. 3 It is difficult to achieve an “inter-dimer dissociation” by single-molecular process because the hydrogen and silicon atoms are distant from each other. On the other hand, both the “on-dimer dissociation” and “inter-dimer dissociation” are possible by introducing multi-molecular process. The figure shows “on-dimer dissociation” via double-molecular process.

このプロトンを受け取った水分子が別のプロトンを下地のシリコン原子に渡すという複数の水分子を経由するプロセスである。これならば少々距離のある Inter-Dimer での解離吸着も可能になり、実験事実を自然に説明できる。このモデルについての妥当性を、以下の議論を通して探ってみよう。

さて前述したように、表面にやってきた水分子はいきなり解離吸着するのではなく、何らかの前駆状態（弱い吸着状態）を経て終状態に至ることが予想される。では Si(001) 清浄表面において水分子が吸着しやすい場所はどこだろうか？ Fig. 4 に吸着サイトの位置とそこでの水モノマーの吸着の様子を示した。この吸着サイトには2種類あり、1つは水のモノマーとしての吸着エネルギーが典型的な水素結合エネルギー（0.26 eV）と同程度の「弱いサイト」、もう1つが約 0.5 eV~0.7 eV（水分子の向きによる）の吸着エネルギーを持つ「強いサイト」である。前者はシリコンダイマー列の谷間に存在し、後者はシリコンダイマーのダウンサイト上に存在する。こ

の両者において、モノマー吸着時の水分子の変形はほとんどない。

次に、これら吸着した状態にある水モノマーに別の水分子を近づけて水素結合させてみよう。これにより水ダイマー（水素結合で結ばれた2分子の水）としての吸着状態が得られるが、その様子を Fig. 5 に示す。各吸着サイトにおける水モノマーと水ダイマーの吸着エネルギーは Table 1 にまとめてあり、これによると、モノマーからダイマーに変化したことで「強いサイト」における吸

Table 1 Adsorption energy of a water monomer and a water dimer on Si(001) clean surface. O-O length of the water dimer adsorbed to the strong site becomes shorter compared with that of an isolated water dimer.

	Weak Site	Strong Site
Water Monomer [eV]	0.24	0.68
Water Dimer [eV]	0.64	1.62
O-O length [Å]	2.86	2.50

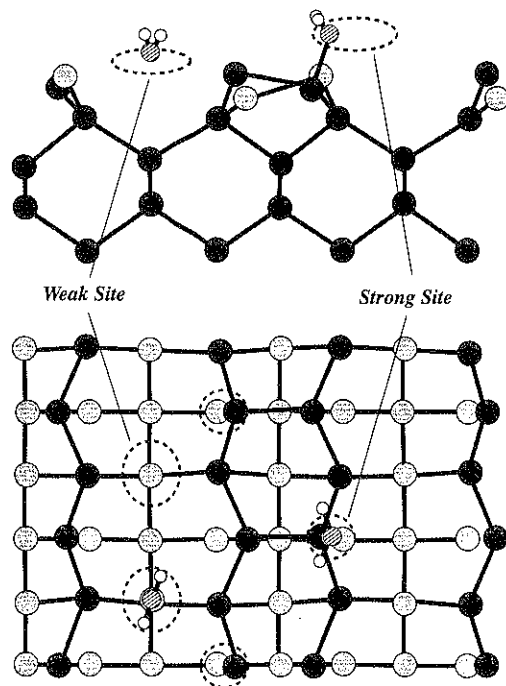


Fig. 4 Monomer adsorption states of water molecules on Si(001) clean surface. There are two types of adsorption site on this surface. One is a “weak site” scattered between silicon dimer rows, and at which adsorption energy for a water monomer is 0.24 eV. The other is a “strong site” over a silicon up-dimer site, and at which adsorption energy for a water monomer is 0.68 eV.

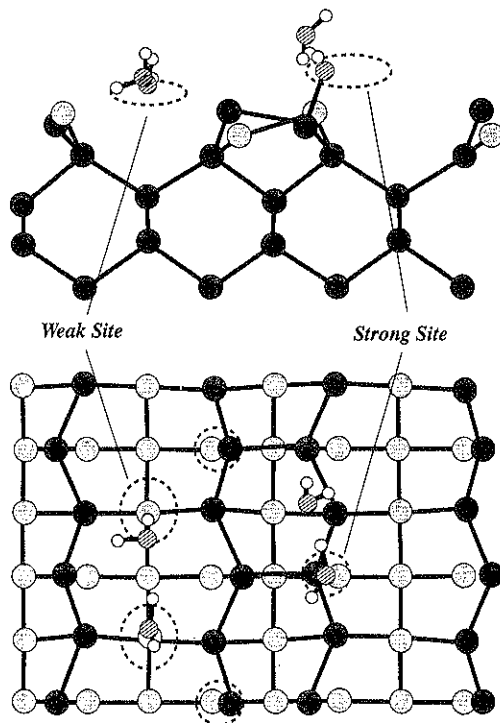


Fig. 5 Dimer adsorption states of water molecules on Si(001) clean surface. Another water molecule is hydrogen-bonded to the already adsorbed one in Fig. 4. The adsorption energy of water dimer adsorbed at a “strong site” (1.64 eV) remarkably increases compared with that of water dimer adsorbed at a “weak site” (0.64 eV) in spite of the relatively high position of the second water molecule [See also Table 1].

着エネルギーが大幅に増大していることに気がつく。この点を少し詳しく見てみよう。「弱いサイト」におけるダイマー吸着では、2つの水分子がほぼ同一の吸着高さをもち、最近接の「弱いサイト」に影響を受けながら水素結合をしている。この場合のダイマーとしての吸着エネルギー (0.64 eV) は、水素結合に引きずられて吸着サイトから少しずれていることを考慮すれば「弱いサイト」への不十分な吸着エネルギー $\times 2$ + 水素結合エネルギーとして解釈でき、酸素-酸素間距離も 2.87 Å と孤立水ダイマーの場合 (2.91 Å) と同程度の値となる。ところが「強いサイト」におけるダイマー吸着ではこのような説明ができない。後から来て水素結合をしている水分子の高さが最初の水分子よりも高く、下地のシリコン上の吸着サイトと直接相互作用できないからである。また、酸素-酸素間距離が 2.51 Å と 10% 以上も短くなっていることから見て、この強い吸着状態が水分子間の水素結合の変性と関係があることが予想される。試しに水ダイマーの高さを強制的に変化させながら構造の変化を追ってみると、安定な吸着位置から 1.6 Å 上方では孤立水ダイマーと同等の原子配置を取っていたものが、表面に近付くにつれて水素結合の変性を引き起こし、水分子間の結合上にあるプロトンも酸素-酸素間の中央付近に出て行こうとする様子が明らかになった。このような水分子間の水素結合の変性がどのような機構で引き起こされているかに対する明確な説明はまだ見いだしていないが、水ダイマーから少量の電子 (0.5 e 程度) を引き抜いた密度汎関数計算において、規模は半分程度ながらも酸素-酸素間距離の短縮などを含む同様の水素結合の変性を見いだせることや水ダイマーから表面に 0.5 e を越える量の電荷の移動が認められることなど、考えるためのヒントになるような結果が得られていることを付記しておこう。

Fig. 6 a) はこの水素結合の変性を別の角度から眺めたものになる。これは他の全ての原子は固定したまま水分子間の水素結合上のプロトンを酸素-酸素間で移動させながら系の全エネルギーをプロットしたものであり、このプロトンの移動によって系の全エネルギーがどのように変化するかを表す。まず実線を見て欲しい。各曲線は低い方の水分子の高さを変えた計算に相当しており、横軸の原点はプロトンの平衡位置にとってある。はじめに、安定吸着位置から 1.6 Å 上方のものは、少しでもプロトンを相手側の酸素原子の方へ動かすだけで急激に系のエネルギーが上昇していることがわかるだろう。これは「弱いサイト」に吸着した水ダイマーの場合も同じで、プロトンが容易に相手方の酸素に近付けないことを意味している。しかし水ダイマーを表面に近付けたにつれてポテンシャル曲線の傾きは小さくなってゆき、安

定な吸着高さにおいてほぼ「平底型」に変化している。つまり、水ダイマーとシリコン表面との相互作用が強くなるにつれて、古典粒子としてのプロトンが酸素-酸素間を動きやすくなることを示しているのである。

次にさきほど固定した原子のうち、水分子に属する 3 つの水素原子の自由度を解放して同様の計算を行い、その結果を破線で示す。すると「弱いサイト」に吸着した水ダイマーのポテンシャル曲線がほとんど変化しないのに対し、「強いサイト」の場合では 0.4 Å 近辺に新たな極小の発生が確認される。Fig. 6 b) はもともとの極小と新しく発生した極小における原子配置を示しており、水分子間の水素結合上のプロトン A を相手側の酸素の方に移動させることで、その先のプロトン B が自発的に下地のシリコン原子に移っていることがわかる。つまり Fig. 3 b) に提案した「プロトンリレー型解離吸着」が、隣接するシリコンダイマー間で実現したのである。しかも Fig. 6 a) の断熱ポテンシャル曲線から見積もられたこの反応のエネルギー障壁はわずか 0.14 eV という小さな値となる。ただこれは全ての自由度空間を探索した計算でないため、実際の障壁はさらに小さな値となることが期待されよう。

さて、ここまでは 2 つの水分子がシリコンダイマー列方向に並んだ場合について限定した話であった。そこで他の配置についても考えてみることにしよう。例えば、1 つの水分子はシリコンダイマーのダウンサイトの近傍にのりだから、それを中心にして表面に平行な面内で水ダイマーを回転させてみればよい。Fig. 7 にいくつかの例をあげる。これらはそれぞれ構造最適化で得られる多くのエネルギー極小の 1 つに対応するものであるが、Table 2 からその吸着エネルギーや水素結合の変性の様子 (酸素-酸素間距離の短縮やプロトンの平衡位置が相手側の酸素に近づく傾向など) は互いに極めてよく似ていることがわかるだろう。さらにもう少しよく眺めると、水素結合でつながっている水分子が水素結合のまわりの角度を調整して、どちらかのプロトンが下地のシリコンダイマーのアップサイトに近くなるように配向していることに気づく。これは安定した吸着構造において、すでに「プロトンリレー型解離吸着」の準備が整っているといえないだろうか？そしてシリコンダイマー列に垂直な方向に並んだ水ダイマーについて上記と同様の解離吸着のエネルギー障壁を見積もると、こちらも 0.10 eV という小さな値を得た。このような「プロトンリレー型解離吸着」における水ダイマーの吸着状態の角度依存性の小ささは、ひとつの「強いサイト」に吸着した水ダイマーから見て、同程度の容易さで解離を起こすことのできるシリコンアップサイトが少なくとも 3 か所存在すること

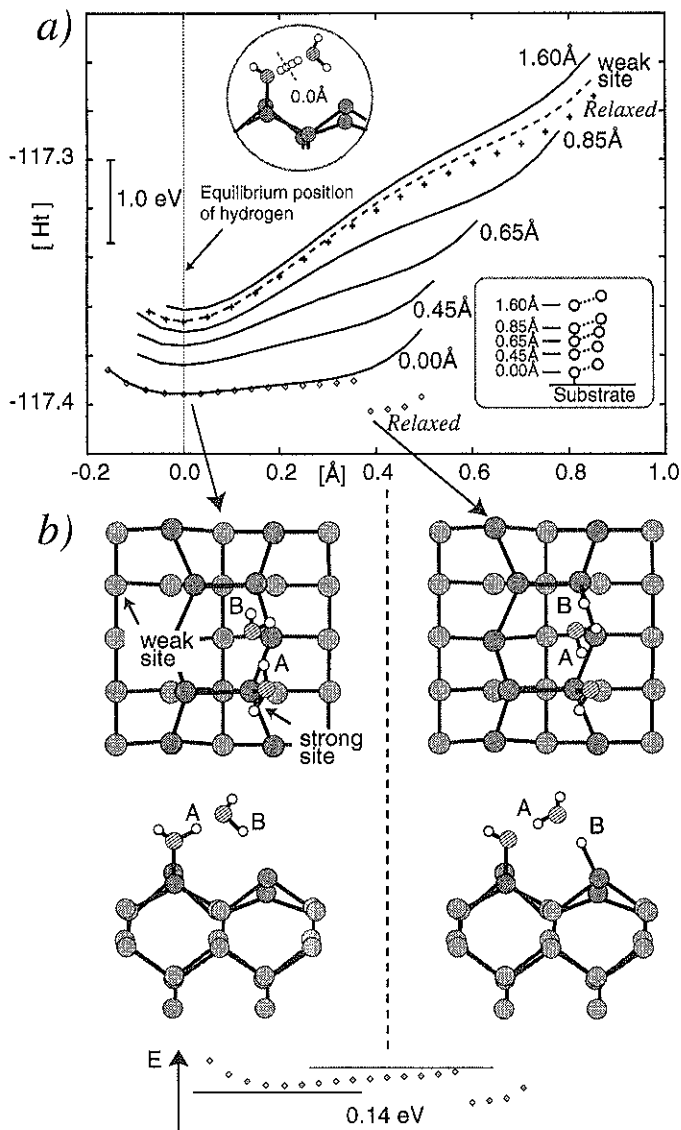


Fig. 6 a) One dimensional adiabatic potentials of dimer adsorption cases. They show how total energy of the system varies depending on the position of proton between two oxygen atoms. As for the solid lines, all other atoms are fixed during the calculations. Each line corresponds to different adsorption height. Approach of the water dimer decreases the slope of potential curves, and the shape becomes flat-bottomed at the most stable adsorption height. We obtain other potential curves drawn with dots by relaxing the other three hydrogen atoms of the water dimer during the calculations. Especially, we find a new potential minimum for the case of 0.00 Å.
 b) Atomic configurations corresponding to each potential minimum. The shift of proton A causes the spontaneous transfer of proton B. Though this is calculated in the partial phase space, the potential barrier is only 0.14 eV.

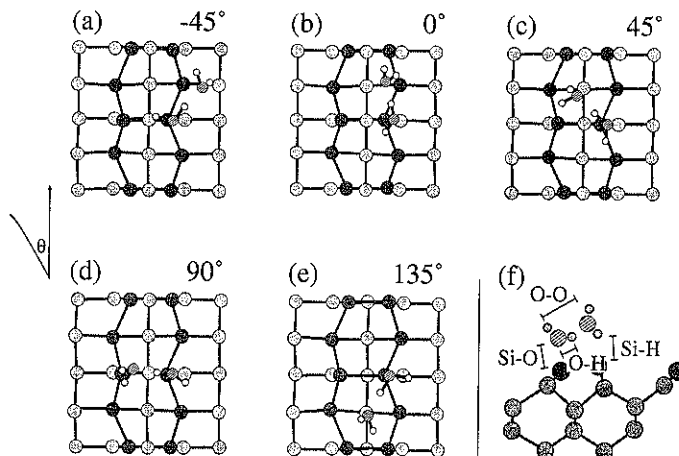


Fig. 7 The dimer adsorption feature such as adsorption energy and O-O length etc. is quite independent of rotation around the strong site. Since these are examples of many local minima, pivoting motion of the water dimer adsorbed on the strong site is expected.

Table 2 Angle dependence of adsorption energy and other typical parameters of dimer adsorption systems. Corresponding configurations and definition of the parameters are shown in Fig. 6. These features are quite independent of rotational angle.

	-45°	0°	45°	90°	135°	Monomer Adsorption
Adsorption Energy [eV]	1.53	1.44	1.42	1.53	1.50	0.68
Si-O length [Å]	1.93	1.90	1.92	1.90	1.92	2.13
O-H length [Å]	1.05	1.08	1.06	1.07	1.07	0.97
O-O length [Å]	2.56	2.50	2.48	2.49	2.49	—
H...Si length [Å]	2.61	2.25	2.30	2.20	2.45	2.45

を意味し、この反応が多くを経路を有することを示唆している。一方、動力学的な側面としては「強いサイト」を中心とした水ダイマーの回転運動（ピボット運動）が期待されるが、テスト段階ながらも第一原理分子力学計算によってその存在を捕らえている。

この節の最後に、この解離吸着反応は自己触媒的な側面を持つ点も指摘しておきたい。つまり反応には2分子関与するのだが、実際に解離している水分子は数の上で1分子であって、もうひとつの水分子はプロトンをリレーしただけだということである。さらに、反応前の水素結合が大きく変性しているのに対して反応後のそれが通常の状態に戻っていることも大事な点である。反応を媒介した水分子について見れば、反応前には1.21 eVというエネルギーで束縛されていたものが反応後には0.28 eVという弱い束縛に変化し、容易に他の吸着サイトへ移動することが可能になるのである。

4. 分子軌道法による解釈

この節では、全エネルギーや最適化構造を用いて複数

分子過程の解離吸着を議論してきたここまでの見方を少し変えて、そのメカニズムを分子軌道法的な概念によって理解できないか調べることにする。有機化学の分野でしばしば用いられるフロンティア軌道理論¹²⁾によれば、2分子間の化学反応を支配するものとして、最高被占軌道（Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO）と最低空軌道（Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO）の2種類の分子軌道（フロンティア軌道）のみを考えるだけで主たる反応の性質を予見できるという。具体的には、分子AのHOMO（LUMO）と分子BのLUMO（HOMO）との相互作用について次の3つの点が満たされる時、その部位での化学反応は起こりやすくなっていると考えるのである。

1. 結合性軌道を形成するのに適した位相をもつこと
2. なるべく大きな重なりを持つこと
3. 軌道エネルギーの差がなるべく小さいこと

この条件を水モノマーと水ダイマーの両者について比較してみよう。まず、Fig. 8 (a) (b) に水モノマーと水ダイマーのHOMO-LUMOを示す。両者においてHOMO

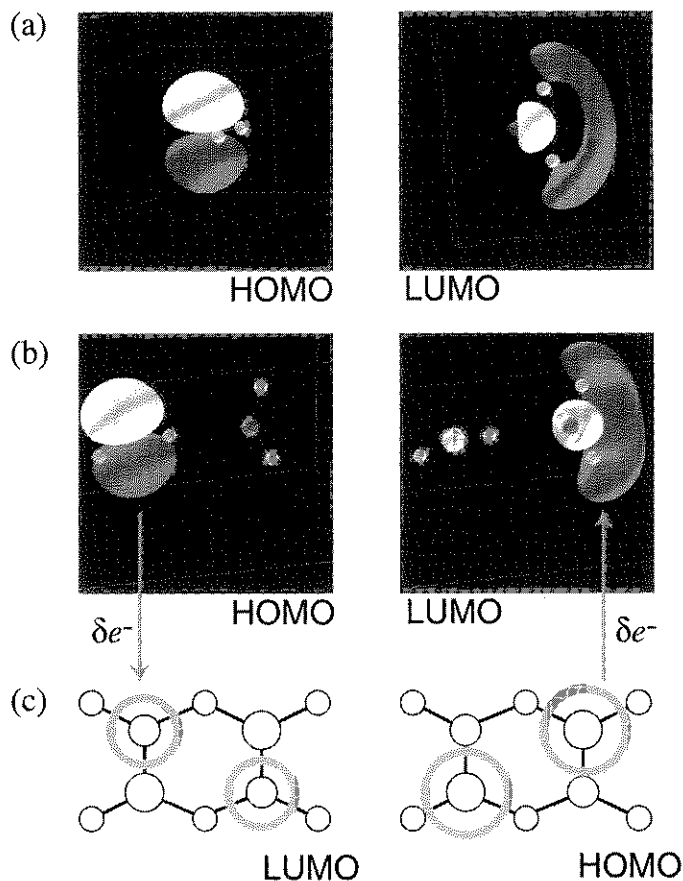


Fig. 8 Frontier orbitals of the water monomer, water dimer and Si(001)p(2 × 2) clean surface. HOMO and LUMO of the water dimer are parallel to each other because of the twist around the hydrogen bond. On the other hand, HOMO and LUMO of the surface are also parallel. This is one of the reasons why the HOMO-LUMO interaction is so strong in the dimer case.

(LUMO) の空間的張り出しや軌道の位相がほぼ同じであることがわかるだろう。下地のシリコン表面は共通であるから、(条件1) に関しては立場の優劣はない。さて、Si(001)p(2×1) 表面に目をやると Fig. 8 (c) に示すように、HOMO の振幅がシリコン非対称ダイマーのダウンサイトに、LUMO の振幅がアップサイトに位置していることがわかる。両者の空間的な張り出しは互いに平行かつ表面に垂直であるため、これらの軌道と大きな重なりを持つためには、水分子の側の HOMO と LUMO も互いに空間的に平行な張り出しを持ち、かつ下地の LUMO-HOMO と同程度の間隔が開いている方が望ましい。この点、水ダイマーでは HOMO と LUMO が各水分子上に分かれて現れているうえ、水素結合を挟んで各分子がねじれの位置にあるため HOMO-LUMO の張

り出しも平行であって、(条件2) に関して水モノマーよりも有利であるといえる。さらにエチレンモノマーよりもポリエチレンの方が HOMO-LUMO のエネルギー差が小さいのとはほぼ同じ理由で、複数の水分子が水素結合した系の HOMO-LUMO のエネルギー差はモノマー時よりも小さくなる。それゆえ (条件3) に関しても、水ダイマーの方が反応に有利な条件が満たされている。こうして、分子軌道論的にも複数分子過程の解離吸着反応は自然な解釈を得られる。なお、密度汎関数法における HOMO-LUMO の議論は Yang らによって提案され¹³⁾、この計算においてもこれらフロンティア軌道については筆者らが比較のために行った Hartree-Fock の分子軌道計算と定性的に同等の結果を得ていることを付け加えておこう。

このように眺めて見ると、水がプロトンリレー型解離吸着を起こすにあたり、固体表面の電子状態にはさほど特殊な条件は課せられないのではないかと考えてくる。つまり Fig. 8 (c) に示した Si(001)p(2×2) 表面における LUMO-HOMO の関係に見られるように、水ダイマーにおける HOMO-LUMO と同程度の間隔をあけて平行に突き出した LUMO-HOMO を持つ表面が存在すれば水の「プロトンリレー型解離吸着」は実現できるのではなからうか。そうすれば、半導体表面に限らずイオン結晶の表面であっても同様の反応は進行する可能性はある。事実、最近 α -アルミナなどの表面においてもダイマーとしての水分子の解離吸着の存在が報告され始めているが¹⁴⁾、これらの表面も HOMO-LUMO が上記条件を満たしているのかは興味のあるところである。

5. その他の問題

以上、全エネルギーと分子軌道論的な議論を通して水の複数分子過程による「プロトンリレー型解離吸着」の要点を見てきた。これをまとめると、まだ確認しなければならない点はいくつかあるものの、Fig. 9 に示す次のようなシナリオが提案できるだろう。

1. Si(001) 清浄表面に入射した水モノマーが「強いサイト」のひとつに捕まる。
2. 水モノマーはシリコンダイマー列に沿った方向に

「強いサイト」を渡り歩く。

3. 2つの水モノマーが会って水ダイマーとなり、非常に安定な吸着状態に移行して「強いサイト」の回りでピボット運動を始める。
4. ピボット運動の最中に各原子の振動のタイミングが合ったとき、「プロトンリレー型解離吸着」が実現する。
5. プロトンの移動を媒介した水分子は、反応終了後に他の「強いサイト」に移動して次の解離吸着に関与する。

実はこのような過程は清浄表面のみならず、-H や -OH による終端が進行しつつある部分修飾面においても単分子過程より有利に進行し得ることもわかった¹⁵⁾。しかも、部分修飾面における反応性の増減は吸着サイト周辺の -H や -OH の配置に依存しており、これが修飾領域が2次元島状に成長する⁴⁾という実験事実を説明する1つの手がかりになるものと思われる。

しかし、実験結果と密接な突き合わせを行うためには、反応速度などの時間スケールに関する情報の抽出を行う必要があり、その際注目すべき基本運動は2種類存在する。ひとつは清浄表面あるいは修飾面における水モノマーの移動経路の解析であり、もうひとつは水モノマーや水ダイマーの「強いサイト」におけるピボット運動の観察である。前者は吸着サイト間の考え得る経路について

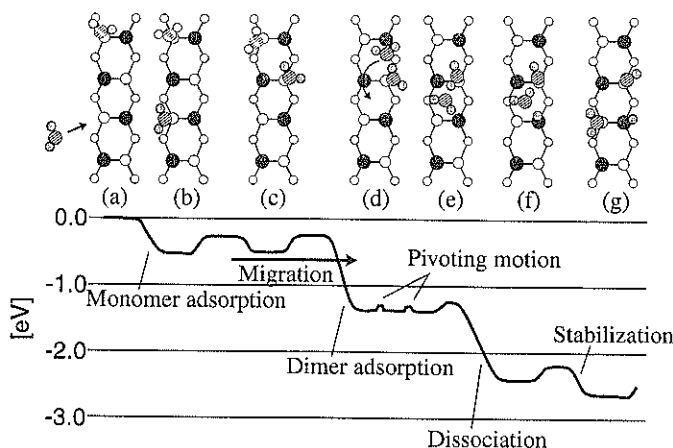


Fig. 9 Schematic model showing our scenario of multi-molecular dissociation of water molecules on Si(001) surface. (a) (b) An incident water molecule is trapped at one of the “strong site”. (b) (c) The water molecule migrates on the surface along the silicon dimer row. (c) (d) Once two water molecules meet each other, they fall into a deep adsorption state, and start a pivoting motion. (e) (f) When some conditions are satisfied during the pivoting motion, the proton relay dissociation is achieved. (f) (g) The water molecule which mediates the proton migrates to another strong site.

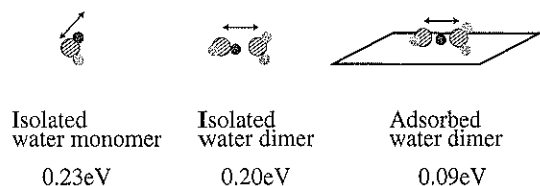


Fig. 10 Estimation of zero-point energy of proton in a water monomer, a water dimer and an adsorbed water dimer. The value of 0.09 eV for the adsorbed dimer case cannot be negligible compared with the classical potential barrier of the proton relay dissociation (0.14 eV). It will affect the life time of pivoting motion of water dimer on the strong site.

静的なエネルギー障壁の計算を行うことである程度の時定数を見積もることができるであろうが、予備計算の結果得られたエネルギー障壁がシリコン非対称ダイマーのフリップ-フロップ運動（ダウンサイトとアップサイトがシーソーのように入れ替わる運動）のエネルギー障壁と同程度（0.2 eV）の値になっており、水分子の移動経路とシリコンダイマーのフリップ-フロップとのカップリングの効果を考える必要があるかも知れない。また、後者については水モノマーやダイマー自身の回転運動の周期と同時に、特にダイマーについて水分子間の水素結合上のプロトンの振動数などを見ることが大事になる。今回の議論では水素原子（プロトン）を完全に古典粒子として取り扱っているが、実際には大なり小なりの量子効果を表すことが予想されるからである。ために非常に簡単な見積もりとして、孤立水モノマー、孤立水ダイマー、強く吸着した水ダイマーについて1次元断熱ポテンシャル面に基づいたプロトンの零点エネルギーの大きさをシュレーディンガー方程式を用いて計算してみるとFig. 10のような結果を得る。この、強く吸着したダイマーについての零点エネルギー0.09 eVという値は、古典的なエネルギー障壁の上限値0.14 eVに比べて無視できる値ではない。しかし水分子間距離の短縮がこのポテンシャル形状と密接な関わりがあることを考えれば、水ダイマーのピボット運動を経て解離吸着が達成されるというこれまでの話の本質には影響はないだろう。これらは水ダイマーとしてのピボット運動の平均時間が短くなるなど反応速度に関わる影響として現れると予想される。

6. ま と め

本稿で述べてきたように、複数の水分子が水素結合をしながらSi(001)表面と相互作用したとき、モノマー

では見られなかった反応性の増大が理論的に見出せる。この傾向はテトラマー（4分子クラスター）、ヘキサマー（6分子クラスター）と、水分子の数が増えるほど強くなる様子も明らかになった。では実際の「半導体/水溶液」界面では何がおこっているのだろうか？たとえば水分子がもっとたくさん存在する環境では最終的に表面のダングリングボンドが水素だけで終端されるという。そこでの反応のメカニズムやダイナミクスを明らかにするのはむずかしいながらも興味深い課題である。

謝 辞

この研究は文部省「創成的基礎研究：表面・界面」ならびに日本学術振興会「特別研究員」の科学研究費の補助により、東京大学物性研究所および東北大学大型計算機センターのシステムの上で進められました。また、計算に用いたプログラムのオリジナルは東芝の山内氏によって開発されました¹⁶⁾。

文 献

- 1) Y.J. Chabal and S.B. Christman: Phys. Rev. B **29**, 6974 (1984).
- 2) E. Schröder-Bergen and W. Ranke: Surf. Sci. **236**, 103 (1990).
- 3) M. Chander, Y.Z. Li, J.C. Patrin and J.H. Weaver: Phys. Rev. B **48**, 2493 (1992).
- 4) L. Andersohn and U. Köhler: Surf. Sci. **284**, 77 (1993).
- 5) M.C. Flowers, N.B.H. Jonathan, A. Morris and S. Wright: Surf. Sci. **351**, 87 (1996).
- 6) W. Ranke: Surf. Sci. **369**, 137 (1996).
- 7) W. Kohn and L.J. Sham: Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- 8) J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M. R. Pederson and D.J. Singh: Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- 9) N. Troullier and J.L. Martins: Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- 10) D. Vanderbilt: Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- 11) R. Konečný and D.J. Doren: J. Chem. Phys. **106**, 2426 (1997).
- 12) K. Fukui: "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology", ed. by P.O. Löwdin and B. Pullman (Academic Press, New York, 1964) p. 513.
- 13) R.G. Parr and W. Yang: J. Am. Chem. Soc. **106**, 4049 (1984).
- 14) K.C. Hass, W.F. Schneider, A. Curioni and W. Andreoni: Science **282**, 265 (1998).
- 15) K. Akagi and M. Tsukada: Surf. Sci. **438**, 9 (1999).
- 16) J. Yamauchi, M. Tsukada, S. Watanabe and O. Sugino: Phys. Rev. B **54**, 5586 (1996).