シリコンナノ結晶を用いた水素－重水素置換反応

Exchange Reaction Between H and D by using Nanocrystalline Si

名市大芸術工学研究科 [1]，○牟桐 [1]，松本貴裕 [1]，金光義彦 [2]
Nagoya City Univ. SDA[1], Kyoto Univ. ICR[2]
○T. Mu[1], T. Matsumoto[1], Y. Kanemitsu
E-mail: c205715@ed.nagoya-cu.ac.jp

【研究背景】シリコンナノ結晶表面に重水素が終端すると，軽水素と比較してその脱離率は 1/10 から 1/100 となり，一度結合すると離れにくい性質を有する [1]。軽水素と重水素の化学結合力は同じだが，質量差の違いから，振動屈曲モードに量子力学的相違が生じ，このような巨大同位体効果が起きると考えられている。本研究において，水素終端シリコンナノ結晶（n-Si:H）表面における置換反応（SiH + HDO ⇄ SiD + H_2O）が屈曲振動等の表面振動状態と相関する結果が得られたので [2]，これらについて報告を行う。

【結果】図 1 は，D_2O 5%（青点），10%（緑点），20%（赤点）溶液中に n-Si:H を浸透させ，表面水素が重水素に置換される割合を FTIR の吸光度および SIMS 分析にて評価した結果を示す。このグラフより，n-Si:H 表面における重水素置換反応は，上記化学式において，右側から左への反応が左から右への反応に対して，4 倍早く進行することが判明した。さらに，実験的に得られた速度定数比を理論的に評価するために，水素の局在表面振動エネルギーを，非弾性中性子散乱法を用いて評価した。表 1 は，n-Si:H および n-Si:D（重水素終端シリコンナノ結晶）における水素および重水素の表面局在振動について得られたエネルギー（波数）を示す。この表で，S は伸縮振動，B は屈曲振動を示す。これらの振動のゼロ点振動エネルギーと系のエントロピーを考慮することによって，理論的に得られる速度定数比は 4.2 となり，実験と良い一致を示した。理論的に得られる速度定数比は，水素同位体の質量が重くなるほど大きくなり，3 重水素では凡そ 10 倍早く進行（n-Si 表面への濃縮）することが予測される。講演会では 3 重水素への置換反応についても報告を行う予定である。

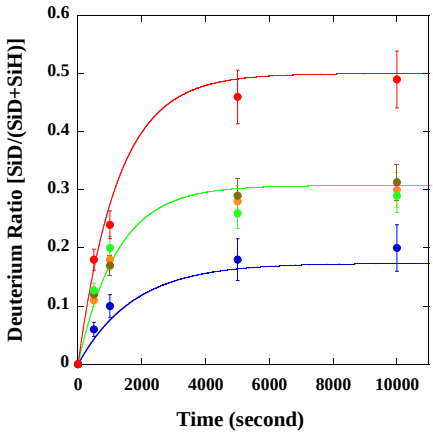

図 1. .n-Si:H における表面水素から重水素への置換反応の濃度依存性. 青点：D_2O 5%, 緑点：D_2O 10%, 赤点：D_2O 20%.

	Si-H observed	Si-D observed
1B	485	410
2B	650	540
1S	485	485
2S	2100	1525

表 1. 非弾性中性子散乱法で決定した n-Si:H および n-Si:D の表面振動エネルギー

[1] E.T.Foley, et al., Phys. Rev. Lett, 80, 1336 (1998).
[2] T. Matsumoto et al., to be published in Phys. Rev. Mater. (2021).