# シリコンナノ結晶を用いた水素，重水素，3 重水素置換反応

## Exchange Reaction Between H and D or T 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（n-Si:H）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。以前の我々の研究において，n-Si:H 表面における重水素置換反応（SiH + HDO ⇄ SiD + $H_2O$）が表面振動状態と相関する結果を得ることが出来た[2]。今回，3 重水素（T）を用いて同様の実験を行い，T を添加した軽水中の T 濃度に対して，$10^2$ から $10^4$ 倍，n-Si:H 表面に T が濃縮される現象を見出したので，これについて報告を行う。

【結果】実験は名古屋市立大学のアイソトープ研究室にて行った。T を $10^{-8}$ から $10^{-9}$ 含む軽水溶液（HTO:$H_2O$=1:$10^8$～$10^9$）を作製し，この溶液中に n-Si:H を浸透させることによって，図 1 に示すように軽水中の T 濃度が低減する様子を，液体シンチレーション法を用いて評価した。参照実験として，Si 基板を浸透させた実験も行い，軽水中の T 濃度が低減しないことを確認した。本結果より，n-Si:H 表面に取り込まれる T 量は，溶媒濃度と比較して $10^2$ から $10^4$ 倍，濃縮されることが判明した。

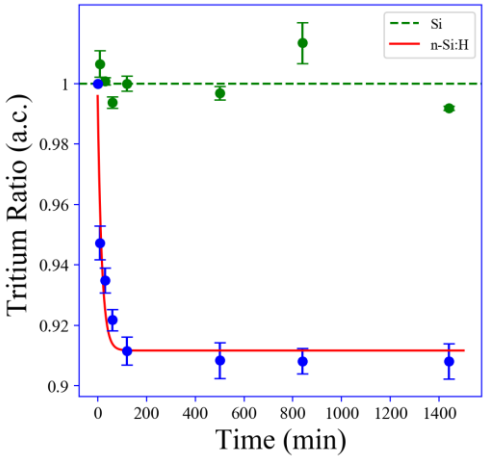


図 1. n-Si:H を利用した 3 重水素濃縮反応の時間依存性．青点：n-Si:H，緑点：Si 基板．

【解析】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，重水素，3 重水素の局在表面振動エネルギー（表 1）のゼロ点振動エネルギーと系のエントロピーを考慮して解析を行った。理論的に得られる速度定数比は SiH + HTO ⇄ SiT + $H_2O$ の反応では，凡そ 10 となり，実験より小さな値となることが判明した。この大きな相違は，上記終端反応以外に，SiH と HTO が水素結合等を通じて欠陥及びボイドに濃縮しているのではないかと考えている。

| | Si-H observed | Si-D observed | Si-T observed |
|---|---|---|---|
| 1B | 485 | 410 | 320 |
| 2B | 650 | 540 | 520 |
| 1S | 485 | 485 | 485 |
| 2S | 2100 | 1525 | 1200 |

表 1. 非弾性中性子散乱法で決定した n-Si:H, n-Si:D および n-Si:T（理論）の表面振動エネルギー($cm^{-1}$).

[1] E.T.Foley, et al., Phys. Rev. Lett, 80, 1336 (1998).
[2] T. Matsumoto et al., Phys. Rev. Mater. 5, 066003 (2021).