

金刚石(111)面原子簇模型的选取对表面与甲基相互作用势计算结果的影响

刘波 钱兴中 戴振文 潘守甫

(吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130023)

摘要 从理论和计算上分析了金刚石(111)面分子簇模型的选取对甲基与表面相互作用势曲线的影响, 得到了选取具有表面结构的原子层数少的小模型具有相当的合理性。计算的结果与选取较多原子层数的大模型相比, 反应能量误差仅为 $20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右数量级。还提出了进一步选取更合理模型应遵循的原则。

关键词 金刚石(111)面 甲基 相互作用势 分子簇模型

中图法分类号 O613.710.4 O793-32

1 引言

随着人工合成金刚石薄膜不断取得进展^[1~5], 人们对其成核生长机制的理论研究越来越重视。对各种气相成分, 包括被认为是金刚石薄膜生长基的 CH_4/CH_3 、 C_2H_2 等与表面的相互作用的研究, 是解决金刚石薄膜成核生长理论问题的关键之一^[6~8], 这方面的工作已有很多^[9~13]。在这些工作中, 基底的表面都是用分子簇模型模拟, 较大的模型是选取四层基底原子, 较小的模型仅选取两层基底原子。从原理上讲, 要使模拟的基底表面更接近于实际表面, 应该选取基底原子层数尽可能多的分子簇模型; 而从计算费用方面看, 又希望选取的模型在一定的合理性下尽可能小。本文从理论和计算上分析了基底层次的选取对甲基与金刚石(111)面相互作用势曲线的影响, 这对我们进一步研究其它吸附质与各种表面的作用是大有裨益的。

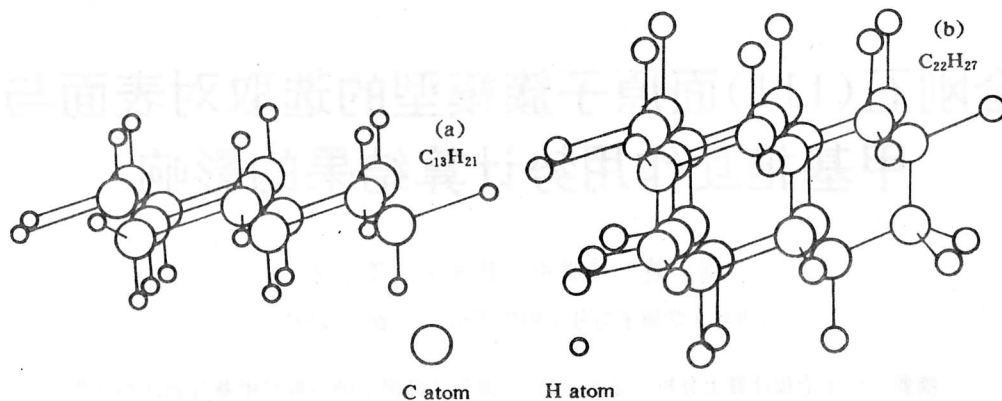
2 理论方法及计算结果

2.1 Aml 半经验分子轨道方法

对于较大的分子体系, 用从头计算法计算势能曲面是不现实的。因此, 各种半经验分子轨道方法被广泛采用^[9~16]。我们采用 Aml 半经验分子轨道方法^[15]是由 MNDO 方法发展而来的, 计算机为 DPS6 工作站。

2.2 分子簇模型

分别采用 $\text{C}_{13}\text{H}_{21}$ 、 $\text{C}_{22}\text{H}_{27}$ 分子簇模型模拟金刚石(111)吸附 H 表面(见图1)。 $\text{C}_{13}\text{H}_{21}$ 模型由两层 C 原子组成, 表层中心 C 原子有一个单占据的 sp^3 杂化悬空表面态轨道, 它可以和气相中的甲基、H 原子等成键, 所计算的甲基与表面的相互作用势函数 $\Delta H(R)$ 就是甲基位

图1 $C_{13}H_{21}$, $C_{22}H_{27}$ 模型的侧视图Fig. 1 A side view of the model $C_{13}H_{21}$, $C_{22}H_{27}$

于表面正上方, 甲基中C原子与表面相距为 R 时系统的生成热。模型中其它C原子都是与C原子、补偿H原子或吸附H原子四重配位的。基底中的补偿H原子与C原子所成键长取 $0.112\text{nm}^{[12]}$ 。计算中考虑了吸附H原子与表层C原子的弛豫。

$C_{22}H_{27}$ 模型与 $C_{13}H_{21}$ 模型的不同仅在于前者比后者多了两层C原子, 这两层C原子的弛豫没有考虑。有关的计算结果列于图2和表1。

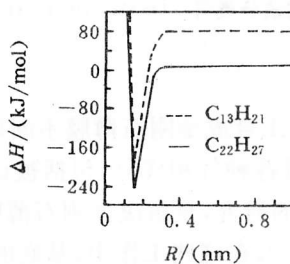
图2 CH_3 吸附于分子簇模型上的生成热Fig. 2 Heat of formation for CH_3 absorbed on the cluster models表1 计算 CH_3 吸附于(a) $C_{13}H_{21}$ 模型和(b) $C_{22}H_{27}$ 模型的几何、生成热、吸附热

Table 1 Calculated geometries, heat of formation and heat of adsorption

for CH_3 adsorbed on (a) $C_{13}H_{21}$ cluster and (b) $C_{22}H_{27}$ cluster

	$R/$ (10^{-1}nm)	$a/$ (10^{-1}nm)	$b/$ (10^{-1}nm)	C-H/ (10^{-1}nm)	$C_0-H_0/$ (10^{-1}nm)	$\theta(H_0C_0C)/$ ($^\circ$)	$\Delta H/$ (kJ/mol)	$E/$ (kJ/mol)
(a)	1.533	0.527	0.471	1.121	1.115	111.85	-242.0	250.4
	∞	0.288	0.486	1.121	1.085	90.00	8.4	
(b)	1.531	0.540	0.488	1.121	1.115	111.89	-189.8	269.6
	∞	0.399	0.500	1.119	1.085	90.00	79.8	

Notes: a, b denote the distance between the centre C atoms, side C atoms on the top layer and the sublayer, respectively. C, H, C_0, H_0 denote C atom on the top layer, adsorbed H atom, and C, H atom in CH_3 . E denotes heat of adsorption.

3 讨论

从图2可见,两模型计算出的势能曲线形状基本相似,只是整体上有一不到 $80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的平行移动。由表1看出, CH_3 与两种基底模型相互作用过程中,基底与甲基参数的变化趋势完全一致,尤其是吸附H原子的C—H键长、甲基构型以及甲基中C原子与基底表面C原子成键时的C—C键长这些与最表层性质相关的参量,在定量上符合得极好。这说明两种模型描述表面与 CH_3 相互作用的表面性质基本是等价的,基底模型C原子的层数对这一性质的影响微弱,但对次表层C原子与表层C原子间的相互作用有稍大影响。由表1,用 $\text{C}_{22}\text{H}_{27}$ 模型计算得到基底一、二表层的间距较接近金刚石单晶中的值 0.0513nm ,说明深层次模型的表面弛豫较小,而浅层次模型的表面弛豫较大。其原因是深层数模型的表面原子受到次表面原子的约束较大,而浅层数模型的表面原子受到的约束较小。由于表面原子的弛豫将使体系能量下降,尤其是在 CH_3 远离表面时^[13],而在 CH_3 吸附于表面后,由于表面弛豫的减弱,体系的能量下降得较小。这就使得具有较大弛豫的 $\text{C}_{13}\text{H}_{21}$ 模型计算的甲基的吸附热比 $\text{C}_{22}\text{H}_{27}$ 模型的这一值大,这和我们计算的结果是一致的,两者相差 $19.26\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。M. Tsuda 研究金刚石(111)面上甲基作为生长基生长金刚石薄膜的机制时^[9],计算了用浅层小基底模型和深层大基底模型得到的各反应中间产物间能量变化的差别,发现两种模型结果的最大差别为 $19.38\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。至此,我们认为,应用具有表面结构的浅层数小模型模拟表面是合理的,它与深层数大模型计算的反应能量差别仅为 $20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右。因用较深层模型而只考虑表层C原子的弛豫这一近似客观地使计算的吸附热增大,因此可以说浅层小模型模拟的表面并不亚于深层大模型模拟的表面。

如果要进一步提高模拟表面的精度,不能仅单纯增加基底分子簇模型的层数,关键在于考虑更多层基底原子的弛豫,使误差发生在更深层。

4 结论

研究表明,在计算 CH_3 与金刚石(111)面相互作用势时,选取具有表面结构的 $\text{C}_{13}\text{H}_{21}$ 小模型是非常合理的。而进一步提高模拟表面的精度,不仅要增加表面分子簇的层数,还要考虑深层原子的弛豫。

参 考 文 献

- 1 Matsumoto S, Sato Y, Tsutsumi M, et al. *J Mater Sci*, 1982, 17: 2963
- 2 Gellii F G, White D, Purdes A J. *J Appl Phys*, 1991, 70: 5636
- 3 Mohri T, Namba Y. *J Appl Phys*, 1984, 55: 3276
- 4 Hirose Y, Terasawa Y. *Jpn J Appl Phys*, 1986, 25: 1591
- 5 Matsumoto M, Hino M, Kobayashi T. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 737
- 6 Harris S J, Weiner A M. *Appl Phys Lett*, 1989, 55: 2179
- 7 Harris S J, Weiner A M. *Appl Phys Lett*, 1988, 53: 1605
- 8 Harris S J. *J Appl Phys*, 1989, 65: 3044
- 9 Tsuda M, Nakajima M, Oikawa S. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 5780
- 10 Huang D, Frenklach M, Maroncelli M. *J Phys Chem*, 1988, 92: 6379
- 11 Huang D, Frenklach M. *J Phys Chem*, 1991, 95: 3692

- 12 Valone S M, Trkula M, Laia J R. *J Mater Res*, 1990, 5: 2296
- 13 Liu Bo, Li Yanxin, Qian Xingzhong, et al. *高等学校化学学报*, 1994, 15(1): 85
- 14 Dewar M J S, Thiel W J. *J Am Chem Soc*, 1977, 99: 4899
- 15 Dewar M J S, Zoebisch E G, Healy E F, et al. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 3902
- 16 Stewart J J P. *J Comput Chem*, 1989, 10: 209

EFFECTS OF THE CLUSTER MODEL FOR DIAMOND (111) PLANE ON THE INTERACTIVE POTENTIAL BETWEEN METHYL AND THE SURFACE

Liu Bo, Qian Xingzhong, Dai Zhenwen, Pan Shoufu

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130023*)

ABSTRACT The effects of the cluster model for diamond (111) plane on the interactive potential between methyl and the surface were investigated theoretically and computationally. We concluded that a small cluster model with fewer layers is nearly as reasonable as a larger one with more layers, the error in reactive energy is about 20kJ/mol. A rule to find out more reasonable cluster model was also given.

KEY WORDS diamond (111) plane, methyl, interactive potential, cluster model.