

ТРИПЛЕТ-СИНГЛЕТНЫЙ ПЕРЕХОД ПРИ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛЫ O₂ НА ГРАНИ Si(111)

М.И. Терebinская, О.В. Филоненко, О.И. Ткачук, В.В. Лобанов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: terebinska_m.i@bigmir.net*

*Расчеты оптимального пространственного строения (ТФП, V3LYP, 6-31 G**) адсорбционного комплекса молекулы кислорода на кластере, моделирующем грань Si(111), показали, что на расстояниях, превышающих 0,35 нм, ось молекулы перпендикулярна поверхности и молекула находится в триплетном состоянии. При меньших значениях этого расстояния происходит триплет-синглетный переход, что обеспечивает связывание молекулы O₂ поверхностью кремния. С использованием расчетных данных выполнена оценка вероятности триплет-синглетного перехода в адсорбционном комплексе.*

Введение

Исследования особенностей взаимодействия молекулярного кислорода с поверхностью кристаллического кремния имеют важное значение для получения качественного изолирующего покрытия на нем с четко определенными свойствами. Среди множества не до конца выясненных вопросов относительно диссоциативной адсорбции кислорода на грани Si(111) открытым остается вопрос о влиянии перехода из триплетного состояния молекулы O₂, находящейся в газовой фазе, в синглетное состояние молекулярного адсорбционного комплекса на энергетику соответствующей реакции.

Молекула кислорода в основном состоянии представляет дирадикал; согласно определению дирадикала, как молекулярной системы, в которой на двух вырожденных молекулярных орбиталях (МО) размещается два электрона. В молекуле O₂ это разрыхляющие вырожденные высшие занятые $2\pi^*$ МО.

На рис. 1 приведена диаграмма одноэлектронных уровней энергии МО основного состояния $^3\Sigma_g^-$, а также распределение электронов по МО (конфигурации) низколежащих возбужденных синглетных состояний $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$. Эти три состояния отличаются друг от друга лишь способом распределения электронов по двум $2\pi^*$ МО. Легко показать, что основное триплетное $^3\Sigma_g^-$ состояние трижды вырожденное, синглетное $^1\Delta_g$ – дважды, а состояние $^1\Sigma_g^+$ невырожденное. Волновые функции двух из трех вырожденных конфигураций $^3\Sigma_g^-$ состояния ((d) и (e) на рис. 1) отвечают значениям магнитного квантового числа M_S всей молекулы равным 1 и -1 и могут быть заданы в виде одного детерминанта. Эти конфигурации получили название «высокоспиновые триплеты». Третье состояние ((z) на рис. 1) конфигурации $^3\Sigma_g^-$ и три синглетные конфигурации (a) и (b) состояния $^1\Delta_g$ и (в) состояния $^1\Sigma_g^+$ имеют $M_S = 0$ и должны задаваться в виде линейной комбинации двух детерминантов Слэтера, поскольку они не соответствуют физическим реально существующим состояниям системы (молекулы O₂). Это следствие того, что соответствующие волновые функции, как известно [1], не являются собственными функциями оператора квадрата общего спинового момента (S^2) молекулы. Конфигурации (d) и (e) не относятся к состояниям с

открытой оболочкой, поскольку для них спины неспаренных электронов, которые размещены на вырожденных $2\pi^*$ орбиталях, имеют одинаковое направление [2]).

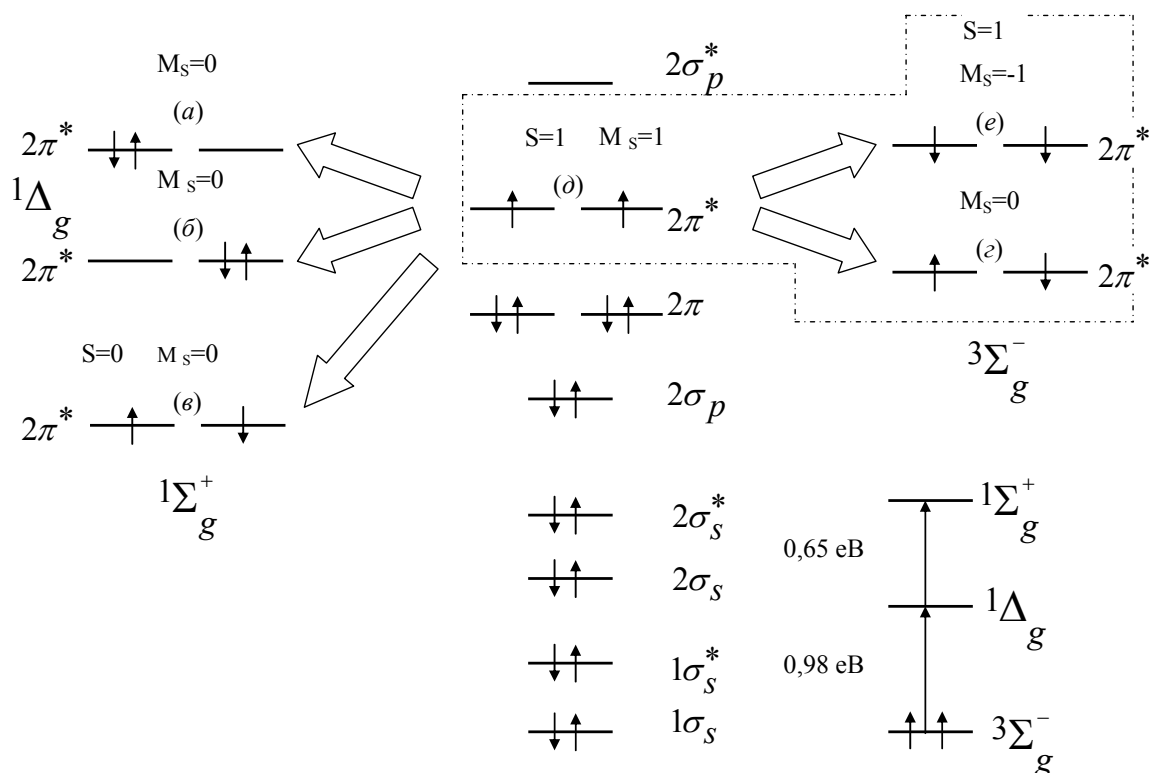


Рис. 1. Способы заполнения конфигураций двукратно вырожденных разрыхляющих $2\pi^*$ МО в основном триплетном $^3\Sigma_g^-$ и в возбужденных синглетных $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$ состояниях молекулы O_2 .

Метод расчета

Все расчетные результаты, приведенные в статье, получены методом теории функционала плотности (ТФП) [3] с обменно-корреляционным функционалом B3LYP с использованием базиса 6-31G** для всех атомов. Поверхность кремния моделировалась кластером $Si_{26}H_{24}$ (кластер 111), который представляет нерелаксированную грань Si(111) относительно поверхности, полученной сечением плоскостью по (111) модели объемной фазы кристаллического кремния (рис. 2). Кластер (111) содержит шесть поверхностных трехкратно координированных атомов Si. Оборванные связи периферийных атомов кластера 111 насыщались атомами водорода. Его равновесное пространственное строение находилось минимизацией энергии по всем структурным параметрам без наложения каких-либо условий.

Результаты и обсуждения

Сначала рассмотрим триплетное основное состояние $^3\Sigma_g^-$ молекулы O_2 . Формально метод ТФП с обменно-корреляционными функционалами типа B3LYP предусматривает задание волновой функции в виде одного детерминанта [1]. Поэтому при описании конфигураций (d) и (e) не возникает никаких сложностей и их энергию можно получить из стандартного спин-поляризованного варианта метода ТФП.

Однако при описании синглетного $^1\Sigma_g^+$ состояния не следует забывать и о наличии конфигурации (z), которая описывает компоненту с $M_S = 0$. Понятно, что в отсутствие внешнего магнитного поля конфигурации (d), (e) и (z) имеют одинаковую

энергию. В таблице собраны некоторые литературные данные, полученные методом ТФП с различными обменно-корреляционными функционалами, а также экспериментально определенные значения энергии диссоциации [$E(O-O)$], равновесной длины $O-O$ связи [$R(O-O)$] и частоты валентного колебания ее атомов (в гармоническом приближении) [$\omega(O-O)$] для триплетного $^3\Sigma_g^-$ состояния.

Таблица. Литературные данные относительно некоторых физико-химических параметров молекулы O_2

Функционал	$E(O-O)$, эВ		$R(O-O)$, Å		$\omega(O-O)$, cm^{-1}	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
ПЛП *	7,57 [4]	5,12 [8]	0,1211 [7]	0,1207 [8]	1642 [4]	1580 [8]
ПЛП, ЭНК*	7,59 [5]					
V3LYP	5,93 [4]		0,1240 [4]		1518 [4]	
V3LYP, ЭНК	5,78 [6]					

*ПЛП – приближение локальной плотности, ЭНК – энергия нулевых колебаний.

Анализ данных таблицы показал, что оба типа обменно-корреляционного функционала (ПЛП и V3LYP) переоценивают энергию связи в молекуле O_2 , причем непригодность приближения локальной плотности (ПЛП) для оценки энергий химических связей очевидна даже для двухатомных молекул. Приведенные в таблице энергия связи E_{O-O} , рассчитанные в ПЛП без учета и с учетом энергии нулевых колебаний (ЭНК), взяты из разных работ, поэтому не следует удивляться, что значение $E(O-O)$ в последнем случае выше, чем в первом.

Метод ТФП неплохо передает колебательные частоты, в отношении которых также известно [4], что использование функционалов типа ПЛП и V3LYP приводит к отклонениям в частотах около 10 %.

Таким образом, можно утверждать, что метод ТФП (V3LYP, 6-31 G**) может быть применен для расчетов свойств молекулы O_2 в триплетном состоянии. Дополнительным аргументом могут служить данные, полученные в рамках этого метода относительно энергии диссоциации молекулы O_2 при ее адсорбции на поверхности переходных металлов [9]. Согласно этим данным, некоторые погрешности, свойственные описанию молекулы O_2 в газовой фазе, взаимно компенсируются при теоретическом рассмотрении взаимодействия молекулы кислорода с твердофазной поверхностью. Это можно объяснить тем, что в отличие от метода Хартри–Фока в методе ТФП с использованием относительно гибкого обменно-корреляционного функционала V3LYP учитывается не только обменная, но и корреляционная поправка.

Среди возбужденных синглетных состояний молекулы O_2 особое значение имеет состояние $^1\Delta_g$, более реакционноспособное, чем основное $^3\Sigma_g^-$. Поэтому при рассмотрении адсорбции молекулы O_2 , которая в газовой фазе находится в триплетном состоянии, а при ее вхождении в состав адсорбционного комплекса соответствующий двухатомный $-O-O-$ фрагмент – в синглетном, вместе с потенциальной поверхностью триплетного $^3\Sigma_g^-$ состояния системы «кластер 111+молекула O_2 » ($111+O_2$), следует учитывать соответствующую поверхность синглетного состояния $^1\Delta_g$.

Критерием точности расчета ППЭ синглетного состояния молекулы O_2 для газовой фазы может служить величина ΔE_{TS} , которая определяется как разность

энергий основного триплетного $^3\Sigma_g^-$ и первого возбужденного синглетного $^1\Delta_g$ состояний. В [10] для этого расщепления приведена величина 0,98 эВ.

В методе ТФП свойства состояния $^1\Delta_g$ можно рассчитать как в рамках спин-поляризованного, так и спин-неполяризованного приближений и, согласно литературным данным [10], они составляют: $R(O-O)$ 0,1236 и 0,1237 нм, $\omega(O-O)$ 1458 и 1449 см^{-1} соответственно. Для энергии $E(O-O)$ получены значения 5,356 и 4,605 эВ, т.е. величина ΔE_{TS} равна 0,75 эВ. Полученное неплохое соответствие между теоретически рассчитанной и экспериментально измеренной величинами триплет-синглетного расщепления в молекуле O_2 можно считать доказательством пригодности метода ТФП (B3LYP, 6-31 G**) в спин-поляризованном приближении для расчетов ППЭ молекулы O_2 при ее нахождении у грани Si (111).

При теоретическом рассмотрении адсорбции молекулы O_2 на поверхности кристаллического кремния основное внимание уделяют ее синглетному состоянию $^1\Delta_g$ [11], мотивируя это его высокой реакционной способностью в реакции образования Si-O связей. Возможность перехода триплетного состояния в синглетный в этой работе осталась без внимания. Но в некоторых работах было показано, что скорость реакций, протекающих на поверхности, зависит от спинового состояния молекул O_2 . Это, в частности, относится к реакции молекулярного кислорода с углеродными нанотрубками [12], и к реакциям образования межфазной границы Si/SiO₂ [13]. Данные работ [12, 13] свидетельствуют о необходимости независимого рассмотрения взаимодействия молекулы O_2 в триплетном $^3\Sigma_g^-$ и синглетном $^1\Delta_g$ состояниях с поверхностью для выяснения особенностей окисления грани Si(111). Синглетное состояние $^1\Sigma_g^+$, согласно экспериментальным данным, отличается от основного триплетного на 1,63 эВ, поэтому его наличием можно пренебречь.

На рис. 2 представлены сечения ППЭ системы, состоящей из кластера 111 и молекулы O_2 , в зависимости от расстояния R между ними. Каждая точка получена при фиксированном R между одним из атомов кислорода молекулы O_2 и поверхностным атомом кремния при условии оптимизации всех остальных структурных параметров системы как поверхности, так и $R(O-O)$, и ориентации связи O-O относительно грани Si(111).

Видно, что оба сечения ППЭ для синглетного и триплетного состояний всей системы (кривые S и T) монотонные, без локальных минимумов и максимумов, появление которых можно было бы ожидать при заметной перестройке кластера 111 в зависимости от R. Установлено, что длина O-O связи увеличивается от значения 0,124 нм в молекуле O_2 (триплетное состояние) до 0,154 нм в адсорбционном комплексе 111• O_2 . Образование молекулярного адсорбционного комплекса происходит безактивационно в результате триплет-синглетного перехода. Энергия образования комплекса 111• O_2 из кластера 111 и молекулы O_2 в синглетном состоянии составляет 656 кДж/моль. С учетом того, что молекула O_2 в основном $^3\Sigma_g^-$ состоянии находится в триплетном состоянии, эта величина снижается до 492 кДж/моль. Приведенные данные позволяют сделать вывод, что связывание в данной системе возможно лишь в результате спин-запрещенного триплет-синглетного перехода (T→S). Анализ сечений ППЭ синглетного и триплетного состояний вдоль координаты приближения молекулы O_2 к кластеру 111 позволяет предположить наличие по крайней мере двух возможностей для такого T→S перехода. Первая заключается в переходе молекулы O_2 (рис. 1) из основного триплетного $^3\Sigma_g^-$ в возбужденное синглетное $^1\Sigma_g^+$ состояние, расположенное на

164 кДж/моль выше (экспериментальное значение этой величины 157 кДж/моль) [10]. После достижения системой $(111 + O_2)$ синглетного состояния ее дальнейшая эволюция протекает вдоль кривой S (рис. 2). Вторая состоит в триплет-синглетном переходе в точке пересечения кривых ППЭ при начальном состоянии системы с триплетной молекулой кислорода. Достижение равновесной структуры комплекса $111 \cdot O_2$ проходит вдоль нижней части кривой S. Более вероятна вторая возможность, что является следствием сравнения энергии триплет-синглетного расщепления в молекуле O_2 с аналогичной величиной для кластера $111 \cdot O_2$ (210 кДж / моль).

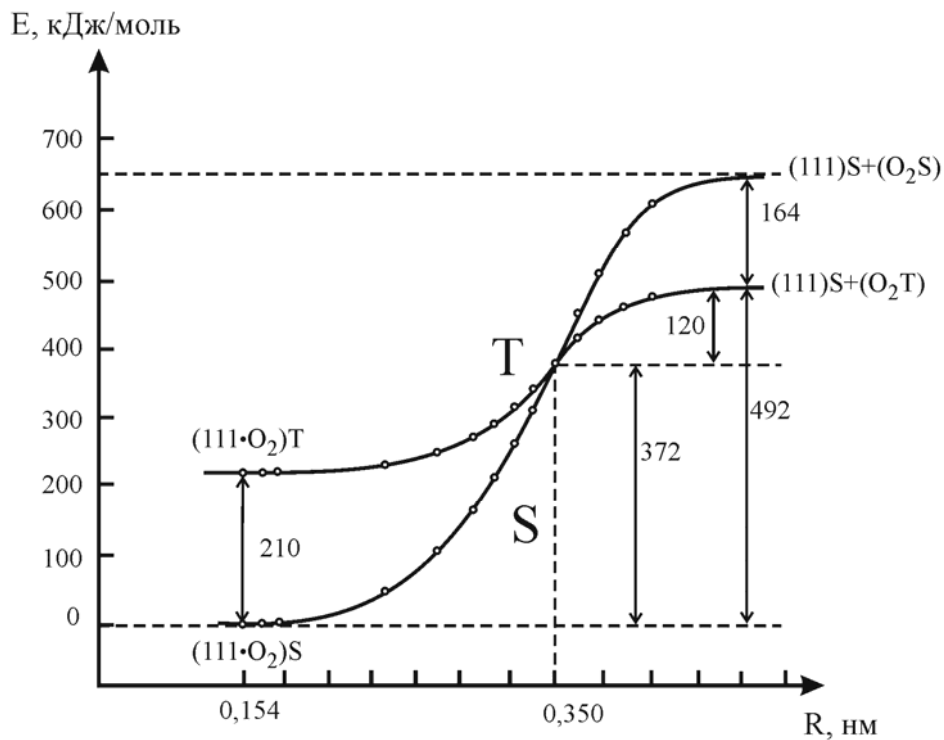


Рис. 2. Сечения ППЭ системы «кластер 111 + O_2 » для триплетного и синглетного состояний в зависимости от расстояния между кластером 111 и молекулой кислорода.

Согласно принципу Франка–Кондона, максимальная вероятность электронной реорганизации при $T \rightarrow S$ переходе достигается в окрестности точки пересечения сечений ППЭ, в которой координаты ядер двух электронных состояний совпадают. Согласно литературным данным [14], вероятность такого перехода в рамках теории неадиабатичных химических реакций можно оценить по формуле

$$W = \frac{\omega_{eff}}{2\pi} \chi e^{-E/k_b T},$$

где $\omega_{eff} = k_B T / \hbar = 10^{13} c^{-1}$ – эффективная частота колебаний ядер; χ – коэффициент электронной трансмиссии, который обычно считается равным единице, E – энергия, соответствующая точке пересечения сечений ППЭ, которую можно представить в виде разности энергий точки пересечения и одного из состояний системы – конечного или начального. Поскольку, согласно принципу детального равновесия, вероятность $T \rightarrow S$ перехода в точке пересечения не зависит от способа достижения данной точки, то для оценки необходимо брать две величины 120 и 372 кДж/моль. До точки пересечения сечений ППЭ молекула O_2 ориентирована перпендикулярно плоскости грани Si(111),

однако после достижения $R = 0,35$ нм ось молекулы располагается почти параллельно поверхности.

Оценка вероятности $T \rightarrow S$ перехода с использованием полученных расчетных данных дает для W интервал значений $\sim 0,25 - 0,45$, который объясняет экспериментальные данные для коэффициентов прилипания молекулы O_2 к поверхности кристаллического кремния.

Таким образом, расчеты методом ТФП (B3LYP) показали, что учет вероятности триплет-синглетного перехода в молекуле O_2 имеет важное значение для правильного описания ее взаимодействия с гранью Si(111). Молекула O_2 , находясь на расстояниях более 0,35 нм от грани Si(111), находится в триплетном состоянии. При $R = 0,35$ нм происходит переход в синглетное состояние и молекула O_2 своей межъядерной осью размещается параллельно плоскости поверхностных атомов грани Si(111). Можно предположить, что аналогичная картина имеет место и при взаимодействии молекулы O_2 с другими гранями кристаллического кремния, в частности с гранью Si(100).

Литература

1. Szabo A., Ostlund N.S. Modern quantum chemistry / Dover, 1996. 466 p.
2. Slipchenko L.V., Krylov A.I. Singlet-triplet gaps in diradicals by the spin-flip approach: A benchmark study // J. Chem. Phys. – 2002. – V. 117. – P. 4694-4709.
3. Parr R.G., Parr R.G., Yang W. Density-functional theory of atoms and molecules / Oxford: Oxford Univ. Press, 1989. 333 p.
4. Johnson B.G., Gill P.M.W., Pople J.A. The performance of a family of density functional methods // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – P. 5612-5627.
5. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77, N 18. – P. 3865-3868.
6. Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Pople J.A. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation // J. Chem. Phys. – 1997. – V. 106, N 3. – P. 1063-1080.
7. Delley B. Analytic energy derivatives in the numerical local-density-functional approach // J. Chem. Phys. – 1991. – V. 94. – P. 7245-7251.
8. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике— М.:Атомиздат, 1980. 240 с.
9. Eichler A., Mittendorfer F., Hafner J. Precursor-mediated adsorption of oxygen on the (111) surfaces of platinum-group metals // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62, N 7. – P. 4744-4755.
10. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул / М.: Изд. иностран. литерат., 1949. 413 с.
11. Kato K., Tsuyoshi U. Chemisorption of a single oxygen molecule on the Si(100) surface: Initial oxidation mechanisms // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62, N 32. – P. 15978-15988.
12. Chan S.P., Chen G., Gong X.G., Liu Z.F. Oxidation of carbon nanotubes by singlet O_2 // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V. 90, N 8. – P. 086403-086407.
13. Orellana W., da Silva A.J.R., Fazzio A. O_2 diffusion in SiO_2 : triplet versus singlet // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 87, N 15. – P. 155901-155905.
14. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я. Термические бимолекулярные реакции в газах / М.: Наука, 1976. 192 с.

ТРИПЛЕТ-СИНГЛЕТНИЙ ПЕРЕХІД ПРИ АДСОРБЦІЇ МОЛЕКУЛИ O₂ НА ГРАНІ Si (111)

М.І. Теремінська, О.В. Філоненко, О.І. Ткачук, В.В. Лобанов

*Інститут хімії поверхні ім. А.А. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: terebinska_m.i@bigmir.net*

*Розрахунки оптимального просторової будови (ТФГ, B3LYP, 6-31G **) адсорбційного комплексу молекули кисню на кластері, який моделює грань Si (111), показали, що на відстанях, які перевищують 0,35 нм, вісь молекули перпендикулярна поверхні і молекула O₂ знаходиться в триплетному стані. При менших значеннях цієї відстані відбувається триплет-синглетний перехід, що забезпечує зв'язування молекули O₂ поверхнею кремнію. З використанням розрахункових даних виконана оцінка ймовірності триплет-синглетного переходу в адсорбційному комплексі.*

TRIPLET-SINGLET TRANSITIONS DURING THE ADSORPTION OF O₂ MOLECULES ON THE FACE Si (111)

M.I. Terebinskaya, O.V. Filonenko, O.I. Tkachuk, V.V. Lobanov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: terebinska_m.i@bigmir.net*

*Calculations of optimal spatial structure (TFG, B3LYP, 6-31G **) adsorption complex molecules of oxygen on the cluster medeliruyuschem face of the Si (111), showed that at distances greater than 0.35 nm, the axis perpendicular to the surface of the molecule and a molecule of O₂ is in the triplet state. At lower values of this distance occurs singlet-triplet transition, which provides binding molecules of O₂ silicon surface. Using the calculated data performed otsenkaveroyatnosti triplet-singlet transitions in the adsorption complex.*