

ダイヤモンド(100)-(2×1)表面に
おける反応ダイナミクス

応用化学及び
物質化学科

木村 敏幸

背景

ダイヤモンドは魅力的な材料である。

反応機構についてはよく分かっていない。

最近のコンピューターの発達により、計算による精度も増加している。

目的

- ◎ダイヤモンド表面反応のダイナミクスを理論的に解明することが最終目標
- モデルクラスターを検討
- 反応例として H_2 の吸着反応

計算方法

用いた計算方法

- PM3 (Parametric Method 3)
- HF (Hartree-Fock) / 6-31G*

計算方法の信頼性

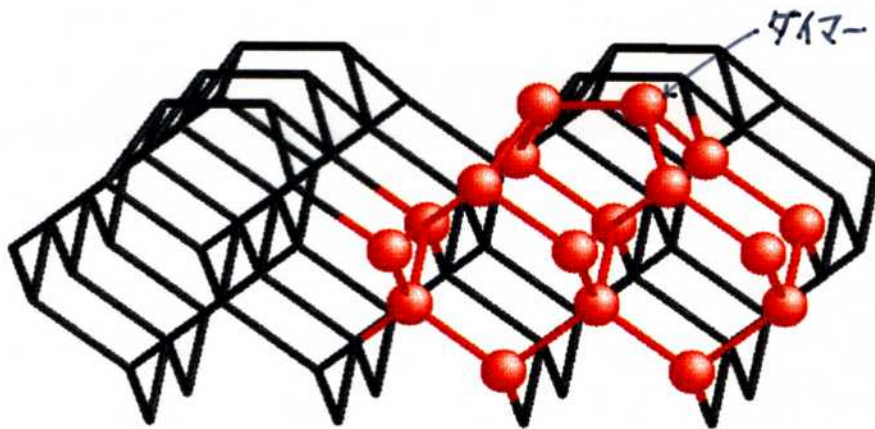
結合長 (Å)

		実験値	PM3	HF	PM3誤差	HF誤差
H ₂	r (HH)	0.742	0.699	0.730	0.043	0.012
CH ₄	r (CH)	1.092	1.087	1.084	0.005	0.008
NH ₃	r (NH)	1.012	0.999	1.002	0.013	0.010
H ₂ O	r (OH)	0.958	0.951	0.947	0.007	0.011
HF	r (FH)	0.917	0.938	0.911	0.021	0.006
C ₂ H ₂	r (CC)	1.203	1.190	1.185	0.013	0.018
	r (CH)	1.061	1.065	1.057	0.004	0.004
C ₂ H ₄	r (CC)	1.339	1.322	1.317	0.017	0.022
	r (CH)	1.085	1.086	1.076	0.001	0.009
C ₂ H ₆	r (CC)	1.531	1.505	1.527	0.026	0.004
	r (CH)	1.096	1.098	1.086	0.002	0.010
平均					0.014	0.010

結合角 (deg)

		実験値	PM3	HF	PM3誤差	HF誤差
NH ₃	< (HNH)	106.7	108.0	107.2	1.3	0.5
H ₂ O	< (HOH)	104.5	107.7	105.5	3.2	1.0
C ₂ H ₄	< (HCH)	117.8	113.8	116.4	4.0	1.4
C ₂ H ₆	< (HCH)	107.8	107.2	107.7	0.6	0.1
平均					2.3	0.7

ダイヤモンド(100)-(2×1)表面構造



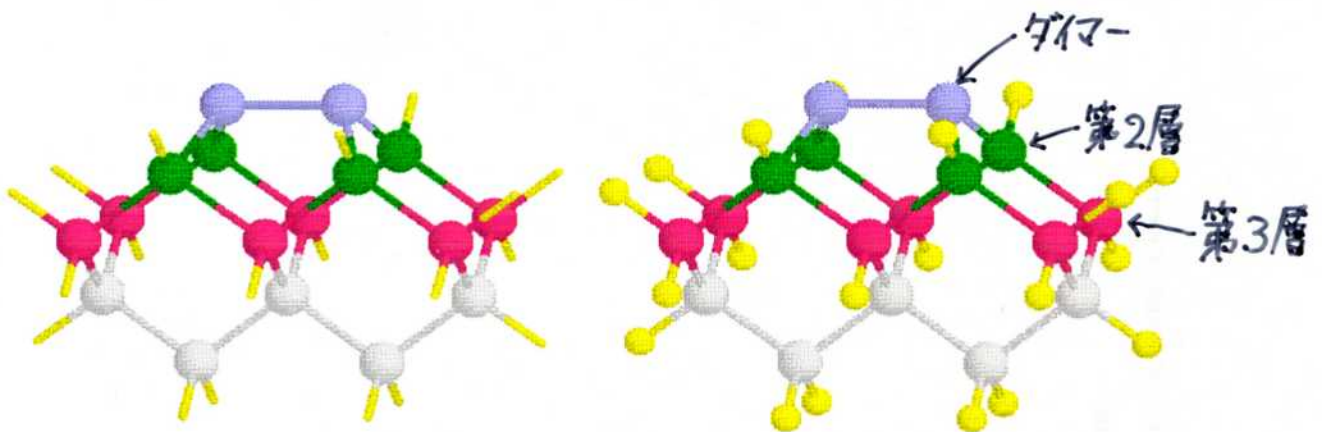
検証すべき問題点

末端水素原子を

つける前

→

つけた後



1) C-H 結合長の影響

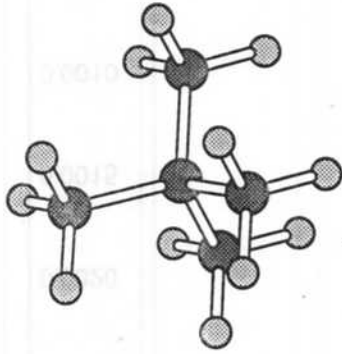
→ C-H 結合長に依存しないモデルの大きさは?

2) 再構成の影響

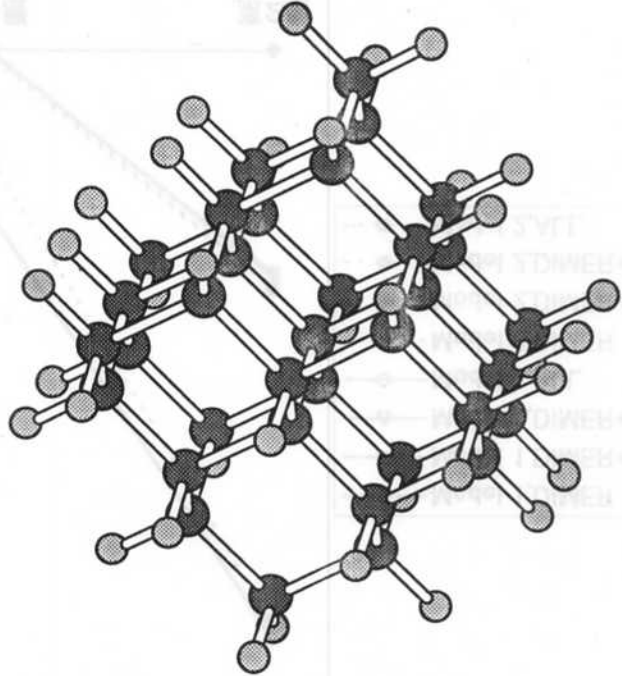
→ 第2層や第3層も動いていないか?

バルクモデルを用いた検証

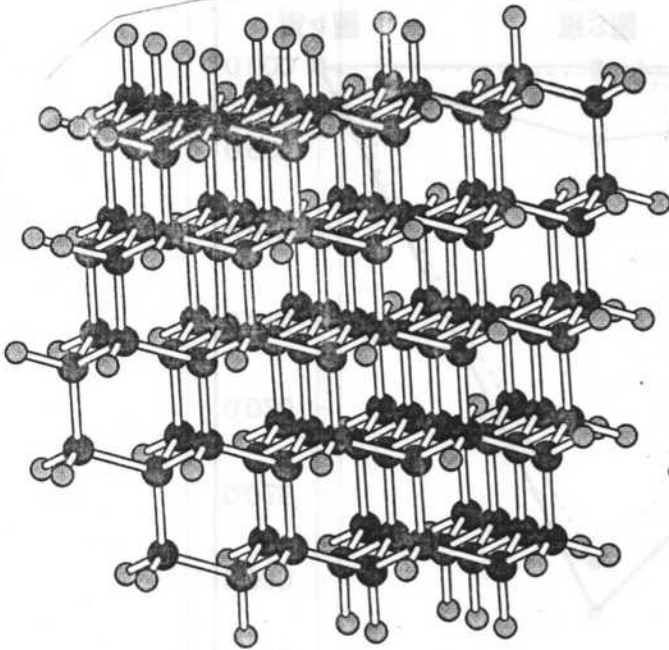
ダイヤモンドの結晶を再現するモデル



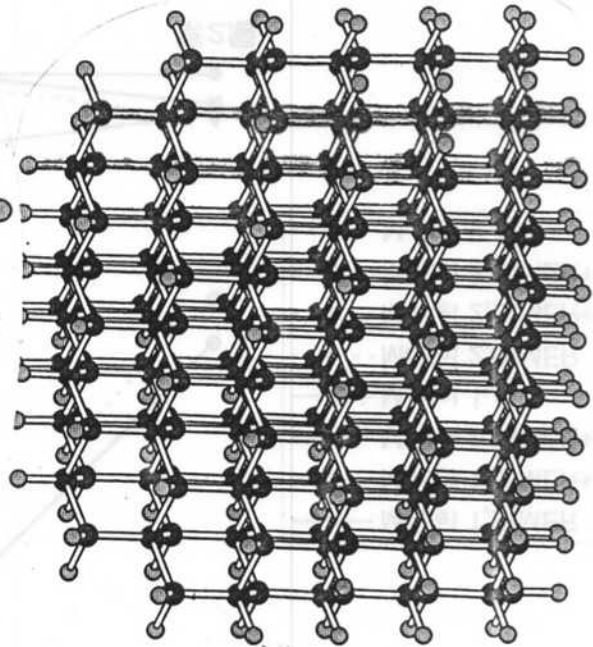
C₅H₁₂ モデル



C₃₅H₃₆ モデル

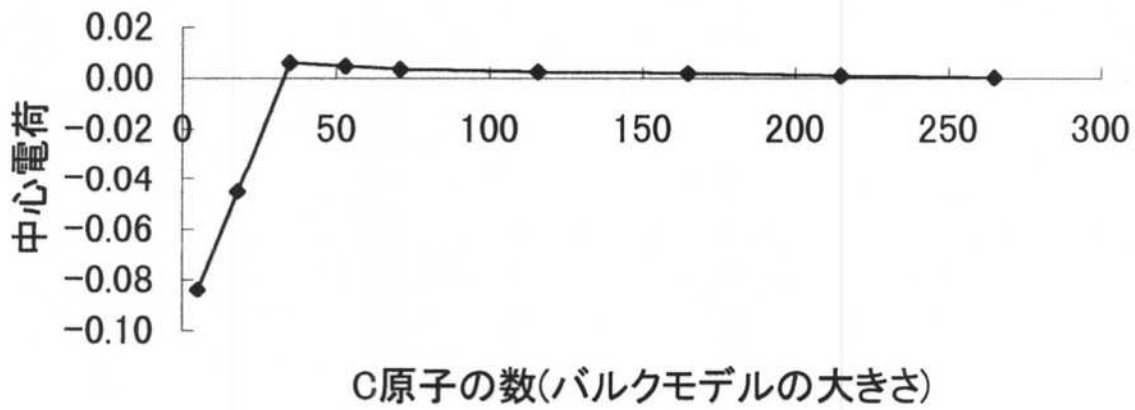
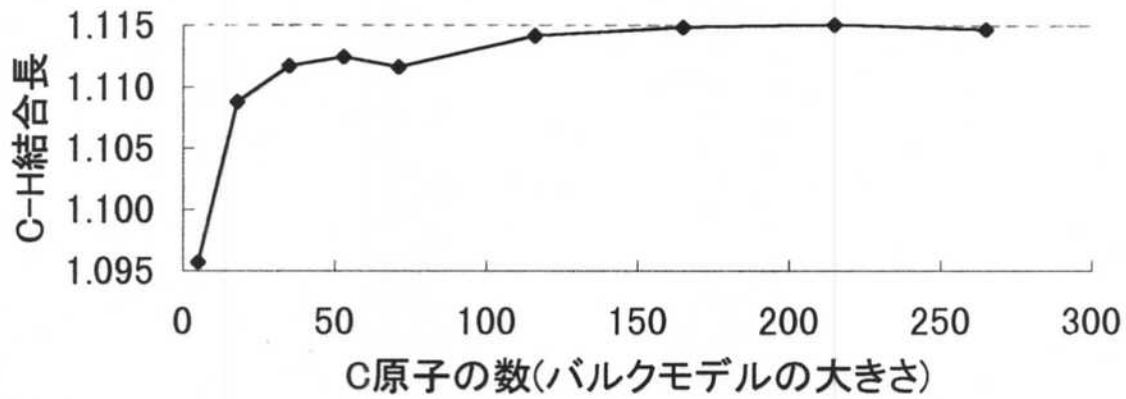


C₁₁₆H₈₀ モデル

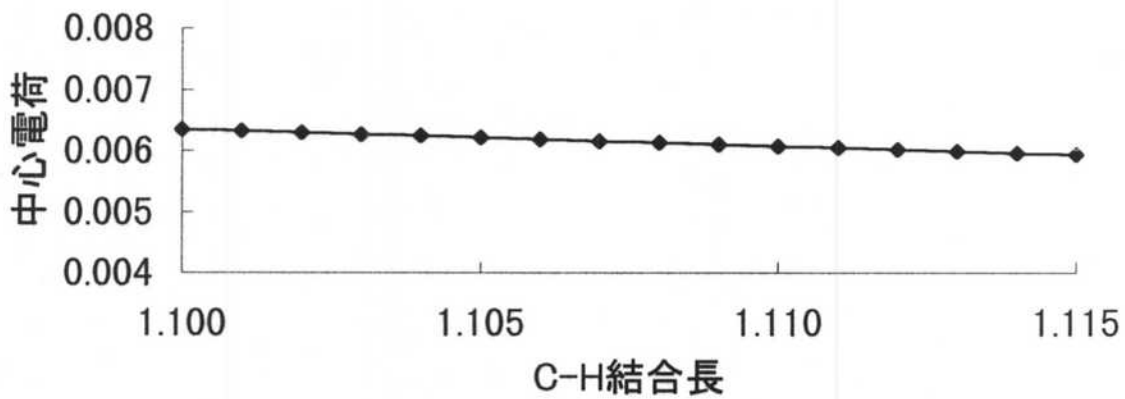


C₂₆₅H₁₄₀ モデル

バルクモデルで C-H 結合長のみ最適化 (PM3)



特に C₃₅H₃₆ モデルについて



C-H 結合長に依存しないモデルを作るためには
ある程度の大きさが必要

バルクモデルでモデルの大きさが判明



表面モデルはその大きさより小さい



C-H 結合長を 0.9~1.3Å で変化させて、
1.1Å を基準に表面構造と反応エネルギーを検証

表面モデルの計算結果 (HF/6-31G*) (C-H 結合長の影響)

構造 (Å 単位)

H₂ 吸着前

(¹A₁=1.382, ³B₁=1.667)

H₂ 吸着後

(dimer=1.696)

C-H length	ΔR (¹ A ₁)	ΔR (³ B ₁)	C-H length	ΔR
0.9	-0.002	0.002	0.9	0.003
1	0.001	-0.001	1	0.002
1.1	*****	*****	1.1	*****
1.2	0.002	-0.001	1.2	0.000
1.3	0.004	-0.003	1.3	-0.001

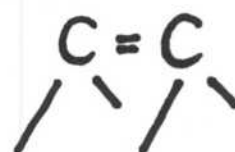
エネルギー (kcal/mol 単位)

$\Delta E = E(\text{クラスター} + \text{H}_2) - E(\text{クラスター}) - E(\text{H}_2)$

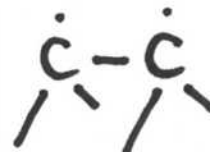
反応エネルギー (¹A₁=-110.84, ³B₁=-91.38)

C-H length	ΔE (¹ A ₁)	ΔE (³ B ₁)
0.9	-2.14	0.58
1	-1.11	0.35
1.1	*****	*****
1.2	1.19	-0.41
1.3	2.49	-0.80

¹A₁



³B₁



計算結果 (HF/6-31G*) (H₂ 吸着における再構成の影響)

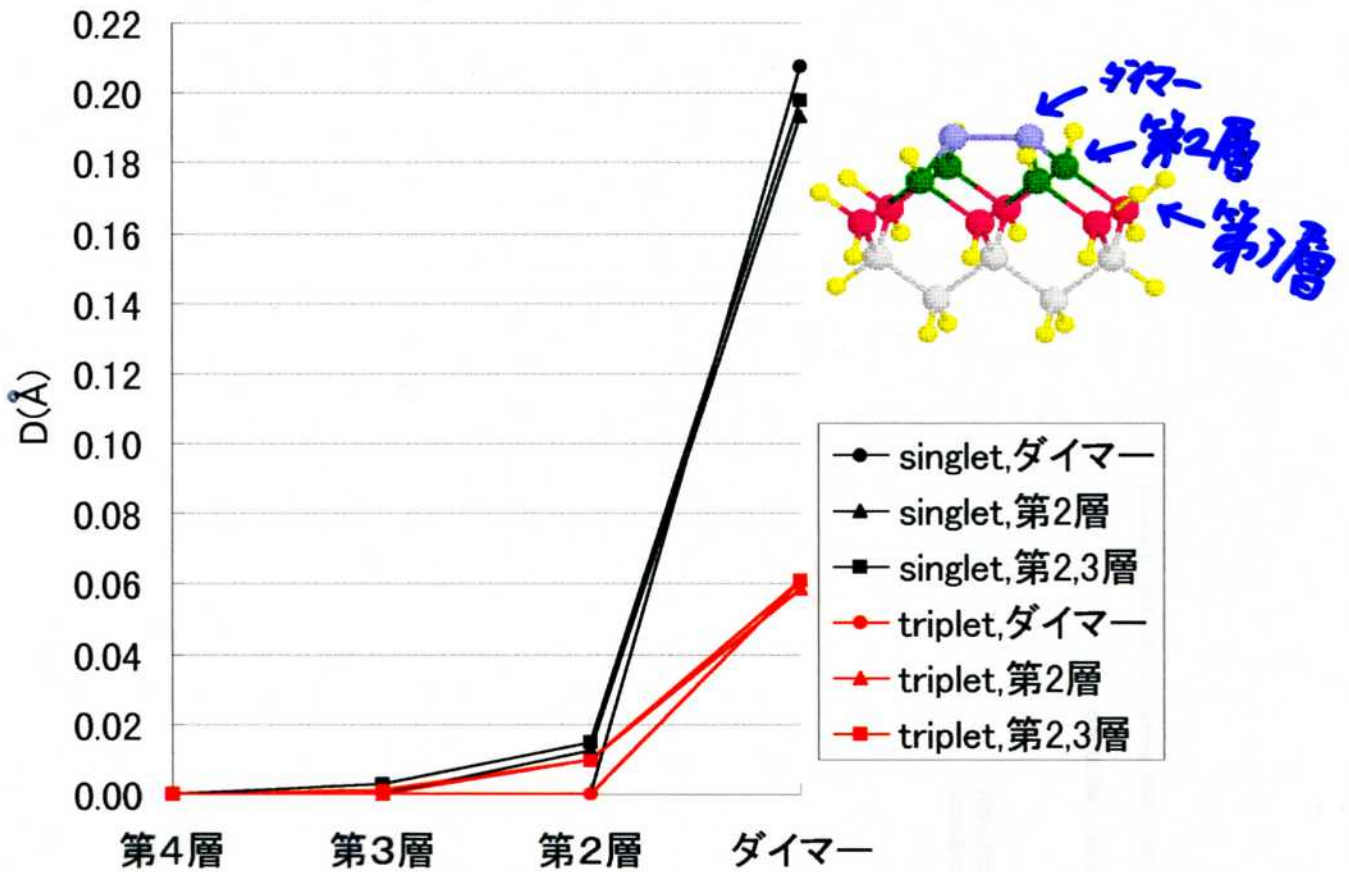
(C-H 結合長=1.1Å)

以下のパラメータを用いて評価する

$$D = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2}$$

x_0, y_0, z_0 : 吸着前の炭素原子のデカルト座標

x, y, z : 吸着後の炭素原子のデカルト座標



↓
第3層は動いていない!
第2層も無視できるほど小さい

まとめ

- ・ 表面モデル ($C_{17}H_{20}$) は C-H 結合長を 1.1\AA に設定すれば妥当だと考えられる。
- ・ 第3層は動かさなくてよい。第2層を動かさなくてもほとんど問題ない。

今後の展望

- ・ 以上の点を踏まえたうえで本格的にダイナミクスを理論的に研究

(補足)

吸着前の生成エネルギー (kcal/mol 単位)

(${}^1A_1 = -2153.1$, ${}^3B_1 = -2172.5$)

C-H length	ΔE (1A_1)	ΔE (3B_1)
0.9	426.2	423.5
1	75.2	73.8
1.1	0.0	0.0
1.2	83.6	85.2
1.3	256.3	259.6

水素吸着の反応エネルギー (kcal/mol 単位)

	ΔE (1A_1)	ΔE (3B_1)
全て固定	-69.63	-88.86
ダイマーのみ	-110.84	-91.38
ダイマー+第2層	-109.80	-92.86
ダイマー+第2,3層	-108.92	-92.80