

1003 - 7713/2000/05 - 0528 - 05

# 用变分过渡态理论对 $\text{CH}_3\text{SiH}_3 + \text{O}$ 反应体系的动力学研究

张庆竹, 王少坤, 刘传朴\*, 张吉果, 茹淼焱, 顾月姝

(山东大学化学学院, 晶体材料国家重点实验室 济南 250100)

摘 要: 用变分过渡态理论对  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  与氧原子 O 的抽提反应进行了理论研究。利用从头算计算了反应体系的构型、振动频率和能量等信息, 分析了此反应的反应机理; 在 2981000 K 计算了主要反应通道的速率常数。结果表明, 在低温下, 变分对于此反应影响较大, 隧道效应较明显; 计算得到的室温速率常数和实验符合很好。

关键词: 变分过渡态; 势能面; 隧道效应; 速率常数

中图分类号: O643.12 文献标识码: A

## 1 前 言

硅烷是重要的半导体材料, 氧原子 O 和硅烷及甲基硅烷的反应在燃烧化学及半导体材料的处理过程中起重要作用<sup>[1-3]</sup>。氧原子 O 与  $\text{SiH}_4$  和  $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$  的实验反应速率常数报道较多, 而与  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  和  $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$  的反应速率常数报道较少。Horie 和 Potzinger 等测得氧原子 O 和  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  在 298 K 反应的速率常数为  $8.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{molecule} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[4]</sup>, 而对此反应动力学的理论研究尚未见报道。

氧原子 O 和  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  的抽提反应有两个可能的反应通道, 即:



本文用从头算对上述两个反应通道进行了详细的理论研究。反应(1)的势垒高度为  $30.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 反应热为  $-18.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 反应(2)的势垒高度为  $56.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 反应热为  $-16.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 所以反应(1)为主要反应通道。

Truhlar 等人在变分过渡态理论基础上提出的“直接动力学”方法<sup>[5]</sup>是一种用于多原子反应体系的有效方法, 它依据反应途径上一些关键点的电子结构信息来计算动态学性质和反应速率常数。本文重点讨论了反应通道(1)的反应途径及动态学性质, 定量地获得了与实验相近的结果, 很好地解释了实验事实。

## 2 计算方法

本文采用 UMP2/6-31G(d,p)方法优化了反应势能面上的所有驻点, 在此基础上进行了内禀反应坐标的(IRC)<sup>[6]</sup>的计算, 得到该反应的反应途径(MEP), 用变分过渡态理论计算了该

\* 通讯联系人, E-mail: guojz@icm.sdu.edu.cn

收稿日期: 1999-12-01; 修回日期: 2000-03-27。

反应的速率常数。计算时使用 Gaussian - 94 及 POLYRATE7.8 程序<sup>[7]</sup>, 涉及 Gaussian - 94 程序的计算在 586PC 机上进行, 涉及 POLYRATE7.8 程序的计算在 SUN 工作站上完成。

### 3 计算结果和讨论

#### 3.1 反应途径各驻点的几何构型和性质

图 1 给出了反应体系的原子标号及过渡态虚振动模式。图中所示虚振动模式表明 TS1 和 TS2 均处在反应途径上并指向产物。

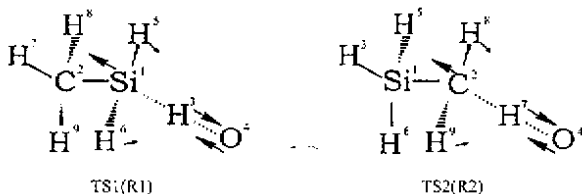


图 1 反应体系的原子标号及过渡态虚振动模式

Fig.1 Atom numbers and imaginary vibrational modes of transition state

表 1 列出了使用 UMP2/6-31G(d,p)方法得到的反应物、过渡态和产物的构型参数、振动频率及使用 UQCISD(T)/6-311G(d,p)方法计算得到的各个物种的能量值(零点振动能校正后的数值)。由于 Gaussian - 94 程序采用谐振子模型, 计算得到的振动基频一般偏高, 表中所列频率为乘以校正因子 0.93 后的数值。

对反应通道(1)而言, 比较表 1 中反应物、产物和过渡态 TS1 的构型参数, 可知键长 Si<sup>1</sup>-H<sup>3</sup> 和 H<sup>3</sup>-O<sup>4</sup> 变化较大。前者从反应物的 147.71 pm 伸长到过渡态的 159.88 pm; 后者从过渡态的 133.16 pm 缩短到产物的 97.17 pm, 说明通道(1)的反应过程就是 Si<sup>1</sup>-H<sup>3</sup> 键的断裂和 H<sup>3</sup>-O<sup>4</sup> 键的形成过程, 同理对通道(2)来

说, 键长 C<sup>2</sup>-H<sup>7</sup> 和 H<sup>7</sup>-O<sup>4</sup> 变化较大, 前者从反应物的 108.93 pm 伸长到过渡态的 126.93 pm, 后者从过渡态的 120.67 pm 缩短到产物的 97.17 pm, 说明通道(2)的反应过程就是 C<sup>2</sup>-H<sup>7</sup> 键的断裂和 H<sup>7</sup>-O<sup>4</sup> 键的形成过程。

图 2 为根据 UQCISD(T)/6-311G(d,p)能量绘制的势能剖面, 通道(1)的势垒高度为 30.20 kJ·mol<sup>-1</sup>, 反应热为 -18.01 kJ·mol<sup>-1</sup>, 通道(2)的势垒高度为 56.34 kJ·mol<sup>-1</sup>, 反应热为 -16.66 kJ·mol<sup>-1</sup>。两个反应通道均为放热反应, 通道(1)为主要反应通道, 通道(2)为次要反应通道, CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub>+O 反应的速率常数应该主要由通道(1)决定。

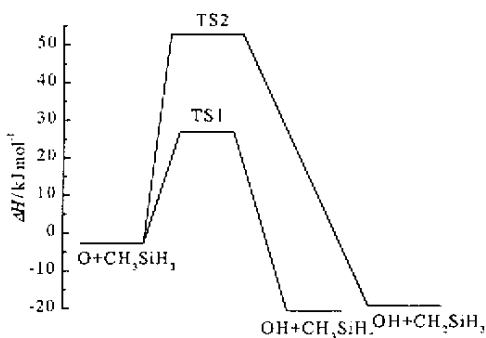


图 2 在 UQCISD(T)/6-311G(d,p)水平下的势能剖面

Fig.2 Energetic profile at the UQCISD(T)/6-311G(d,p) level

表 1 反应途径各驻点的构型、校正振动频率及能量

Table 1 The geometries scaled frequencies and energies of various critical points along reaction path

Properties	CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	TS1	CH <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub>	TS2	CH <sub>2</sub> SiH <sub>3</sub>	OH
Bond Length/pm	C <sup>2</sup> - Si <sup>1</sup>	188.17	187.68	188.71	187.94	185.34
	Si <sup>1</sup> - H <sup>3</sup>	147.71	159.88	-	147.44	147.58
	H <sup>3</sup> - O <sup>4</sup>	-	133.16	-	-	97.17
	Si <sup>1</sup> - H <sup>5</sup>	147.71	147.57	147.82	147.44	147.64
	C <sup>2</sup> - H <sup>7</sup>	108.85	108.93	108.81	126.93	-
	H <sup>7</sup> - O <sup>4</sup>	-	-	-	120.67	-
	C <sup>2</sup> - H <sup>8</sup>	108.85	108.82	108.81	108.68	108.06
Bond Angle(°)	∠C <sup>2</sup> Si <sup>1</sup> H <sup>3</sup>	110.55	108.45	-	110.06	109.80
	∠Si <sup>1</sup> H <sup>3</sup> O <sup>4</sup>	-	164.65	-	-	-
	∠H <sup>5</sup> Si <sup>1</sup> H <sup>3</sup>	110.51	112.24	111.68	109.34	110.72
	∠Si <sup>1</sup> C <sup>2</sup> H <sup>7</sup>	110.02	110.63	110.88	103.55	-
	∠C <sup>2</sup> H <sup>7</sup> O <sup>4</sup>	-	-	-	177.17	-
	∠Si <sup>1</sup> C <sup>2</sup> H <sup>8</sup>	110.02	110.92	110.86	113.25	122.56
Frequency/cm <sup>-1</sup>	3014	3020	3020	3052	3122	3575
	3014	3012	3006	2876	3012	
	2919	2918	2915	2182	2170	
	2163	2178	2159	2178	2163	
	2163	2164	2139	2171	2145	
	2159	1411	1411	1362	1380	
	1414	1408	1410	1149	943	
	1414	1266	1259	1080	935	
	1267	921	916	935	923	
	938	892	863	931	827	
	938	868	833	916	721	
	924	862	662	852	636	
	863	827	560	794	506	
	863	670	503	683	488	
	666	566	177	563	47	
	496	498		519		
	496	437		512		
187	206		362			
	112		130			
	58		94			
	1677i		2032i			
Energy/hartree	- 330.56	- 405.49	- 329.93	- 405.48	- 329.91	- 75.58

### 3.2 构型沿反应途径变化

本文只讨论主要反应通道(1)的反应体系构型沿反应坐标的变化,见图3。由图可知,键长  $C^2 - Si^1$ 、 $Si^1 - H^5$ 、 $C^2 - H^7$  随反应坐标变化很小,而键长  $Si^1 - H^3$  在反应初期几乎不变,在  $s = -0.5$  开始伸长,键长  $H^3 - O^4$  在  $s < 0.5$  内几乎呈线性急剧下降,在  $s > 0.5$  后基本不变。这说明本反应的基元过程主要是旧键  $Si^1 - H^3$  的断裂和新键  $H^3 - O^4$  的形成。

### 3.3 反应速率常数

表2给出了2981000 K理论速率常数  $k$  的计算结果。对经典的  $k^\ddagger$  值采用 Wigner 校正,记为  $k^{\ddagger/w}$ ,对 CVT 的  $k^{CVT}$  值采用 MEPSAG(最小能量途径半经典绝热基态)校正,记为  $k^{CVT/MEPSAG}$ 。

比较表2中的数据可以看出,在低温时对反应通道(1)考虑变分和隧道效应校正均是必要的。且298 K时反应通道(1)的理论速率常数  $k^{CVT/MEPSAG}$  与实验值接近,说明反应(1)为主要通道,这与前面的分析一致。

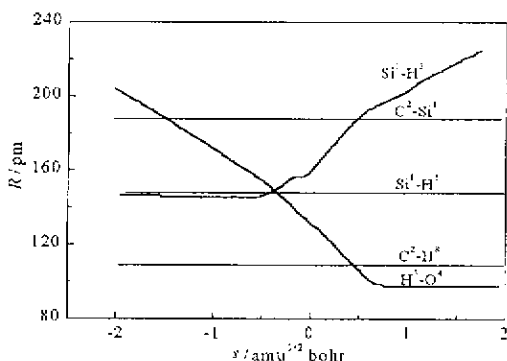


图3 反应(1)体系构型沿反应坐标的变化

Fig.3 Changes of action(1) internuclear distances along the reaction coordinate

表2 反应(1)的反应速率常数  $k$  ( $cm^3 \cdot molecule^{-1} \cdot s^{-1}$ )

Table 2 Reaction rate constants  $k$  ( $cm^3 \cdot molecule^{-1} \cdot s^{-1}$ )

T/K	$k^\ddagger$	$k^{\ddagger/w}$	$k^{CVT}$	$k^{CVT/MEPSAG}$	$k^{EXPT.}$
298	$8.22 \times 10^{-12}$	$4.51 \times 10^{-11}$	$5.44 \times 10^{-13}$	$7.44 \times 10^{-13}$	$8.9 \times 10^{-13}$
400	$1.55 \times 10^{-11}$	$4.26 \times 10^{-11}$	$2.68 \times 10^{-12}$	$2.89 \times 10^{-12}$	
500	$2.20 \times 10^{-11}$	$4.67 \times 10^{-11}$	$5.15 \times 10^{-12}$	$5.13 \times 10^{-12}$	
600	$3.01 \times 10^{-11}$	$5.36 \times 10^{-11}$	$8.41 \times 10^{-12}$	$7.94 \times 10^{-12}$	
700	$3.96 \times 10^{-11}$	$6.25 \times 10^{-11}$	$1.25 \times 10^{-11}$	$1.13 \times 10^{-11}$	
800	$5.09 \times 10^{-11}$	$7.33 \times 10^{-11}$	$1.72 \times 10^{-11}$	$1.53 \times 10^{-11}$	
900	$6.37 \times 10^{-11}$	$8.58 \times 10^{-11}$	$2.26 \times 10^{-11}$	$1.98 \times 10^{-11}$	
1000	$7.80 \times 10^{-11}$	$9.00 \times 10^{-11}$	$2.87 \times 10^{-11}$	$2.50 \times 10^{-11}$	

## 4 结论

由以上分析可知,氧原子O和  $CH_3SiH_3$  反应的主要反应通道是  $O + CH_3SiH_3 \rightarrow CH_3SiH_2 + OH$ 。对此反应通道低温速率常数计算考虑变分和隧道效应校正是必要的。在298 K时,用正则变分过渡态理论和最小能量途径半经典绝热态隧道效应校正的主要通道速率常数值是  $7.44 \times 10^{-13} cm^3/molecule \cdot s$ ,这和实验结果吻合。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Rand R J. *J. Vac. Sci. Technol.* , 1979 , **16** : 420
- [ 2 ] Boyer P K , Roche G A , Ritchie W H , Collins G J. *Appl. Phys. Lett.* , 1982 , **40** : 716
- [ 3 ] Chen J Y , Henderson R C , Hall J T , Peters J W. *J. Electrochem. Soc.* , 1984 , **131** : 2146
- [ 4 ] Horie O , Tæge R , Reimann B , Arthur N L , Potzinger P. *J. Phys. Chem.* , 1991 , **95** : 4393
- [ 5 ] Baldridge K K , Gordon M S , Steekler R , Truhlar D G. *J. Phys. Chem.* , 1989 , **93** : 5107
- [ 6 ] Ishida K , Morokuma K , Komornicki A. *J. Chem. Phys.* , 1977 , **66** : 2153
- [ 7 ] Truhlar D G , Garrett B C , Stecker R , *et al.* . *POLYRATE 7.8 Program* , 1997

## Theoretical Studies on O and CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> Reaction with the Variational Transitional State Theory

Zhang Qingzhu , Wang Shaokun , Liu Chuanpu\* , Zhang Jiguo , Ru Miaoyan , Gu Yueshu  
( *School of Chemistry , State Key Laboratory of Crystal Materials , Shandong University , Jinan 250100* )

**Abstract** The abstract reaction of CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> with O has been studied by using variational transition – state theory , which is based on the information on geometries , frequencies and energies calculated by ab initio along the minimum energy path. The mechanism of this reaction has been revealed. The rate constants of the main path were calculated for the temperature range 2981000K. The result indicates that the variational effect on this reaction is great and the tunneling effect is very obvious at lower temperature. The rate constants calculated match well with the experiment.

**Key words** Variational transition state , Potential surface , Tunneling effect , Rate constants

\* To whom correspondence should be addressed.