

六元和五元环芳香化合物在 Si(001)-2×1 面上的 Diels-Alder 加成反应*

——结合能与芳香化合物共振能的相关性

吕 鑫^{①**} M. C. Lin^② 徐 昕^① 王南钦^① 张乾二^①

(①固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系及物理化学研究所, 厦门 361005; ②Cherry L. Emerson Center for Scientific Computation, Department of Chemistry, Emory University, Atlanta, GA 30322, USA)

摘要 建议了一种能量分解方案用于解释苯与 Si(001)-2×1 面发生[4+2]加成反应时结合能相当低这一有趣现象, 并通过密度泛函簇模型计算证实, 这种能量分解方案可以应用于其他的六元和五元环芳香化合物, 并揭示了这些芳香化合物与 Si(001)-2×1 面发生[4+2]加成反应时, 其结合能与芳香化合物的共振能有较强的相关性.

关键词 硅 芳香化合物 吸附 Diels-Alder 反应 簇模型 密度泛函理论

对π-共轭芳香化合物与半导体硅表面相互作用的研究不仅具有基础研究的意义, 亦具有实际重要性, 如有助于发展高度有序的导电聚合物表面薄膜^[1,2]. 因而, 在这方面的研究日益增多, 如对苯(C₆H₆)^[3]、吡啶(C₅H₅N)^[4]、呋喃(C₄H₄O)^[5,6]、噻吩(C₄H₄S)^[5,7]、吡咯(C₅H₅N)^[5]等在 Si(111)面吸附以及苯^[8~10]和吡咯^[11]在 Si(001)-2×1 面吸附的实验研究, 还有对苯在 Si(001)-2×1 面吸附的理论研究^[12~15]. 其中特别有趣的是, 近期实验和理论研究均表明苯可与 Si(001)-2×1 面弱π成键的 Si = Si 表面位发生[4+2]环合加成反应(即 Diels-Alder 反应), 生成双σ键联的、蝴蝶形表面吸附物, 其吸附能远比普通的共轭双烯(如 1,3-环己二烯(C₆H₈))在同一表面位上的吸附能来得低^[8,12~15]. 这一有趣的现象可归因于苯的芳香化稳定性^[12]. 为此, 我们建议了一种简单的能量分解方案, 将这一[4+2]环合加成反应产物的结合能同苯的共振能相关联. 我们还将证明, 该方案同样适用于其他六元和五元环芳香化合物, 且这些环芳香化合物和表面的[4+2]环合加成反应产物的结合能大小与其共振能大小有较强的依赖关系.

1 能量分解方案

如图 1(a)所示, 我们将苯在 Si(100)面上的[4+2]加成反应过程理想地分解为二步. 第 1 步, 将苯的π-共轭体系理想地定域化, 得到其非芳香性类比物 1,3,5-环己三烯, 这一过程的能耗(ΔE_1)即为苯的共振能(E_R)^[16]. 第 2 步为非芳香性类比物 1,3,5-环己三烯与 Si = Si 表面位的[4+2]加成反应, 该过程放热且其反应热(ΔE_2)应与 1,3-环己二烯在 Si = Si 表面位上相似过程的反应热相近. 由此可推断, 苯和 1,3-环己二烯与 Si = Si 表面位[4+2]加成产物的结合能之差应

2001-06-12 收稿

* 国家自然科学基金、厦门大学和 Emory University Robert. W. Woodruff Professorship 部分资助项目

** E-mail: xinlu@xmu.edu.cn

和两者共振能之差相近。事实的确如此,先前的 B3LYP/6-31G^{**}簇模型计算^[12]预测两者与表面反应产物的结合能之差为 136.3 kJ/mol,与两者共振能之差(约 118.3 kJ/mol)^[16]相近。

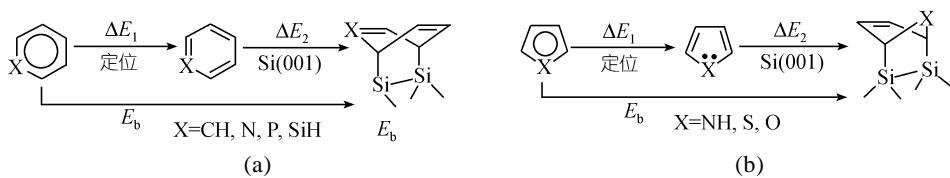


图 1 六元和五元芳香化合物在 Si(001)-2×1 面吸附过程的能量分解方案

图 1(a)还可进一步推广至其他含有一个或多个杂原子的六元环芳香化合物,乃至五元环芳香化合物,如图 1(b)所示。以图 1(a)所给出的一系列六元环芳香化合物为例,它们的非芳香性类比物均与 1,3-环己二烯一样带有定域化双烯,因而在与 Si(001)面发生[4+2]加成反应时就会有相近的ΔE₂ 值。注意到其中苯的共振能最高,可以推断,该序列中其他六元杂环化合物与表面[4+2]加成反应产物的结合能应比苯的更高,且应有如下规律:化合物的共振能愈高,与表面的结合能愈低。可以预测,对图 1(b)中所列五元环化合物应有同样的规律。为证实上述推断,我们采用密度泛函簇模型方法,考查了 6 个六元环化合物(C₆H₆, C₅H₅N, C₅H₆Si, C₅H₅P, C₄H₄N₂ 和 1,3-C₆H₈)和 4 个五元环化合物(C₄H₅N, C₄H₄S, C₄H₄O 和 1,3-C₅H₆)与 Si(001)-2×1 面的 Si=Si 表面位[4+2]加成反应的能量学(表 1)。

表 1 六元和五元环芳香化合物在 Si(001)-2×1 面上[4+2]环合加成反应产物的主要结构和能量参数
(B3LYP/6-31G* 计算结果)

	六元环						五元环			
	C ₆ H ₆	C ₅ H ₅ P	C ₅ H ₅ N	C ₅ H ₆ Si	C ₄ H ₄ N ₂	C ₆ H ₈	C ₄ H ₅ N	C ₄ H ₄ S	C ₄ H ₄ O	C ₅ H ₆
C-Si/nm	0.1976	0.1979	0.1977	0.1978	0.1965	0.1953	0.2010	0.1965	0.1993	0.1965
	0.1976	0.1954 ^{a)}	0.1973 ^{a)}	0.1958 ^{a)}	0.1965	0.1953				
Si-Si-C/(°)	96.2	97.2	95.6	98.3	94.8	96.6	89.2	92.5	88.5	90.4
	96.2	98.3 ^{a)}	95.3 ^{a)}	99.9 ^{a)}	94.8	96.6				
E _b /kJ·mol ⁻¹ ^{b)}	-91.1	-121.2	-106.6	-109.9	-123.7	-234.9	-105.3	-105.5	-128.7	-217.4
E _R /kJ·mol ⁻¹	118.3	108.7	107.0	105.8	94.9	0.0	94.1	69.0	50.6	0.0
ΔE ₂ /kJ·mol ⁻¹ ^{c)}	-209.4	-229.9	-213.6	-215.7	-218.6	-234.9	-199.4	-219.5	-179.3	-217.4

a) 杂原子邻位碳原子的结构参数; b) E_b = E(吸附能/C₉H₁₂) - E(吸附能) - E(C₉H₁₂); c) ΔE₂ = E_b - E_p, 芳香化合物共振能(E_R)取自文献[16]

2 计算模型与方法

我们用 Si₉H₁₂ 簇模型^[12,15]来模拟 Si(001)-2×1 面的 Si=Si 表面位,计算采用杂交的 B3LYP 密度泛函方法^[17,18]和 6-31G* 标准基组,吸附构型在 B3LYP/6-31G* 级别上优化得到且不作任何几何限制,结合能的计算未考虑零点能校正。计算由 Gaussian98 程序包完成^[19]。

3 结果与讨论

表 1 给出了 B3LYP 计算所得的上述六元和五元环化合物与 Si=Si 表面位[4+2]加成反应产物的关键几何参数和结合能数据,同时还列出了 Dewar 等人报道的共振能理论值^[16]。B3LYP/6-31G* 计算结果表明:

(i) 所考查的上述六元和五元环化合物在 Si(001)-2×1 面的[4+2]环合加成反应均为放热, 其产物为双 σ 键联的吸附物, 所生成的两个 Si—C 键长在 0.195~0.201 nm 的范围内.

(ii) 在上述六元和五元环化合物序列中, 非芳香性的 1,3-环己二烯和 1,3-环戊二烯与表面的结合能最大, 而最具芳香性的苯和吡咯与表面的结合能最低.

(iii) 对六元环化合物而言, 计算所得的结合能大小顺序为: C_6H_8 (-234.9 kJ/mol) > $C_4H_4N_2$ (-123.7 kJ/mol) > C_5H_5P (-121.2 kJ/mol) > C_5H_6Si (-109.9 kJ/mol) > C_5H_5N (-106.6 kJ/mol) > C_6H_6 (-91.1 kJ/mol). 如果不考虑 C_5H_5P , 我们发现这一顺序与上述化合物的共振能大小顺序恰好相反. 也就是说, 共振能愈高的化合物与表面的结合能愈低. 对五元环化合物序列也有类似规律, 一个例外是, 芳香性较高的 C_4H_4S 与表面的结合能反而高于芳香性较低的 C_4H_4O 与表面的结合能.

图 2 描述了计算所得表面反应结合能随化合物共振能^[16]变化的规律. 由线性拟合可分别

得到如下 2 个相关函数: $E_b = 1.17 \times E_R - 235.4$ (六元环化合物) 和 $E_b = 1.12 \times E_R - 210.5$ (五元环化合物), 表明了化合物与表面[4+2]加成反应结合能与化合物共振能之间几乎呈线性相关. 六元环化合物序列中的 C_5H_5P 以及五元环化合物序列中的 C_4H_4O 和 C_4H_4S 较为明显地偏离相应的直线, 这可能是其骨架张力与其他同序列化物不同的反映, 也可能是由于共振能的理论预测值不够完备所致. 要知道, 如何确定共振能本身就是一个长期以来一直在争论的问题^[16].

简言之, 我们建议了一种能量分解方案, 用于定性解释苯与 Si(001)-2×1 面发生

图 2 一些六元和五元环化合物在 Si(001)面上[4+2]加成反应结合能的 B3LYP/6-31G* 预测值 (E_b) 与化合物共振能 (E_R) 的线性相关图
六元环化合物: 实线; 五元环化合物: 虚线

[4+2]加成反应时产物结合能相当低这一有趣现象, 并通过密度泛函簇模型计算证实, 这种能量分解方案可以应用于其他的六元和五元环芳香化合物, 并揭示了这些芳香化合物与 Si(001)面发生[4+2]加成反应时, 其结合能与芳香化合物的共振能有较强的相关性. 应该指出的是, 计算中我们还考查了上述芳香化合物与 Si(001)-2×1 面的其他可能吸附构型, 如包含杂原子-表面键的双 σ 键联吸附构型以及 4 重 σ 键联吸附构型等, 其结果将另文发表. 无需赘述, 这一用于理解 Si(001)表面 Diels-Alder 加成反应的能量分解方案同样适用于一般的、发生在芳香化合物和烯烃之间 Diels-Alder 加成反应.

参 考 文 献

- Onganer Y, Saglam M, Turut A, et al. High barrier metallic polymer p-type silicon Schottky diodes. Solid State Electron, 1996, 39: 677~680
- Lonergan M C. A tunable diode based on an inorganic semiconductor vertical bar conjugated polymer interface. Science, 1997, 278: 2103~2106

- 3 Wolkow R A, Moffatt D J. The frustrated motion of benzene on the surface of Si(111). *J Chem Phys*, 1995, 103: 10696 ~ 10700
- 4 MacPherson C D, Leung K T. Electron-induced chemistry of pyridine on Si(111)7×7-a LEED and TDS study. *Surf Sci*, 1995, 324: 202 ~ 210
- 5 MacPherson C D, Hu D Q, Leung K T. Room-temperature adsorption of thiophene and related 5-membered cyclic olefins on Si(111)7×7 by thermal-desorption spectrometry. *Surf Sci*, 1992, 276: 156 ~ 165
- 6 Cao Y, Wang Z, Deng J F, et al. Evidence for dangling bond mediated dimerization of furan on the silicon (111)-(7×7) surface. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 2740 ~ 2743
- 7 Cao Y, Yong K S, Wang Z Q, et al. Dry thienylation of the silicon (111)-(7×7) surface. *J Am Chem Soc*, 2000, 112: 1812 ~ 1813
- 8 Taguchi Y, Fujisawa M, Takaoka T, et al. Adsorbed state of benzene on the Si(100) surface —— thermal-desorption and electron-energy loss spectroscopy studies. *J Chem Phys*, 1991, 95: 6870 ~ 6876
- 9 Lopinski G P, Fortier T M, Moffatt D J, et al. Multiple bonding geometries and binding state conversion of benzene/Si(100). *J Vac Sci Technol*, 1998, A16: 1037 ~ 1042
- 10 Ellison M D, Hamers R J. Reactions of substituted aromatic hydrocarbons with the Si(001) surface. *J Vac Sci Technol*, 2000, A18: 1965 ~ 1970
- 11 Qiao M H, Cao Y, Deng J F, et al. Formation of covalent Si-N linkages on pyrrole functionalized Si(100)-(2×1). *Chem Phys Lett*, 2000, 325: 508 ~ 512
- 12 Konecný R, Doren D J. Cycloaddition reactions of unsaturated hydrocarbons on the Si(100)-(2×1) surface: Theoretical predictions. *Surf Sci*, 1998, 417: 169 ~ 188
- 13 Birkenheuer U, Guteutsch U, Rösch N. Geometrical structure of benzene absorbed on Si(001). *Surf Sci*, 1998, 409: 213 ~ 228
- 14 Wolkow R A, Lopinski G P, Moffatt D J. Resolving organic molecule silicon scanning tunneling microscopy features with molecular orbital methods. *Surf Sci*, 1998, 416: L1107 ~ L1113
- 15 Silvestrelli P L, Ancilotto F, Toigo F. Adsorption of benzene on Si(100) from first principles. *Phys Rev B*, 2000, 62: 1596 ~ 1599
- 16 Dewar M J S, Holder A J. Aromatic energies of some heteroaromatic molecules. *Heterocycles*, 1989, 28: 1135 ~ 1156
- 17 Becke A D. Density-functional thermochemistry. 3. The role of exact exchange. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648 ~ 5652
- 18 Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785 ~ 789
- 19 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1995