

苯在 Si(111)-7 × 7 表面化学吸附的理论研究

李艳茶 王文宁 曹勇 范康年^{*}

(复旦大学化学系 上海 200433)

摘要 采用两种大小不同的原子簇模型 $\text{Si}_{30}\text{H}_{28}$ 和 $\text{Si}_{13}\text{H}_{16}$, 分别用两层 ONIOM 方法(对较大原子簇)和普通量子化学方法(对较小原子簇)考察了苯分子在 Si(111)-7 × 7 表面的化学吸附。对三种可能的吸附物种分别用 DFT 或 HF 方法进行了计算。通过大小原子簇吸附物种的吸附能以及几何构型优化参数的比较发现, 对于稳定的吸附物种, 较小的原子簇基本上可以代替较大的原子簇进行计算, 而对于不太稳定的吸附物种, 就不得不考虑周边原子的影响。计算结果表明苯在 Si(111)-7 × 7 表面的主要吸附物种是双成键的 1,4 加成产物, 不稳定的单吸附物种可能是 1,4 加成物种的前驱态。

关键词 化学吸附, 苯, Si(111)-7 × 7, ONIOM, B3LYP, HF

Theoretical Study of the Chemisorption of Benzene on Si(111)-7 × 7 Surface

LI, Yan-Cha WANG, Wen-Ning CAO, Yong FAN, Kang-Nian^{*}

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract A theoretical modelling approach using small and large silicon clusters respectively has been employed in the investigation of the chemisorption state of benzene on the Si(111)-7 × 7 surface. Three possible binding states were investigated at both HF and DFT levels as well as ONIOM (HF AM1) and ONIOM (B3LYP AM1) methods. 1,4-Di- state was found to be the energetically preferred state. The size effect of cluster has to be considered for the unstable mono- binding state. B3LYP method has much more accuracy than HF method in adsorption energy. Frequency calculation results, matching very well with the HREELS observations, further confirm the 1,4 binding state for benzene chemisorption. No transition state was found from mono- bonding state to 1,4 binding state by our theoretical calculation, so the adsorption mechanism of benzene on Si(111)-7 × 7 surface was proposed. It is that firstly benzene molecules are weakly trapped into a mono- bonding precursor state, which subsequently decay into a stable di- bonded chemisorbed state.

Keywords chemisorption, benzene, Si(111)-7 × 7 surface, ONIOM, B3LYP, HF

由于在微电子器件方面的广泛应用^[1]和在气相蒸汽沉积法中形成 Si—C 薄膜的巨大用途^[2], 不饱和碳氢化合物在硅单晶表面上的反应越来越受到人们重视。对于苯在 Si(100)-2 × 1 面上吸附的理论研究^[3~5]已经非常详尽了, 一般认为其产物主要有类 1,4-环己二烯和 1,3-环己二烯两种吸附物种, 另外还存在一种苯的四重单键键合的复合表面物种。相

比之下, 有关苯在 Si(111)-7 × 7 面上化学吸附的研究无论是理论还是实验都很少。在实验上曾出现两种不同的观点, 早在 1991 年, MacPherson 等^[6]利用 TDS 手段研究认为苯分子在 Si(111)-7 × 7 面上的吸附仅产生一个 -型络合物, 即苯环的大键与硅表面悬空键形成的一个络合物, 后来 Taguchi 等^[7]通过 TDS 以及 HREELS 等手段也得到了类似的结果。然

* E-mail: knfan@fudan.edu.cn

Received September 18, 2001; revised December 6, 2001; accepted December 17, 2001.

国家自然科学基金(No. 29892176)重大项目。

而在一篇最近报道的光电子能谱研究中,Carbone 等^[8]发现在化学吸附的苯中的“e”轨道的去简并现象。这一发现强烈表明苯分子的化学吸附将直接导致分子对称性的降低,并进一步推测苯分子的化学吸附同时包含了一个表面吸附原子与一个次表层的剩余原子。吸附中间体被认为具有介于苯分子与 1,4-环己二烯之间的几何结构。该篇工作无疑与原先人们提出的π键合构型的吸附模型有着本质上的差异。最近 Cao 等^[9]利用 TDS 和 HREELS 等手段也对苯在 Si(111)-7×7 表面的化学吸附机理进行了研究,并且提出了一种“双自由基表面加成机理”。他们认为吸附过程是分步进行的:首先苯以弱吸附的形式在 Si(111)-7×7 表面形成单键构型的前驱态吸附物种,然后该吸附物种迅速地衰变为比较稳定的双键成键的化学吸附物种。后来他们用微扰的非局部密度泛函方法 pBP86 进行理论计算^[10]也证实了这一稳定的双键 1,4 吸附物种。我们理论研究的出发点就是在这些实验结果的基础上使用精确的从头计算方法来研究苯在 Si(111)-7×7 表面上的化学吸附。

Cao 等虽然已经从理论上证实了 1,4 吸附物种是稳定的物种这一实验结果,但是他们对实验上有可能存在的单吸附物种并未加以验证,而且对吸附机理没有进行讨论。我们的理论工作在这方面进行了探索,对单键吸附物种进行了计算,并且对其吸附机理进行了讨论。

1 模型以及计算方法

1.1 模型

自从 1959 年发现在 Si(111) 表面存在 7×7 重构^[11]以来,由于其结构的复杂性,一直为人们所研究,最后以日本学者 Takayanagi 等^[12]1985 年提出的二聚体-吸附原子-堆积错位(DAS)模型最为合理而被大家所接受。图 1 中我们给出了该 DAS 模型的俯视和侧视图。它包含了 49 个硅原子所占的范围,从第二层原子起即存在堆积错位,但堆积错位仅在半个表面单胞(即三角亚单胞)内存在(见图 1 的左半部),右侧为无错位单胞,左侧为错位单胞。在 Si(111)-7×7 表面存在着十九根悬空键,表层原子含有一根硅悬空键称为吸附原子,次表层原子含有一根硅悬空键叫剩余原子。这十九根悬空键可归纳为 7 种不同的类型:四种来源于吸附原子(分别位于有错位和无错位亚单胞内的顶角吸附原子或中心吸附

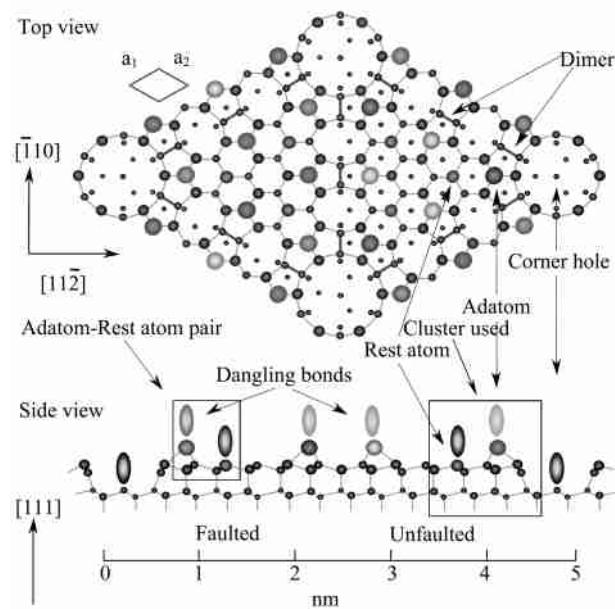


图 1 Si(111)-7×7 表面重构的二聚体-吸附原子-堆积错位(DAS)原子结构模型的顶视图与侧视图
用从小到大的球来表示硅原子离表面的远近。左侧为有错位亚单胞,右侧则为无错位亚单胞。只有吸附原子(adatoms),剩余原子(rest atoms)及顶角空缺原子(corner hole atoms)具有硅悬键(dangling bond)。吸附原子则可据其空间分布大致分为中心吸附原子与顶角吸附原子。

Figure 1 Dimer-adatom stacking fault (DAS) model of the atomic structure of the Si(111)-7×7 surface

The faulted half of the unit cell is at right and the unfaulted at left. Only adatoms, rest atoms and corner hole atoms have dangling bonds. The adatoms are divided into the corner adatoms and the center adatoms.

原子),两种来自剩余原子(分别在有错位以及无错位亚单胞内),最后一种来自顶角空缺。分别有 12 根悬空键来自吸附原子,6 根来自剩余原子,还有一根来自顶角空缺原子。根据文献的有关报道,双键加成吸附至少包括一对吸附原子和剩余原子,因此我们选取了两种大小不同的原子簇 I(Si₃₀H₂₈) 和原子簇 II(Si₁₃H₁₆),分别用于 ONIOM 方法和普通原子簇模型的计算,它们均含有类似的 DAS 结构(在图 1 中用方框表示),即包括一个未错位的剩余原子和一个顶角吸附原子以及两个二聚体,原子簇 II 是原子簇 I 的进一步简化。所选原子簇的结构参数来源于文献^[13]中根据 LEED 数据优化的结果。除了剩余原子和吸附原子保留了各自的悬空键之外,其余的硅原子都用氢原子饱和,并使其维持四面体构型。剩余原子与吸附原子的距离为 0.4568 nm,在垂直高度上相差约 0.1 nm,二聚体中两个硅原子间距离为 0.245 nm,硅氢键键长为 0.15 nm. III 和 IV 是苯分子

对位上的两个碳原子分别连接到这两个硅原子簇的剩余原子和吸附原子上,我们称之为 1,4 吸附物种,而且针对 Cao 等提出的苯在 Si(111)-7×7 的化学吸附反应:首先生成不太稳定的单键吸附产物中间体,然后迅速地转变为稳定的双键的吸附产物这个假设,我们还计算了另外两种吸附物种,即图 2 中的 V 和 VI 以及 VII 和 VIII。这是苯分子中的一个碳原子分别吸附到硅原子簇上的吸附原子或剩余原子上,我们分别称它们为顶角吸附物种,剩余吸附物种。进行构型优化时,除剩余原子、吸附原子以及苯分子可以移动以外,其他的氢原子和硅原子都固定于初始构型。

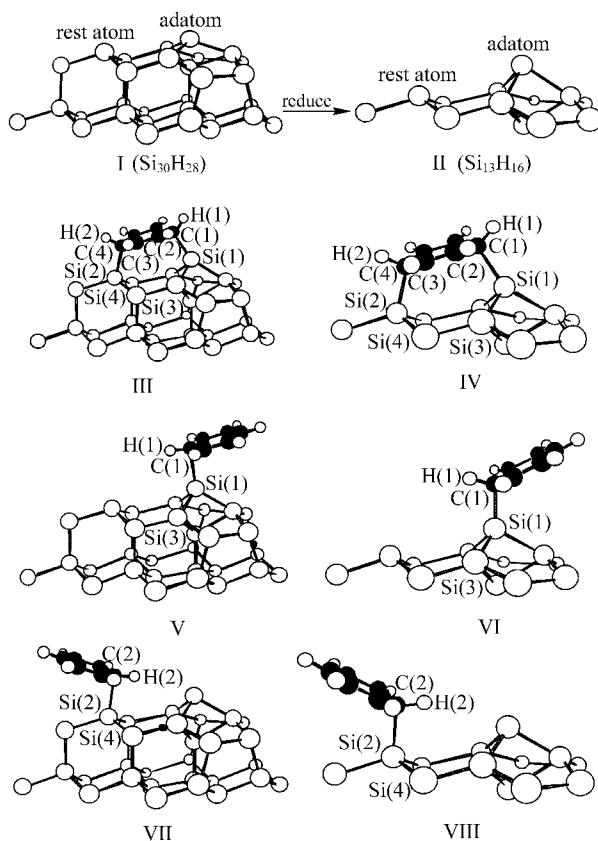


图 2 硅原子簇模型以及苯吸附物种优化构型

Figure 2 The silicon cluster models and the optimized structures with benzene adsorption on the surface

1.2 计算方法

我们采用 Hartree-Fock 方法^[14]和密度泛函方法 B3LYP^[15]计算了较小的原子簇以及其对应的吸附物种,而用两层的 ONIOM^[16]方法对较大的原子簇及其对应的吸附物种进行计算。ONIOM 方法是由 Morokuma

等^[17~19]发展起来并已吸收到 Gaussian 98 程序包^[20]中。这个方法的基本原理是对体系中相互作用直接涉及的少数原子采用高级别的方法进行精确计算,而对不直接涉及相互作用的环境采用低级别的方法进行计算。该方法的优点是在不降低精确度的同时又能很好地考虑环境的影响。到目前为止,这种方法大部分用于大的有机分子和有机金属络合体系。最近我们实验室将其应用于金属表面化学体系,其结果也令人满意^[21]。另外 Shoemaker 等^[22]首先将他们改进过的 IMOMM 方法(类似于 ONIOM 方法),即 SIMOMM 方法,应用到硅表面的模拟,在研究吸附物种和过渡态的几何构型优化方面结果也很令人可喜。为了减少计算时间和实现大原子簇体系的计算,我们也选择了 ONIOM 方法。苯分子和 Si₃₀H₂₈的大原子簇体系中较小的内层模型体系为苯分子和 Si₁₃-H₁₆,用较为精确的方法(DFT 或者 HF)计算,而对其余部分作为环境使用半经验的 AM1^[23]方法。所使用的基组为 6-31G **^[20],所有的计算都使用 Gaussian 98 程序包。

2 结果与讨论

用 ONIOM (HF AM1) 方法和 HF 方法计算的这三种吸附物种的吸附能列在表 1 中。我们发现无论是 ONIOM 方法还是 HF 方法,只有 1,4 吸附物种的吸附能是正值(吸附能计算公式: $E_{\text{吸附能}} = -(E_{\text{吸附体系}} - E_{\text{苯}} - E_{\text{硅原子簇}})$, 其值越正, 代表越稳定; 越负, 表示越不稳定), 而且其吸附能远远大于另外两种单键吸附物种, 可以认为 1,4 吸附物种是苯分子化学吸附的最稳定态。比较 ONIOM (HF AM1) 方法与 HF 方法得出的吸附能, 对于 1,4 吸附物种, 两者相差 6.28 kJ/mol。对于剩余吸附物种其差值仅为 0.42 kJ/mol, 而对于顶角吸附物种却要稍微大一点, 为 18.42 kJ/mol。从表 1 中几何构型优化的参数来看, 用 ONIOM (HF AM1) 方法和 HF 方法计算出来的 1,4 吸附物种的键长相差不超过 0.0002 nm, 键角也不超过 0.1°, 非常一致。对剩余吸附物种, Si-C 键长两者相差 0.007 nm。而对顶角吸附物种, 两种方法的计算结果有一定差异, 用 ONIOM (HF AM1) 方法得到的 Si-C 键长为 0.2269 nm, 用 HF 方法得到的 Si-C 键长为 0.2328 nm。由此看来在这里不得不考虑原子簇尺寸效应, 即周边原子的环境影响不可忽略。

表 1 ONIOM (HF AM1) 与 HF 方法计算的吸附能与几何构型参数

Table 1 Adsorption energies and geometrical parameters of structures optimized by HF and ONIOM (HF AM1)

	HF ^a	ONIOM (HF AM1) ^b
Adsorption energies ^c (kJ/mol)		
1,4 Bonding species	25.96	19.68
Corner bonding species	-179.2	-160.7
Rest bonding species	-112.6	-113.04
Geometrical parameters of the 1,4 di-bonding state		
$D[\text{Si}(1)-\text{Si}(2)]$	0.4372 nm	0.4367 nm
$D[\text{Si}(1)-\text{C}(1)]/D[\text{Si}(2)-\text{C}(4)]$	0.1994/0.2009 nm	0.1995/0.2007 nm
$\text{Si}(3)\text{Si}(1)\text{C}(1)/\text{Si}(4)\text{Si}(2)\text{C}(4)$	109.8° 105.9°	109.8° 105.8°
$\text{Si}(1)\text{C}(1)\text{H}(1)/\text{Si}(2)\text{C}(4)\text{H}(2)$	111.8° 105.6°	111.8° 105.7°
Geometrical parameters of the corner adatom adsorbed structure		
$D[\text{Si}(1)-\text{Si}(2)]$	0.4518 nm	0.4538 nm
$D[\text{Si}(1)-\text{C}(1)]$	0.2328 nm	0.2269 nm
$\text{Si}(3)\text{Si}(1)\text{C}(1)$	119.4°	119.2°
$\text{Si}(1)\text{C}(1)\text{H}(1)$	89.9°	90.9°
Geometrical parameters of the rest atom adsorbed structure		
$D[\text{Si}(1)-\text{Si}(2)]$	0.4776 nm	0.4764 nm
$D[\text{Si}(2)-\text{C}(2)]$	0.2334 nm	0.2404 nm
$\text{Si}(4)\text{Si}(2)\text{C}(2)$	101.4°	101.1°
$\text{Si}(2)\text{C}(2)\text{H}(2)$	90.8°	90.2°

^a Small cluster; ^b large cluster; ^c the formula of adsorption energy: $E_{\text{adsorption energy}} = - (E_{\text{the adsorbed system}} - E_{\text{benzene}} - E_{\text{silicon cluster}})$.

表 2 是用 ONIOM (B3LYP AM1) 方法与 B3LYP 方法的计算结果, 与 HF 方法相比总体趋势是一致的。对 1,4 吸附物种, 吸附能方面仅相差 5.86 kJ/mol, 而剩余吸附物种的就更小, 仅为 0.42 kJ/mol。但

是顶角吸附物种两者差别很显著, 吸附能相差近 41.87 kJ/mol, 几何构型参数也有较大差异, 说明原子簇尺寸效应在此起了较大的作用。

表 2 ONIOM(B3LYP AM1) 与 B3LYP 方法计算的吸附能与几何构型参数

Table 2 Adsorption energies and geometrical parameters of structures optimized by B3LYP and ONIOM (B3LYP AM1)

	B3LYP ^a	ONIOM (B3LYP AM1) ^b
Adsorption energies ^c (kJ/mol)		
1,4 Bonding species	97.13	91.27
Corner bonding species	-3.35	-44.80
Rest bonding species	-26.80	-27.21
Geometrical parameters of the 1,4 di-bonding structure		
$D[\text{Si}(1)-\text{Si}(2)]$	0.4389 nm	0.4385 nm
$D[\text{Si}(1)-\text{C}(1)]/D[\text{Si}(2)-\text{C}(4)]$	0.2032/0.2029 nm	0.2034/0.2026 nm
$\text{Si}(3)\text{Si}(1)\text{C}(1)/\text{Si}(4)\text{Si}(2)\text{C}(4)$	106.3° 111.7°	106.3° 111.7°
$\text{Si}(1)\text{C}(1)\text{H}(1)/\text{Si}(2)\text{C}(4)\text{H}(2)$	109.4° 103.9°	109.5° 103.9°
Geometrical parameters of the corner adatom adsorbed structure		
$D[\text{Si}(1)-\text{Si}(2)]$	0.4659 nm	0.4616 nm
$D[\text{Si}(1)-\text{C}(1)]$	0.1995 nm	0.2214 nm
$\text{Si}(3)\text{Si}(1)\text{C}(1)$	126.1°	126.0°
$\text{Si}(1)\text{C}(1)\text{H}(1)$	101.5°	95.2°
Geometrical parameters of the rest atom adsorbed structure		
$D[\text{Si}(1)-\text{Si}(2)]$	0.4680 nm	0.4675 nm
$D[\text{Si}(2)-\text{C}(2)]$	0.2216 nm	0.2262 nm
$\text{Si}(4)\text{Si}(2)\text{C}(2)$	102.5°	102.5°
$\text{Si}(2)\text{C}(2)\text{H}(2)$	92.3°	91.4°

^a Small cluster; ^b large cluster; ^c the formula of adsorption energy: $E_{\text{adsorption energy}} = - (E_{\text{the adsorbed system}} - E_{\text{benzene}} - E_{\text{silicon cluster}})$.

我们再由表 1 和表 2, 比较小原子簇的计算结果。发现用 B3LYP 方法计算出来的 1,4 吸附物种的吸附能与 HF 方法的相差 71.18 kJ/mol, 比较大。前者的吸附能 (97.13 kJ/mol) 与 TDS 实验值 (92.11 kJ/mol) 基本一致 [虽然严格地讲 TDS 数据只能表明动力学信息 (脱附能垒), 而不能直接地反映热力学性质 (吸附能)], 但是在不需要较大势垒的吸附情况下, 脱附活化能近似地等于吸附能]. HF 方法计算得到的吸附能只有 25.96 kJ/mol, 远远小于实验值 (92.11 kJ/mol), 由于未考虑相关能, 在吸附能计算方面, HF 方法的可信度远低于 B3LYP 方法。值得一提的是, Cao 等也用原子簇模型计算了双键 1,4 吸附物种, 不过他们使用的是另外一种密度泛函方法, 即 pBP86/DN **, 所选的模型为 Si_9H_{12} , 得到的吸附能为 100.9 kJ/mol, 与实验值相差 8.79 kJ/mol, 我们在 $\text{Si}_{30}\text{H}_{28}$ 原子簇上的 ONIOM (B3LYP AM1) 结果与实验仅差 0.84 kJ/mol。

表 2 中, 用 B3LYP 方法计算的两种单吸附物种的吸附能分别为 3.35 和 26.80 kJ/mol, 其吸附能为负值, 与 HF 方法的结果一样, 稳定性远远小于 1,4 吸附物种, 说明不是主要的吸附物种。1,4 吸附物种比其他两种单键吸附物种在热力学上都要稳定得多, 是苯吸附到 Si(111)-7 × 7 面上的稳定产物, 这也与前人的实验、理论相一致。对于单键吸附物种具有负的吸附能, 可以解释为, 当苯分子上的一个碳原子连接到硅原子簇上的一根悬空键上时, 打破了苯环原有的大共轭, 虽然形成 Si—C 键会释放出一部分能量, 但这远不能达到让单吸附物种稳定的要

求。

在 IV 中苯分子的 1,4 位碳原子与硅原子簇上相邻的吸附原子 - 剩余原子对上的硅悬键直接成键, C(1) 与 C(4) 原子形成 sp^3 杂化并导致类 1,4 环己二烯结构的表面物种。计算得到的 C(2)—C(3) 键长为 0.1347 nm, 与乙烯中 C=C 键长约 0.132 nm 相当接近, 说明 C(2) 与 C(3) 这两种碳原子具有 sp^2 杂化特征。而 1,4 位碳原子具有 sp^3 杂化特征, 从而失去了大键共轭。事实上, C(1) 和 C(2) 的键长为 0.15 nm, 与金刚石中的 C—C 键长 0.154 nm 非常接近, Si—C 键长的计算结果为 0.2032 (0.2029) nm, 与已知的典型的 Si—C 键长 (0.18 ~ 0.21 nm) 比较接近。计算结果表明, 在苯分子与表面的吸附原子 - 剩余原子对成键后, 硅原子对间距离明显地缩短, 由原先的 0.4568 nm 减小为 0.4389 nm。SiCH 的键角为 109.5 与四面体键角一致, 说明此碳原子已由 sp^2 杂化态转为 sp^3 杂化态。对顶角吸附, 其 Si—C 键长为 0.1995 nm, 在典型的 Si—C 键长 (0.18 ~ 0.21 nm) 范围之内。而剩余吸附态稍长, 为 0.2214 nm。

另外, 我们对小原子簇中的双键 1,4 吸附物种用 B3LYP 方法进行了频率的计算。计算的简谐振动频率与实验值均列在表 3。发现计算结果与实验数据 (HREELS) 非常吻合, 特别是 Si—C 键的伸缩振动非常明显。C—H 和 C=C 键的伸缩振动模式也和实验值非常符合, 进一步证实了类 1,4-环己二烯束缚态的存在。这也是苯分子在 Si(111)-7 × 7 表面吸附形成键的一个最有利的直接的证明。

表 3 双键 1,4 吸附物种的 B3LYP/6-31G ** 方法计算振动频率 (cm^{-1}) 与实验结果的比较

Table 3 Vibrational frequencies (cm^{-1}) of HREELS data and DFT (B3LYP/6-31G **) calculations of 1,4 dir-bonding structure

Normal mode description	HREELS results of $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ ^a	B3LYP/6-31G ** ^b
Si—C stretching	540	544
Si—C stretching	—	673
Si—C stretching	—	698
C=C stretching	1582	1563
C=C stretching	1635	1613
		2880
C—H stretching (sp^3)	2920	2930
		3012
C—H stretching (sp^2)	3025	3013
		3032
		3034

^a Reference [9]; ^b the present work

为了进一步了解苯在 Si(111)-7×7 表面的化学吸附机理, 我们试图寻找从单吸附物种到 1,4 吸附物种的过渡态, 但是采用了各种方法还是未发现其过渡态。一种可能原因是从单吸附物种到 1,4 吸附物种的势能面非常的平坦, 不需要过高的能垒就能完成从不稳定到稳定态的转变。另外一种可能情况是我们的计算方法和精度的限制。根据现有结果可以大致推测苯分子在 Si(111)-7×7 上的化学吸附机理, 应该是先形成不太稳定的单键吸附物种, 然后迅速地转变成稳定的双键吸附物种, 与 Cao 等^[9]实验提出的假设相一致。

前面 Cao 等^[10]用理论的方法发现了 1,2 加成物种, 但在我们的计算中, 并未发现此类 1,2 加成物种的存在, 即苯分子中的相邻两个碳原子连接到吸附原子 - 剩余原子对上, 形成类 1,3-环己二烯。由于苯环中两个相邻 C-C 间的键长为 0.139 nm, 而剩余原子和吸附原子之间的距离约为 0.457 nm, 其长度将近是 C-C 键长的两倍, 它们要成键是很困难的。即使形成了这种 1,2 吸附物种, 也会使体系产生较大的结构应力, 极不稳定, 很容易转化成更稳定的物种, 而且实验上也并未发现这种吸附物种存在的根据。

3 结论

苯分子在 Si(111)-7×7 表面的化学吸附反应生成的主要产物是双键 1,4 吸附物种, 其次是顶角吸附物种和剩余吸附物种。频率计算结果与 HREELS 的结果匹配得很好, 更进一步证实了化学吸附时苯分子中两个对位碳原子以双键形式连接到 Si(111)-7×7 表面相邻吸附原子及剩余原子上, 形成类 1,4-环己二烯结构的加成物种, 在计算过程中我们并未发现 1,2 加成吸附物种。

通过 ONIOM 方法的应用, 我们认为对双键 1,4 吸附物种, 原子簇的尺寸效应很不明显, 用较小的原子簇就足以得到可靠的结果。但对于不稳定吸附物种的预测需考虑尺寸效应。在吸附能的预测上, B3LYP 方法的计算结果, 比 HF 方法精确得多。

通过对过渡态的搜索, 我们认为苯在 Si(111)-7×7 上的化学吸附机理应该是先生成不太稳定的单吸附物种, 然后迅速地转变为较稳定的双吸附物种。

另外, 因为在一个 DAS-(7×7) 表面单胞内至少有两种性质不同的吸附原子, 即中心吸附原子和顶角吸附原子, 所以我们目前的结果还不能提供有关

苯分子在 Si(111)-7×7 表面上位置选择性吸附方面的信息, 这一方面有待进一步研究。

References

- Yi, J. W.; Lee, Y. H.; Farouk, B. *Thin Solid Films* **1998**, *409*, 228.
- Singh, J. J. *Mater. Eng. Perform.* **1994**, *3*, 378.
- Birkenheuer, U.; Gutdeutsch, U.; Rösch, N. *Surf. Sci.* **1998**, *408*, 5554.
- Wolkow, R. A.; Lopinski, G. P.; Moffatt, D. J. *Surf. Sci.* **1998**, *416*, L1107.
- Jeong, H. D.; Ryu, S.; Lee, Y. S.; Kim, S. *Surf. Sci.* **1995**, *344*, L1226.
- MacPherson, C. D.; Hu, D. Q.; Leung, K. T. *Solid State Commun.* **1991**, *80*, 217.
- Taguchi, Y.; Fujisawa, M.; Nishijima, M. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *178*, 363.
- Carbone, M.; Piancastelli, M. N.; Zanoni, R.; Comtet, G.; Dujardin, G.; Hellner, L. *Surf. Sci.* **1998**, *407*, 275.
- Cao, Y.; Wei, X. M.; Chin, W. S.; Lai, Y. H.; Deng, J. F.; Bernasek, S. L.; Xu, G. Q. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5698.
- Wang, Z. H.; Cao, Y.; Xu, G. Q. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *338*, 7.
- Schlier, R. E.; Farnsworth, H. E. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 917.
- Takayanagi, K.; Tanishiro, T.; Takahashi, S.; Takahashi, M. *J. Vac. Sci. Technol., A* **1985**, *3*, 1503.
- Tong, S. Y.; Huang, H.; Wei, C. M. *J. Vac. Sci. Technol., A* **1988**, *6*(3), 615.
- Roothan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *69*, 23.
- (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785.
(b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- (a) Dapprich, S.; Komaromi, I.; Byun, K. S.; Morokuma, K. *J. Mol. Struct. - Theochem.* **1999**, *462*, 1.
(b) Vreven, T.; Morokuma, K.; *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*(16), 1419.
- Vreven, T.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*(19), 8799.
- Froese, R. D. J.; Humber, S.; Svensson, M.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*(2), 227.
- Vreven, T.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*(8), 2969.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R.

- E. ; Burant , J. C. ; Dapprich , S. ; Millam , J. M. ; Daniels , A. D. ; Kudin , K. N. ; Strain , M. C. ; Farkas , O. ; Tomasi , J. ; Barone , V. ; Cossi , M. ; Cammi , R. ; Mennucci , B. ; Pomelli , C. ; Adamo , C. ; Clifford , S. ; Ochterski , J. ; Petersson , G. A. ; Ayala , P. Y. ; Cui , Q. ; Morokuma , K. ; Malick , D. K. ; Rabuck , A. D. ; Raghavachari , K. ; Foresman , J. B. ; Cioslowski , J. ; Ortiz , J. V. ; Baboul , A. G. ; Stefanov , B. B. ; Liu , G. ; Liashenko , A. ; Piskorz , P. ; Komaromi , I. ; Comperts , R. ; Martin , R. L. ; Fox , D. J. ; Keith , T. ; AlLaham , M. A. ; Peng , C. Y. ; Nanayakkara , A. ; Gonzalez , C. ; Challacombe , M. ; Gill , P. M. W. ; Johnson , B. ; Chen , W. ; Wong , M. W. ; Andres , J. L. ; Gonzalez , C. ; Head Gordon , M. ; Replogle , E. S. ; Pople , J. A. Gaussian 98 , Revision A.7 , Gaussian , Inc. Pittsburgh PA , 1998 .
- 21 Tang , H. R. ; Fan , K. N. *Chem. Phys. Lett.* **2000** , 330 , 509 .
- 22 Shoemaker , J. R. ; Burggraf , L. W. ; Gordon , M. S. *J. Phys. Chem. A* **1999** , 103 , 3245 .
- 23 Dewar , M. J. S. ; Zoebisch , E. G. ; Healy , E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1985** , 107 , 3902 .

(A0109186 LI, L. T. ; LING, J.)

QSPR Studies on Solubilities of Some Given Solutes in Pure Solvents Using Frontier Orbital Energies and Theoretical Descriptors Derived from Electrostatic Potentials on Molecular Surface

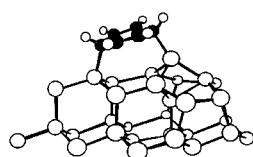
SHANG, Zhi-Cai; ZOU, Jian-Wei; HUANG, Mei-Lan; YU, Qing-Sen

Acta Chimica Sinica 2002, 60(4), 647

$$\log X_2 = aV_{s,\min} + bV_{s,\max} + c + d + e \text{ HOMO} + f \text{ LUMO} + g$$

Solubilities of given solutes in pure solvents can be well expressed in terms of four theoretical descriptors derived from electrostatic potentials on molecular surface V_{\min} , $V_{s,\max}$, , and the frontier orbit energies

Theoretical Study of the Chemisorption of Benzene on Si(111)-7×7 Surface



LI, Yan-Cha; WANG, Wei-Ning; CAO, Yong; FAN, Kang-Nian

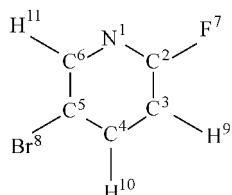
Acta Chimica Sinica 2002, 60(4), 653

A theoretical modeling approach using small and large silicon clusters respectively has been employed in the investigation of the chemisorption state of benzene on the Si(111)-7×7 surface. 1,4 Dir state was found to be the energetically more preferred state than the other two mono- binding states. The adsorption mechanism was proposed that firstly benzene molecules are weakly trapped into a monor bonding precursor state, which subsequently decay into a stable dir bonded chemisorbed state.

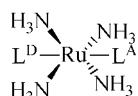
Density Functional Theory Studies on Vibrational Spectra of 2 Fluoro-5-bromopyridine

GUO, Yong; XIE, Dai-Qian; XUE, Ying; YAN, Guo-Sen

Acta Chimica Sinica 2002, 60(4), 660



TDDFT and ab initio Study on the Quadratic Hyperpolarizabilities of trans-Tetraammine Ruthenium () Complexes



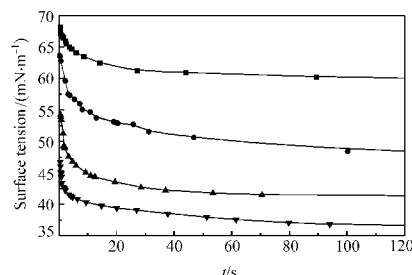
D: donor substituted
A: accepter substituted

LIN, Chen-Sheng; WU, Ke-Chen; Snijders, Jaap G.; SA, Rong-Jian; CHEN, Xi-Hua

Acta Chimica Sinica 2002, 60(4), 664

The hyperpolarizabilities values of *trans*-tetraammineruthenium () complexes with different donor/ accepter substituted were studied by using the TDDFT and *ab initio* HF method.

Study on the Dynamic Surface Tension and Adsorption Kinetics of C₁₈DAC



The dynamic surface tension (DST) of octadecyldimethylammonium chloride (C₁₈ DAC) was measured using the maximum bubble pressure method. The effects of (C₁₈ DAC) concentration and temperature of DST have been investigated systematically and the parameters

CHEN, Wei-Jun; LI, Gao-Zuo; CHAI, Jin-Ling; LI, Ying; ZHANG, Zhi-Guo

Acta Chimica Sinica 2002, 60(4), 669

(n , t_1 , t^* , t_m , $R_{1/2}$) have also been calculated out. Combined with Word-Tordai equation, the effective diffusion coefficient D_a and the adsorption barrier E_a were obtained. The adsorption mechanism was studied and the physical meaning of DST parameters was also discussed.