

## 某些过渡金属钌配合物非线性光学性能的从头算和密度泛函理论研究

林晨升<sup>a</sup> 吴克琛<sup>\*, a</sup> Snijders, Jaap G.<sup>b</sup> 洒荣建<sup>a</sup> 陈锡华<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup> 中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室 福州 350002)

(<sup>b</sup> Theoretical Chemistry Group, Materials Sciences Center, Rijksuniversiteit Groningen, AG 4797 Groningen, The Netherlands)

**摘要** 实验发现金属钌的某些配合物具有大的非线性光学性能. 我们的理论研究表明金属钌配合物  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{L}^{\text{D}}\text{L}^{\text{A}}]^{n+}$  ( $n = 2, 3$ ;  $\text{L}^{\text{D}}, \text{L}^{\text{A}}$  = 吡啶衍生物配体) 的非线性光学性能取决于推电子基团  $\text{L}^{\text{D}}$  的给电子能力以及拉电子基团  $\text{L}^{\text{A}}$  的受电子能力.  $\text{L}^{\text{D}}$  和  $\text{L}^{\text{A}}$  的推拉电子能力越强越有利于提高配合物的二阶非线性光学系数, 因此带正电荷的  $\text{L}^{\text{A}}$  能大幅度提高  $\chi^{(2)}$  值. 虽然增加共轭体系的长度有利于提高  $\chi^{(2)}$  值, 但在 Ru 的配合物中, 吡啶环间或吡啶环与苯环间不一定要保持共面也会有大的  $\chi^{(2)}$  值. DFT 和 *ab initio* 方法的计算结果对比表明, 对于含过渡金属 Ru 的化合物, 在 HF 水平上难以得到满意的结论, 由从头算有限场方法计算得到的  $\chi^{(2)}$  值偏小, 而用 TDDFT 方法能得到可与实验值符合较好的结果.

**关键词** Ru 配合物, 二阶非线性光学系数, 密度泛函理论方法, 从头算

## TDDFT and *ab initio* Study on the Quadratic Hyperpolarizabilities of *trans*-Tetraammineruthenium( ) Complexes

LIN, Chen-Sheng<sup>a</sup> WU, Ke-Chen<sup>\*, a</sup> Snijders, Jaap G.<sup>b</sup>

SA, Rong-Jian<sup>a</sup> CHEN, Xi-Hua<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fuzhou 350002)

(<sup>b</sup> Theoretical Chemistry Group, Materials Sciences Center, Rijksuniversiteit Groningen, AG 4797 Groningen, The Netherlands)

**Abstract** A series of large molecular quadratic hyperpolarizabilities in donor/accepter substituted *trans*-tetraammineruthenium(II) complexes  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{L}^{\text{D}}\text{L}^{\text{A}}]^{n+}$  ( $n = 2, \text{L}^{\text{D}} = 4\text{-(dimethylamino)pyridine}, \text{L}^{\text{A}} = 4\text{-pyridinecarboxaldehyde (1)}, 4\text{-acetylpyridine (2)}, \text{ethyl isonicotinate (3)}, \text{or } n = 3, \text{L}^{\text{A}} = N\text{-methyl-4,4-bipyridinium (4)}, N\text{-(4-acetylphenyl)-4,4-bipyridinium (4-AcPhQ}^+ \text{ (5)}, \text{and } n = 3, \text{L}^{\text{D}} = \text{NH}_3, \text{L}^{\text{A}} = (4\text{-AcPhQ}^+ \text{ (6)} has been studied by using the TDDFT and *ab initio* HF method. It is found that the magnitude of the static hyperpolarizabilities  $\chi_0$  increases as the donor/accepter strength of  $\text{L}^{\text{D}}/\text{L}^{\text{A}}$  increases. The co-planes of pyridine or benzene ring are not necessary to maintain the large nonlinear optic properties. According to our study on Ru complexes, TDDFT method is more reliable than HF method in  $\chi^{(2)}$ -calculation.$

**Key words** tetraammineruthenium( ), hyperpolarizability, DFT, *ab initio*

激光的广泛应用及其非线性光学效应的发现对相关的材料设计提出了越来越高的要求. 目前实用

化的非线性光学材料仍然是以无机晶体 (如 BBO, LBO, KTP 等) 为主, 有机材料 (如 MHBA, PNA, MNA

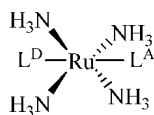
\* E-mail: wk@ms.fjirsm.ac.cn

Received October 8, 2001; revised November 26, 2001; accepted January 10, 2002.

国家自然科学基金 (Nos. 69978021, 20173064) 和福建省自然科学基金 (No. E9910030) 资助项目.

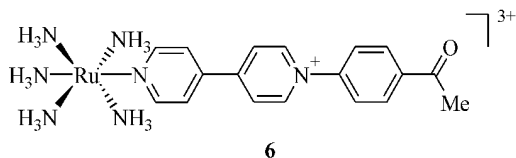
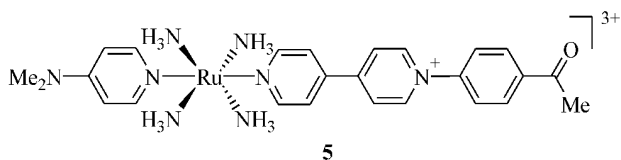
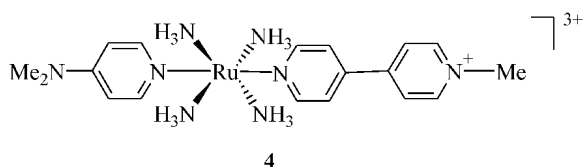
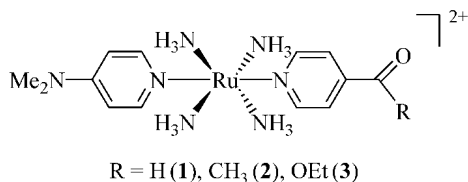
等)虽然具有比通常无机晶体高 1 至 2 个数量级的非线性光学系数,但受到晶体物化性能和生长条件的限制.人们因此开始了其他形态如有机薄膜材料的研发,但目前尚未达到器件化的阶段.另一方面,能够兼有无机、有机两类材料长处的金属有机化合物已开始引起人们的重视.由于有机配体的结构丰富多变和易于裁剪以及金属原子特别是过渡金属的丰富的价态,使得金属有机配合物不但具有高的非线性光学活性,而且对不同的实际应用而进行的分子设计也具有更高的灵活性.对其结构与性能关系的研究有助于新型非线性光学材料的设计与研发.

金属钌的有机配合物种类繁多,那些同时拥有推电子基团和给电子基团并有合理空间分布的配合物被认为具有很大的非线性光学活性.最近 Coe 等人合成了数十个如下系列八面体 Ru 化合物<sup>[1]</sup>,其二阶非线性光学系数 值可达  $10^{-27}$  esu 量级:



其中  $L^D$  为给电子基团,如  $NH_3$ , 4-二甲氨基吡啶.  $L^A$  为拉电子基团,如 4-甲醛吡啶, 4-乙酰吡啶, 4-甲酸乙酯吡啶等.该系列化合物都具有较大的 值.实验上采用超瑞利散射法(HRS),测得它们的  $1064$  值(指  $1.064 \mu m$  波长下的 值)介于  $284 \times 10^{-30} \sim 1214 \times 10^{-30}$  esu 之间,是有机尿素分子的 860 至 1810 倍.采用外推法,还得到了静态二阶极化率  $\chi^{(2)}$  值,但这些报道都没有系统研究  $\chi^{(2)}$  值与分子结构之间的关系.

本文将采用密度泛函理论方法(DFT)<sup>[2]</sup>和 *ab initio* 方法研究该类化合物的分子结构和非线性光学性能之间的关系.对如下六个钌化合物<sup>[1]</sup>进行了计算.



## 1 计算方法

由于该系列化合物中含有过渡金属元素 Ru,其电子相关效应和相对论效应不可忽略,传统的从头算处理电子相关效应的方法(如 MP2)因大量使用计算机资源,使得计算无法在一定精度上完成.新近发展起来的含时密度泛函理论方法(TDDFT)能计入电子相关效应,同时又具有计算量少而计算精度高的特点,特别适用于计算含有过渡金属的体系.为了对比,本文同时使用了 ADF2000 程序包<sup>[3]</sup>和 Gaussian 98 程序包<sup>[4]</sup>对 Ru 的金属化合物在从头算和密度泛函理论方法的水平上进行结构优化以及静态二阶非线性光学极化率  $\chi^{(2)}$  的计算.密度泛函理论方法是通过求解含时微扰 K-S 方程得到  $\chi^{(2)}$ ,而从头算则用有限场 FF 方法<sup>[5~7]</sup>在 HF 水平上求得.

从头算在 HF/Lan12dz 水平上完成. DFT 采用冻结内核的 DZP Slater 轨道基组,其中 C, N, O 的内核封闭到 1s 壳层, H 原子为全电子计算.而 Ru 原子内核封闭到 3d 壳层,外层采用 TZ 基组.相对论效应采用 ZORA 近似,交换关联函数的 LDA 部分选用 Vosko-Wilk-Nusair (VWN)<sup>[8]</sup>方法, GGA 部分用 Beck-Perdew 函数<sup>[9,10]</sup>.

## 2 结构优化

首先对化合物 1, 2, 3 在  $C_s$  对称群下进行结构优化.在这种对称下,八面体相对顶点上的两个吡啶环同处于分子的对称面上.类似化合物<sup>[11]</sup>晶体结构数据相应的平均键长为:  $N(L^D) - Ru$ : 0.2080 nm,  $N(L^A) - Ru$ : 0.2061 nm,  $H_3N - Ru$ : 0.2147 nm.由表 1 得到 DFT 的计算结果与实验值符合得很好,而 *ab initio* 计算的键长都比实验值大,误差大约 10%.三个配合物的同一类  $N - Ru$  键的键长相互间差别不大.

表 1 化合物 1, 2, 3 的优化结构(单位: nm)  
Table 1 The optimized structures of molecules 1, 2 and 3 (unit: nm)

键长	化合物 1		化合物 2		化合物 3	
	DFT	HF	DFT	HF	DFT	HF
N(L <sup>D</sup> )—Ru	0.2099	0.2236	0.2088	0.2236	0.2090	0.2237
N(L <sup>A</sup> )—Ru	0.2056	0.2257	0.2059	0.2269	0.2063	0.2267
H <sub>3</sub> N—Ru	0.2162	0.2266	0.2163	0.2268	0.2161	0.2268

对于化合物 4, 5, 6, 当在 C<sub>s</sub> 对称性下进行优化时, HF 方法虽然可以得到收敛的结构, 但对该结构进行频率分析时, 发现有 15 个虚频. 同时 DFT 计算结果发现, 优化后的分子结构的前线轨道的电子占据总是不能正确地填充. 假设把它们的对称性降低为 C<sub>1</sub>, 也就是允许吡啶环或苯环之间不在同一个平面上, 这时由 HF 得到的优化结构就不会出现虚频, 表明 C<sub>1</sub> 对称性的结构是稳定的结构. 而且这种结构在 DFT 的计算中也有合理的电子占据排布. 从分子的空间结构上看, 由于 4-4 双吡啶相邻吡啶环上的 H 原子间的排斥作用, 导致这三个分子不能保持 C<sub>s</sub> 的对称性, 而下降为 C<sub>1</sub>. Ru 的类似配合物的晶体结构表明 6 中的 L<sup>A</sup> 的苯环与吡啶环间的夹角约为 45°, 两个吡啶环间夹角约 10°. 因此对于 4, 5, 6 应采用 C<sub>1</sub> 对称性.

表 2 化合物 4, 5, 6 的优化结构(单位: nm)  
Table 2 The optimized structures of molecules 4, 5 and 6 (unit: nm)

键长	化合物 4		化合物 5		化合物 6	
	DFT (C <sub>1</sub> )	HF (C <sub>s</sub> )	DFT (C <sub>1</sub> )	HF (C <sub>s</sub> )	DFT (C <sub>1</sub> )	HF (C <sub>s</sub> )
N(L <sup>D</sup> )—Ru	0.2107	0.2218	0.2106	0.2220	0.2205	0.2267
N(L <sup>A</sup> )—Ru	0.2075	0.2333	0.2041	0.2328	0.2027	0.2274
H <sub>3</sub> N—Ru	0.2159	0.2268	0.2160	0.2268	0.2171	0.2255

3 电子结构和非线性光学性能

对正二价化合物 1, 2, 3 的  $\chi$  值计算的坐标选择如下, 坐标平面 xy 取为分子的对称面, x 轴与 L<sup>D</sup> 和 L<sup>A</sup> 的连线重合, 正方向为 L<sup>D</sup> 指向 L<sup>A</sup>, y 轴的正向与酮基 C=O 键的夹角大于 90°. 在 C<sub>s</sub> 对称性下, 的非零分量为  $\chi_{xxx}, \chi_{yyy}, \chi_{xyy}, \chi_{yyx}, \chi_{xzz}, \chi_{yzz}$ . 表 3 是 ADF 的计算结果, 所采用的结构是用 DFT 方法优化的结果. 在计算  $\chi$  值时 GGA 部分采用 LB94 校正, 这

是由于 LB94 的交换 - 相关能在分子的外围具有正确的随 - 1/*r* 变化趋于零势能的渐近性质, 能更好地描述分子的激发态行为<sup>[12,13]</sup>. 从表 3 可看到 的 6 个分量中  $\chi_{xxx}$  远大于其它分量, 然后依次为  $\chi_{yyy}$ , 两个分量, 得到总的有效  $\chi_{\text{vec}}$ :

$$\chi_{\text{vec}} = \left( \chi_{xxx}^2 + \chi_{yyy}^2 \right)^{1/2} \quad i = x, y, z \tag{1}$$

$$\chi_{\text{vec}} = \left( \chi_{xxx}^2 + \chi_{yyy}^2 + \chi_{xyy}^2 + \chi_{yyx}^2 \right)^{1/2} \tag{2}$$

由 (1) 式计算得到  $\chi_{\text{vec}}$  的主要成分为  $\chi_{xxx}$ ,  $\chi_{yyy}$  和  $\chi_{xyy}$  两者绝对值相差比例不超过的 8%, 因此在 HRS 实验中可以把配合物的超极化率看作是一维的, 也就是 1064 nm 的方向与 L<sup>D</sup> 和 L<sup>A</sup> 的连线方向相同, 这表明在该类配合物中, 沿 L<sup>D</sup>-Ru-L<sup>A</sup> 一线的电 荷转移对非线性光学极化起了绝对的贡献, 其推拉电子基团的性质将决定化合物的宏观非线性光学性能.

在实验中,  $\chi$  是根据以下公式 (the tow-level model)<sup>[14~16]</sup> 由 1064 nm 外推出

$$\chi = \left( \frac{\epsilon - 2}{\epsilon + 2} \right)^2 \left( \frac{2}{\epsilon_{CT}} - 1 \right) \left( \frac{2}{\epsilon_{CT}} - 2 \right) \frac{\chi_{\text{vec}}^2}{\epsilon_{CT}^2} \tag{3}$$

当分子在倍频附近有强吸收时, 使实测的倍频信号强度明显降低, 这必将导致  $\chi$  被低估. 因此虽然化合物 1 的 1064 nm 值大于 3 的 1064 nm 值, 但由于其  $\chi_{\text{max}}$  [MLCT-1] (544 nm) 较 3 的更靠近倍频 532 nm, 使得 1 的  $\chi$  只有  $10 \times 10^{-30}$  esu, 小于 3 的  $\chi$  ( $27 \times 10^{-30}$  esu). 对于纯有机极性分子体系, 已经发现  $\chi$  值与分子内电荷转移 (ICT) 能量间存在线性关系<sup>[17,18]</sup>, 而 Coe 等人的工作<sup>[1]</sup> 表明对于 Ru 的金属有机配合物, log 1064 nm 与 log  $E_{\text{MLCT}}$  间也存在线性关系, 但由公式 (3) 所得的 log  $\chi$  与 log  $E_{\text{MLCT}}$  间, 部分配合物偏离了线性关系, 特别是对于 1 和 2, 在 log  $\chi$  - log  $E_{\text{MLCT}}$  平面上它们的 (log  $\chi$ , log  $E_{\text{MLCT}}$ ) 点明显地偏离那些  $\chi_{\text{max}}$  [MLCT-1] 远离倍频 532 nm 的配合物所处的直线. 因此, 由实验值 1064 nm 外推所得的  $\chi$  比实际值小. DFT 计算所得 1, 2 的  $\chi_{\text{xxx}}$  与  $\chi$  (实验外推值) 相差较大, 这是由于由 (3) 式得到的  $\chi$  被低估所致, 而 3 的  $\chi_{\text{xxx}}$  与  $\chi$  (实验外推值) 则符合得较好. 同时, 化合物 1, 2, 3 的  $\chi_{\text{xxx}}$  有如下大小关系:  $\chi_{\text{xxx}}(1) > \chi_{\text{xxx}}(2) > \chi_{\text{xxx}}(3)$ , 这与它们的拉电子基团的受电子能力 4-甲醛吡啶 > 4-乙酰吡啶 > 4-甲酸乙酯吡啶的趋势恰好相同, 表明 L<sup>A</sup> 的拉电子能力越强越有利于提高配合物的非线性光学系数, 理论计算得到的静态  $\chi$  值比由实验值外推所得的  $\chi$  值更能揭示配合物的内在的二阶极化率性质的变化趋势.

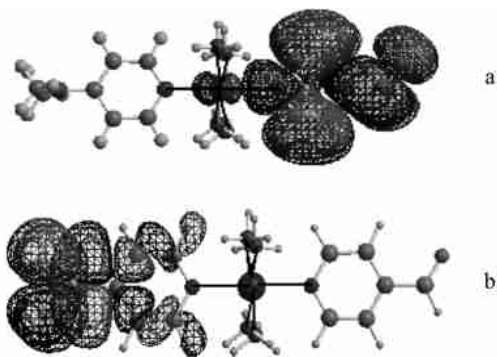


图1 1 的 LUMO(a)和 HOMO(b)  
Figure 1 LUMO (a) and HOMO (b) of molecule 1

由分子 1 的 HOMO 和 LUMO (图 1) 可以看出, HOMO 的成分为给电子基团 4-二甲基氨基吡啶, LUMO 的主要为受电子基团 4-甲醛吡啶的贡献,金属 Ru 的成分很小. 因此从 HOMO 到 LUMO 的跃迁表现为电子从  $L^D$  到  $L^A$  的转移, Ru 原子只起一种连接  $L^D$  和  $L^A$  的作用,或者是传递电子的作用.

表3 化合物 1, 2, 3 的静态二阶极化系数的非零分量 (DFT 结果, 单位:  $10^{-30}$  esu)

Table 3 The non-zero static hyperpolarizability components of molecules 1, 2 and 3 (of DFT result, unit:  $10^{-30}$  esu)

	化合物 1	化合物 2	化合物 3
xxx	41.98	38.88	32.97
yyy	0.08	0.38	- 0.87
xyy	- 0.30	- 0.82	- 1.99
yxx	- 0.93	- 3.79	- 1.84
xzz	0.19	0.05	- 0.08
yzz	0.15	0.34	0.19
vec	41.33	36.12	31.17
$\epsilon_0$ (实验外推值)	12	10	27
$\epsilon_{1064}$ (实验值, $\pm 15\%$ )	362	284	302
$\max [MLCT - 1] / nm$	544	520	500

另一方面,采用从头算法的优化结构,用 Lanl2dz 基组进行 HF 水平上的 F-F 方法计算  $\epsilon_{xxx}$  值:  
$$E(F_x) = E(F_x) - E(-F_x) \tag{5}$$
$$\epsilon_{xxx} = [E(F_x) - E(-F_x)] / [3(F_x^3 - (-F_x)^3)] \tag{6}$$
其中  $F_x$  为所加外场,取为 0.0075 a. u.,  $\epsilon$  是一任选常数,这里取 4/3 值,  $E$  为分子在外场作用下的分子总能量值,详细的推导过程见文献[6,7]. 由 F-F 方法得到的配合物  $\epsilon$  值都偏小,如化合物 2 的各  $\epsilon$  值 (单位:  $10^{-30}$  esu) 为:  $\epsilon_{xxx} = 4.83$ ,  $\epsilon_{yyy} = 0.07$ ,  $\epsilon_{xyy} = -0.02$ ,  $\epsilon_{yxx} = -0.31$ ,  $\epsilon_{xzz} = 0.01$ ,  $\epsilon_{yzz} = 0.03$ , 远小于 DFT 的计算结果,也小于实验值. 这从一定程度

上说明对于含过渡金属配合物,至少是第 VIII 副族的 Ru 的配合物,以 Lanl2dz 基组作简单的 HF 和有限场方法计算难以得到可靠的结果,其原因可能是由于从头算法在没有计入电子相关作用能的情况下,所得配合物在外场作用下的能量值不够准确,而由公式(6)可看到,由于  $\epsilon_{xxx}$  与弱的外场  $F_x$  的 3 次方成反比关系,不够精确的能量差将导致计算出的非线性光学系数值产生大的偏差.

表4 化合物 4, 5, 6 的静态二阶极化系数的非零分量 (DFT 结果, 单位:  $10^{-30}$  esu)

Table 4 The non-zero static hyperpolarizability components of molecules 4, 5 and 6 (of DFT result, unit:  $10^{-30}$  esu)

	化合物 4	化合物 5	化合物 6
xxx	239	326	276
$\epsilon_0$ (实验外推值)	130	410	354
$\epsilon_{1064}$ (实验值, $\pm 15\%$ )	587	1048	1112
$\max [MLCT - 1] / nm$	614	688	654

表 4 列出了  $C_1$  对称下的三价化合物 4, 5, 6 的值. 除化合物 4 的理论计算值与实验值相差较大外, 5 和 6 的误差都约在 20% 以内. 由于 4 的  $\epsilon_{\max} [MLCT - 1]$  最靠近 532 nm, 从而导致实验值的  $\epsilon_0$  可能偏小. 与二价化合物类似, 对于相同的  $L^D$ , 由于拉电子能力 4-甲基联吡啶 < 4-苯乙酰联吡啶, 相应的化合物 5 的  $\epsilon$  值就大于 4 的  $\epsilon$  值. 同样, 当  $L^A$  相同时, 由于给电子能力  $NH_3$  不如 4-二甲基氨基吡啶, 相应化合物 6 的  $\epsilon$  值小于 5 的  $\epsilon$  值. 由于这三个化合物的  $L^A$  本身带有一个正电荷, 拉电子能力明显大于化合物 1, 2, 3 中的  $L^A$ , 导致它们的  $\epsilon$  值整体上比二价化合物增大了近十倍, 其中 5 的  $\epsilon_0$  值可能是迄今发现的金属有机配合物中最大的静态二阶极化系数. 对于经典有机分子体系, 增大共轭长度有利于提高  $\epsilon$  值<sup>[19]</sup>, 而在三价 Ru 配合物中, 虽然  $L^A$  不能保持在一个大的共轭平面上, 但配合物的  $\epsilon$  值仍有很大的提高, 这似乎表明在该体系中, 配体的拉电子能力对于  $\epsilon$  值的影响要大于它的共轭作用的影响.

表5 化合物 1~6 的偶极距 (单位: Debye)  
Table 5 The Dipole moments of molecules 1~6 (Unit: Debye)

	1	2	3	4	5	6
$\mu_x$	- 2.31	- 2.81	- 7.33	15.4	31.2	40.8
$\mu_y$	2.56	4.34	1.01	- 0.196	- 1.78	2.89
$\mu$	3.45	5.17	7.39	15.4	31.6	40.9

化合物 1~6 都具有静态偶极矩. 随着  $L^A$  配体的负电荷中心远离分子的正电荷中心,  $\mu$  的  $y$  分量逐渐变小, 在三价化合物 4~6,  $\mu$  的方向基本与  $L^D$  和  $L^A$  连线方向重合, 也就是  $\mu$  的方向, 可以预计在 EFISH 实验中, 化合物 5, 6 将有最大的  $\mu \cdot$  值. 与

值变化趋势不同的是,  $\mu$  值按从小到大排列是  $1 < 2 < 3$ . 由分子结构可看到, 当 4-甲氧基吡啶上的 R 基由 H 到  $CH_3$  再到  $OCH_3$ , 分子在  $x$  方向上增长, 使得正负电荷中心距离变大, 相应  $\mu$  增大. 而三价化合物 5, 6 由于在正电荷的数值和与负电荷中心距离上都有较大的增长, 其  $\mu$  值比二价化合物大很多.

#### 4 结论

化合物  $[Ru(NH_3)_4L^DL^A]^{n+}$  ( $n = 2, 3$ ;  $L^D, L^A =$  吡啶衍生物配体) 的非线性光学性能与推电子基团  $L^D$  的给电子能力以及拉电子基团  $L^A$  的受电子能力直接相关.  $L^D$  和  $L^A$  的推拉电子能力越强越有利于提高该体系化合物的二阶非线性系数, 因此带电荷的  $L^A$  能大幅度提高  $\mu$  值. 与经典有机体系不同的是, 在 Ru 的配体中, 吡啶环间或吡啶环与苯环间不一定要保持共面, 其行为更类似于醌型共轭体系<sup>[20]</sup>. 金属 Ru 在配合中只起一种连接  $L^A$  与  $L^D$  的作用, 其电荷转移的细节状况有待更加深入的研究.

对比 DFT 和 *ab initio* 方法计算结果可看到, 对于含过渡金属的化合物, 用 HF 处理无法得到满意的结论, 特别是  $\mu$  值较大的 Ru 配合物, 用 F-F 方法计算的  $\mu$  值偏小, 而用 TD-DFT 方法能得到可与实验值相比较的结果.

#### References

- 1 Coe, B. J.; Chamberlain, M. C.; Essex; Lopresti, J. P.; Gaines, S.; Jeffery, J. C.; Houbrechts, S.; Persoons, A. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3284.
- 2 Te Velde, G.; Baerends, E. J. *J. Comput. Phys.* **1992**, 99, 84.
- 3 Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41.
- 4 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.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, 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*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- 5 Buckingham, A. D. *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 1580.
- 6 Lin, C. S.; Wu, K. C. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 321, 83.
- 7 Lin C.-S.; Wu K.-C. *Acta Chim. Sinica* **2000**, 58, 1369 (in Chinese). (林晨升, 吴克琛, 化学学报, **2000**, 58, 1369.)
- 8 Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- 9 Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- 10 Perdrew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- 11 Coe, B. J.; Harris, J. A.; Asselberghs, I.; Persoons, A.; Jeffery, J. C.; Rees, L. H.; Gelbrich, T.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3617.
- 12 van Leeuwen R.; Baerends, E. J. *Phys. Rev. A* **1994**, 49, 2421.
- 13 van Gisbergen, S. J. A.; Osinga, V. P.; Gritsenko, O. V.; van Leeuwen, R.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 3142.
- 14 Oudar, J. L.; Chemla, D. S. *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664.
- 15 Oudar, J. L. *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446.
- 16 Zyss, J.; Oudar, J. L. *Phys. Rev. A* **1982**, 26, 2016.
- 17 Stiegman, A. E.; Graham, E.; Perry, K. J.; Khundkar, L. R.; Cheng, L. T.; Perry, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7658.
- 18 Stäbelin, M.; Burland, D. M.; Rice, J. E. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 245.
- 19 Albert, I. D. L.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 753.
- 20 Albert, I. D. L.; Marks, T. J.; Ratner, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11174.

(A0110089 ZHAO, X. J.; FAN, Y. Y.)

### 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

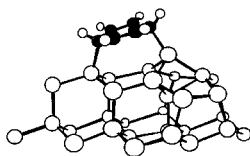
$$\log X_2 = aV_{s,\min} + bV_{s,\max} + c + d + e_{\text{HOMO}} + f_{\text{LUMO}} + g$$

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

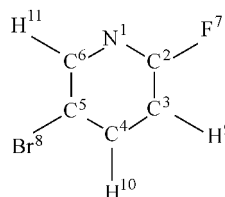


A theoretical modeling approach using small and large silicon clusters respectively has been employed in the investigation of the chemisorption state of benzene on the Si(111)-7 × 7 surface. 1,4-Di- state was found to be the energetically more preferred state than the other two mono- binding states.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

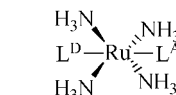
*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(4), 660



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

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

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(4), 664



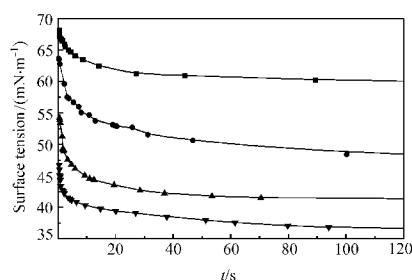
D: donor substituted  
A: acceptor substituted

The hyperpolarizabilities values of *trans*-tetraammineruthenium (II) 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 C<sub>18</sub>DAC

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

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(4), 669



The dynamic surface tension (DST) of octadecyldimethylammonium chloride (C<sub>18</sub>DAC) was measured using the maximum bubble pressure method. The effects of (C<sub>18</sub>DAC) concentration and temperature of DST have been investigated systematically and the parameters  $(n, t_1, t^*, t_m, \gamma_m, R_{1/2})$  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.