

• 研究论文 •

丙烯腈在 Cu(100)表面化学吸附的密度泛函理论研究

夏树伟^{*a} 高林娜^a 徐香^a 孙雅丽^a 夏少武^b

^a中国海洋大学化学化工学院 青岛 266003)

^b青岛科技大学化学与分子工程学院 青岛 266042)

摘要 利用密度泛函方法, 模拟金属铜原子簇 Cu₁₄(9,4,1)的(100)表面, 对丙烯腈(CH₂=CHCN)在 Cu(100)面上不同吸附位的吸附状况进行了理论研究. 结果表明: 丙烯腈分子通过端位 N 原子垂直吸附在金属表面上为弱化学吸附, 部分电荷从丙烯腈分子转移至铜金属簇; 由 N 原子的孤对电子与金属铜形成弱 σ 共价键; 顶位是最佳吸附位, 吸附能为 40.7391 kJ•mol⁻¹, N 原子与金属表面间的平衡距离为 0.2279 nm; 其次为桥位和穴位, 吸附能分别为 36.2513 和 30.2158 kJ•mol⁻¹, 平衡距离为 0.2194 和 0.2886 nm; 吸附后 C≡N 键的强度降低, 活化了丙烯腈分子. 化学吸附使体系的熵减小, 是由于丙烯腈分子的平动和转动因吸附而被限制.

关键词 密度泛函; 丙烯腈; Cu(100); 化学吸附

DFT Study of the Chemisorption of Acrylonitrile on the Cu(100) Surface

XIA, Shu-Wei^{*a} GAO, Lin-Na^a XU, Xiang^a SUN, Ya-Li^a XIA, Shao-Wu^b

^a College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003)

^b College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract The adsorption of acrylonitrile (AN) on the different sites of Cu(100) surface has been studied theoretically by means of model copper cluster Cu₁₄(9,4,1) with density functional theory (DFT). AN standing up and adsorbed perpendicularly to the surface and bonded to the metal sites via a nitrogen-metal interaction took a weak chemisorption. Such chemisorption led to electron transfer from the AN molecule to the cluster. In the metal complexes of Cu₁₄-AN, the σ -bonding via the lone pair electrons on the N atom was observed. Chemisorption on top site was preferred with the adsorption energy of 40.7391 kJ•mol⁻¹ and the equilibrium N-surface distance of 0.2279 nm, while both bridge and hole sites were less stable than the top one, with their adsorption energies of 36.2513 and 30.2158 kJ•mol⁻¹, N-surface distances of 0.2194 and 0.2886 nm respectively. AN was activated by the chemisorption, which made the decrease of the strength of C≡N. The major contributions to the entropy decrease came from rotations and translations of AN, since these motions were lost upon chemisorption.

Keywords density functional theory; acrylonitrile; Cu(100) surface; chemisorption

已知金属胶体铜是催化丙烯腈(CH₂=CHCN 用 AN 表示)水合制丙烯酰胺反应中活性最高的催化剂^[1,2], 且选择性达 100%, 丙烯酰胺是工业生产聚合物的常用原

料. 值得注意的是吸附在金属催化剂表面的丙烯腈分子中, 只有 CN 基团受到水分子的进攻, 而 C=C 双键不受影响. 在丙烯腈分子二聚制备六乙烯二胺的电化学反应

* E-mail: shuweixia@hotmail.com

Received April 20, 2005; revised August 2, 2005; accepted September 20, 2005.

国家自然科学基金(No. 20203011)资助项目.

中,首次发现丙烯腈分子在金属表面的吸附方式对合成反应非常重要^[3].因此丙烯腈分子与过渡金属固体表面的相互作用对催化反应及其机理的探讨很有意义.

需要通过了解分子在金属表面的吸附结构、取向及与表面的键合,来了解吸附过程.Loo等^[4]利用表面强化的拉曼散射光谱(SERS)研究了丙烯腈分子在金属铜表面的吸附方式,发现存在两种吸附方式,一种是以N原子端吸附的立式,另一种是分子平面平行于金属表面的卧式,并分别给出了C=C和C≡N键的振动频率.紫外和X射线光电子能谱(UPS和XPS)研究表明^[5],当丙烯腈单分子层吸附于铜表面时,直立与平卧吸附分子数之比约为2:1.因此我们对丙烯腈分子直立吸附于金属铜表面的状态进行了研究.

首次采用密度泛函(DFT)方法对CH₂=CHCN分子以N原子端立式在金属铜表面的吸附状态进行理论研究.目前密度泛函方法广泛地用于过渡金属体系的计算,其计算结果较HF方法更精确^[6-8].在DFT框架下,以Cu₁₄(9,4,1)为簇模型,通过较高水平的理论计算,对包括吸附键在内的吸附分子的几何构型进行全优化,对比分析了CH₂=CHCN在Cu(100)面上不同吸附位的结合能,稳定性,电荷分布及转移,成键情况及振动频率,并与光谱实验数据相对比,另外,对吸附过程中熵的改变进行了计算.

1 计算模型和方法

采用Cu₁₄(9,4,1)原子簇模型来模拟Cu(100)表面,其中第一层9个Cu原子,第二层4个Cu原子,第三层1个Cu原子,结构如图1所示.在该原子簇模型表面存在顶位(top),桥位(bridge)和穴位(hole).Cu₁₄原子簇被广泛应用于研究Cu对CO,CO₂,HCN,SO₂等含孤电子对的闭壳层体系的吸附^[9-12],这些研究表明Cu₁₄原子簇是模拟Cu(100)面的一个合理模型,它能够定性地描述金属与此类分子间的相互作用.本文采用Cu₁₄原子簇模型,比较丙烯腈分子在Cu(100)面不同吸附位的计算结果.该模型中不考虑表面弛豫和重构效应,相邻底物原子间的距离和键角按晶胞参数进行取值,即Cu—Cu距离为0.2562 nm,Cu₁₄原子簇具有C_{4v}对称性.对CH₂=CHCN分子及其与Cu(100)面间的距离进行了全优化.

计算过程中采用B3LYP方法^[13],由于Cu为重金属原子,故用赝势法来处理,利用Hay和Wadt有效势(ECP)^[14]来代替内层18个电子对外层11个电子的贡献,所用基组为LANL2DZ,对C,H,N原子选取6-31G(d,p)基组,所用计算程序为Gaussian98W软件包,所有计算在PIV2400微机上进行.

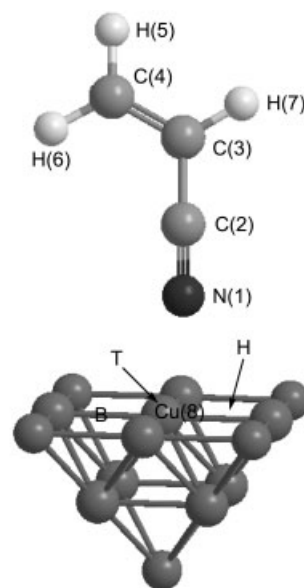


图1 Cu₁₄(9,4,1)原子簇的结构,吸附位和AN分子在顶位吸附的示意图

Figure 1 The structure and adsorption site of cluster Cu₁₄ and the adsorption of AN on top site

T: top site; B: bridge site; H: hole site

2 结果与讨论

2.1 Cu₁₄-AN的优化构型

目前AN分子在Cu(100)面上直立吸附的确切构型尚缺实验数据,因此本文研究了AN以N原子端立式在Cu(100)面三种不同吸附位上的吸附构型,对不同吸附位的吸附构型进行全优化,获得CH₂=CHCN分子在不同吸附位的结合能,吸附高度和分子结构参数(见表1).其中CH₂=CHCN分子与Cu₁₄原子簇之间的结合能E_b(Binding Energy)由下式计算.

$$E_b = E_{\infty} - E_{M-AN} \quad (1)$$

式中E_∞表示AN分子与金属簇相距无穷远时,体系的总能量,E_{M-AN}表示AN分子在Cu₁₄原子簇表面稳定吸附时体系的能量.吸附能计算中采用完全均衡校正法,即Counterpoise方法,对本体系的吸附能进行基函数重叠误差(BSSE)校正^[15].

由表1可以看出,与自由的AN分子相比,吸附后桥位和穴位构型中的C(2)≡N(1)键伸长,由自由AN的0.11635 nm,分别增加到0.11672,0.11643 nm,但顶位的C(2)≡N(1)键略有缩短,为0.11623 nm;3种吸附构型中的C(2)—C(3)键均缩短,C(3)=C(4)双键均伸长,C—H键长变化不大,整体上吸附后AN分子骨架伸长;通过两面角∠N(1)—C(2)—C(3)—H(7),∠N(1)—C(2)—C(3)—C(4)的变化可以看出,吸附后AN分子中各原子不再共面,表明骨架C原子的杂化状况发生变化,顶位吸附AN分子的C(3)原子,由sp²杂化变为sp^{2.33},另外

与 C(4)相连的氢原子翘起, 偏离分子平面也说明了这一点. 分子骨架中所有键长的变化情况表明 AN 分子尚未解离. 由结合能看出, AN 分子在顶位吸附的结合能 ($40.7391 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 较桥位 ($36.2513 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 和穴位 ($30.2158 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 的高, 说明顶位为较佳吸附位.

自由 AN 分子及 Cu_{14} -AN 的振动频率计算结果列于表 2, 可见自由 AN 分子的振动频率计算结果与 IR 和 Raman 光谱实验数据相近. Cu_{14} -AN 的频率分析计算值中低频区 ($<200 \text{ cm}^{-1}$) 主要是铜原子簇的振动吸收, 这

与 Cu_3 的振动频率实验值 ($149\sim 252 \text{ cm}^{-1}$) 相一致^[16], 128.044 cm^{-1} 处的峰代表 Cu—N 的伸缩振动.

吸附后 AN 分子中各键的振动频率发生明显的改变. 顶位吸附后 $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 较自由 AN 分子降低, 由 2243.849 变至 2230.899 cm^{-1} , 红移 13 cm^{-1} , 说明吸附使 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键强度减弱, 从而振动频率降低; 桥位吸附的红移程度最大 (69 cm^{-1}), 表明其 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键的伸长程度最大, 表 1 中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键长的计算值与之一致. 总之吸附使 AN 分子偏离稳定构型而活化.

表 1 $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ 分子吸附于 Cu(100)面的参数^a
Table 1 Data for $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ adsorbed on Cu(100) surface

Site	Top	Bridge	Hole	Free AN
$E_b/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	40.7391	36.2513	30.2158	—
$R_{\text{N-surface}}^b/\text{nm}$	0.22790	0.21944	0.28860	—
$R_{\text{C}(2)=\text{N}(1)}/\text{nm}$	0.11623	0.11672	0.11643	0.11635
$R_{\text{C}(2)-\text{C}(3)}/\text{nm}$	0.14288	0.14242	0.14305	0.14309
$R_{\text{C}(3)=\text{C}(4)}/\text{nm}$	0.13393	0.13429	0.13396	0.13381
$R_{\text{C}(4)-\text{H}(5)}/\text{nm}$	0.10845	0.10844	0.10845	0.10846
$R_{\text{C}(4)-\text{H}(6)}/\text{nm}$	0.10851	0.10850	0.10850	0.10847
$R_{\text{C}(3)-\text{H}(7)}/\text{nm}$	0.10873	0.10869	0.10869	0.10869
$\angle\text{N}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)/(^{\circ})$	178.4839	179.2644	177.7856	178.7748
$\angle\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{C}(4)/(^{\circ})$	122.7370	122.6062	122.8691	122.9785
$\angle\text{N}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{H}(7)/(^{\circ})$	7.5156	18.8171	4.3544	0.0000
$\angle\text{N}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{C}(4)/(^{\circ})$	172.4265	161.4190	175.4604	180.0000

^a 原子序数同图 1, ^b $R_{\text{N-surface}}$ 是 N 原子到 Cu(100)面的垂直距离.

表 2 吸附前后振动频率与光谱实验结果比较 (cm^{-1})^a
Table 2 The calculated vibration frequencies of free and adsorbed acrylonitrile on the Cu(100) surface (cm^{-1})

	Raman frequency (AN in liquid phase ^[17])	IR frequency (AN in gas phase ^[17])	Calculated vibrational frequency of free AN	Calculated vibrational frequency of adsorbed AN		
				Top	Bridge	Hole
$\delta_{\text{ip}}(\text{C}-\text{C}\equiv\text{N})$	242		226.363	229.096	231.075	224.0611
$\delta_{\text{oop}}(\text{C}-\text{C}\equiv\text{N})$	362		339.351	326.388	339.421	335.226
$\delta_{\text{ip}}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$	570		550.769	550.681	553.069	548.5912
$\delta_{\text{oop}}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$	688	683	681.169	672.806	662.688	675.7322
$\nu(\text{C}-\text{C})$	871	869	848.524	853.579	856.175	848.3399
$\delta_{\text{ip}}(\text{C}-\text{C}\equiv\text{N})$	970	954	937.999	953.725	935.815	944.2056
$\delta_{\text{w}}(\text{C}-\text{H}_2)$	970	972	962.439	954.913	945.848	955.9264
$\delta_{\text{ip}}(\text{CH}=\text{CH}_2)$	1094	1096	1062.705	1062.075	1061.635	1061.416
$\delta_{\text{oop}}(\text{CH}=\text{CH}_2)$	1286	1282	1263.713	1260.304	1161.834	1260.657
$\delta_{\text{s}}(\text{C}-\text{H}_2)$	1412	1416	1388.169	1386.631	1384.435	1385.514
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1607	1615	1616.891	1610.025	1591.317	1609.738
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2228	2239	2243.849	2230.899	2174.688	2223.307
$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H}_2)$	3032	3042	3032.689	2988.424	3036.146	3035.362
$\nu(\text{C}-\text{H})$	3068	3078	3047.109	3049.697	3051.970	3051.874
$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H}_2)$	3116	3125	3124.244	3128.972	3129.048	2172.778
$\nu(\text{N}-\text{Cu})$	—	—	—	128.044		

^a Calculated frequency error factor is 0.955, δ_{ip} : bend in plane, δ_{oop} : bend out of plane, δ_{w} : wage, δ_{s} : scissors.

顶位和穴位吸附后 AN 分子的 $\nu_{C=C}$ 计算值 (1610.025, 1609.738 cm^{-1}) 接近自由 AN 分子的计算值 (1616.891 cm^{-1}), 相差仅 6 cm^{-1} , Loo 等^[18] 的光谱实验得出吸附后 C(3)=C(4) 的振动吸收峰在 1603 cm^{-1} 处. 这是因为立式吸附时 C(3)=C(4) 距金属面较远, 受到的影响较小. 顶位和桥位吸附 $\nu_{C(2)-C(3)}$ 由 848.524 变至 853.579, 856.157 cm^{-1} , 发生蓝移, 穴位吸附的基本没变.

2.2 电荷转移

AN 分子吸附于 $\text{Cu}_{14}(100)$ 面后, 两者之间发生部分电荷转移. 吸附前后 AN 分子的 Mulliken 电荷布居数列于表 3. 可见吸附后各吸附位的 AN 分子均带有部分正电荷, 铜簇带有相应量的负电荷, 说明电子从 AN 分子转移至铜簇上, 顶、桥、穴位吸附的 AN 分子分别向铜簇转移 0.2063, 0.1659, 0.1225e. AN 与铜簇之间发生的电荷转移及吸附后 AN 分子结构的变化, 表明 AN 与铜簇发生化学相互作用, 由 N 上的孤对电子与金属簇形成 Cu—N 弱 σ 键, 生成 Cu_{14} -AN 复合物. HCN 在 Ni(111) 面上的吸附^[19] 及 HCN 在 Cu(100) 面上的吸附^[11] 也发生类似电荷转移现象.

电荷从 AN 分子转移到 Cu_{14} 原子簇上, 会导致铜簇的表面功函下降. 根据 Koopmans 定理^[20] 和 Cu_{14} 原子簇的 HOMO 能级, 可以计算出 Cu_{14} 原子簇清洁表面的功函为 4.349 eV, 顶位、桥位和穴位吸附 AN 分子后铜簇的表面功函为: 3.935, 4.034, 4.096 eV, 分别降低了 0.414, 0.315, 0.253 eV. 目前尚没有 AN 分子吸附在 Cu(100) 面的功函实验数据, 但其他含 N 原子的简单分子如 HCN, HNC 分子低覆盖度下, 在铜 Cu(100) 面顶位吸附后功函下降了 0.30 和 0.85 eV^[11].

顶位吸附 AN 分子的偶极矩最大, 说明离子特征最

强, 这与 AN 分子转移到铜簇的电荷最高一致.

2.3 吸附熵

气体 AN 分子具有平、转、振动自由度, 当吸附于金属上, 并与金属形成 Cu—N σ 键, 这阻止和限制了 AN 在金属面上的平动(忽略扩散)和自由转动, AN 分子自由度的降低, 导致 Cu_{14} -AN 体系熵的减少.

当忽略电子、振动、平动、转动之间的耦合作用, 吸附熵变 ΔS_{ads} 可表示为^[22]:

$$\Delta S_{\text{ads}} = \Delta S_{\text{vib}} + \Delta S_{\text{trans}} + \Delta S_{\text{rot}} + \Delta S_{\text{elec}} \quad (2)$$

根据 Born-Oppenheimer 近似, 可将电子的贡献与其他贡献分离, 吸附对金属中激发态电子分布几率的影响很小, 因此 $S_{\text{elec}}(\text{Cu—AN}) = S_{\text{elec}}(\text{Cu})$, 在室温下, AN 分子不会处于激发态, 相应的 AN 电子熵为零, 所以 $\Delta S_{\text{elec}} = 0$. 由于金属表面不能进行平动和转动, 所以铜簇对体系的平动和转动无贡献. 化学吸附扼制 AN 分子的平动和转动, 这样平动熵变为 $\Delta S_{\text{trans}} = -S_{\text{trans}}(\text{AN})$, 由于 AN 分子与金属铜以弱 σ 键结合, 因此吸附后 AN 分子在该键轴方向仍能进行转动, 则 $\Delta S_{\text{rot}} = S_{\text{rot}}(\text{AN}_{\text{ads}}) - S_{\text{rot}}(\text{AN})$, 则式(2)可近似为:

$$\Delta S_{\text{ads}} = [S_{\text{vib}}(\text{Cu—AN}) - S_{\text{vib}}(\text{Cu}) - S_{\text{vib}}(\text{AN})] - S_{\text{trans}}(\text{AN}) + [S_{\text{rot}}(\text{AN}_{\text{ads}}) - S_{\text{rot}}(\text{AN})] \quad (3)$$

式中 $S_{\text{rot}}(\text{AN}_{\text{ads}})$ 为吸附后 AN 分子的摩尔转动熵, $S_{\text{trans}}(\text{AN})$, $S_{\text{rot}}(\text{AN})$ 分别为自由 AN 的摩尔平动熵和转动熵, 它们对 AN 总熵的贡献可据简单模型来计算, 如果把 AN 分子看作粒子不可区分的理想气体, 则摩尔平动熵可表示为^[22]:

表 3 吸附前后 AN 分子的电荷集居分析
Table 3 Electric population analysis of free and adsorbed AN molecules

Atom	Free AN		Mulliken charge		
	NBO charge	Mulliken charge	Top	Bri	Hol
N(1)	-0.2990	-0.4611	-0.2320	-0.3023	-0.3416
C(2)	0.2557	0.3054	0.2158	0.2754	0.2820
C(3)	-0.3498	-0.0666	-0.0642	-0.0756	-0.0731
C(4)	-0.3439	-0.1910	-0.1822	-0.1878	-0.1877
H(5)	0.2339	0.1302	0.1449	0.1402	0.1372
H(6)	0.2359	0.1368	0.1572	0.1549	0.1492
H(7)	0.2672	0.1463	0.1668	0.1611	0.1565
Total charge	0	0	0.2063	0.1659	0.1225
Dipole moment /Debye	—	3.8768	8.0691	6.7080	5.9701

$$S_{\text{trans}} = R \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{kT}{p} \right] + \frac{5}{2} R \quad (4)$$

式中 m 为分子质量, p 为气体压力, T 为绝对温度, 在 $p = 1.013 \times 10^5$ Pa, 298 K 下, AN 分子的摩尔平动熵为 $158.268 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

对 AN 分子的转动采用刚性转子模型, 当转动能级间隔足够小时, 摩尔转动熵为:

$$S_{\text{rot}} = R \ln \left[8\pi^2 \frac{(2\pi kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} (I_a \times I_b \times I_c)^{\frac{1}{2}} \right] + \frac{3}{2} R \quad (5)$$

I_a, I_b, I_c 为分子的转动惯量. 298 K 时, $S_{\text{rot}}(\text{AN}_{\text{ads}}) = 13.807 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_{\text{rot}}(\text{AN}) = 96.964 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

对体系的振动采用谐振子模型, 则摩尔振动熵为:

$$S_{\text{vib}} = R \sum_{i=1}^{3n-6} \left[\ln \left(\frac{1}{1 - \exp\left(\frac{-hv_i}{kT}\right)} \right) + \frac{hv_i}{kT} \times \frac{\exp\left(\frac{-hv_i}{kT}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-hv_i}{kT}\right)} \right] \quad (6)$$

对于非线性分子, 总共有 $3n-6$ 种简正振动模式, n 为原子数. 分别计算 AN, Cu_{14} , $\text{Cu}_{14}\text{-AN}$ 的振动熵. 298 K 时, $S_{\text{vib}}(\text{AN}) = 17.535 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_{\text{vib}}(\text{Cu}) = 490.269 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_{\text{vib}}(\text{Cu-AN}) = 633.755 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

由以上计算结果: 吸附过程中平动熵变 $\Delta S_{\text{trans}} = -158.268 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 转动熵变 $\Delta S_{\text{rot}} = -83.157 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 振动熵变 $\Delta S_{\text{vib}} = 125.972 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 总熵变 $\Delta S_{\text{abs}} = -115.453 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 可知总熵的降低主要是 AN 分子的平动和转动因化学吸附而受到限制造成的.

3 结论

丙烯腈分子通过端位 N 原子立式吸附在金属铜表面上为弱化学吸附, 部分电荷从丙烯腈分子转移至铜金属簇; 由 N 原子的孤对电子与金属铜形成弱 σ 共价键; 顶位是最佳吸附位, 吸附能为 $40.7391 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其次为桥位和穴位, 吸附能分别为 36.2513 和 $30.2158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\text{Cu}_{14}\text{-AN}$ 体系的计算振动频率与实验结果相近, 化学吸

附使体系的熵减小, 是由于 AN 分子的平动和转动因吸附而被限制.

References

- Hirai, H.; Wakabayashi, H.; Komiyama, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 367.
- Liu, X.-P.; Xia, S.-W.; Cui, B. *J. Chem. Eng. Chin. Univ.* **1996**, *10*, 279 (in Chinese).
(刘新鹏, 夏少武, 崔波, 高校化学工程学报, **1996**, *10*, 279.)
- Baizer, M. M. *J. Electrochem. Soc.* **1964**, *111*, 215.
- Loo, B. H.; Lee, Y. G. *Anal. Sci.* **2001**, *17*(Suppl.), 185.
- Crispin, X.; Lazzaroni, R.; Crispin, A.; Geskin, V. M. *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, *121*, 57.
- Gurulla, D.; Clotet, A.; Ricart, J. M. *Surf. Sci.* **2000**, *460*, 101.
- Nayak, S. K.; Nooijen, M.; Bernasek, S. L. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 164.
- Fang, Z.-G.; Shen, B.-R.; Fan, K.-N.; Deng, J.-F. *Acta Chim. Sinica* **1999**, *57*, 1246 (in Chinese).
(方志刚, 沈百荣, 范康年, 邓景发, 化学学报, **1999**, *57*, 1246.)
- Au, C. T.; Chen, M. D. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *278*, 238.
- Rodriguez, J. A.; Francesc, I.; Ricart, J. M.; Clotet, A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *115*, 454.
- Hu, J.-M.; Li, Y.; Li, J.-Q.; Zhang, Y.-F.; Zhou, L.-X. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 476 (in Chinese).
(胡建明, 李奕, 李俊箴, 章永凡, 周立新, 化学学报, **2003**, *61*, 476.)
- Jiang, L.; Wang, G.-C.; Guan, N.-J.; Wu, Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2003**, *19*, 393 (in Chinese).
(江凌, 王贵昌, 关乃佳, 吴杨, 物理化学学报, **2003**, *19*, 393.)
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- Boys, F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- Morse, M. D.; Hopkins, J. B.; Langridge-Smith, P. R. R.; Smally, R. E. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5316.
- Halverson, F.; Stamm, R. F.; Whalen, J. J. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 308.
- Loo, B. H.; Kato, T. *Surf. Sci.* **1993**, *284*, 167.
- Yang, H.; Whittenm, J. L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5090.
- Koopmans, T. A. *Physica* **1933**, *1*, 104.
- Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1988**, *169*, 41.
- Silbey, R. J.; Alberty, R. A. *Physical Chemistry*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, **2002**, p. 593.