

$(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim 4)$ 团簇结构与性质的密度泛函研究

陈玉红^{*,1,2} 康 龙² 张材荣¹ 罗永春² 武志敏² 张梅玲¹

(¹ 兰州理工大学物理系, 兰州 730050)

(² 兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050)

摘要: 用密度泛函理论(DFT)的杂化密度泛函 B3LYP 方法在 6-31G* 基组水平上对 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim 4)$ 团簇各种可能的构型进行几何结构优化, 预测了各团簇的最稳定结构。并对最稳定结构的振动特性、成键特性、电荷特性和稳定性等进行了理论分析。结果表明: $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim 4)$ 团簇易形成笼状结构, 其最稳定构型中 N 原子配位数以 3、4 较多见; 团簇主要由 Mg-N 键组成, Mg-N 键长为 0.194~0.218 nm, Mg-Mg 键长为 0.262~0.298 nm; N 原子的平均自然电荷为 -2.06 e, Mg 原子的平均自然电荷为 +1.37 e; $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_2$ 团簇有相对较高的动力学稳定性。

关键词: $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim 4)$ 团簇; 密度泛函理论; 结构与性质

中图分类号: O614.22; O641.12*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)07-1029-06

Density Functional Theory Study on the Structures and Properties of $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim 4)$ Clusters

CHEN Yu-Hong^{*,1,2} KANG Long² ZHANG Cai-Rong¹ LUO Yong-Chun² WU Zhi-Min² ZHANG Mei-Ling¹

(¹ Department of Physics, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

(² State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract: Possible geometrical structures and relative stabilities of $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim 4)$ clusters are studied by using the hybrid density functional theory(B3LYP) with 6-31G* basis sets. For the most stable isomers of $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim 4)$ clusters, the electronic structure, vibrational properties, bonds properties, relative stabilities are analyzed. The following tendencies shown in the calculated results: the Mg and N atoms bonded each other to form a cage structure of the most stable isomers for $[\text{Mg}_3\text{N}_2]_n (n=1\sim 4)$ clusters; the coordination numbers of N atoms are usually 3 or 4; Mg-N bonds are favorable in energy and the bond lengths are about 0.194~0.218 nm for Mg-N and 0.262~0.298 nm for Mg-Mg; the population analysis suggests the average natural charge of N atoms is about -2.06 e and that of Mg atoms about +1.37 e; the dynamic stability of $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_2$ cluster is higher than that of other clusters.

Key words: $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim 4)$ clusters; density functional theory; structure and properties

Mg_3N_2 是合成耐磨、耐腐蚀、耐高温、高硬度和高热导氮化物新材料(如 BN、 Si_3N_4)不可缺少的催化剂^[1,2]。同时,它还是近几年被广泛关注的 M-N-H(M 是指 I~IV 族和一些过渡族金属)系^[3]储氢系列材料

之一。目前, Mg_3N_2 的理论研究主要集中在晶体电子结构的计算。Imai 等^[4]用第一性原理方法计算了 Mg_3N_2 晶体的电子结构, 认为其低温相是半导体。Fang 等^[5]用密度泛函理论计算了 Mg_3N_2 晶体的电子

收稿日期: 2007-12-17。收修改稿日期: 2008-04-24。

国家自然科学基金(No.10547007, 10647006)、甘肃省自然科学基金(No.3ZS062-B25-022)和兰州理工大学优秀青年教师培养计划(No.Q200317)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: chenylh@lut.cn

第一作者: 陈玉红, 男, 35 岁, 副教授; 研究方向: 量子化学。

结构和稳定性,得到晶格参数和原子间距等。Mokhtari 等^[6]用 WIEN2k 程序的 FP-LAPW 方法计算了 Mg_3N_2 晶体的电子结构和几何结构。Armenta 等^[7]用修正的密度泛函方法研究了 Mg_3N_2 晶体的电子结构及性质,包括晶格常数、键结构、态密度、电荷密度和布局分析等。Orhan 等^[8]分别用 VASP 和 WIEN97 对 Mg_3N_2 晶体的电子结构进行优化,得到了晶胞参数和原子占位。Anton 等^[9]还从实验上对 Mg_3N_2 晶体的晶格参数、红外和拉曼光谱进行了研究。为了研究 Mg_3N_2 晶体的电学性质,人们对其能隙也进行了广泛的研究。Imai 等^[4]用第一性原理计算的 Mg_3N_2 晶体能隙为 1.63 eV。Fang 等利用密度泛函理论^[5]计算的 Mg_3N_2 晶体能隙为 1.6 eV,而用 LSW-LDA 方法^[10]的计算值是 1.10 eV。Armenta 等^[7]用 Hartree-Fock 近似修正方法计算 Mg_3N_2 晶体的间接能隙为 2.25 eV。Orhan 等^[8]用 WIEN97 和 VASP 计算 Mg_3N_2 晶体的能隙值分别为 1.63 和 1.85 eV。而 Reckeweg 等^[11]在 2003 年用反射系数法测得 Mg_3N_2 晶体的能隙实验值为 2.8 eV,Kazuaki 等^[12]在 2005 年用相同方法测得 Mg_3N_2 晶体的直接能隙和间接能隙分别为 3.15 和 2.85 eV。可见,不同方法计算的能隙值(1.10~2.25 eV)存在较大差异。团簇结构与性质的研究对于理解物质的局域成键特性,以及从微观到宏观的过渡具有重要作用^[13-16],但 Mg_3N_2 团簇的研究未见报道,为此本文用密度泛函理论的 B3LYP/6-31G* 方法对 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n(n=1\sim4)$ 团簇的结构与性质进行了探讨。

1 研究方法

Mg_3N_2 是立方反方铁锰矿结构,空间群为 $Ia\bar{3}$ ^[17,18]。根据 Mg_3N_2 块体的结构特性,设计出可能的团簇模型做为初始结构。综合考虑计算量和精度,采用了密度泛函理论中的杂化密度泛函 B3LYP 方法,在 6-31G* 基组水平上,用 Gaussian 03 程序对 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n(n=1\sim4)$ 团簇的几何结构进行了优化,对最稳定结构的振动特性、成键特性、电荷特性和稳定性等进行了计算。

2 结果与讨论

优化后 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n(n=1\sim4)$ 团簇的各种可能结构如图 1、图 2 所示,图中同时还给出了团簇的结合能(E_T)。结合能由下式计算得到:

$$E_T = E_{(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n} - 3nE_{\text{Mg}} - 2nE_{\text{N}} \quad (1)$$

其中 $E_{(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n}$ 为 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n$ 团簇的总能量, E_{Mg} 为 Mg 原子的能量, E_{N} 为 N 原子的能量。

2.1 几何构型

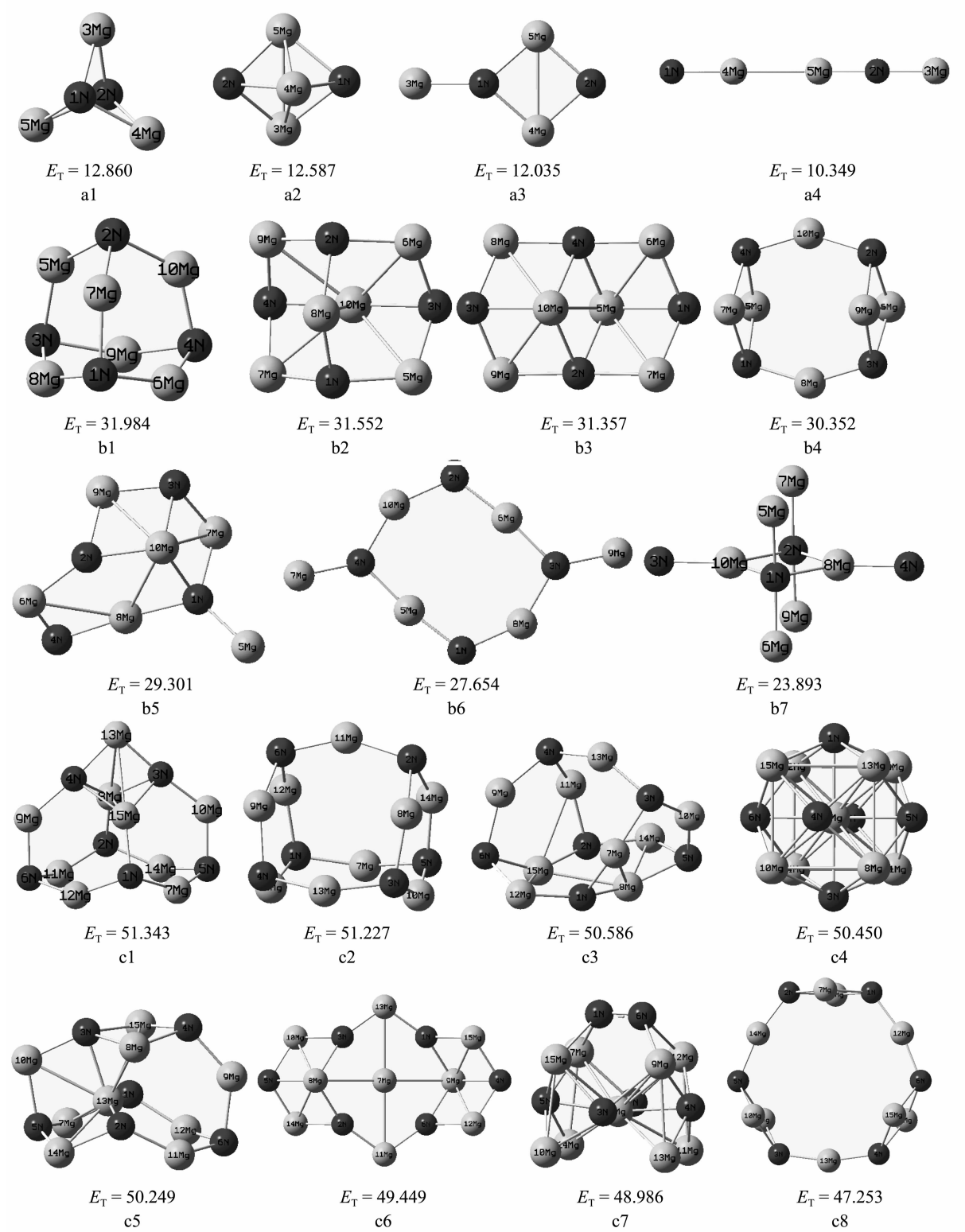
Mg_3N_2 团簇优化后得到了 4 种稳定结构,包括 2 个立体构型、1 个平面构型和 1 个直线构型,如图 1(a1~a4)所示,自旋多重度分别为 1、3、5、5。构型 a1 和 a2 均为三棱双锥结构,但原子空间分布不同。以结合能为判据,构型 a1 最稳定,其几何参数如表 1 所示。

$(\text{Mg}_3\text{N}_2)_2$ 团簇优化后得到了 7 种可能构型,图 1 按结合能由低到高的顺序列出了构型 b1~b7。构型 b1 为 T_d 对称性的笼状结构,b2 和 b3 的点群分别为 C_{2v} 和 C_{2h} 。构型 b4 为 2 个 a3 结构首尾相接形成的环状结构,b6 为平面构型。构型 b7 的自旋多重度为 3,其它构型的自旋多重度均为 1。以结合能为判据,构型 b1 最稳定,其几何参数如表 1 所示。

$(\text{Mg}_3\text{N}_2)_3$ 团簇优化后得到了 8 种可能构型,图 1 按结合能由低到高的顺序列出了构型 c1~c8 (自旋多重度均为 1)。构型 c1 是由 2 个类似 b1 的结构构成的中空塔形结构。构型 c2 和 c3 为笼状结构,c4 为 Mg、N 相间形成的具有 O_h 对称性的密堆结构。构型 c6 的点群为 C_{2h} ,c8 为环状结构。构型 c7 是 c4 移动了 1 个 N 原子构成的,其中形成了 N-N 键。以结合能为判据,构型 c1 最稳定,其几何参数如表 1 所示。

$(\text{Mg}_3\text{N}_2)_4$ 团簇优化后得到了 12 种可能构型,图 2 按结合能由低到高的顺序列出了构型 d1~d12 (自旋多重度均为 1)。构型 d1~d6 均为笼状结构,所对应的点群分别为 C_{2v} 、 D_{3d} 、 O_h 、 D_{2h} 、 C_{2v} 和 C_1 ,其中 d1 包含了 2 个 b1 结构。构型 d7 和 d11 均为管状结构,d12 均为环状结构。构型 d8 的对称性为 S_4 ,d9 的点群为 C_{2v} 。以结合能为判据,构型 d1 最稳定,其几何参数如表 1 所示。

对优化后 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n(n=1\sim4)$ 团簇的几何结构分析表明:团簇易形成 Mg、N 原子相间的笼状结构,而 Mg_3N_2 晶体^[17,18]中也包含许多由 Mg、N 原子相间形成的空腔;尤其是在 Mg_3N_2 晶胞[111]方向形成一个 0.863 nm 的管状空腔,在计算得到的 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_4$ 团簇最稳定的笼状结构中恰好包含了该管状结构的一半(4N-3N 方向)。同时, Mg_3N_2 晶体^[17,18]是由 Mg 原子层和 N 原子层相间形成的层状结构,在团簇最稳定结构中都可以看到形成层状结构的趋向,而 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_4$ 团簇最稳定结构已经是非常典型的 Mg、N 原子层

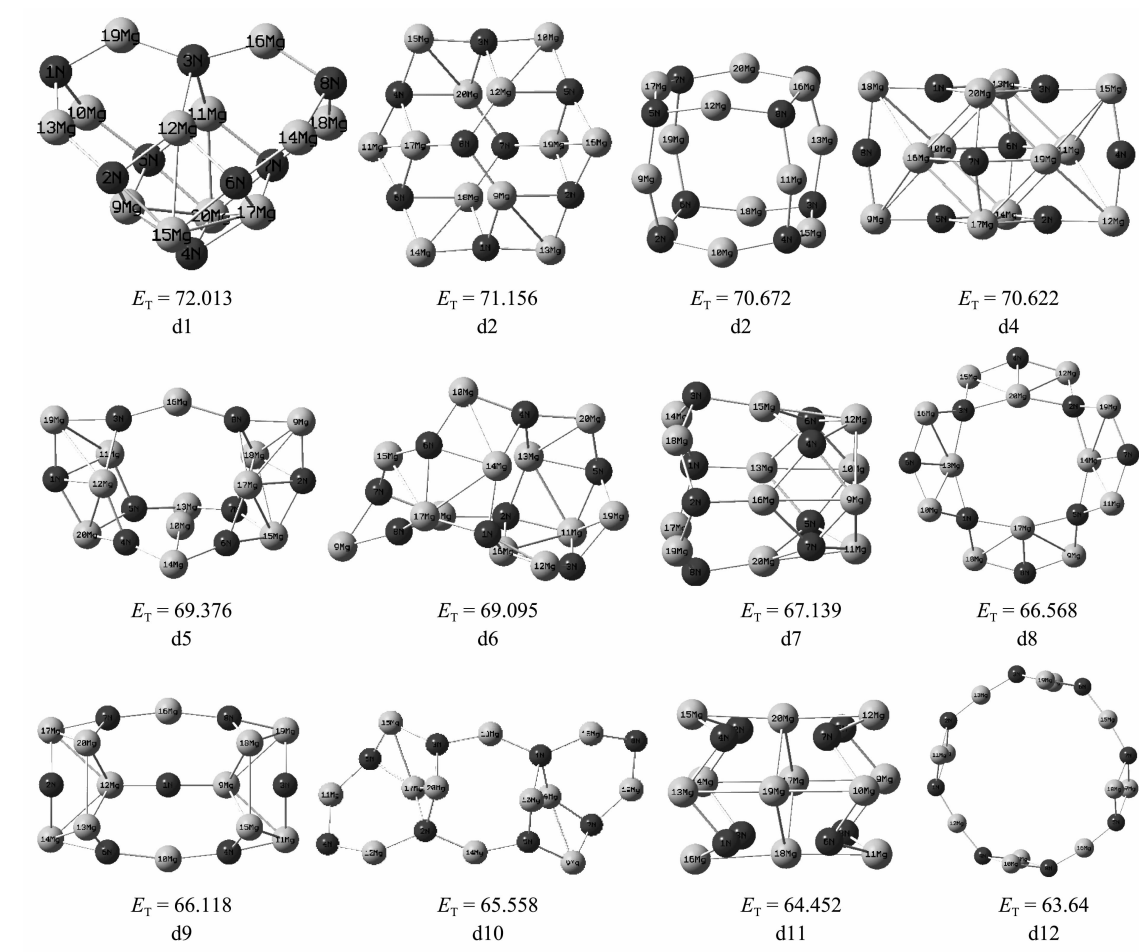
图 1 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim 3)$ 团簇的几何结构和结合能(eV)Fig.1 Geometrical structures and total binding energy (eV) of $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim 3)$ cluster

相间的层状结构。团簇最稳定结构的自旋多重度均为 1, 主要由 Mg-N 键组成, 其中 N 原子主要是 3、4 配位, Mg-N 键长为 0.194~0.218 nm, Mg-Mg 键长为

0.262~0.298 nm; 与文献给出的 Mg_3N_2 晶体计算结果中 Mg-N 键长 0.210 1~0.219 9 nm^[6] 和 0.211 6~0.215 4 nm^[7] 以及实验数据 Mg-Mg 间距 0.272 nm^[18]、

表 1 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim 4)$ 团簇最稳定构型的几何参数Table 1 Geometrical parameters in the stablest configuration of $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim 4)$ cluster

Cluster	Structure	Symmetry	Electronic state	Bond length / nm		Bond angle / (°)	
Mg_3N_2	a1	D_{3h}	$^1\text{A}_1'$	1N-3Mg	0.201	A (2,3,1)	62.3
				3Mg-4Mg	0.298		
$(\text{Mg}_3\text{N}_2)_2$	b1	T_d	$^1\text{A}_1$	1N-6Mg	0.198	A (1,7,2)	132.0
				5Mg-7Mg	0.295	A (6,7,5)	90.0
$(\text{Mg}_3\text{N}_2)_3$	c1	C_{2v}	$^1\text{A}_1$	1N-7Mg, 3N-10Mg	0.194	A (1,7,5)	140.8
				3N-13Mg, 5N-7Mg	0.197	A (2,8,3)	132.6
				1N-15Mg	0.200	A (2,8,15)	117.0
				3N-15Mg	0.218	A (4,9,6)	128.6
				8Mg-15Mg	0.269		
$(\text{Mg}_3\text{N}_2)_4$	d1	C_{2v}	$^1\text{A}_1$	1N-10Mg	0.198	A (13,2,15)	173.9
				1N-19Mg, 3N-19Mg	0.196	A (16,3,19)	146.7
				2N-13Mg	0.195	A (9,4,17)	112.8
				2N-12Mg	0.208	A (15,4,20)	140.1
				2N-15Mg, 4N-15Mg	0.210	A (2,9,5)	125.1
				3N-12Mg	0.213	A (1,10,5)	130.8
				4N-9Mg	0.201	A (3,11,20)	145.9
				9Mg-15Mg	0.262	A (2,15,6)	99.6

图 2 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_4$ 团簇的几何结构和结合能(eV)Fig.2 Geometrical structures and total binding energy (eV) of $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_4$ cluster

Mg-N 间距 $0.208\ 4\sim0.217\ 9\ \text{nm}^{[8]}$ 和 $0.213\ 2\sim0.214\ 6\ \text{nm}^{[9]}$ 基本符合。

2.2 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim4)$ 团簇的振动光谱

用 B3LYP 方法在 6-31G* 水平上对 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim4)$ 团簇最稳定结构的红外光谱、拉曼光谱和振动频率进行了计算。表 2 列出了 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim4)$ 团簇最稳定构型的最小振动频率, 以及红外和拉曼光谱振动强度最大值对应的振动频率。最小振动频率可以

反映所得结构是否存在虚频, 强度最大值对应的振动频率可以反映光谱中最强吸收峰的位置。从表 2 可知, 不同尺寸团簇的振动模式存在着较大的差异; 但计算得到振动频率均为正值, 表明各团簇结构均为势能面上的极小点。分析发现, $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim4)$ 团簇最稳定结构的 IR 最强振动峰对应的主要是 Mg-N 键的伸缩振动, 而 Raman 光谱最强振动峰对应的全部为 Mg-N 键的弯曲振动。

表 2 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim4)$ 团簇最稳定构型的振动光谱和谐振频率

Cluster	Structure	Freq. / cm^{-1}	IR intensity (a.u.)	Raman scattering activity (a.u.)	Cluster	Structure	Freq. / cm^{-1}	IR intensity (a.u.)	Raman scattering activity (a.u.)
Mg_3N_2	a1	152.48	1.00	480.96	$(\text{Mg}_3\text{N}_2)_3$	c1	60.83	2.99	0.43
		570.29	81.93	78.35			772.85	211.21	69.92
$(\text{Mg}_3\text{N}_2)_2$	b1	147.71	0	10.14			438.44	52	562.1
		627.07	376.05	112.8	$(\text{Mg}_3\text{N}_2)_4$	d1	104.12	5.96	21.35
		351.97	0	936.39			777.15	244.2	33.99
							527.74	127.8	1 143.14

2.3 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim4)$ 团簇的电荷

本文用 B3LYP 方法在 6-31G* 水平上, 用自然键轨道(NBO)方法对 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim4)$ 团簇最稳定结构的自然电荷进行了分析。表 3 列出了 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim4)$ 团簇最稳定结构中各原子上的净电荷分布。可以看出, 在 Mg 和 N 相互作用形成团簇的过程中, 发

生原子间的电荷转移, 这种电荷转移的作用使得团簇中 N 原子呈负电性, Mg 原子显正电性。N 原子的自然电荷在 $-1.58\sim-2.20\ \text{e}$ 之间, 平均自然电荷为 $-2.06\ \text{e}$; Mg 原子的自然电荷在 $+1.06\sim+1.54\ \text{e}$ 之间, 平均自然电荷为 $+1.37\ \text{e}$ 。说明 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim4)$ 团簇中原子间相互作用呈现较强的离子性。

表 3 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim4)$ 团簇最稳定构型中各原子的电荷(Q/e)

Table 3 Atomic charge (Q/e) in the stablest configuration of $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim4)$ cluster

Cluster	Structure	Natural charge of atom															
Mg_3N_2	a1	N: -1.585 Mg: 1.057															
$(\text{Mg}_3\text{N}_2)_2$	b1	N: -2.035 Mg: 1.357															
$(\text{Mg}_3\text{N}_2)_3$	c1	1N: -2.134	3N: -2.131	5N: -2.101	7Mg: 1.422	8Mg: 1.397	9Mg: 1.446	13Mg: 1.359									
$(\text{Mg}_3\text{N}_2)_4$	d1	1N: -2.060	2N: -2.162	3N: -2.202	4N: -2.173	9Mg: 1.417	10Mg: 1.399	11Mg: 1.414	15Mg: 1.525	16Mg: 1.417							

2.4 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim4)$ 团簇的动力学稳定性

动力学稳定性是描述体系的激发、反应等与电子有关的动力学行为的物理量, 主要取决于与电子结构有关的量, 如团簇的电离势(VIE)、能隙(E_g)、平均结合能(E_{av})和费米能(E_F)等。用 B3LYP 方法在 6-31G* 水平上对 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim4)$ 团簇的 VIE、 E_g 、 E_{av} 和 E_F 进行了计算。所采用的计算公式为

$$\text{VIE} = E_{(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n} - E_{(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n^+} \quad (2)$$

$$E_g = E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO}) \quad (3)$$

其中 $E_{(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n}$ 为 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n$ 团簇的总能量, $E_{(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n^+}$ 为阳离子团簇 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n^+$ 的总能量; $E(\text{HOMO})$ 为最高占据轨道的能量, $E(\text{LUMO})$ 为最低未占据轨道的能量。

E_F 定义为最高占据轨道的能量。平均结合能(E_{av})为总结合能除以原子数。计算得到的 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim4)$ 团簇能隙值为 $1.392\sim1.844\ \text{eV}$, 与文献中晶体直接能隙的计算值 $1.10\sim1.85\ \text{eV}^{[4,5,8,10]}$ 符合得很好, 这种一致性可能是由于团簇和晶体几何结构的相似性造成的。 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim4)$ 团簇的 VIE、 E_g 、 E_{av} 和 E_F 随团簇尺寸的变化关系见图 3。

由图 3 所示团簇的 VIE、 E_g 、 E_{av} 和 E_F 的关系可以看出, $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim4)$ 团簇的 E_F 、 E_g 和 VIE 随团簇尺寸变化显示出很好的相关性。其中具有 T_d 对称性的 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_2$ 团簇具有相对较大的电离势和能隙值, 以及较低的费米能, 表明其具有相对较高的动力学

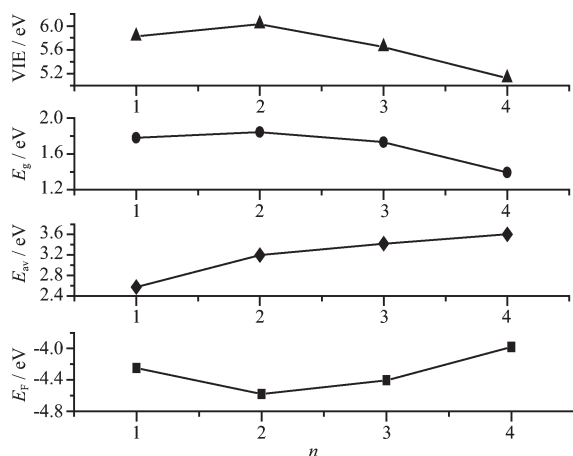


图 3 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim 4)$ 团簇的 VIE、 E_g 、 E_{av} 和 E_F 随团簇尺寸的变化

Fig.3 Curve of VIE, E_g , E_{av} and E_F vs the $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n$ ($n=1\sim 4$) clusters size

稳定性。而且在更大的 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_3$ 和 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_4$ 团簇最稳定构型中,均包含有 2 个 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_2$ 团簇最稳定构型 b1 结构单元(稍有畸变),说明构型 b1 在 Mg、N 二元混合团簇中具有特殊意义。团簇的平均结合能包括体能、表面能和曲率能。图 3 中平均结合能(E_{av})逐渐增加,但随着原子数的增多其增幅减缓,这主要是由于随着原子数的增多团簇内部原子之间成键逐渐趋于饱和,体能部分增加减小引起的。

3 结 论

(1) $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n (n=1\sim 4)$ 团簇易形成笼状结构,主要由 Mg-N 键组成。最稳定构型中 Mg-N 键长为 0.194~0.218 nm, Mg-Mg 键长为 0.262~0.298 nm。

(2) 在 Mg 和 N 相互作用形成团簇的过程中, Mg 原子向 N 原子有较大的电荷转移。N 原子的平均自然电荷为 -2.06 e, Mg 原子的平均自然电荷为 +1.37 e。

(3) 具有较高的对称性(T_d)的 $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_2$ 团簇最稳定构型 b1 有相对较高的动力学稳定性,而且在较大团簇中均包含该结构单元。说明构型 b1 在 Mg、N 二元混合团簇中有特殊意义,我们将对其继续进行

深入研究。

参考文献:

- [1] Lorenz H, Kuhne U, Hohlfield C, et al. *Mater. Sci. Lett.*, **1988**, 7:23~24
- [2] Nakano S, Ikawa H, Fukunaga O. *Diamond Relat. Mater.*, **1993**, 2:1168~1174
- [3] Chen P, Xiong Z, Luo J, et al. *Nature*, **2002**, 420:302~304
- [4] Imai Y, Watanabe A, J. *Mater. Sci.*, 2006, 41:2435~2441
- [5] Fang C M, Ramanujachary K V, Hintzen H T, et al. *J. Alloys. Compd.*, **2003**, 351:72~76
- [6] Mokhtari A, Akbarzadeh H. *Physica B*, **2003**, 337:122~129
- [7] Armenta M G M, Reyes-Serrato A, Borja M A. *Phys. Rev. B*, **2000**, 62:4890~4898
- [8] Orhan E, Jobic S, Brec R, et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12: 2475~2479
- [9] Anton M H, Linda C P. *J. Solid State Chem.*, **1998**, 137:33~41
- [10] Fang C M, Groot R A, Bruls R J, et al. *J. Phys. Condens. Matter.*, **1999**, 11:4833~4842
- [11] Reckeweg O, Lind C, Simon A, et al. *Z. Naturforsch.*, **2003**, 58b:159~162
- [12] Kazuaki T, Takuya G, Kan H, et al. *Electrochimica Acta*, **2005**, 51:56~60
- [13] CHEN Yu-Hong(陈玉红), ZHANG Cai-Rong(张材荣), MA Jun(马 军). *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2006**, 55:171~178
- [14] MA Wen-Jin(马文瑾), ZHANG Jing(张 静), WANG Yan-Bin(王艳宾), et al. *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2007**, 65:1110~1116
- [15] HONG Jia-Sui(洪家岁), WANG Xian(王 娴), TAN Kai(谭 凯), et al. *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2006**, 64: 1063~1067
- [16] ZHANG Cai-Rong(张材荣), CHEN Hong-Shan(陈宏善), CHEN Yu-Hong(陈玉红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, 22(6):1038~1042
- [17] Reckeweg O, DiSalvo F J. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627: 371~377
- [18] Partin D E, Williams D J, Okeeffe M. *J. Solid State Chem.*, **1997**, 132:56~59