

H₂O 和 OH 在 UO(100)表面吸附的密度泛函研究

郑金德¹ 陆春海² 陈文凯^{*,1}

(¹ 福州大学化学系, 福州 350108)

(² 中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

摘要: 运用密度泛函理论中的广义梯度近似(GGA)的 PW91 方法结合周期性平板模型, 研究了 H₂O 分子和 OH 在 UO(100)表面上的吸附。通过对不同吸附位的吸附能和几何结构参数的计算和比较发现: 水分子在 UO(100)表面的吸附为化学吸附, 水分子平面与 UO(100)表面夹角为 15°的吸附构型最稳定, 吸附能最大, 近 89 kJ·mol⁻¹。对 H₂O 吸附前后的态密度分析可知, H₂O 通过其 O 原子的 *p* 轨道与底物 U 原子的 *d* 轨道作用。本文还进一步探讨 H₂O 在 UO(100)表面的解离机理。

关键词: 密度泛函理论; 水; 吸附; 一氧化铀(UO)

中图分类号: O641.12⁺; O614.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)09-1374-07

A Density Functional Theory Study on the Adsorption of H₂O and OH on UO(100) Surface

ZHENG Jin-De¹ LU Chun-Hai² CHEN Wen-Kai^{*,1}

(¹Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

(²China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900)

Abstract: The adsorption of H₂O molecule and OH on UO(100) surface has been studied with periodic slab model by PW91 approach of GGA within the framework of density functional theory (DFT). The results of geometry optimization indicate that the adsorption of H₂O on UO(100) surface was chemical. The most stable structure of adsorption is that H₂O aslant adsorbed with the tilt angle is about 15°, and the corresponding adsorption energy is predicted to be 89 kJ·mol⁻¹. From the calculated results of density of states of H₂O before and after H₂O adsorption on UO(100) surface, a strong interaction was found between the H₂O *p* orbital and uranium *d* orbital. Meanwhile, the possible decomposition mechanism of H₂O over UO(100) surface was discussed.

Key words: density functional theory; H₂O; adsorption; UO

0 引 言

水分子在固体表面的吸附已引起科学家广泛的兴趣^[1-3], 尤其在金属^[4-6]及金属氧化物^[7-9]表面的吸附, 因其在多相催化剂、环境保护和金属的防护等领域有着重要的应用。铀及铀的氧化物主要被应用于原子能^[10]和催化^[11,12]等领域。我国铀矿探明储量居世界 10 位之后^[13], 铀资源的相对缺乏, 影响着我国

核工业的发展。此外, 由于铀及其化合物的化学性质十分活泼且毒性、放射性强等原因, 对环境产生的影响巨大。因此加强铀及其氧化物性质的研究以提高铀的利用率和环境保护具有十分重要的意义。

近年来, 国内有许多科研工作者热衷于研究金属铀的表面氧化腐蚀和抗腐蚀机理。陆雷等人^[14]用电子能量损失谱 (EELS) 研究铀表面的初如氧化行为; 室温下, 清洁表面铀暴露微量纯氧后, 在铀表面

收稿日期: 2007-12-24。收修改稿日期: 2008-05-20。

国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金(No.10676007)和福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划资助。

*通讯联系人。E-mail: qc2008@fzu.edu.cn; Tel: 0591-87893235-8313

第一作者: 郑金德, 男, 27 岁, 硕士研究生; 研究方向: 应用量子化学。

发生 $U \rightarrow UO \rightarrow UO_2$ 氧化过程;薛卫东等人^[15]用准经典的 Monte-Carlo 轨迹法研究 U 和 CO 的分子反应动力学过程,当碰撞能小于 $215 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,生成长寿配合物 CUO 且配合反应是无能垒反应,当碰撞能大于 $418.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,才出现置换产物 UO 和 UC;帅茂兵等人^[16]用 HONDO95.6 程序研究 U 和氧气的反应,研究表明, U 原子的外层 $6p, 7s$ 和 $6d$ 价轨道电子均对 U-O 的成键有贡献, $O + UO \rightarrow O-U-O$ (线型)为无能垒反应,生成 U-O-O(线型)的反应能垒为 $434.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。目前,国外已对 U-H₂O(蒸汽)、U-CO 体系进行较为深入的研究。Dholabhai 等人^[17]用密度泛函理论的广义梯度近似的方法研究 CO 在 U(100)表面的吸附,研究表明 CO 以 C 端垂直在桥位是最稳定;Shamir 等人^[18]用 X 射线光电子谱(XPS)和直接反冲粒子光谱(DRS)研究水蒸气和多晶铀的反应,水分两步解离,反应生成 H₂。对铀氧化物的研究主要在 UO₂ 晶体的表面吸附, Senanayake 等人^[19]研究了水在完整和缺陷 UO₂(111)表面的吸附,研究表明,水仅在缺陷表面发生解离,并产生 H₂。对 UO 的报道较少,主要是对气态 UO 光谱性质的研究^[20],而对于 UO 固体表面性质的研究,目前还未见报道。本文拟重点研究 H₂O 分子和 OH 在 UO(100)表面上吸附。

1 计算模型和计算方法

UO 属 NaCl 型氧化物,晶体属面心立方结构,其晶胞参数 $a=0.492 \text{ nm}^{[21]}$, U 和 O 均采用八面体配位形式。本文在计算中选取 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ UO(100)超晶胞三层平板模型来研究 H₂O 在 UO(100)面的吸附。

采用广义梯度密度泛函理论和平板模型方法模拟水分子在 UO(100)面的吸附,所有计算由 Dmol³ 软件包^[22]实现。已有的研究表明,应用密度泛函理论计算的结果与实验所得数据相吻合^[23-26],因此,我们用密度泛函理论中的广义梯度近似(GGA)和 Perdew Wang 相结合的方法^[27,28], U 原子内层电子由密度泛函半核赝势 (DFT Semi-core Pseudo

Potentials)^[29]代替,价电子波函数采用双数值基(DND)展开, H 和 O 原子采用全电子基组。K 点设置为 $4 \times 4 \times 1$ 。计算中,取 3 个原子层作为一个平板厚度。为确保平板间的分子间相互作用足够小,相邻两层平板间的真空层厚度高为 1.2 nm ,采取固定底物的方式进行计算。

我们计算了 H₂O 分子和 OH 在 UO(100)表面的吸附能 E_{ads} , 吸附能的计算公式如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate}} + E_{\text{adsorbent}} - E_{\text{system}}$$

$E_{\text{adsorbate}}$ 表示吸附前 UO(100)表面的能量, $E_{\text{adsorbent}}$ 表示吸附前吸附剂的能量, E_{system} 表示吸附后体系的总能量。

2 结果与讨论

2.1 UO(100)表面的弛豫

因表面原子所处的配位环境与体相不同有可能导致表面原子发生弛豫或重构。在计算吸附体系之前,本文选取 5 个原子层为一个平板厚度,放开 2 层计算其弛豫,结构如图 1 所示。从表 1 中可得,其纵向弛豫 $< 6.3\%$, 横向弛豫 $< 0.5\%$, 弛豫较小,因而本

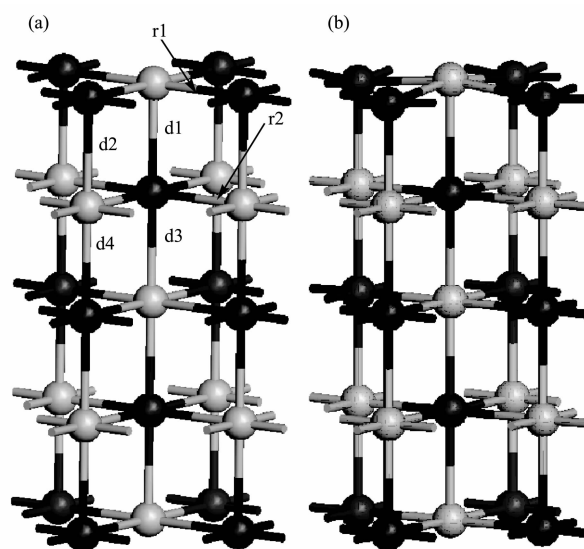


图 1 UO(100)-1×1 超晶胞模型(a)未弛豫表面(b)弛豫表面

Fig.1 UO(100)-1×1 supercell model (a) unrelaxed surface (b) relaxed surface

表 1 UO(100)表面弛豫构型的计算结果

Table 1 Theoretical calculation results of relaxation of UO(100) surface

	d1	d2	d3	d4	r1	r2
Before relaxation	0.246 0	0.246 0	0.246 0	0.246 0	0.246 0	0.246 0
After relaxation	0.255 2	0.230 7	0.241 8	0.241 7	0.247 2	0.246 0
Change / %	3.74	-6.22	-1.71	-1.75	0.49	0

Parameters denoted as shown in Fig.1; Unit is in nm.

文采取固定底物进行计算。

2.2 水分子在 UO(100)表面的吸附

本文考虑了 4 种吸附位,以 H_2O 中氧原子在表面投影来区分不同的吸附位,分别是 O-top, U-top, Bridge 和 Hollow 如图 2 所示。在每个吸附位上,水分子有 3 种吸附取向:垂直底物平面氢原子向上、垂直底物平面氢原子向下和平行底物平面,如图 3 所示。

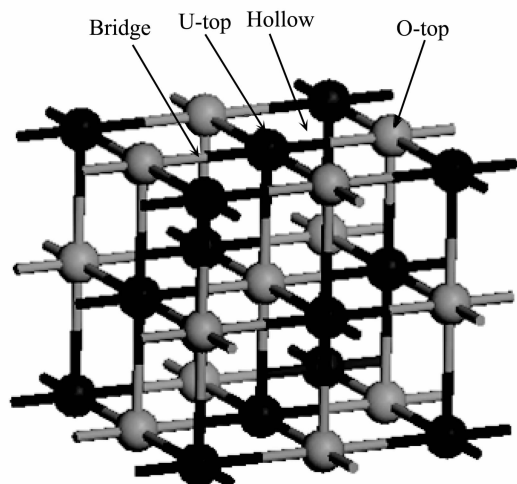


图 2 UO(100)- $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 超晶胞模型(侧视图)

Fig.2 Slab model of UO(100)- $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ (side view)

不同吸附位的平衡结构几何参数如表 2 所示,水分子在 UO(100)表面吸附后,O-H 键都有一定程度的增长,键角增大。在 O-top-H-up、O-top-H-down 和 Hollow-H-down 的吸附能较小,小于 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,为物理吸附。其中 O-top-parallel、U-top-H-down、U-top-parallel 和 Bridge-parallel 优化后变为同一种构型,且吸附能最大,近 $89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,其结构如图 4

所示。

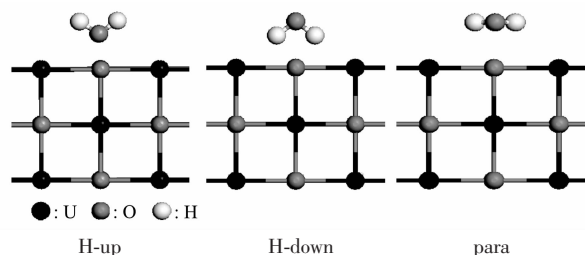


图 3 H_2O 分子的 3 种不同取向(侧视图)

Fig.3 Three different adsorption orientation models (side view)

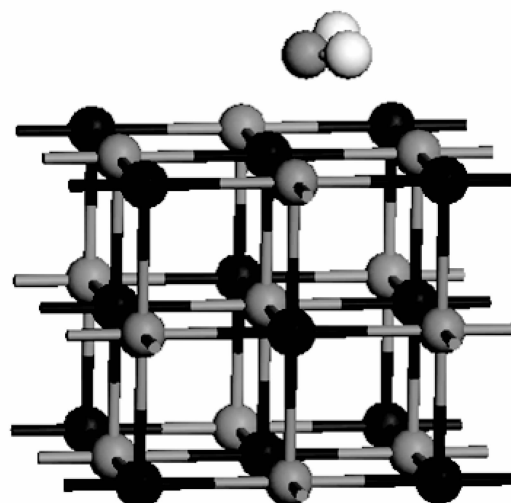


图 4 最佳吸附构型

Fig.4 Most stable structure of H_2O adsorbed on UO(100) surface

从表 2 可见, H_2O 以倾斜 15.0° 吸附在 UO(100) 时吸附能最大。吸附能越大,表明吸附分子与底物之间的吸附愈强,构型越稳定。Mulliken 布居分析结果显示 H_2O 得电子。

表 2 H_2O 在 UO(100)表面吸附的构型参数和吸附能

Table 2 Parameters and adsorption energies for the adsorption of H_2O on UO(100) surface

	$d_{\text{O-surf}} / \text{nm}$	$d_{\text{O-H}} / \text{nm}$	$\angle \text{HOH} / (^\circ)$	Tilt ^b / (°)	$q(\text{H}_2\text{O})$	$E_{\text{ads}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
O-top-H-up	0.294 1	0.098 9 / 0.098 9	104.7	89.9	-0.141	32.7
O-top-H-down	0.351 8	0.098 5 / 0.098 5	103.2	89.9	-0.020	36.2
U-top-H-up	0.256 9	0.099 5 / 0.099 6	108.6	88.2	-0.224	74.7
U-top-parallel	0.252 7	0.100 0 / 0.100 3	105.1	15.0	-0.140	88.9
Bridge-H-up	0.244 1	0.098 7 / 0.100 2	108.6	88.6	-0.189	77.8
Bridge-H-down	0.237 5	0.098 5 / 0.100 8	108.1	88.6	-0.180	78.7
Hollow-H-up	0.220 1	0.099 4 / 0.099 4	108.2	90.0	-0.160	82.0
Hollow-H-down	0.323 2	0.098 6 / 0.098 6	105.3	90.0	0.017	40.2
Hollow-parallel	0.218 2	0.098 7 / 0.100 1	108.3	85.7	-0.151	81.6
Gas phase ^a		0.097 7(0.095 7) ^[30]	103.3(104.5) ^[30]		0.000	

^a Experimental values are listed in parentheses; ^b Tilt angle is defined as the angle between the H_2O molecular plane and the surface of UO.

2.3 态密度分析

为了进一步分析 H₂O 分子在 UO (100) 表面的成键本质,本文计算了吸附前后 H₂O 分子的电子态密度,列于图 5、图 6 中。H₂O 的基态电子组态^[31]为 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^2$,其中 $(1\sigma)^2$ 表示氧原子的内层电子,未参与成键; $(2\sigma)^2(3\sigma)^2$ 是 2 对成键电子,对应于 2 个 O-H 键; $(4\sigma)^2(1\pi)^2$ 代表 2 对孤对电子,未参与成键。自由水分子的电子最高占据态能级在 -2.90 eV UO 的电子最高占据态能级在 -3.69 eV, 吸附后最稳定构型 U-top-parallel 的电子最高占据态能级在 -3.81 eV。从图 5 可见,A 峰为水分子 1π 电子峰,其态密度贡献主要来自于 O 的 $2p$ 轨道。吸附后 A 峰左移且明显变宽,峰宽从吸附前的 1.46 eV 增大到 2.28 eV,可见 O 的 p 电子与底物有着较强的相互作用。从图 6 可见,吸附后,U 原子 f 轨道吸收峰无明显变化,说明 f 轨道未参与作用;B 峰变宽,这说明底物 U 原子的 d 轨道与吸附分子存在着较强的相互作用。从图 7 中可得,O 的 p 轨道与 U 原子的 d 轨道有明显的重叠,这说明 H₂O 利用 O 原子 p 轨道上的孤对电子与 U 原子的 d 轨道相互作用,因而出现了倾斜吸附的构型,这与蔡军等人^[32]的观点一致。

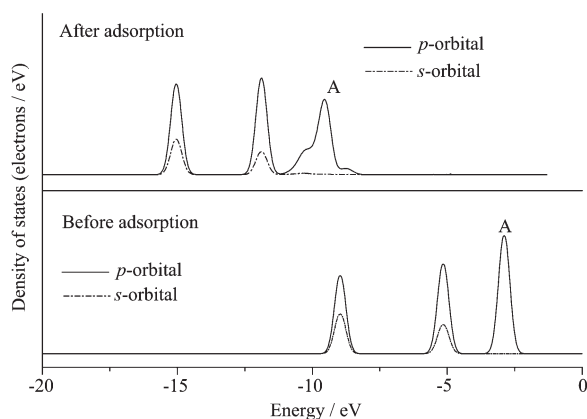


图 5 吸附前后的 H₂O 分态密度图

Fig.5 Partial density of states of H₂O before and after H₂O adsorption on UO(100) surface

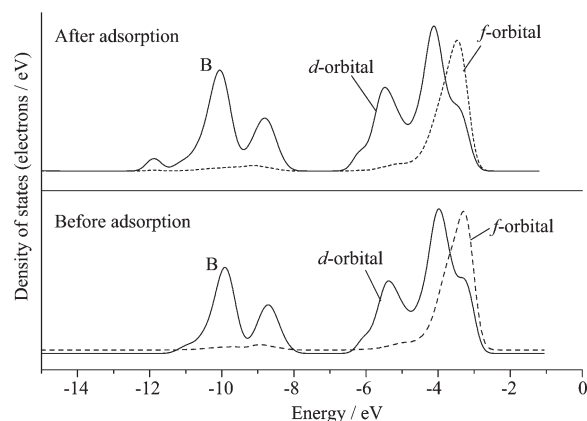


图 6 吸附前后 U 原子 d, f 轨道态密度图

Fig.6 Density of states of d -orbital, f -orbital in uranium before and after adsorption

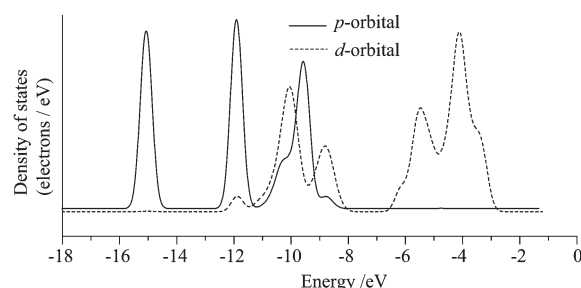


图 7 H₂O 中 O 的 p 轨道和 U 原子的 d 轨道态密度图

Fig.7 Projected density of states of p -orbital in H₂O and d -orbital in uranium

2.4 OH 在 UO(100)表面的吸附

本文考虑了 3 种不同的吸附位,分别是 U-top、Bridge 和 Hollow。每种吸附位上羟基有 2 种不同的取向;vert-OH 和 vert-HO。计算所得的几何参数、吸附能等数据列于表 3 中。

构型优化后,Bridge 位和 Holl-vert-HO 都构型都转化成 U 顶位吸附,且出现 2 种吸附能较大的构型,如图 8 所示。从表 3 可见,OH 在 UO(100)表面 O 端吸附比 H 端吸附更稳定。以 O 端吸附时的吸附能很大,均在 $480 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右。OH 的电子组态为 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^2$ ^[33],吸附前 OH 的电子最高占据态能级在 -7.55 eV,吸附后 U-top-vert-OH 的电子最

表 3 OH 在 UO(100)表面不同吸附位的构型优化和吸附能

Table 3 Parameters and adsorption energies for the adsorption of OH on UO(100) surface

	RO-H / nm	RO-surface / nm	E_{ads} / ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Tilt ^c / (°)	$q(\text{HO})$
U-top-vert-OH	0.097 4	0.213 5	480.9	90.0	-0.404
U-top-vert-HO	0.095 8	0.201 5	171.1	90.0	-0.371
Bridge-vert-HO	0.097 4	0.215 2	481.3	50.1	-0.390
Holl-vert-OH	0.097 6	0.184 6	442.2	90.0	-0.459

^cTilt angle is defined as the angle between the OH molecular plane and the surface of UO.

高占据态能级在 -3.74 eV。从图 9 上可见, 吸附前后, OH 的 1π 峰右移且变宽, 这说明 OH 从底物得到电子, 这与布居分析结果吻合。从图 10 上可见, f 轨道未见明显变化, 而 U 原子 d 轨道左移, 说明其失电子。从图 11 上可见, OH 的 1π 与 U 原子 d 轨道存在强烈的相互作用, 电子从 U 原子的 d 轨道转移到 OH 的 1π , 二者之间存在较强的相互作用。从

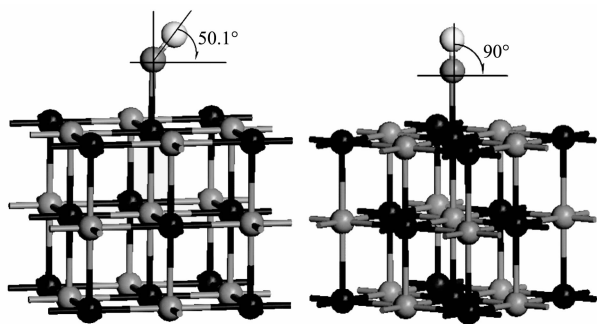


图 8 OH 在 UO(100) 表面的 2 种较优吸附构型

Fig.8 Better structure of OH adsorbed on UO(100) surface

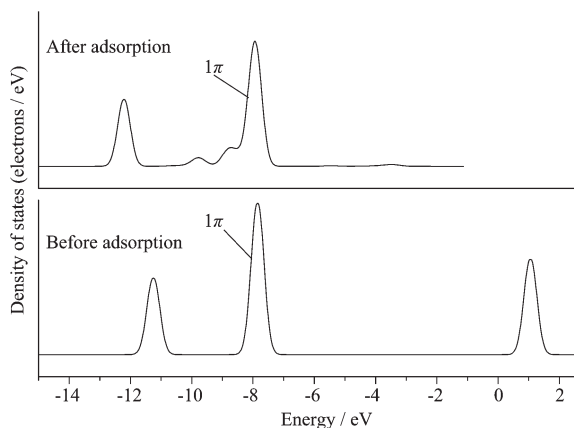


图 9 吸附前后 OH 的态密度图

Fig.9 Density of states of OH before and after adsorption

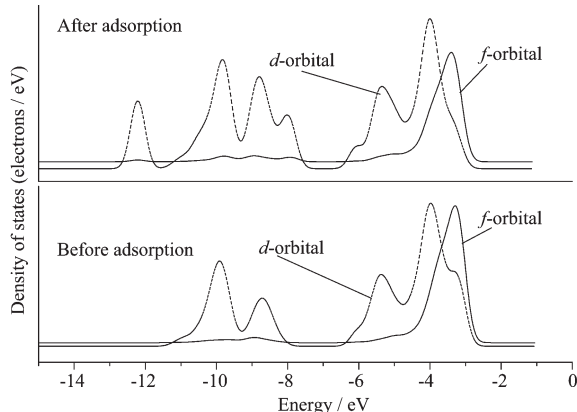


图 10 吸附前后铀原子 d f 轨道态密度

Fig.10 Density of states of d -orbital, f -orbital in uranium before and after adsorption

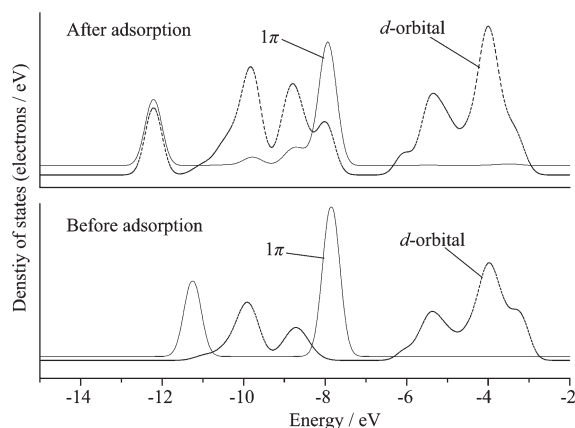


图 11 OH 的 1π 与 U 原子 d 轨道态密度图

Fig.11 Projected density of states of 1π in OH and d -orbital in uranium

O-H 键键长看, OH 直接吸附在 UO(100) 表面, 没有进一步解离的趋势。

2.5 H、OH 在 UO(100) 表面的共吸附

本文进一步考虑, 将 H 原子键连在底物的 O 原子上, OH 以如图 8 所示 2 种构型吸附在 U 顶位。构型优化后, H 和 OH 垂直吸附在 UO(100) 表面比较稳定, 如图 12 所示。此结构可能为 H_2O 分子在 UO(100) 表面解离的最终产物。

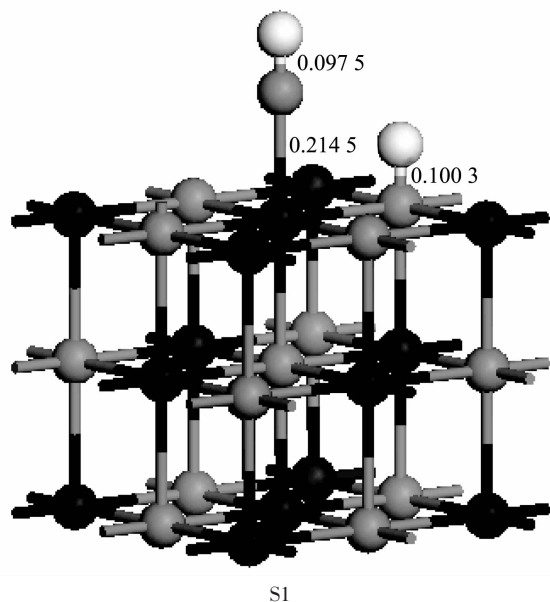


图 12 H、OH 在 UO(100) 表面的共吸附结构

Fig.12 Most stable structure of the co-adsorption of H, OH on the UO(100) surface (unit for bond length in nm)

2.6 H_2O 在 UO(100) 表面的解离机理探讨

因为 H_2O 在 UO(100) 表面的吸附能很大, 且 O-

H 键被拉长,故本文考虑 UO 分解 H₂O 的能力。从前面 H 和 OH 在 UO(100)表面的吸附研究可知,H₂O 有可能断键成 H 和 OH,分别接在底物的 O 原子和 U 原子上。本文选择水分子吸附能较大且 O-H 拉长较明显的 2 种构型 U-top-parallel 和 Hollow-parallel 来计算解离的过渡态。计算采用过渡态搜索方法中的完全 LST/QST^[34]方法寻找过渡态,计算方法以及其它参数均与前面构型优化时相同。计算所得过渡态结构如图 13 所示,其反应热和活化能的数据列于表 4 中。

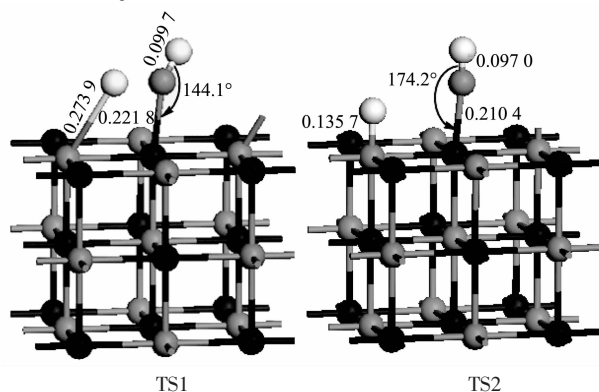


图 13 两种可能解离路径的过渡态结构

Fig.13 Structure of transition state (unit for bond length in nm)

表 4 H₂O 分子在 UO(100)表面的解离路径和相应的反应能(ΔE)及活化能(E_a)

Table 4 Paths, reaction energies (ΔE) and activation energies (E_a) of H₂O dissociated on UO(100) surface (unit in kJ·mol⁻¹)

Possible dissociation pathways	ΔE	E_a
U-top-parallel $\xrightarrow{\text{TS1}}$ S1	117.4	91.0
Hollow-parallel $\xrightarrow{\text{TS2}}$ S1	111.2	127.8

3 结 论

本文应用密度泛函理论的 PW91 方法研究了 H₂O 及其解离产物 OH 在 UO(100)表面的吸附。4 种吸附位被考虑,分别为 O-top、U-top、Bridge 和 Hollow。在每种吸附位上考虑了 H₂O 的 3 种不同朝向:氢原子朝上、氢原子朝下和平行底物平面。优化后发现 H₂O 在 UO (100) 表面的吸附能高达 89 kJ·mol⁻¹,为化学吸附。态密度分析发现水分子利用其 O 原子的 *p* 轨道上的孤对电子与底物 UO 的 U 原子的 *d* 轨道相互作用,故水分子倾斜吸附在 UO (100)表面。本文还进一步考虑了 H₂O 在 UO(100)表

面的解离,研究发现两种解离路径均为吸热反应,U-top-parallel 构型更容易解离,活化能为 91.0 kJ·mol⁻¹。

参考文献:

- [1] Foster M, D'Agostino M, Passno D. *Surf. Sci.*, **2005**,**590**(1): 31~41
- [2] Qin C Y, Whitten J L. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(18):8852~8856
- [3] Perron H, Vandeborre J, Domain C. *Surf. Sci.*, **2007**,**601**(2): 518~527
- [4] Neves R S, Motheo A J, Fartaia R P S. *J. Electroanal. Chem.*, **2007**,**609**(2):140~146
- [5] Hartnig C, Grimminger J, Spohr E. *J. Electroanal. Chem.*, **2007**,**607**(1~2):133~139
- [6] Jung S J, Lee J Y, Hong S, Kim S. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(51):24445 ~24449
- [7] Chen W K, Cao M J, Liu S H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **407**(4~6):414~418
- [8] Fernández E M, Eglitis R I, Borstel G. *Comput. Mater. Sci.*, **2007**,**39**(3):587~592
- [9] Wu X Y, Ray A K. *Phys. Rev. B*, **2002**,**65** (8):085403-1 ~ 085403-7
- [10] Walters L C, Porter D L, Crawford D C. *Progr. Nucl. Energy*, **2002**,**40**(3~4):513~521
- [11] Taylor S H, O'Leary S R. *Appl. Catal. B: Environmental*, **2000**,**25**(2~3):137~149
- [12] Wu Q F, Yakshinskiy V, Gouder T. *Catal. Today*, **2003**,**85** (2~4):291~301
- [13] GAO JiA-Cheng(高家诚), LI Yue(李悦), ZHONG Feng-Wei(钟凤伟). *J. Funct. Mater.(Gongneng Cailiao)*, **2006**,**37** (6):849~852
- [14] LU Lei(陆雷), BAI Bin(白彬), ZHOU Jue-Sheng(邹觉生). *Chinese J. Rare Met.(Xiyou Jinshu)*, **2003**,**27**(3):339~342
- [15] XUE Wei-Dong(薛卫东), ZHU Zheng-He(朱正和), RAN Ming (冉明). *Acta Phys.-Chim. Sinica (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2002**,**51**(11):2503~2508
- [16] Shuai M B, Hu H R, Wang X. *J. Mol. Struct.(Theochem)*, **2001**,**536**(2~3):269~276
- [17] Dholabhai P P, Ray A K. *J. Alloys. Compd.*, **2007**,**444**~**445** (1):356~362
- [18] Shamir N, Tiferet E, Zalkind S. *Surf. Sci.*, **2006**,**600**(3):657~664
- [19] Senanayake S D, Idriss H. *Surf. Sci.*, **2004**,**563**(1~3):135 ~144
- [20] Kaledin L A, Heaven M C. *J. Mol. Spectrosc.*, **1997**,**185**(1): 1~7

- [21]Rundle R E, Baenziger N C, Wilson A S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**,**70**(1):99~105
- [22](a)Delley B. *J. Chem. Phys.*, **1990**,**92**(1):508~517
(b)Delley B. *J. Chem. Phys.*, **2000**,**113**(18): 7756~7764
- [23]Zavodinsky V G, Kuz'menko M A, Kiejna A. *Surf. Sci.*, **2005**, **589**(1~3):114~119
- [24]Yang Y, Wang E G. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, **2004**,**1**(1): 88~92
- [25]Wang G C, Tao S X, Bu X H. *J. Catal.*, **2006**,**244**(1):10~16
- [26]WANG Xia(王霞), CHEN Wen-Kai(陈文凯), SUN Bao-Zhen(孙宝珍), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(5):807~812
- [27]Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**(18):3865~3868
- [28]Perdew J P, Wang Y. *Phys. Rev. B*, **1992**,**45**(23):13244~13249
- [29]Delley B. *Phys. Rev. B*, **2002**,**66**(15):155125-1~155125-9
- [30]Lide D R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Ed, Chapter 9. Boca Raton: CRC Press, **2000**.
- [31]ZHOU Gong-Du(周公度), DUAN Lian-Yun(段连运). *The Fundamental Structural Chemistry, 2nd edn*(结构化学基础). Beijing: Peking University Press, **1997**.215
- [32]CAI Jun(蔡军), WANG Ming-Xi(王明玺), ZHOU Le-Xi(邹乐西). *J. Atom. Mol. Phys.(Yuanzi Yu Fenzi Wuli Xuebao)*, **2006**,**23**(1):85~89
- [33]MAI Song-Wei(麦松威), ZHOU Gong-Du(周公度), LI Wei-Ji(李伟基). *Advanced Inorganic Structure Chemistry*(高等无机结构化学). Beijing: Peking University Press, **2006**.70
- [34]Govind N, Petersen M, Fitzgerald G, et al. *Comp. Mat. Sci.*, **2003**,**28**(2):250~258