

钛酸钡薄膜生长初期粒子形态及其反应机理的模拟研究

王婷霞^{1,2} 杨 春^{*,1,3} 黄 平² 赵国平² 李言荣³

(¹ 四川师范大学可视化计算与虚拟现实四川省重点实验室, 成都 610068)

(² 四川师范大学物理与电子工程学院, 成都 610068)

(³ 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

摘要: 在激光分子束外延生长钛酸钡(BaTiO₃, BTO)薄膜过程中, 初期多粒子碰撞反应过程是薄膜形成的关键过程。本文采用密度泛函理论中的广义梯度近似(DFT/GGA), 在 PW91/DNP 水平上研究了 Ba、Ti、O、O₂、BaO、TiO₂ 以及 BTO 分子在真空中的优先反应形成与演化过程, 计算研究了它们碰撞反应及其中间体的形成机理, 获得了相应中间体的几何结构、过渡态及反应活化能, 并运用前线轨道理论分析了 BTO 分子形成机理。对比 BTO、SrTiO₃(STO)原胞的计算, 详细分析了 BTO 铁电薄膜钙钛矿结构形成的因素, 结果表明, BaO、TiO₂ 和 BTO 分子是激光分子束外延(LMBE)生长 BTO 薄膜初期的主要粒子形态, 生长初期将以 TiO₂ 为中心, 结合 BaO 成核生长, 并经由类似于 BTO 单原胞中的钛酸钡分子结构形成大量的具有钙钛矿结构雏形的原胞。

关键词: 钛酸钡; 铁电薄膜; 反应机理; 活化能; 原胞形成

中图分类号: O614.23+3; O614.41+1

文献标识码: A

文章编号: 100-4861(2009)08-1414-06

Simulation Study of the Particle States and Reaction Mechanism in the Early Growth of BaTiO₃ Thin Films

WANG Ting-Xia^{1,2} YANG Chun^{*,1,3} HUANG Ping² ZHAO Guo-Ping² LI Yan-Rong³

(¹Visual Computing and Virtual Reality Key Laboratory of Sichuan Province, Sichuan Normal University, Chengdu 610068)

(²College of Physics and Electronic Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu 610068)

(³State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Device, University of Electronic Science
and Technology of China, Chengdu 610054)

Abstract: Finding out the processes of the microcosmic reactions and particle states in the early growth of BaTiO₃ (BTO) thin films is very important for the preparation and control of good structure in the growth of BTO thin films. The precedence reaction processes of Ba, Ti, and O atoms, the formation of BaO and TiO₂ molecules, and the microcosmic reaction mechanism underlying the formation of BTO have been investigated using a generalized gradient approximation of density functional theory (DFT) at the PW91/DNP level. The reaction intermediates, transition states (TS), and activation energy have been calculated. The mechanisms of formation of BTO molecules have been explored using the highest occupied and lowest unoccupied molecular orbital theory. The reasons of formation of perovskite-structured BTO thin films have been investigated comparing with the formation of STO thin films. It was found that BaO, TiO₂, and BTO molecules are the primary particle states in the early growth of BTO thin films. As it acts as a combining center, the TiO₂ molecule is preferentially formed. Subsequently, BaO molecules combine with this center and BTO molecule, which is stable and somewhat similar to the BTO unit cell, is constructed. Due to the mechanisms, BTO thin films have been formed.

Key words: barium titanate; ferroelectric thin films; reaction mechanism; activation energy; the formations of unit cell

收稿日期: 2009-03-16。收修改稿日期: 2009-06-05。

国家重点实验室开放基金、国防 973 重大项目 61363.3 子项目。

*通讯联系人。E-mail: yeyeyc@263.com

第一作者: 王婷霞, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 电子薄膜材料。

铁电薄膜特殊的物理性质和在微电子器件方面的广泛应用,引起了人们极高的关注。我们在前期工作中针对钛酸锶 (SrTiO_3 , STO) 薄膜生长初期 Sr、Ti、O 原子的反应机理作了理论计算。而作为最早发现的具有 ABO_3 型钙钛矿晶体结构的另一种铁电材料—钛酸钡(BaTiO_3 , BTO)薄膜,也因其优良的铁电性、压电性、热释电性能、光电性以及非线性光学等特性,不仅用于研制可调微波器、铁电存储器等微电子器件,还与超导薄膜相结合,发展铁电/超导器件^[1,2]。因此,研制结构性能优良的 BTO 薄膜是当前材料学研究的热点之一。

制备 BTO 薄膜的方法同制备 STO 薄膜的方法一致,主要可分为物理方法和化学方法^[3]。物理方法包括分子束外延(MBE)、激光脉冲沉积(PLD)、磁控溅射、微波等离子辅助溅射等;化学方法包括金属有机物化学气相沉积(MOCVD)和溶胶—凝胶(sol-gel)等。目前,研究薄膜生长机理的最佳方法是激光分子束外延(LMBE)法。该方法集中了传统的分子束外延和激光脉冲沉积的主要优点,在超高真空条件下利用多元化合物靶材制备与靶成分相同的高熔点多元氧化物薄膜,并能在原子尺度上控制膜层的厚度,同时还可以原位观测薄膜生长的过程。

李言荣、李金隆^[4-6]等人利用激光分子束外延研制 BTO, STO 薄膜时,运用原位反射高能电子衍射、原子力显微镜发现了 BTO, STO 薄膜外延生长的模式为单胞迁移模式。实验测得基片表面 BTO, STO 单胞迁移活化能是 $27.98 \pm 0.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而激光脉冲能量达到 $3.01 \times 10^{19} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 远远大于基片物质的结合能,完全破坏了原靶材的结构,因此瞬间闪蒸出的粒子形态以原子、原子团簇为主。尽管实验技术越来越成熟,但目前仍然无法通过实验分析仪器直接得到薄膜生长过程中粒子轨迹、界面原子结构、吸附能、界面扩散等精确的物理化学信息。而且, BTO, STO 单胞形成的过程与机理也不能直接通过实验获得。所以,运用可靠的理论计算已成为当前研究薄膜生长机理的有效途径^[7-11]。

前期我们在研究 STO 单胞迁移生长的过程中,主要针对 STO 靶材被瞬间高温蒸发出的 Sr、Ti、O 原子,计算这些原子在沉积过程中可能发生的化合反应^[12]。同样在本文中,我们考虑 BTO 靶材被激光闪蒸出的 Ba、Ti、O 微观粒子在真空中碰撞,并计算形成的中间体,进一步讨论 BTO 单原胞的形成。这对研究具有钙钛矿结构的复杂氧化物铁电薄膜生

长初期的成核机制,探索铁电薄膜生长规律具有重要意义。

1 计算方法

我们采用 Materials Studio 4.0 软件中的 DMol³ 程序包计算。DMol³ 程序包是以密度泛函理论(DFT)为基础的一种独特的量子力学程序,采用原子轨道的线性组合展开^[13,14]。为研究材料科学提供了准确可靠的方法,尤其是在原子、分子团簇领域。DMol³ 以原子中心网格的数值函数作为其原子基,原子的基函数通过求解相应原子的 DFT 方程得到。这种基组精度高,能够使体系得到精确的描述;其算法允许对数值积分过程进行高效的并行处理;并且在求解 Poisson's 方程时,以电子密度的多极表示来估算库仑势,从而将计算库仑势这一本来非常耗时的步骤,用中心势能快速估算代替,这一操作使计算所用的时间与体系的大小成线性正比^[15-17]。

本文选用大基组和高精度的收敛条件对该体系的各结构进行了优化。计算过程中,采用广义梯度近似(GGA)中的 PW91 函数^[18,19]。计算中价电子波函数用双数值基极化(DNP)函数展开基组,其类似于 Gaussian 中的 6-311++G** 基组,但计算精度更高。自洽收敛精度优于 $1 \times 10^{-6} \text{ a.u.}$, 梯度和位移的收敛精度优于 $10^{-4} \text{ a.u.} \cdot \text{nm}^{-1}$ 和 $5 \times 10^{-4} \text{ nm}$, 能量的收敛精度优于 $1 \times 10^{-5} \text{ a.u.}$ 。在 DMol³ 程序中,原子序数小于 21 的 O 原子全部电子都参与了计算,采用全电子基组(All electron),而原子序数大于 21 的 Ba、Ti 原子只有价电子参与计算,用内层电子有效势(Effective core potential)代替^[20]。

DMol³ 将传统的 LST/QST (linear synchronous transit/ quadratic synchronous transit) 算法与共轭梯度方法(conjugate gradient methods)相结合^[21,22],帮助我们找到最精确的过渡态。为确保过渡态的真实性,我们对其进行了能量和振动频率分析,发现其能量是该反应通道上的极大值,有且只有一个虚频^[23-25]。另外,利用中间体和过渡态结构能量差值,可以计算出反应的活化能,从而判断出反应进行的难易程度^[26,27]。

2 计算模型与结果讨论

2.1 Ba、O粒子的反应

2.1.1 模型的建立

如图 1 所示,模型 I 分 I A 和 I B 两种情况。在

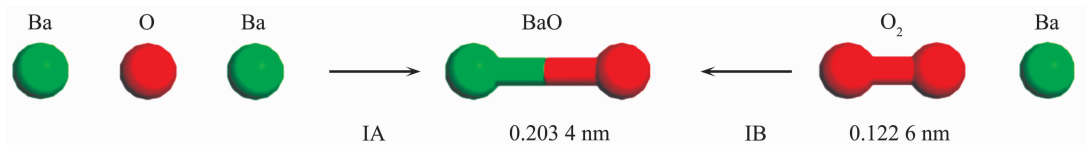


图 1 模型 I :Ba,O 的反应模型

Fig.1 Model I: the reaction models of Ba and O atoms

I A 反应过程中,处于高密度非平衡态沉积气氛中的 Ba 和 O 原子直接碰撞形成 BaO 分子;在 I B 反应过程中,原本在低真空中就存在的氧分压(O_2),以及由闪蒸出的 O 原子碰撞而形成的 O_2 ,都会跟 Ba 原子作用形成 BaO。在上述模型中,Ba 原子与 O 原子的初始距离均设为 0.2500 nm。

2.1.2 BaO 分子的形成机理

过程 I A 中的 Ba 原子通过碰撞直接被氧化成 BaO 分子。计算得到 BaO 分子的键长是 0.203 4 nm,与物理化学手册中 BaO 分子的键长 0.194 0 nm 较为接近^[28],误差为 2.62%。而与我们前期研究的 SrO 分子的键长值 0.198 2 nm^[12]相比偏大,主要可归因于成键原子 Ba 的半径比同族的 Sr 大。另外,分析得到真空中 BaO 分子的稳定化能 $E_s(E_s=E_{BaO}-E_{Ba}-E_O)$ 为 572.03 kJ·mol⁻¹,与文献值 $E_s \geq 562.8 \pm 14.6$ kJ·mol⁻¹ 相符^[29]。在 Ba 原子和 O 原子的成键过程中,能量随其距离的缩小而逐渐降低,生成过程无势垒,表明 BaO 分子的形成很容易进行。

与模型 I A 不同的是,在 I B 的反应过程中,Ba 原子会与 O_2 的孤对电子形成配位键,构成复合物 M1,再经由过渡态 TS1 生成最终产物 BaO 分子(如图 2)。观察 O_2 和 M1 中 Ba-O 键和 O-O 键的键长,

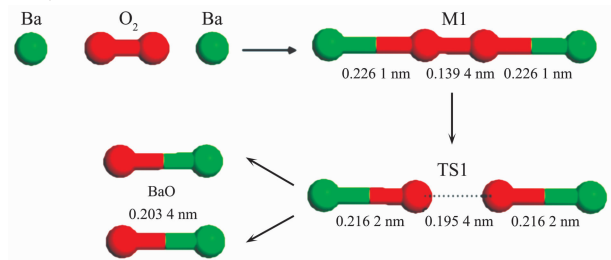


图 2 BaO 分子形成过程示意图

Fig.2 Process of formation of molecular BaO

表 1 BaO,SrO 分子键长和能量的对比

Table 1 Difference between molecular BaO and SrO on the bond lengths and energies

	Bond length / nm	Energy / (kJ·mol ⁻¹)	E_{M1} / (kJ·mol ⁻¹)	E_{TS1} / (kJ·mol ⁻¹)	$E_A=E_{TS1}-E_{M1}$ / (kJ·mol ⁻¹)
BaO	0.203 4	-264 463.67	-528 746.82	-528 691.81	55.01
SrO	0.198 2	-277 988.47	-556 009.75	-555 928.62	81.13

2.2 Ti₂O 反应的计算

如同我们的前期研究^[12],同样考虑了 Ti 原子分

不难发现 Ba-O 键的形成导致了 O-O 键的减弱。另外,计算分析得到中间体 M1(由 1 个 O_2 分子和 2 个 Ba 原子形成)的稳定化能是 424.74 kJ·mol⁻¹,说明 M1 的形成是很容易的。在反应过程中,通过过渡态搜索,计算得到过渡态 TS1。进一步对 TS1 用振动分析结果进行了确认,发现仅有一个虚频 543.42i cm⁻¹,证明了 TS1 的真实性。在 TS1 中,振动导致 O-O 键增长为 0.195 4 nm,发生部分断裂,促使 M1 的分解向生成物 BaO 分子的方向进行。理论计算了这一反应过程的能级变化,如图 3 所示。研究表明,在真空中无论是 Ba 原子与 O 原子还是 Ba 原子与 O_2 分子,最终都将形成 BaO 分子的形态。

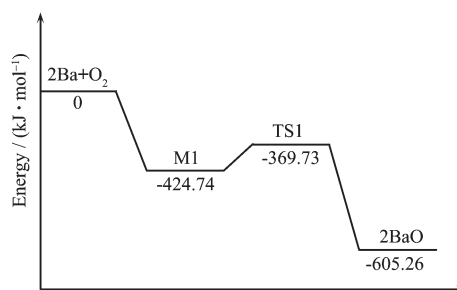


图 3 BaO 分子形成的反应能级图

Fig.3 Reaction energies of formation of molecular BaO

与钛酸锶($SrTiO_3$,STO)薄膜^[12]生长初期 SrO 分子的形成比较,BaO 分子形成过程中中间体 M1 的稳定化能大于 SrO 分子形成时中间体的稳定化能 338.50 kJ·mol⁻¹;而且在形成过渡态 TS1 时,BaO 分子所需的反应活化能 55.01 kJ·mol⁻¹ 小于 SrO 分子所需的 81.13 kJ·mol⁻¹,见表 1。说明了在同一真空条件下,由于 Ba 原子的强金属性,BaO 分子的形成比 SrO 分子更为容易。

别与 O 原子和 O_2 分子形成 TiO_2 的情况。计算结果发现 TiO_2 分子的形成机理在 BTO 和 STO 薄膜生长

初期是一致的。

首先, Ti、O 原子很容易直接碰撞形成 TiO_2 分子, 其稳定化能为 $1429.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。另外, Ti 原子与 O_2 分子的孤对电子会形成配位键, 导致亚稳定态的复合物 M2 的形成, 其稳定化能为 $407.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。反应继续进行, 中间体 M2 经过过渡态 TS2(虚频为 $926.0i \text{ cm}^{-1}$) 最终生成活化能为 $11.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的 TiO_2 分子。

比较活化能的大小, 发现在 Ba、Ti、O 原子共存的气氛中, TiO_2 分子较 BaO 分子优先形成。根据薄膜成核生长理论, BTO 薄膜生长的初期可能以 TiO_2 分子为中心成核生长, 从而促使钙钛矿结构的单胞形成。该成核生长机制与 STO 薄膜一致。

2.3 Ba, Ti, O 共存气氛中的反应

在真空中闪蒸出的 Ba、Ti 和 O 原子在高密度的氛围中形成了 BaO 和 TiO_2 分子, 从化学配比来看, 这 2 种分子会进一步碰撞形成 BaTiO_3 分子。因此, BaO、 TiO_2 和 BaTiO_3 分子都有可能是形成 BTO 单原胞的前躯体。

2.3.1 BTO 分子的几何构型

为了确定 BTO 分子的几何构型, 我们先构建了 7 种不同的 BTO 分子结构, 如图 4。优化计算后, 发现 A、B、C 3 种构型会与 F 构型相似; 而 D、E 构型则与 G 构型相似, 说明 F、G 这 2 种构型比较稳定, 其能量分别是 $-813 585.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-813 587.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。为进一步比较分析, 我们构建了一个 2×2 的 BTO 超晶胞, 计算得到其能量为 $-3 257 201.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因为该模型中包含有 4 个 BTO 分子, 所以平均每个 BTO 分子的能量是 $-814 300.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比 F、G 构型的能量都要小, 表明 BTO 分子在形成 BTO 单原胞时, 能量会进一步降低, 而释放出的能量就是 BTO 晶化能。另外, 对比 BTO 晶体的原子结构, F、G 构型都与 BTO 单原胞 $1/4$ 个角相似。而从键长和键角来看, 发现 G 构型更为接近 BTO 单原胞的 $1/4$ (见表 2)。由此推断, BTO 钙钛矿结构的形成, 是先由 BaO 和 TiO_2 分子形成 G 构型的 BTO 分子, 再进一步形成 BTO 单原胞结构。而在真空沉积大量粒子碰撞的氛围中, 由 Ba、Ti、O 粒子直接形成 BTO 单原胞结构的情况不大可能。

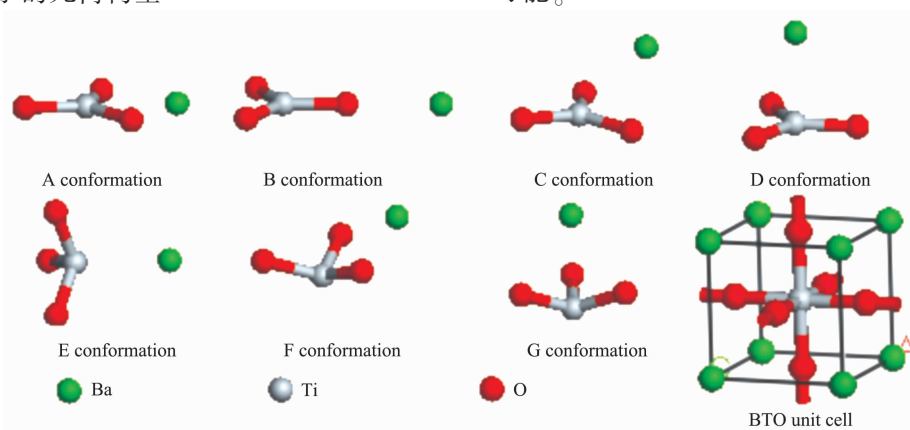


图 4 BTO 分子的几种构型

Fig.4 Conformations of molecular BTO

表 2 F 构型、TS3、G 构型以及 BaTiO_3 分子的比较

Table 2 Difference among F, TS3, G, and molecular BaTiO_3

	Bond length / nm			Bond angle / ($^\circ$)			Distance from Ba to O / nm			Energy / ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
	O1-Ti	O2-Ti	O3-Ti	O1-Ti-O2	O2-Ti-O3	O3-Ti-O1	Ba-O1	Ba-O2	Ba-O3	
F conformation	0.183 1	0.184 1	0.167 9	95.7	112.2	111.3	0.236 7	0.236 2	0.417 1	-813 585.88
TS3	0.181 4	0.181 6	0.170 3	96.3	101.8	101.9	0.240 6	0.239 6	0.319 3	-813 575.33
G conformation	0.177 9	0.177 9	0.177 9	96.8	96.8	96.8	0.252 2	0.252 2	0.252 2	-813 587.18
BaTiO_3 molecule	0.201 5	0.201 5	0.201 5	90.0	90.0	90.0	0.284 9	0.284 9	0.284 9	-814 300.25

2.3.2 BTO 分子的形成机理

BaO、 TiO_2 分子可以直接复合成 F 或 G 构型的 BTO 分子, 即 BaO 中的 O 原子进攻 TiO_2 分子中的

Ti 原子, 该过程不需要反应势垒就可以完成。复合物 F 的稳定化能是 $446.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 F 构型中, 由于 O 原子孤对电子的吸引作用, Ba 原子会向 3 个

O 原子的中间靠拢,并且 O-Ti-O 键角会减小,转化为 G 构型。如图 5 所示。为证实这个过程,我们优化得到了过渡态 TS3,并发现其只有一个虚频 204.88 i cm^{-1} ,所需的活化能为 $10.55\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明该演化过程非常容易进行,反应能级如图 6 所示。

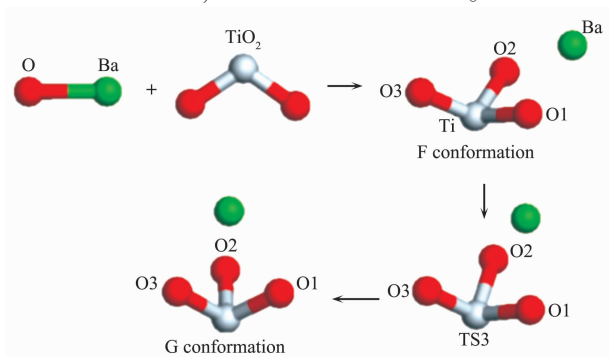


图 5 BTO 分子的形成过程

Fig.5 Process of formation of molecular BTO

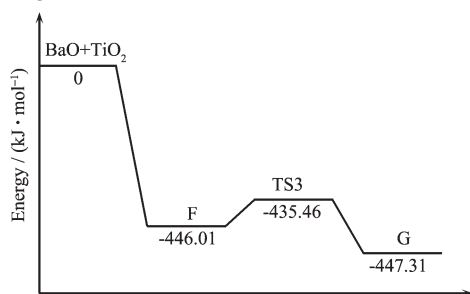


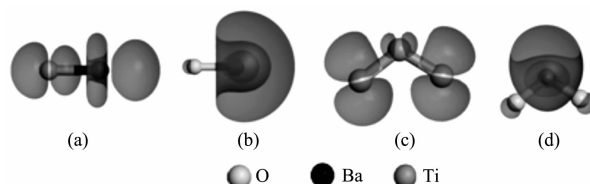
图 6 BTO 分子形成的反应能级

Fig.6 Reaction energies of formation of molecular BTO

根据前线分子轨道理论,分子进行化学反应时,前线分子轨道起关键作用,即最高已占分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)。用 E_{HOMO} 表示分子给出电子能力的量度, E_{HOMO} 越低,分子给电子的能力越小,轨道中的电子越稳定;反之, E_{HOMO} 越高,该分子就越容易提供电子参与反应。另外, E_{LUMO} 表示分子接受电子能力的量度, E_{LUMO} 越低,该分子接受电子能力就越强。

通过计算,我们得到了 BaO 和 TiO_2 分子的 HOMO 和 LUMO,如图 7。 BaO 分子的 E_{HOMO} 为 $-288.44\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, E_{LUMO} 为 $-154.02\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; TiO_2 分子的 E_{HOMO} 为 $-558.31\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, E_{LUMO} 为 $-352.97\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

BaO 分子的 E_{HOMO} 高于 TiO_2 分子,说明 BaO 分子给电子能力比 TiO_2 分子强;而 TiO_2 分子的 E_{LUMO} 低于 BaO 分子,说明 TiO_2 分子接受电子的能力比 BaO 分子强,所以 BaO 分子的 HOMO 将与 TiO_2 分子的 LUMO 反应。而且, BaO 分子 HOMO 主要来自 O 原子 $2p$ 轨道的孤电子对, TiO_2 分子的 LUMO 主



(a) HOMO energy of BaO, (b) LUMO energy of BaO

(c) HOMO energy of TiO_2 , (d) LUMO energy of TiO_2

图 7 BaO 、 TiO_2 分子的 HOMO 和 LUMO 轨道示意图

Fig.7 HOMO and LUMO energies of BaO and TiO_2 molecules

要来自 Ti 原子的 $3d$ 轨道,这说明 BaO 分子中的 O 原子会与 TiO_2 分子中的 Ti 原子作用。进一步可以肯定,在多粒子碰撞系统中,当 TiO_2 优先形成后,随即 BaO 与 TiO_2 通过电子转移,形成 BTO 分子,通过较小的活化能 ($10.55\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),形成非常类似于 BTO 单原胞结构的 G 构型,从而实现 BTO 薄膜以 TiO_2 为中心的成核生长。

3 结 论

在 LMBE 外延生长 BTO 薄膜初期的多粒子碰撞系统中, BaO 和 TiO_2 分子,以及 BaO 、 TiO_2 分子形成 BaTiO_3 分子成为初期生长的主要粒子形态,计算得到了它们的反应能级与相关过渡态,其生成反应活化能分别是 55.01 、 11.81 和 $10.55\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,且 TiO_2 易优先形成。前线轨道的计算表明 TiO_2 分子接受电子的能力比 BaO 分子强, BaO 分子中的 HOMO 轨道 (主要是 O 的 $2p$ 轨道) 容易与 TiO_2 分子中的 LUMO 轨道 (主要是 Ti 的 $3d$ 轨道) 结合,进一步形成 BTO 单原胞的前躯体 BTO 分子。通过对 BTO 分子的几何优化,前期体通过一个较小活化能的过渡态后,其最稳定的 G 构型与 BTO 单原胞的四分之一个角相似。由此推断,BTO 薄膜生长初期,存在大量的 BaO 、 TiO_2 、BTO 分子形态及其中间体的演化,以 TiO_2 为中心,结合 BaO 成核生长,并经由类似于 BTO 单原胞中的 BTO 分子结构,从而形成大量的具有钙钛矿结构雏形的原胞。

参考文献:

- [1] Zhu W, Wang C C, Akbar S A, et al. *J. Mater. Sci.*, **1997**,**32** (16):4303~4307
- [2] Cheng H F, Lin T F, Hu C T, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**, 76(4):827~832
- [3] DI Xue-Liang(翟学良), YANG Fu-Li(杨芙丽), MING Chang-

- Xin(明常鑫), et al. *Inorg. Chem. Ind. (Wujiyan Gongye)*, **2004**, **36**(4):5~8
- [4] Li Y R, Li J L, Zhu J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **88**(15): 152901~152907
- [5] Li Y R, Li J L, Zhang Y, et al. *J. Appl. Phys.*, **2004**, **96**(4): 1640~1643
- [6] LI Yan-Rong(李言荣), ZHANG Ying(张 鹰), DENG Xin-Wu(邓新武), et al. *J. Vac. Sci. Technol. (Zhenkong Kexue Yu Jishu Xuebao)*, **2004**, **24**(1):63~66
- [7] Yang C, Yu Y, Li L C. *Chin. J. Chem. Phys.*, **2006**, **19**(2): 137~142
- [8] Yang C, Li Y R, Li J S. *Phys. Rev. B*, **2004**, **70**(4):45413~45420
- [9] YANG Chun(杨 春), LI Yan-Rong(李言荣), XUE Wei-Dong(薛卫东), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2003**, **52**(9):2268~2273
- [10] YANG Chun(杨 春), LI Yan-Rong(李言荣), YAN Qi-Li(颜其礼), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2005**, **54**(5):2364~2368
- [11] YANG Chun(杨 春), YU Yi(余 毅), LI Yan-Rong(李言荣), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2005**, **54**(12):5907~5913
- [12] WANG Pei-Yi(王佩怡), YANG Chun(杨 春), LI Lai-Cai(李来才), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2008**, **57**(4): 2340~2346
- [13] LIN Meng-Hai (林梦海). *Computational Methods and Applications Quantum of Chemistry*(量子化学计算方法与应用). Beijing: Science Press, **2004**. 116~153
- [14] MO Yi(莫 依), LI Yue-Min(黎乐民). *Chem. J. Chin. Univ.* (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2001**, **22**(1):81~85
- [15] Delley B. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **113**(18):7756~7764
- [16] Delley B. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **92**(1):508~517
- [17] Delley B. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**(15):6107~6110
- [18] Perdew J P, Wang Y. *Phys. Rev. B*, **1992**, **45**(23):13244~13249
- [19] XUE Wei-Dong(薛卫东), LI Yan-Rong(李言荣), YANG Chun(杨 春). *Chin. J. Chem. Phys. (Huaxue Wuli Xuebao)*, **2005**, **18**(2):179~182
- [20] Hay P J, Wadt W R. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **82**(1):299~310
- [21] Halgren T A, Lipscomb W N. *Chem. Phys. Lett.*, **1977**, **49**(2):225~232
- [22] Govind N, Petersen M, Fitzgerald G, et al. *Comput. Mater. Sci.*, **2003**, **28**(2):250~258
- [23] Monnerie L, Lauprêtre F, Halary J L. *Adv. Polym. Sci.*, **2005**, **187**:35~213
- [24] Seeley G, Keyes T. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **91**(9):5581~5586
- [25] Jensen J H, Morokuma K, Gordon M S. *J. Chem. Phys.*, **1994**, **100**(3):1981~1987
- [26] Jonsson H. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2000**, **51**:623~653
- [27] Fermann J T, Auerbach S M. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **112**(15): 6787~6794
- [28] YAO Yun-Bin(姚允斌), XIE Tao(解 涛), GAO Ying-Min(高英敏). *Handbook of Physical Chemistry*(物理化学手册). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, **1985**. 140
- [29] YAO Yun-Bin(姚允斌), XIE Tao(解 涛), GAO Ying-Min(高英敏). *Handbook of Physical Chemistry*(物理化学手册). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, **1985**. 107