

氧化钙(100)、(110)和 Ca-terminated(111)表面性能的第一性原理研究*

First-principles Study on CaO(100), (110) and Ca-terminated (111) Surface Properties

韦柳婷¹,童张法^{1,2},吴东海¹,周思晨¹,王海晨¹,罗涛朋¹,唐璧玉^{1**}

WEI Liu-ting¹, TONG Zhang-fa^{1,2}, WU Dong-hai¹, ZHOU Si-chen¹,

WANG Hai-chen¹, LUO Tao-peng¹, TANG Bi-yu¹

(1. 广西大学化学化工学院,广西南宁 530004; 2. 广西碳酸钙产业化工程院,广西南宁 530004)

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Guangxi Engineering Academy of Calcium Carbonate Industrialization, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:【目的】对氧化钙(100)、(110)和 Ca-terminated(111)的表面能、表面弛豫及电子结构进行系统研究。【方法】运用基于密度泛函理论的第一性原理计算体系的表面性能,计算过程采用6层原子和15 Å真空层的Slab模型。【结果】计算得到的氧化钙体相晶格常数合理地符合实验值。氧化钙(100)面的表面能最低因而最稳定,更容易暴露。(110)面表面能介于(100)和 Ca-terminated(111)面之间,Ca-terminated(111)面的表面能最高而最不稳定。(100)表面弛豫程度最弱,Ca-terminated(111)表面弛豫程度最明显,而(110)表面弛豫程度则介于(100)和 Ca-terminated(111)面之间。(100)表面 Ca-O 和 Ca-Ca 之间的电子云强烈重叠,共价成键特征突出,稳定性高。Ca-terminated(111)表面只存在 Ca-Ca 原子间电子云重叠,且杂化程度明显变弱,因此 Ca-terminated(111)面的稳定性最低,(110)面的稳定性居于(100)面与 Ca-terminated(111)面之间。【结论】氧化钙中(100)面的表面稳定性能最好,(110)面次之,Ca-terminated(111)面稳定性最差。

关键词:氧化钙 表面能 稳定性 电子结构 第一性原理

中图分类号:TQ132.3⁺2 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-9164(2015)06-0670-05

Abstract:【Objective】The surface energy, surface relaxation and electronic structure of (100), (110) and Ca-terminated (111) surfaces for CaO were systemically investigated. 【Methods】The surface properties were calculated using first-principle based on density functional theory. Six-layer slab model with 15 Å vacuum was used in all the calculations. 【Results】The calculated lattice constants of bulk CaO agree reasonably with experimental values. The surface energy of (100) surface is lowest, suggesting that (100) surface is the most stable and is easy to expose outside. The surface energy of (110) surface is lower than that of Ca-terminated (111) surface, whereas the Ca-terminated (111) surface is most unstable due to the highest surface energy. The relaxation of (100) surface is the smallest, suggesting the strongest stability. Relaxation degree of (110) surface is between (100) and Ca-terminated (111) surfaces. In (100) surface, the over-

收稿日期:2015-04-30

修回日期:2015-06-05

作者简介:韦柳婷(1989-),女,硕士,主要从事功能材料的微结构与性能研究。

* 广西科技攻关项目(桂科攻 14122007-28)资助。

** 通讯作者:唐璧玉(1964-),男,博士,教授,主要从事新型先进结构材料、功能材料、能源材料等原子结构及相关性能的优化模拟、预测研究,E-mail:tangbiyu@gxu.edu.cn.

laps of Ca—O and Ca—Ca electron clouds are more obvious than those of (110) surface, while the Ca—Ca overlap in Ca-terminated (111) surface is relatively weaker, indicating that surface stability is gradually lowered from (100), (110) to Ca-terminated (111) surface. **【Conclusion】** The (100) surface for CaO exhibits the most favorable properties, followed by (110) surface, and Ca-terminated (111) surface is most unstable.

Key words: Calcium oxide, surface energy, stability, electronic structure, first-principles

0 引言

【研究意义】氧化钙(CaO)俗称生石灰,微溶于水不溶于醇,可溶于酸、甘油等溶剂。主要应用于水泥、玻璃、陶瓷行业^[1,2],也经常作为制药、非铁金属、肥料、皮革等多种领域的无机填料^[3],在实验室中经常用于氨气的干燥、醇类脱水、制备过氧化钙等,因此氧化钙一直受到广泛的研究关注。**【前人研究进展】**近几十年,氧化钙的研究主要集中在用于环境治理问题上。陈东来等^[4]研究了氧化钙在污泥脱水处理中的应用,发现污泥中加入氧化钙后脱水工艺简单,能耗低。王宏光等^[5]研究了氧化钙的固硫性能,发现氧化钙的固硫最佳温度为 900℃,当加入 CeO₂ 作为添加剂时,可以使最大固硫率提高约 10%。何涛等^[6]研究了氧化钙对 CO₂ 的吸附作用,发现氧化钙的最佳吸附温度为 700~750℃。为了使氧化钙有更好的固硫和吸附 CO₂ 性能,通常还需要加入一定的添加剂,如 NaCl、Fe₂O₃^[7]、碱土金属或者稀土化合物^[8]等。**【本研究切入点】**表面性质是催化效果好坏的关键因素。因此,要想改善氧化钙的固硫和吸附性能,就必须从对其表面性质的研究入手。然而实验方法只能提供 CaO 部分表面的原子结构,未能从根本上研究其表面性质,所以有必要运用第一性原理对氧化钙表面性质进行深入研究以便更好开发和应用其实用价值。**【拟解决的关键问题】**采用基于密度泛函理论的第一性原理计算研究氧化钙(100)、(110)和 Ca-terminated(111)面的表面性能。通过晶胞结构的优化,得到氧化钙(100)、(110)和 Ca-terminated(111)面的结构参数及相对稳定性,并进一步研究表面弛豫的原子结构和电子成键特征,为深入了解表面微观机理提供理论指导。

1 计算方法

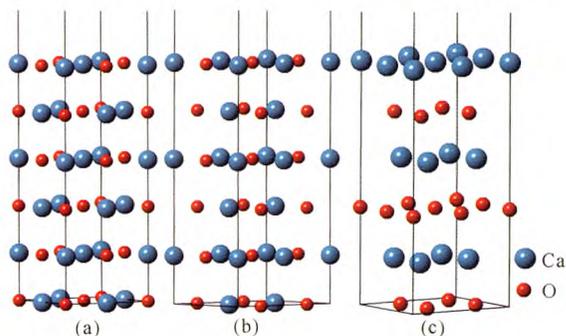
本文通过基于密度泛函理论(DFT)^[9]的 VASP 软件进行第一性原理计算,采用投影缀加波方法(PAW)^[10]来描述离子和电子的相互作用,使用 PAW91-GGA 来处理交换关联能。平面波截断能选取为 600 eV。

表面能是研究表面性质的重要参数之一,是指晶

体在外力作用下解离断裂成两个半无限晶体时单位面积所需的能量,可以反映表面稳定性和表面吸附能力等信息。为计算 CaO (100)、(110)和 Ca-terminated(111)表面能,采用 6 层原子和 15 Å 真空层 Slab 模型(图 1),而布里渊区 K 点网格取样则采用 Monkhorst-Park 方法。表面能的计算采用以下公式:

$$E_{\text{surf}} = (E_{\text{slab}} - N_{\text{slab}} \times E_{\text{bulk}}) / 2S, \quad (1)$$

式中, E_{slab} 为弛豫后包含两个表面的层晶模型总能量, E_{bulk} 表示体相晶体的总能, N_{slab} 则是表面模型中所含体相晶体的个数, S 表示表面模型的表面积。



(a) (100)面, (b) (110)面, (c) Ca-terminated(111)面。

(a) (100) surface, (b) (110) surface, (c) Ca-terminated (111) surface.

图 1 CaO 的表面 Slab 模型

Fig. 1 Slab model of CaO surfaces

表面弛豫是由于表面原子所受到的力与体相结构不同,使得表面原子层相对于内层原子移动以降低体系的能量而发生。晶体表面的弛豫程度对表面物理化学性质起着重要的影响。表面弛豫可由表面原子层间距的变化来描述。弛豫表面原子层间距的变化率定义如下^[11]:

$$\Delta d_{ij} = (d_{ij} - d_0) / d_0 \times 100\%, \quad (2)$$

式中, Δd_{ij} 为相邻的第 i 层和第 j 层弛豫前后的相对变化,即原子向外伸展或向内收缩的相对值(正号表示原子向外伸展,负号表示原子向内收缩), d_{ij} 为弛豫后相邻的第 i 层和第 j 层之间距, d_0 是 CaO 块体沿表面法向的原始层间距。

为了揭示影响表面结构稳定性的内在机理,分别计算了 CaO 体相、(100)面、(110)面以及 Ca-terminated(111)面的总态密度及相对应原子的分波态密

度。电子总能计算时, CaO(100)、(110)和 Ca-terminated(111)表面 K 点分别取为 $11 \times 11 \times 1$ 、 $11 \times 9 \times 1$ 和 $9 \times 9 \times 1$, 而进行态密度计算的时候, 对应的 K 点则分别选取为 $13 \times 13 \times 3$ 、 $13 \times 11 \times 3$ 和 $11 \times 11 \times 3$ 。文中总能和 DOS 的计算均采用 Blöchl 修正的四面体方法, 收敛性标准设为总能量差小于 10^{-4} eV/atom, 每个原子的 Hellmann-Feynman 力小于 10^{-2} eV/Å。

CaO 属于立方晶系, 呈 NaCl 结构, 具有 $Fm - 3m$ (No. 225) 空间点群。一个 CaO 单胞中包含 4 个 Ca 和 4 个 O 原子, 分别占据 Wyckoff 坐标的 $4a$ 和 $4b$ 位置^[12], 具体结构如图 2 所示, 对 CaO 晶胞结构进行全弛豫优化以确定原子的精确位置。

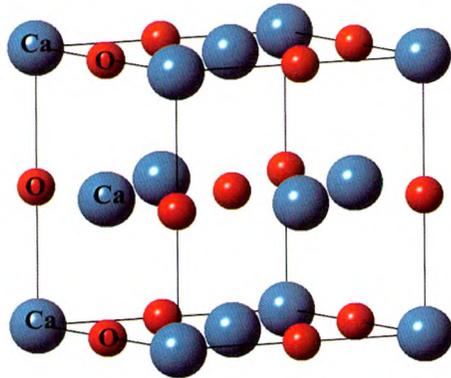


图 2 CaO 晶胞结构

Fig. 2 Crystal structure of CaO

2 结果与分析

2.1 计算模型

CaO 晶胞结构优化后的晶格常数和原子内坐标如表 1 所示, 其中实验值用斜体给出, 可以发现优化后的结果与实验值非常接近, 表明本文的计算方法是可靠的。

2.2 表面能

由表 2 得到 CaO (100)、(110) 和 Ca-terminated (111) 的表面能分别为 $0.0418 \text{ eV}/\text{Å}^2$ 、 $0.0986 \text{ eV}/\text{Å}^2$ 和 $0.2397 \text{ eV}/\text{Å}^2$ 。根据晶体生长热力学的 Gibbs-Wulff 定律, 晶体平衡时的形状与表面能相

关^[13]。表面能较低的晶面在生长过程生长缓慢, 较容易大比例暴露, 而表面能较高的晶面有高的活性, 所以晶面的生长速度快而逐渐被淘汰, 不容易暴露。很明显 CaO (100) 面的表面能最低, 是 3 个面中最稳定的, 更容易暴露在外; 而 (110) 面的表面能比 Ca-terminated (111) 面的低, 介于 (100) 面和 Ca-terminated (111) 面之间; Ca-terminated (111) 面因最高的表面能而最不稳定, 因表面生长速度快而不易暴露。

表 1 CaO 的晶胞参数和原子内坐标

Table 1 Lattice constants and internal coordinates of CaO

Lattice constants	Atomic species	Atomic internal coordinates					
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>a</i> = 4.8153 Å	Ca	0	0	0	0 ^a	0 ^a	0 ^a
<i>a</i> = 4.8150 Å ^a	O	0.5	0.5	0.5	0.5 ^a	0.5 ^a	0.5 ^a

Note: *a* indicates the reference^[11].

表 2 CaO (100)、(110) 和 Ca-terminated(111) 面的表面能

Table 2 Surface energy of CaO (100), (110) and Ca-terminated (111) surfaces

Surface	E_{bulk} (eV)	E_{slab} (eV)	S_{surf} (Å ²)	E_{surf} (eV/Å ²)
CaO(100)	-51.9579	-153.9322	23.1871	0.0418
CaO(110)	-51.9579	-149.4066	32.7893	0.0986
Ca-terminated (111)	-51.9579	-133.6397	46.3679	0.2397

2.3 表面弛豫

从表 3 可以看出每个面的 Δd_{Ca} 和 Δd_{O} 均为负值, 表明表面结构都是向内收缩的, 并且发现 O 原子的收缩程度比 Ca 原子的明显, 不同表面存在不同程度的弛豫现象。对比收缩率发现, (100) 面的弛豫程度比 (110) 面和 Ca-terminated (111) 面弱, 暗示着 (100) 面有较好的稳定性, 而 Ca-terminated (111) 表面的弛豫程度较 (110) 面更明显, 所以 (110) 面的弛豫程度介于 (100) 面和 Ca-terminated (111) 面之间, 从而稳定性也介于这两个面之间。另外, 表面区域相邻层之间弛豫程度不同, 越靠近块体内部, 弛豫程度越小, 弛豫主要发生在离表面最近的 3 个原子层, 到第 4 和第 5 层时的弛豫效应已经不明显, 层间距几乎与块体的层间距相等。

表 3 CaO(100)、(110) 和 Ca-terminated(111) 面的表面弛豫

Table 3 The relaxation results of (100), (110) and Ca-terminated (111) surfaces

Surface	Interlayer spacing(Å)						Shrinking percentage(%)			Change of surface atoms(Å)	
	d_0	d_{12}	d_{23}	d_{34}	d_{45}	d_{56}	Δd_{12}	Δd_{23}	Δd_{34}	Δd_{Ca}	Δd_{O}
CaO(100)	2.407	2.362	2.426	2.411	2.408	2.407	-1.894	+0.785	+0.158	-0.037	-0.054
CaO(110)	1.702	1.498	1.830	1.660	1.702	1.702	-12.014	+7.467	-2.456	-0.199	-0.210
Ca-terminated(111)	1.390	1.222	1.617	1.236	1.390	1.390	-12.095	+16.319	+11.052	-0.168	/

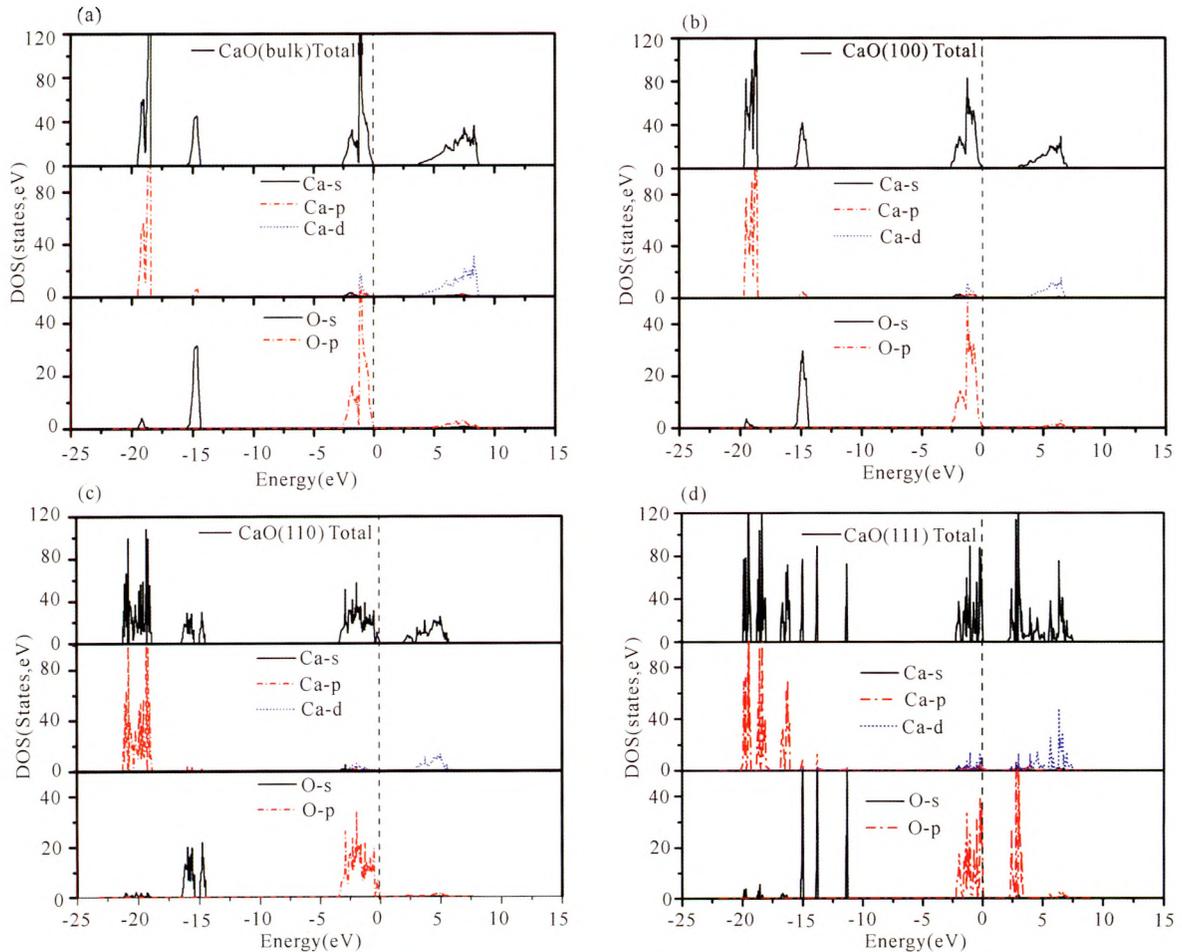
注: Δd_{Ca} 、 Δd_{O} 分别表示表面原子 Ca、O 到第二层原子的距离变化。

Note: The Δd_{Ca} and Δd_{O} are changed distance from surface atoms Ca and O to the second layer ones.

2.4 电子结构

从图 3a 可以看到 CaO 块体的总态密度具有约 3.75 eV 的带隙。费米能级以下部分是价带,而费米能级以上部分则为导带。其中,价带又被两个亚带隙裂分为 3 个成键峰,这些成键峰主要来源于 Ca-p, Ca-d 和 O-p 轨道杂化贡献,离费米能级最近的亚带隙约 14.35 eV,另一亚带隙约 3.00 eV。图 3b 显示了 CaO (100) 面的 DOS,它的主要特点与体相 DOS 非常类似,最重要差别是费米能级附近的成键峰明显

降低,成键作用变弱。图 3c 显示了 CaO(110) 面的 DOS,对比图 3b 和 3c 可以发现,对于 CaO(110) 面,费米能级以下主要的成键峰变得更低并且展宽,暗示着 CaO(110) 面的 Ca-O 共价键作用力更弱,因此比 (100) 面更不稳定。而从图 3d 可以看到对于 Ca-terminated (111) 表面模型,导带的 DOS 峰明显增高且态密度在费米能级处存在较高的杂化峰,因为费米能级处较高的 DOS 值暗示了较低稳定性^[14],所以 Ca-terminated (111) 面是最不稳定的。



(a)体相,(b)(100)面,(c)(110)面,(d)Ca-terminated (111)面,黑色虚线表示费米能级。

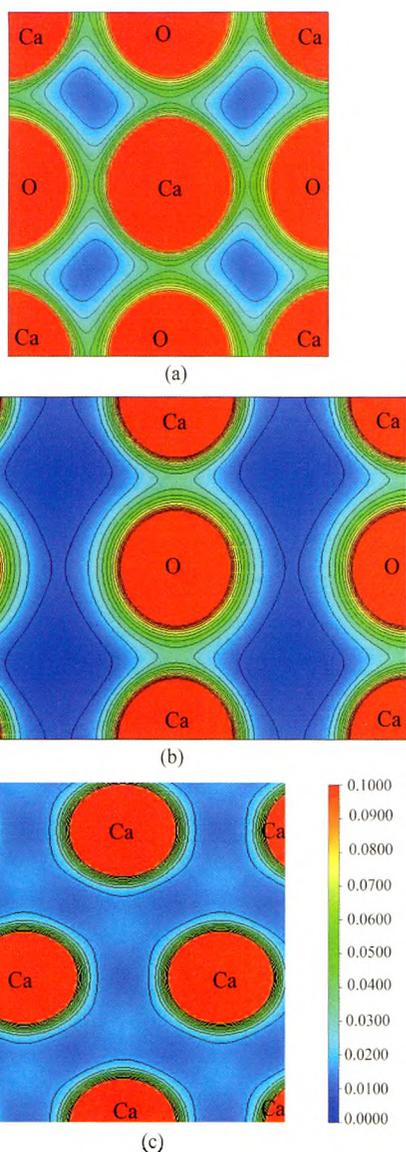
(a)bulk,(b)(100)surface,(c)(110)surface,(d)Ca-terminated (111)surface,the black dashed line indicates the Fermi level.

图 3 CaO 的态密度

Fig. 3 DOS of CaO

为了深入理解 CaO(100)、(110)和 Ca-terminated(111)表面的成键特性,进一步计算了其电荷密度,如图 4 所示。从图 4a 可以看到(100)面上 Ca 原子的电子云与相邻的 O 原子之间发生强烈的杂化,且 Ca 与 O 之间的电子云重叠比 Ca 与 Ca 之间的强,表明 Ca-O 共价键强于 Ca-Ca 键。与(100)面相比,图 4b 显示的(110)面上 Ca 与 O 的电荷交叠明显地变弱,暗示 Ca-O 之间的共价成键强度变弱。因为原子间电荷密度越高,共价相互作用就越强,进而

表面的稳定性就越好,所以(100)面的表面稳定性比(110)面强,这与计算的表面能结果以及态密度分析结果相一致。图 4c 表明 Ca-terminated (111)面中只存在 Ca-Ca 原子间的电子云重叠,并且杂化程度明显地比(110)面的 Ca-Ca 弱,因此 Ca-terminated (111)面是最不稳定的,而(110)面的稳定性介于(100)面和 Ca-terminated (111)面之间。



(a)(100)面,(b)(110)面,(c)Ca-terminated (111)面。
 (a) (100) surface, (b) (110) surface, (c) Ca-terminated (111) surface.

图4 CaO 的电荷密度分布
 Fig. 4 Charge density of CaO

3 结论

本文利用基于密度泛函理论的第一性原理计算研究了氧化钙(100)、(110)和 Ca-terminated(111)面的结构、稳定性和电子特性。优化得到氧化钙的晶格常数与实验值相当吻合,表明计算方法是可靠的。采用6层原子和15Å真空层的Slab模型,计算了氧化钙(100)、(110)和 Ca-terminated(111)面的表面能,结果发现(100)面的表面能最低,因而最稳定,容易暴露在外,而(110)面的表面能介于(100)面和 Ca-terminated (111)面之间,(111)面因最高的表面能而最不稳定。(100)面的弛豫程度比(110)面和 Ca-terminated (111)面弱,也体现了更高的稳定性,而 Ca-

terminated (111)面的弛豫程度较(110)面更强烈因而表面稳定性明显变弱,(110)面的表面弛豫介于(100)面和 Ca-terminated (111)面之间。进一步的电子结构分析表明(100)面中的 Ca 原子电子云与相邻的 O 原子之间发生强烈的杂化,Ca-O 和 Ca-Ca 键表现出强烈的共价性质,所以(100)面的稳定性最好。(110)面中 Ca-Ca 之间的电荷密度明显高于 Ca-terminated (111)面,因此(110)面的稳定性居于(100)面和 Ca-terminated (111)面之间,Ca-terminated (111)面最不稳定。

参考文献:

- [1] 陆洋,张薇. 氧化钙活性对固相烧结反应的影响[J]. 无机盐工业,2012,44(7):16-18.
 Lu Y,Zhang W. Influence of activity of calcium oxide on solid state sintering reaction[J]. Inorganic Chemicals Industry,2012,44(7):16-18.
- [2] 童张法,胡超,李立硕,等. 间歇鼓泡碳化法制备立方纳米碳酸钙工艺条件优化[J]. 广西科学,2015,22(1):53-59.
 Tong Z F,Hu C,Li L S, et al. Optimization of processing conditions for the preparation of cubic nano-sized calcium carbonate by intermittent bubbling carbonation [J]. Guangxi Sciences,2015,22(1):53-59.
- [3] 郑绍聪,宁平,汪帆,等. 磷石膏热分解制备二氧化硫和氧化钙研究[J]. 无机盐工业,2013,45(9):45-47.
 Zheng S C,Ning P,Wang F, et al. Study on preparation of sulfur dioxide and lime by thermal decomposition of phosphogypsum [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013,45(9):45-47.
- [4] 陈冬来,从馨,周阳. 氧化钙在污泥处置方面的探讨[J]. 环境保护与循环经济,2012(9):58-59.
 Chen D L,Cong X,Zhou Y. Discussion on sludge treatment with calcium oxide[J]. Environmental Protection and Circular Economy,2012(9):58-59.
- [5] 王宏光,刘瑛. 氧化钙固硫性能的研究[J]. 辽宁化工,2002,31(1):9-10.
 Wang H G,Liu Y. Study on the desulfuring properties of calcium oxide[J]. Liaoning Chemical Industry,2002, 31(1):9-10.
- [6] 何涛,曹彬,胡军印,等. 高温下钙基吸附剂吸附 CO₂ 的研究[J]. 化学工程,2008,35(12):8-11.
 He T,Cao B,Hu J Y, et al. Research on calcium oxide-based sorbents for adsorption of CO₂ at high temperature[J]. Chemical Engineering,2008,35(12):8-11.
- [7] 武增华,许玲. 添加剂对氧化钙固硫促进作用的机理探讨[J]. 煤炭转化,2000,23(3):72-76.
 Wu Z H,Xu L. Mechanism of additives on CaO sulfation [J]. Coal Conversion,2000,23(3):72-76.
- [8] 邵忠宝,沈峰满. 稀土化合物对氧化钙固硫性能的影响[J]. 东北大学学报:自然科学版,2002,23(6):610-612.
 Shao Z B,Shen F M. Influence of rare earth compound on the desulfuring properties of CaO [J]. Journal of Northeastern University: Natural Science,2002,23(6): 610-612.

(下转第 680 页 Continue on page 680)

- [J]. Environmental Science and Technology, 2015, 49: 10607-10615.
- [14] Yang J, Fu Q, Guo X, et al. Concentrations and seasonal variation of ambient PM_{2.5} and associated metals at a typical residential area in Beijing, China[J]. Bulletin Environmental and Contaminant Toxicology, 2015, 94: 232-239.
- [15] Zhang Y L, Cao F. Fine particulate matter (PM_{2.5}) in China at a city level[J]. Scientific Report, 2015, 5: 14884.
- [16] Westerdahl D, Wang X, Pan X C, et al. Characterization of on-road vehicle emission factors and microenvironmental air quality in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43: 697-705.
- [17] Cheng Y, He K B, Du Z Y, et al. Humidity plays an important role in the PM_{2.5} pollution in Beijing[J]. Environment and Pollution, 2014, 197C: 68-75.
- [18] Ouyang W, Guo B, Cai G, et al. The washing effect of precipitation on particulate matter and the pollution dynamics of rainwater in downtown Beijing[J]. Science of the Total Environment, 2015, 505: 306-314.
- [19] Guo S, Hu M, Zamora M L, et al. Elucidating severe urban haze formation in China[J]. Proceedings of National Academy of Sciences of United States of America, 2014, 111: 17373-17378.
- [20] Huo H, Zhang Q, Guan D, et al. Examining air pollution in china using production- and consumption-based emissions accounting approaches [J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48: 14139-14147.
- [21] Zhang Z D, Xi B Y, Cao Z G, et al. Exploration of a quantitative methodology to characterize the retention of PM_{2.5} and other atmospheric particulate matter by plant leaves: Taking Populus tomentosa as an example [J]. Yingyong Shengtai Xuebao, 2014, 25: 2238-2242.
- [22] Liang D, Wang B, Wang Y Q, et al. Ability of typical greenery shrubs of Beijing to adsorb and arrest PM_{2.5} [J]. Huanjing Kexue, 2014, 35: 3605-3611.
- [23] Wu J, Li J, Peng J, et al. Applying land use regression model to estimate spatial variation of PM_{2.5} in Beijing, China[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2015, 22(9): 7045-7061.
- [24] 国家气象信息中心. 气温[EB/OL]. [2015-12-16]. <http://data.cma.cn/article/getLeft/id/300/keyIndex/3.html>.
- National Meteorological Information Center. Temperature[EB/OL]. [2015-12-16]. <http://data.cma.cn/article/getLeft/id/300/keyIndex/3.html>.
- [25] Liao X N, Zhang X L, Wang Y C, et al. Comparative analysis on meteorological condition for persistent haze cases in summer and winter in Beijing[J]. Huanjing Kexue, 2014, 35: 2031-2044.
- [26] Wikimedia Foundation, Inc. Lake nyos[EB/OL]. [2015-12-10]. https://en.wikipedia.org/wiki/Bhopal_disaster.
- [27] Wikimedia Foundation, Inc. Bhopal disaster[EB/OL]. [2015-12-10]. https://en.wikipedia.org/wiki/Lake_Nyos.
- [28] 中国气象局公共气象服务中心. 据说北京这几天的PM_{2.5}超过3000了[EB/OL]. [2015-12-09]. <http://news.weather.com.cn/2015/12/2433593.shtml>.
- CMA Public Meteorological Service Center. Rumor says whether the PM_{2.5} concentration overpasses 3000 over last few days in Beijing[EB/OL]. [2015-12-09]. <http://news.weather.com.cn/2015/12/2433593.shtml>.
- [29] Havens J, Walker H, Spicer T. Bhopal atmospheric dispersion revisited [J]. Journal of Hazard Materials, 2012, 233-234: 33-40.
- [30] 国家气象信息中心. 中国地面气象站逐小时观测资料[EB/OL]. [2015-12-11]. <http://data.cma.cn/data/detail/dataCode/A.0012.0001.html>.
- National Meteorological Information Center. National meteorological information hourly surface temperature recorded by meteorological observation station [EB/OL]. [2015-12-11]. <http://data.cma.cn/data/detail/dataCode/A.0012.0001.html>.
- [31] Chen Z H, Cheng S Y, Li J B, et al. Relationship between atmospheric pollution processes and synoptic pressure patterns in northern China[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42: 6078-6087.

(责任编辑:尹 闯,陆 雁,米慧芝)

(上接第 674 页 Continue from pape674)

- [9] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. Physical Review B, 1964, 136(3B): B864.
- [10] Blöchl P E. Projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17953.
- [11] 李国旗, 张小超, 丁光月, 等. BiOCl{001}表面原子与电子结构的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2013, 62(12): 127301-1-127301-8.
- Li G Q, Zhang X C, Ding G Y, et al. Study on the atomic and electronic structures of BiOCl{001} surface using first principles [J]. Acta Phys Sin, 2013, 62 (12): 127301-1-127301-8.
- [12] Poepelmeier K, Horowitz H, Longo J. Oxide solid solutions derived from homogeneous carbonate precursors: The CaO-MnO solid solution[J]. Journal of the Less Common Metals, 1986, 116(1): 219-227.
- [13] Zhou K B, Li Y D. Catalysis based on nanocrystals with well-defined facets[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(3): 602-613.
- [14] Wu D H, Wang H C, Shao L, et al. Structural evolution and electronic mechanism for KBH₄ phase transition from first-principles calculations[J]. Chemical Physics Letters, 2015, 620: 88-91.

(责任编辑:竺利波)