

PuO 的基态分子结构与相对论有效原子实势*

高 涛**, 朱正和

(四川大学(西区)原子与分子物理所, 成都 610065)

李 赣, 孙 颖, 汪小琳

(中国工程物理研究院, 绵阳 919 信箱 71 分箱, 绵阳 621900)

摘 要: 用 Pu 的三种不同相对论有效原子实势(RECP)和密度泛函(B3LYP)、HF、MP2 方法对 PuO 基态 $X^5\Sigma^-$ 的分子结构、势能函数进行了计算, 得到了相应的平衡几何构型和谐振频率. 采用最小二乘法拟合得到了 PuO 分子的 Murrell-Sorbie 势能函数, 在此基础上推导出光谱数据和力常数并与实验值做对比, 结果表明, 在三种 RECP 有效势中, 对于平衡结构和离解能 D_e 的计算, 60 个中心电子的 SDD/B3LYP 给出的结果较好. 而力常数 f_2 、 f_3 和 f_4 , 以及光谱数据, 则 14 个价电子的 1987RECP/MP2 的结果优于其它有效势和计算方法. 计算还给出了相应的电荷布居、自旋密度、电偶极矩和能量特征.

关键词: PuO; 密度泛函; 势能函数; 相对论有效原子实势(RECP)

中图分类号: O561.1 文献标识码: A

Molecular Structures and Relativistic Effective Core Potentials for the $X^5\Sigma^-$ of PuO Molecule*

Gao Tao**, Zhu Zhenghe

(Institute of Atomic and Molecule Physics, Sichuan University, Chengdu 610065)

Li Gan, Sun Ying, Wang Xiaolin

(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

Abstracts Three kinds of Relativistic Effective Core Potentials (RECP) with B3LYP, MP2 and HF methods have been used to work out the structures for the ground state of PuO molecule, whose equilibrium nuclear distances, disassociation energies, spectral constants and harmonic frequencies have been obtained. The *ab initio* energy data of PuO have been least-square-fitted to the Murrell-Sorbie potential energy function, from which the corresponding spectral constants, the second, third and fourth force constants have been derived. The results indicate that SDD RECP with B3LYP method could give the best calculations in agreement with the experimental results. The charge populations, spin densities and dipole moments of PuO molecule to the different RECPs and calculation levels have also been tabled out.

Keywords PuO, Density functional theory, Potential energy functions, Relativistic effective core potential

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (10176017).

** Corresponding author, E-mail: gthhl@sina.com Received 7 July 2003; in final form 26 October 2003.

1 引言

钷作为武器和能源材料已经获得了极为重要的应用,但由于其特殊的放射性衰变和活泼的化学性质,一直难于发现高效长久的存储方式,因此,其表面物理和化学长期以来都是研究的热点之一.作为基础,获得完整的各类钷化合物光谱数据,无疑将有利于这一领域的研究工作.从计算给出钷和氢、氧、氮和碳等的化合物分子结构与光谱已经研究的比较多^[1-4],而目前实验获得的光谱数据只有 PuO、PuO₂、PuN、PuN₂ 和 PuF₆ 等几种分子^[5-7],因此,有必要对这些理论方法的可靠性加以比较对照.

通过常规的从头计算,可以获得完整的分子结构与光谱数据.但是,在应用于包含长周期元素的化合物分子时,由于体系的电子数多,相对论效应明显,计算耗时,必须采用近似方法.鉴于单个原子性质主要决定于价层电子,形成分子时内层电子所受影响不大这一事实,人们将固体物理学的有效原子实势理论推广到分子的量子力学计算,形成了分子的有效原子实势(ECP, Effective Core Potentials)及相对论有效原子实势(RECP, Relativistic Effective Core Potentials)理论,用于简化不参与化学反应的中心惰性电子(core-electrons)的计算.对 Pu、Th 等元素,虽然也有考虑相对论效应的全电子基函数,但是由于计算耗时,因此难于实际应用.由于采用相对论原子实势 RECP 近似能够保证:① 价电子轨道能量和空间分布;② 分子基态和激发态的势能曲线;③ 不同分子的几何结构和相对能量均与全电子计算结果相同.目前这种方法在含 La 和 U 化合物的分子结构研究中获得了应用^[8,9].

我们曾使用 Wadt 在 1987 年导出的 Pu 的 80 个中心电子 RECP^[12],采用组态相互作用 QCISD 方法计算给出 PuO 分子的基态 X^{5Σ⁻[1]}、PuO₂ 分子^[2]的基态 X^{5Σ_g⁺}分子结构、势能函数与光谱数据,结果与实验值较为符合,这表明 RECP 近似下计算所给出的化合物光谱数据是可信的.此后,又有不同的原子实模型相继提出来,比如, Hay 等人于 1998 年又给出了 78 个电子的 RECP^[13],以及 Kuechle(1994 年)等给出了包含 60 个价电子的 RECP(SDD)等^[14].显然,不同的有效势模型对计算结果是有影响的,而且, QCISD 计算是相当耗时的,比较快速的考虑电子相关的计算方法还有密度泛函方法、微扰方法.因此有必要评估比较各种典型

方法和原子实模型对计算结果的影响,以便下一步对大分子体系计算时能够节约机时的同时,确保计算结果的准确性.

由于 PuO 分子的光实验谱数据最为全面,且本身对材料的腐蚀研究比较重要,因此,本工作基于 Pu 几种相对论有效原子实势和 O 原子 6-31+G* 基集合,系统的比较采用 B3LYP、MP2 和 HF 方法计算并拟合得出相应的 Murrell-Sorbire(M-S)势能函数,以及 PuO(X^{5Σ⁻})分子的平衡结构和光谱数据.

2 计算方法

2.1 有效原子势的基本概念

相对论有效原子实势是在有效原子实模型基础上发展而来的.分子是由若干原子相互作用而成,分子轨道是由组成原子的原子轨道经对称性与自旋匹配后线性组合而得到的,因此,分子 ECP 方法最关键的工作是处理分子中的原子.对于原子,总的波函数可以写成价电子波函数 Φ_{val} 与原子实波函数 Φ_{core} 的乘积形式:

$$\psi(1,2,\dots,n) = \hat{A}\Phi_{\text{core}}(1,2,\dots,n_c) \times \Phi_{\text{val}}(n_c+1,n_c+2,\dots,n) \quad (1)$$

式中 \hat{A} 为反对称化算符; n_c 为原子实电子数.代入全电子 Schrodinger 方程 $H\psi = E\psi$,若原子实波函数已知,则价电子 Schrodinger 方程可以写成

$$H_{\text{val}}\Phi_{\text{val}} = E_{\text{val}}\Phi_{\text{val}} \quad (2)$$

其中 $E_{\text{val}} = E - E_{\text{core}}$, H_{val} 的形式为 (n_v 为价电子数):

$$H_{\text{val}} = \sum_i^{n_v} \left(h_i + \sum_{j \neq i}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \right) + V_{\text{core}} \quad (3)$$

式中 V_{core} 是起源于原子实与价层电子间相互作用 Hamiltonian 算符,是对称化算符作用引起的非局域化的积分算符,其准确表达式依赖于原子实波函数.

Kahn 等人通过进一步的变换^[10],给出单电子 Hatree-Fock 方程:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{z_{\text{eff}}}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{\text{val}}' + v_l^{\text{eff}} \right) \chi_l = \epsilon_l \chi_l \quad (4)$$

χ_l 为由 Hartree-Fock 原子轨道构造的赝轨道(pseudo-orbital); v_l^{eff} 为有效原子实势(ECP); z_{eff} 为有效电荷,它是核电荷数与有效原子实电子数之

差; v_{val}' 为由赝轨道导出的价电子势. 由(4)式可得某一角动量分量 l 的 v_l^{eff} 表达式

$$v_l^{\text{eff}} = \epsilon_l + \frac{z_{\text{eff}}}{r} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{-\frac{1}{2}\nabla^2 - v_{\text{val}}'}{\chi_l} \chi_l \quad (5)$$

通过精确的原子 Hartree-Fock 方程求解得到每一角动量分量的数值波函数解, 进一步可用最小二乘法拟合解析形式的赝轨道 χ_l . 然后, 代入(5)式可得每一角动量分量 l 的 v_l^{eff} . 为了方便使用, v_l^{eff} 通常被拟合成 Gaussian 函数的解析形式

$$v_l^{\text{eff}}(r) = \sum_i A_i r_i^{-N_i} e^{-a_i r_i^2} \quad (6)$$

如果将赝轨道 χ_l 也拟合成 Gaussian 函数的形式, 则结果给出了描述价电子轨道的 Gaussian 基函数.

2.2 相对论有效原子势

对于重元素如镧系、铜系元素, 由于相对论效应比较明显, ECP 计算将导致精度不高. 为此须考虑相对论效应如 Mass-velocity 效应、Darwin 效应等. 这些元素原子的单电子 H-F 表达式也可以表示成非相对论形式即式(4), 所不同的是这里 v_l^{eff} 包含了相对论效应, 且赝轨道 χ_l 反应了部分自旋轨道效应^[11]. 此种方法被称为相对论有效原子实势 RECP 近似.

⁹⁴Pu 原子的基态电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^6 6s^2 6p^6 7s^2$, 目前常用的相对论有效原子实势主要有两种, 第一代是 Wadt 于 1987 年提出的^[12], 中心原子实包含 80 个电子, 价电子 14 个; 第二代是 Hay 于 1998 年提出的^[13], 其中心电子有 78 个, 价电子 16 个, 与前者之区别在于 $6s^2$ 电子的处理, 第一代将它归到中心原子实中, 而第二代则归到了价电子中. 此外, 还有 1994 年 Kuechle 给出的 SDD 有效势^[14], 中心部分有 60 个电子, 价电子部分包含有 34 个电子 (已包含在 Gaussian98 程序中^[15]).

表 1 三种不同的相对论有效原子实势 RECP 及对应的基函数
Table 1 Three types of relativistic effective core potentials and the corresponding basis sets

RECP electrons	Valence electrons	Basis sets	Ref.
80	14	[3s4p3d4f]/[3s3p2d1f]	[12]
78	16	[7s6p2d4f]/[3s3p2d2f]	[13]
60	34	[26s17p16d8f]/[8s7p6d4f]	[14]

2.3 密度泛函计算方法及 B3LYP

密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 是通过构造电子密度的能量泛函来模拟电子相关的一种近似方法, 它将电子能量作如下划分:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{\text{XC}} \quad (7)$$

式中 E^T 为电子动能; E^V 包含核与电子的吸引势以及核与核的排斥势; E^J 为电子与电子的 Coulomb 排斥势; E^{XC} 为交换相关能及电子与电子相互作用的其余部分. 除了核-核的排斥势, 各项均为电子密度的函数. 其中 E^V 、 E^T 、 E^J 均有经典能量对应, 容易写出来, 比如 E^J :

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (8)$$

难点在于交换能的表达, 通常:

$$E^{\text{XC}} = \int f[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}), \Delta\rho_\alpha(\mathbf{r}), \Delta\rho_\beta(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (9)$$

通过对能量泛函取极值, 可以得到分子的能量与结构等性质. 不同的近似方法对式(9)有不同的简化办法, 本工作使用的是将梯度修正的 Becke 交换泛函和三参数的 Lee、Yang 和 Parr 相关泛函联系在一起的 B3LYP 方法.

B3LYP 算法和 SDD 有效势和基函数, 以及本工作还将用到的 HF、MP2 算法均已包含在 Gaussian98 软件中^[15].

3 计算结果及讨论

3.1 PuO 分子 $X^5\Sigma^-$ 态的势能函数

PuO 分子的基态为 $X^5\Sigma^-$ ^[1]. 采用 Pu 的三种 RECP 及其对应的基函数和 O 的 6-31+G* 基函数, 在 B3LYP、HF 和 MP2 水平上计算给出了 Pu-O 原子间距与单点能量的关系曲线. 将这些单点势能曲线用正规方程组拟合 M-S 解析势能函数

$$V(\rho) = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho) \quad (10)$$

式中 $\rho = R - R_e$, R 、 R_e 为核间距和平衡核间距, 可以得到解析函数, 结果见表 2.

图 1 绘出了 PuO 分子在 HF 水平下, 不同有效势近似下得到的相应势能曲线, 总体的拟合计算均较好. 从势能曲线的比较, 可以发现, 不同近似方法给出的分子离解能及平衡结构的差别是很明显的, 但对曲线形状影响并不明显.

基于 Murrell-Sorbie 解析势能函数, 根据参数 a_i 和 D_e 与力常数和光谱数据的关系^[11], 还可以计算出各阶力常数, 结果列在表 3 中. 用力常数又可以求出对应的光谱参数^[16], 结果列在表 4 中.

表 2 PuO 分子 $X^5\Sigma^-$ 态的 M-S 势能函数及离解能

Table 2 Murrell-sorbie potential energy functions and disassociation energies for the $X^5\Sigma^-$ of PuO

	Methods	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}	D_e/eV	R_e/nm
1987	B3LYP	17.074	-40.31	552.6	5.162	0.19289
	HF	29.196	92.04	-636.7	6.003	0.183694
	MP2	41.651	573.62	4000.8	6.085	0.183528
	QCISD ^[1]	21.428	2.38	356.3	7.391	0.183132
1998	B3LYP	21.233	-7.78	1630.3	5.433	0.187494
	HF	20.896	-132.72	0.07	6.138	0.184024
	MP2	27.384	-10.95	-440.1	6.299	0.183722
SDD	B3LYP	21.683	-62.81	972.7	7.347	0.182763
	HF	35.595	154.53	-1875.1	4.739	0.182617
	MP2	33.767	96.94	-1725.5	4.724	0.182336
	Exp. ^[1]	28.13	140.91	419.2	7.337	0.183

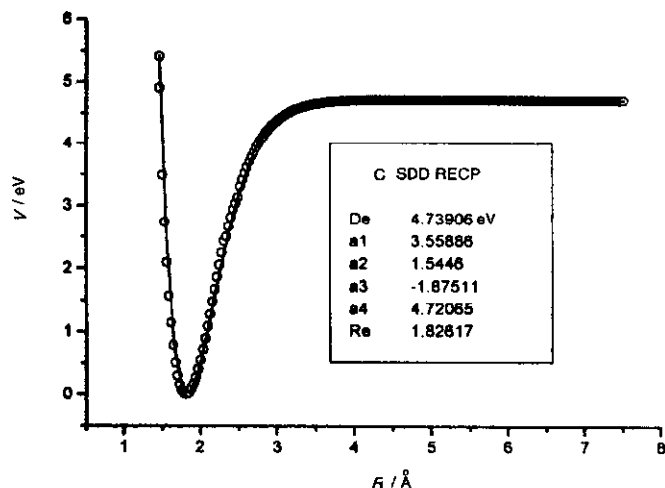
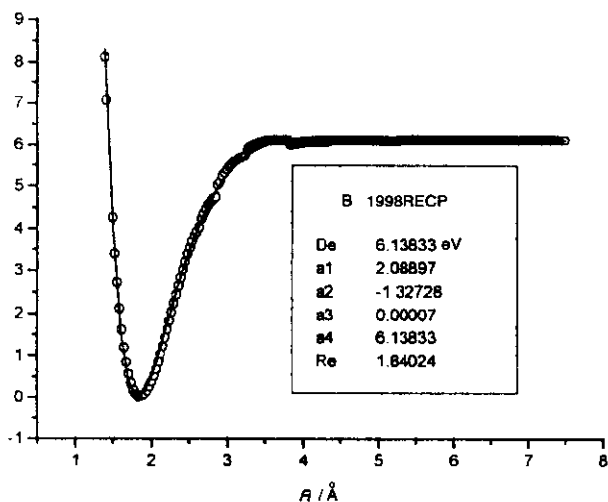
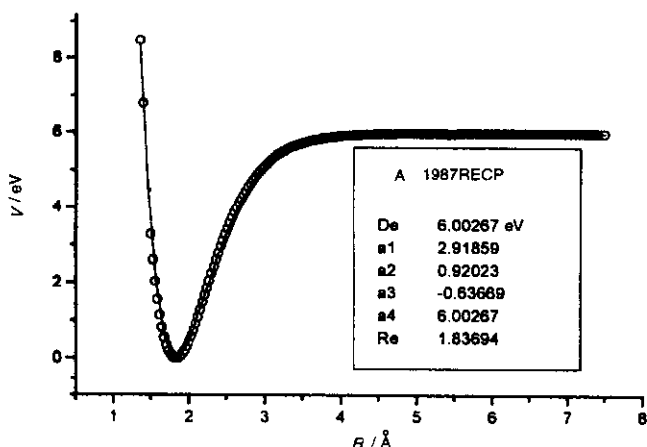


图 1 不同相对论有效势下 HF 方法计算的势能曲线

离散圆点为 *ab initio* 计算点, 实线为拟合曲线.

Fig. 1 Potential energy curves of the three type of RECPs in HF level

Circles are *ab initio* calculation points, Solid line are the fitted curve

表 3 PuO 分子 $X^5\Sigma^-$ 态的力常数(1 aJ=1 mdyne)

Table 3 The force constants for the $X^5\Sigma^-$ of PuO

	Methods	$f_2/(\text{aJ}/\text{nm}^2)$	$f_3/(\text{aJ}/\text{nm}^3)$	$f_4/(\text{aJ}/\text{nm}^4)$
1987	B3LYP	307.63	-14377.0	514017.3
	HF	642.53	-28671.2	761055.8
	MP2	572.79	-24533.8	1059313.9
	QCISD ^[1]	538.07	-25471.8	950522.0
1998	B3LYP	405.73	-26027.1	1289820.3
	HF	690.16	-34287.9	1245293.3
	MP2	778.58	-40572.5	1508638.8
SDD	B3LYP	701.12	-40476.2	1792881.3
	MP2	727.12	-34864.3	655406.0
	HF	715.96	-35553.6	888310.8
Exp. ^[1]		598.25	-27334.1	971650.2

尽管我们曾采用 QCISD 方法和 RECP 对 PuO 分子做过研究^[1],但是由于涉及计算量太大,用这种

表 4 PuO 分子 X⁵Σ⁻ 态的光谱数据

Table 4 The spectra constants for the X⁵Σ⁻ of PuO

	Methods	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$a_e/10^{-3}\text{cm}^{-1}$
1987	B3LYP ^[12]	589.93	2.77	0.3019	1.859
	HF	852.57	2.99	0.3329	1.352
	MP2	804.97	1.69	0.3335	1.344
	QCISD ^[3]	781.15	2.77	0.3365	1.642
1998	B3LYP ^[13]	677.49	5.17	0.3196	2.722
	HF	883.60	3.24	0.3317	1.531
	MP2	938.49	3.64	0.3328	1.552
SDD	B3LYP ^[14]	890.59	4.21	0.3386	1.935
	HF	906.96	4.12	0.3369	1.441
	MP2	899.97	4.04	0.3379	1.537
Exp. ^[3]		822.30	2.60	0.337	1.461

算结果其次。

综合计算给出的分子平衡几何结构和光谱数据,可以认为, Pu 原子采用 34 个价电子的 SDD/B3LYP 计算方法给出的计算结果^[14]与实验值符合的比较好,其计算精度完全可以与组态相互作用的 QCISD 方法相比拟。

3.2 PuO 分子 X⁵Σ⁻ 态性质

我们还比较给出了在不同有效势和不同计算方法下, PuO 分子 X⁵Σ⁻ 态性质(在相应的平衡几何结构下)如电荷布居、自旋密度、电偶极矩和能量特征,结果列于表 5 中。显然,随方法与有效势的不同计算结果有明显的差异:首先,就电负性(Pauling)

组态相互作用方法并不合适。这里,我们首次对不同计算方法和不同 RECP 对 PuO 分子基态的分子结构与势能函数的影响进行了系统的研究。

比较表 2 给出的计算结果,可以发现,随着考虑价电子数的增加,相同算法(如 B3LYP)给出的分子结构数据愈加趋近于实验值。如 14 个价电子在 RECP/B3LYP 下的 $D_e = 5.16 \text{ eV}$, 16 个价电子的 $D_e = 5.443 \text{ eV}$, 价电子为 34 时,给出 $D_e = 7.3909 \text{ eV}$,与实验值的误差仅 0.73%。计算给出的分子平衡几何结构与实验的误差均小于 10%,这在从头计算的误差范围内。不同 RECP,对于计算光谱数据的影响比较复杂,其中 1987RECP/MP2 给出的谐振频率结果较好, 1998RECP 和 SDDRECP 两种方法给出的计

而言, O 原子为 3.44, Pu 原子为 1.28。比较之下, O 原子易于得到电子而 Pu 原子易于失去电子。布居分析也表明,在 PuO 分子内, Pu 原子的电子转移到 O 原子。这种转移的数量级平均在 0.75 个电荷左右。其次,尽管孤立原子 Pu 和 O 的自旋密度 ρ_s 分别为 6.0 和 2.0,

$$\rho_s = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{N^\alpha - N^\beta} \quad (11)$$

ρ^α 、 ρ^β 和 N^α 、 N^β 分别为 α 、 β 的电子密度和布居数。但是,在 PuO 中这种分布显然已经发生变化,如对于 1987 的 RECP、B3LYP 下的 Pu 为 4.547059, O 为 -0.547059; HF 下的 Pu 为 4.055720, O 为 -0.055720; MP2 下的 Pu 为 4.054264, O 为

-0.054264. 尽管数值各异,三者总的自旋密度均为 4.0,即五重态.值得指出的是不同的计算方法给出分子中的电子配对数目也不同,如在 1987 的 RECP 下, B3LYP 有 0.547059,而 HF 和 MP2 却只有 0.055720和 0.054264 对电子配对.实际上,无论是

电荷的布局分析,自旋密度分布均依赖所选取的计算方法和相对论有效原子实势,由于缺乏相应的实验数据,因此,无法评价优劣,但是这些结果无疑可以为实验提供参照.

表 5 三种 RECP 对应下的 PuO 平衡结构性质

Table 5 The equilibrium charge, spin, dipole moments and energies of PuO corresponding to the three of RECPs

RECP	Methods		Electron population	Spin density	Dipole moments/D	Energy/a. u.
1987	B3LYP	O	-0.825691	-0.547059	7.5155	-127.8849576
		Pu	0.825691	4.547059		
	HF	O	-0.847089	-0.055720	5.4730	-126.0440698
		Pu	0.847089	4.055720		
	MP2	O	-0.844972	-0.054264	5.4562	-126.0452392
		Pu	0.844972	4.054264		
1998	B3LYP	O	-0.597011	-0.433802	4.9742	-146.9263919
		Pu	0.597011	4.433802		
	HF	O	-0.648598	-0.479497	5.2530	-145.1467023
		Pu	0.648598	4.479497		
	MP2	O	-0.645866	-0.481182	5.2129	-145.1467044
		Pu	0.645866	4.481182		
SDD	B3LYP	O	-0.751407	-0.236667	4.2962	-629.1398178
		Pu	0.751407	4.236667		
	HF	O	-0.915581	-0.416526	5.0426	-626.8164129
		Pu	0.915581	4.416526		
	MP2	O	-0.914731	-0.415521	5.0123	-626.8164198
		Pu	0.914731	4.415521		

4 结 论

基于 Pu 的三种相对论有效原子实势模型, 1987RECP、1998RECP 与 SDD 和 O 的全电子 6-31+G* 基函数,我们采用密度泛函 B3LYP、HF 和二阶微扰 MP2 等方法系统地研究了 PuO 基态($X^5\Sigma^-$)的分子结构与分子光谱,电荷布居以及自旋密度分布等性质,给出了完整的 PuO 基态($X^5\Sigma^-$)分子的势能函数与光谱数据,电荷布居以及自旋密度分布等性质.分析结果表明,各种方法各有优缺点,在 Pu 的 14 和 16 个价电子的 RECP 近似下, HF 和 MP2 能够给出较为精确的平衡几何构形数据,但对离解能和谐振频率、刚性参数等计算误差较大;当 Pu 采用 34 个价电子的相对论有效原子势 RECP

即 SDD 时,密度泛函 B3LYP/SDD 所给出的离解能和平衡几何构形数据极为靠近实验数据,但是给出的光谱数据不太好.

计算还给出了相应的基态 PuO 分子性质.从电荷布居的分析结果表明,在 PuO 分子中, Pu 原子向氧原子转移了约 0.75 个电荷;分子中的配对电子数与计算方法和有效势有关;电偶极矩约为 0.5 Debye.

参 考 文 献

- [1] GaoTao (高涛), Zhu Zhenghe (朱正和). *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 1999, **48**: 2222
- [2] GaoTao (高涛), Zhu Zhenghe (朱正和). *Acta Phys-Chem. Sinica* (物理化学学报), 1999, **15**: 1082

- [3] GaoTao (高涛), Zhu Zhenghe (朱正和). *Nucl. Phys. Rew.* (原子核物理评论), 2002, **19**(spp): 13
- [4] Li Quan (李权), Lu Hong (卢红). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 99
- [5] Green D W, Reedy G T. *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**: 544
- [6] Green D W, Reedy G T. *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**: 552
- [7] Person W B, Kim K C, Campbell G M, Dewey H J. *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**: 5524
- [8] Ran Ming (冉鸣), Gao Tao (高涛), Zhu Zhenghe (朱正和). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 156
- [9] Wang Hongyan (王红艳), Lu Hong (卢红). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 265
- [10] Kahn L R, Baybutt P, Truhlar D G. *J. Chem. Phys.*, 1976, **65**: 3826
- [11] Kahn L R, Hay R J, Cowan R D. *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**: 2386
- [12] Wadt W R. *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**: 339
- [13] Hay P J, Martin R L. *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**: 3875
- [14] Kuechle W. The RECP and Basis for Pu in homepage: <http://www.theochem.uni-stuttgart.de/>
- [15] Frisch M J, Trucks G W, Pople J A, *et al.*, Gaussian 98, Revision A. 9, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998
- [16] Zhu Zhenghe (朱正和), Yu Huagen (俞华根). *Molecular Structures and Potential Energy Functions (分子结构与分子势能函数)*, Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1997.