

第一性原理计算 Mg_2Ni 氢化物的电子结构及其稳定性分析*

刘春华[†] 欧阳楚英 嵇英华

(江西师范大学物理系, 江西省光电子重点实验室, 南昌 330022)

(2010 年 7 月 8 日收到; 2010 年 10 月 9 日收到修改稿)

对 Mg_2Ni 及其氢化物的能量和电子结构进行了第一性原理计算, 并对 Mg_2Ni 低温氢化物和高温氢化物的稳定性进行了分析. 结果发现: 在 Mg_2Ni 中, Mg 与 Ni 存在较强的相互作用. H 原子的加入使得 Mg 的价电子向 Ni 的 3d 轨道转移, 并在 Ni-3d 轨道和 Ni-4p 轨道间形成了带隙. Ni-4s 和 H-1s 电子之间的成键作用, 使得 Mg 和 Ni 间相互作用减弱了; 从 LT- Mg_2NiH_4 中去掉一个 H 原子比 HT- Mg_2NiH_4 中去掉一个 H 原子需要更多的能量, 表明高温相有利于脱氢反应, 而低温相更适合储氢反应.

关键词: 第一性原理, Mg_2Ni , Mg_2NiH_4 , 结构稳定性

PACS: 71.15.Mb, 31.15.es, 31.10.+z

1. 引言

在大力提倡绿色能源的今天, 氢作为绿色燃料被大规模应用于各种燃料电池. 发展氢经济成为大势所趋, 而如何安全且经济地储存氢则是其中关键. 近年来, 许多科研小组从实验、理论方面对各种储氢材料进行了大量的工作, 且取得了大量的成果. 其中镁基氢化物以其较轻的质量、较高的储氢量、资源丰富和良好的吸放氢等优势, 被视为最具发展潜力的储氢材料之一^[1,2]. 其中最简单的氢化物形式 MgH_2 含氢量达到 7.67wt%^[3]. 但其存在着吸/放氢动力学性能差, 放氢温度在 570 K 以外, 且用作二次化学电源负极材料时易腐蚀而导致循环稳定性差, 这些缺点使得其在实际应用中受到一定的限制^[4]. 如何认识进而改良这些缺点也是科研人员对镁基储氢材料研究的关键点.

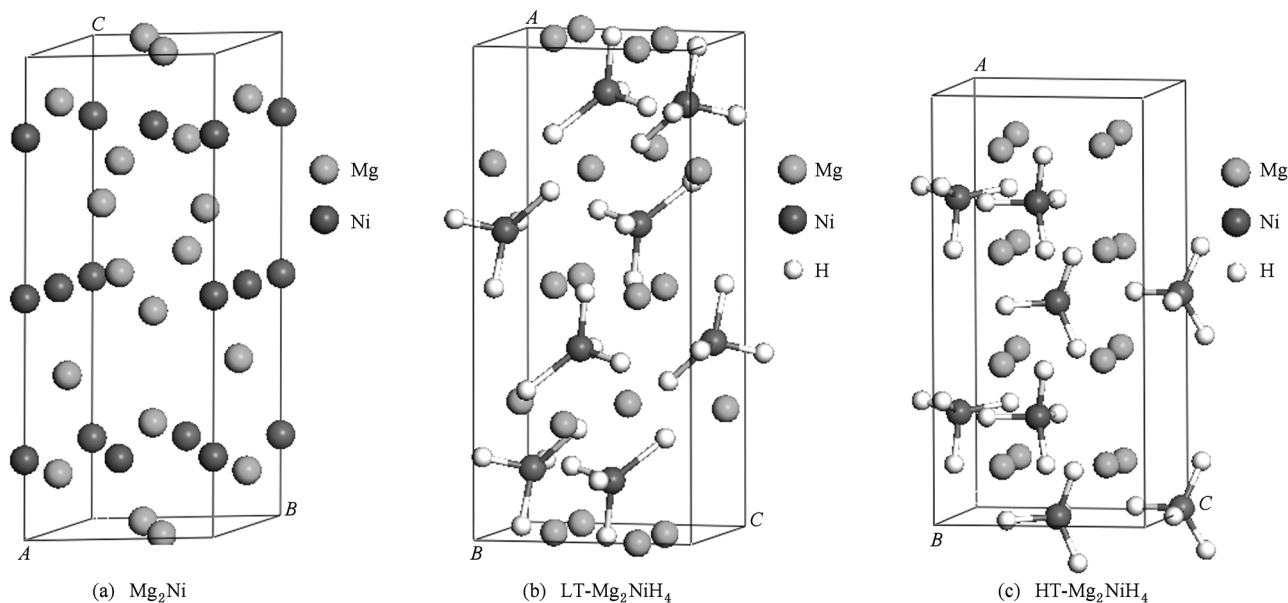
近年来, 科研人员对各种各样的镁基合金进行了大量的研究, 以求改进其吸附氢的动力学性能和活跃性能^[5,6]. 其中 Mg_2NiH_4 因其较高的含氢量

(3.6wt%) 及较快的吸放氢速度, 被认为很具发展潜力的材料^[7]. 针对 Mg_2NiH_4 的理论研究也已经取得不错的结果. 如 García 等^[8] 对高温相的 Mg_2NiH_4 进行了大量理论研究, 计算得到了氢原子在高温相中所在的位置, Myers 等^[9] 计算得到了低温相的 Mg_2NiH_4 的晶体结构, 讨论了其热生成焓、电子结构及光学属性. Mg_2NiH_4 被认为是一种带隙约为 1.7—2.0 eV 的半导体^[10,11], 其氢吸附焓值约为 0.70 eV/ H_2 ^[12], 比 MgH_2 的氢吸附焓值 (0.77 eV/ H_2) 稍低, 因而其放氢温度仍然须达到 510 K 左右^[13]. 这么高的放氢温度在实际应用中就受到一定的限制, 如应用于聚合物电解质膜燃料电池 (PEM) 这个温度就不适合了. 因此, 如何进一步改善镁基储氢合金的动力学性能是当前储氢材料研究的重点.

本文通过基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理平面波赝势方法^[14], 模拟计算得出了 Mg_2Ni 及其低温相氢化物 (LT- Mg_2NiH_4) 和高温相的氢化物 (HT- Mg_2NiH_4) 的电子结构, 并且在各个数据层面比较了高温和低温相氢化物的稳定性及其影响因素.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11064004 和 10864002) 和江西省自然科学基金 (批准号: 2010GZW0028) 资助的课题.

[†] E-mail: chunh_liu@163.com

图1 (a) Mg_2Ni ; (b) $\text{LT-Mg}_2\text{NiH}_4$; (c) $\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4$ 的晶胞模型

2. 计算模型与方法

作为镁基储氢合金之一的 Mg_2Ni 具有良好的储氢能力,其在吸氢时首先会形成结构与 Mg_2Ni 基本一致的 $\alpha\text{-H}_{0.3}\text{Mg}_2\text{Ni}$,只是晶胞体积会发生微小的膨胀^[9]. 在高温和高压下再形成 Mg_2NiH_4 ,不同条件下可以形成高温相氢化物 ($\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4$) 和低温相氢化物 ($\text{LT-Mg}_2\text{NiH}_4$). 我们对 Mg_2Ni 及其氢化物进行了充分的结构优化,并建立计算模型,分别得出 Mg_2Ni , $\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4$ 及 $\text{LT-Mg}_2\text{NiH}_4$ 的晶格参数,计算结果见表1.

Mg_2Ni 的原子结构为六方晶系(如图1(a)),其原胞具有高对称的 D_6^4 ,空间群为 $P6222$ (No. 180)^[15]. 晶格参数为 $a = 5.219$, $c = 13.293$ Å^[16]. 每个原胞包含12个镁原子和6个镍原子,可以分为平行于 xy 平面6个层面. 每隔一层镁原子中有2个镍原子分别占据着3b和3d位,同时每隔一层镍原子中有4个镁原子分别占据着6f和6i位.

在室温条件下(298 K), Mg_2NiH_4 为低温相 ($\text{LT-Mg}_2\text{NiH}_4$),在X射线和中子衍射实验中显示单斜晶体结构.(如图1(b))其单位晶胞空间群为 $C2/c$ (No. 15),晶格常数 $a = 14.343$, $b = 6.4038$, $c = 6.4830$ Å. 每个晶胞包含16个镁原子、8个镍原子和32个氢原子. 其中氢原子(8f)具四种相互独立的空间对称性,且在镍原子(8f)周围显四面体方位

排布.

当温度在553 K时, Mg_2NiH_4 为高温相 ($\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4$),在中子衍射中显现面心立方结构^[17,18]. (如图1(c))其原胞空间群为 $Fm3m$ (No. 255). 晶格常数 $a = 6.507$ Å. 每个原胞包含8个镁原子、4个镍原子和16个氢原子. 金属原子显反萤石结构排布. 在衍射实验中,可以测出镁原子和镍原子分别占据着8c位和4a位,而由于 NiH_4 原子团在 $Fm3m$ 群中的不确定性及镁和镍在中子散射中的长度关系,从而通过衍射方法不能确定氢原子的具体位置. García等通过计算氢原子不同排布的 $\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4$ 的能量,发现其在费米能级周围的能带分布跟氢原子在镍原子周围的排布情况有很大的相关系^[19]. 当氢原子在镍原子周围显四面体方位排布时,体系能量为最低,且会在费米能级周围产生个虚假的能带结构. 甚至氢原子显正四面体排布时,能使得体系显示半导体属性. 自从 Mg_2Ni 氢化物被认为具有半导体属性,我们对 $\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4$ 所进行的计算都是把氢原子看作是显正四面体排布的,可以近似认为氢原子占据96j位^[20].

另外,为了便于低温相和高温相的 Mg_2NiH_4 实验数据更好的进行对比,我们对 $\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4$ 建立了如图1(c)所示的超胞,从而使得实验计算中的 $\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4$ 也具有16个镁原子、8个镍原子和32个氢原子.

表1 Mg_2Ni 及其氢化物 $\text{LT-Mg}_2\text{NiH}_4$ 和 $\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4$ 计算所用的晶格参数(括号中为实验参考数值)

	胞空间群	晶格参数/ $\text{\AA}$		
Mg_2Ni	$P6222 \quad \gamma = 120^\circ$	$a = 5.2168$ (5.219)	$b = 13.2755$ (13.293)	
$\text{LT-Mg}_2\text{NiH}_4$	$C2/c \quad \beta = 113.52^\circ$	$a = 13.7411$ (14.343)	$b = 6.3518$ (6.4038)	$c = 6.4069$ (6.4830)
$\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4$	$Fm3m$	$a = 6.4972$ (6.507)		

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法和超软赝势平面波方法^[13]对 Mg_2Ni 及其氢化物的几何结构和电子结构进行了理论研究. 文章所有的计算都是采用 VASP (Vienna an initio simulation package) 程序包进行计算的^[21]. 计算中电子结构用密度泛函理论和广义梯度近似描述^[22]. 赝势由平面波缀加赝势 (PAW) 来描述, 电子之间的交换关联能用 Perdew-Wang (PW91) 的广义梯度近似 (GGA)^[23], 这种近似被广泛应用于密度泛函理论的第一性原理计算中^[23,24]. 计算过程中对 Mg_2Ni 的高温氢化物 ($\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4$) 和低温氢化物 ($\text{LT-Mg}_2\text{NiH}_4$) 使用 PAW-GGA 法及第一性原理赝势法, 对 Kohn-Sham 方程泛函进行自洽求解^[25]. 在对 Mg_2Ni , $\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4$ 和 $\text{LT-Mg}_2\text{NiH}_4$ 进行静态计算之前, 对所有的晶格参数和原子位置都进行了充分的弛豫, 直至每个晶胞上的能量收敛于 10^{-5} eV, 受力收敛于 0.05 eV/ $\text{\AA}$. 自洽迭代过程中的简约布里渊区分别取为 $7 \times 7 \times 3$ (Mg_2Ni), $2 \times 4 \times 4$ ($\text{LT-Mg}_2\text{NiH}_4$) 和 $5 \times 5 \times 5$ ($\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4$). 对费米能采用高斯展宽, 展开宽度为 0.2 eV, 平面波截断能取为 520 eV. 文章所有计算结果都未考虑自旋的影响.

3. 结果与讨论

3.1. 电子结构分析

图2是吸氢前的 Mg_2Ni 的总态密度和轨道投影态密度, 费米能级处设为零 eV. 从图中我们可以看出, 价电子的能级范围大约从 Fermi 能级以下 7.5 eV 一直延续到 Fermi 能级 0 eV 处. Ni-3d 电子局域性较强, 主要集中在靠近 Fermi 能级的 -3 eV 到 0 eV. 而 Mg 的 3s 和 2p 电子的色散比较大, 能量范围从 -7.5 eV 一直延伸到 0 eV. 从图中, 我们可以看出, Mg_2Ni 电子结构中存在较强的 Mg 和 Ni 的轨道杂化, 并因此而导致 Mg 和 Ni 间有较强的相互作用. 另外, Mg 的 s 电子的主体部分能级范围明显比 Mg 的 p 电子能级的主体的能级分布偏低, Mg

和 Ni 之间的相互作用主要存在 Ni-3d 轨道和 Mg-p 轨道间.

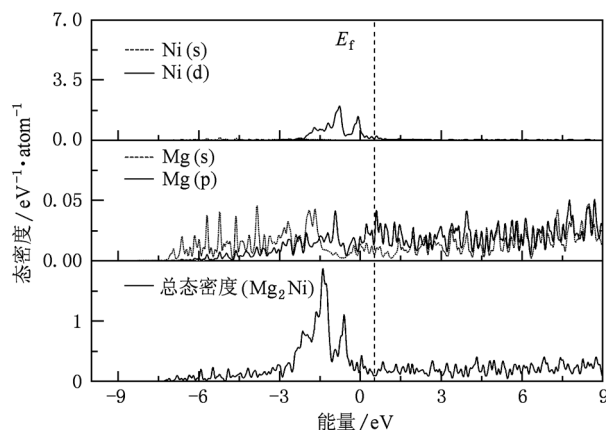
图2 Mg_2Ni 的总态密度和 Ni, Mg 的分波态密度 (图中将费米能级 E_f 取为零点)

图3是吸氢以后 $\text{LT-Mg}_2\text{NiH}_4$ 和 $\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4$ 的轨道投影态密度和总态密度分布. 从图中我们可以看出, 由于 H 原子的介入, 价电子的能级范围延伸到了 Fermi 能级以下 9.5 eV 的地方. 这主要是由于 H 原子能级相对于 Ni-3d 和 Mg-3s 电子能级都较低造成的. 非常有意思的是, 由于 H 的介入, 材料的电子结构由金属性转变成了绝缘体, 其带隙宽度大约为 1.4 eV. 这和实验观察到的结果相一致^[10,11]. 这种电子结构的转变, 伴随着 Ni 和 Mg 之间的电子转移. 图4给出了 Mg_2Ni 吸附 H 前后的电荷密度. 从图中可以明显看出, 吸附 H 前, Mg 原子周围存在一定的电子云, 而在吸附 H 后, Mg 上面电子密度几乎为 0. 这种电子转移发生后, 对体系电子结构产生了明显的变化: Ni-3d 从 Mg 原子上转移过来得到了 2 个电子, 电子构型变成了 Ni-3d^{10} , 从而 Ni 的 3d 轨道变成满带. 同时, Ni 的 4s 电子和 H 的 s 电子之间形成比较强的共价键, 其成键态能级在 Ni-3d 轨道下方. 这样, 总体上体系的带隙由 Ni-3d 满带和 Ni-4p 空带之间形成. 另外, 由于 H-1s 和 Ni-4s 电子之间形成的成键态的能级发生了下降, 在它和 Ni-3d 电子态之间也形成了一个明显的能隙.

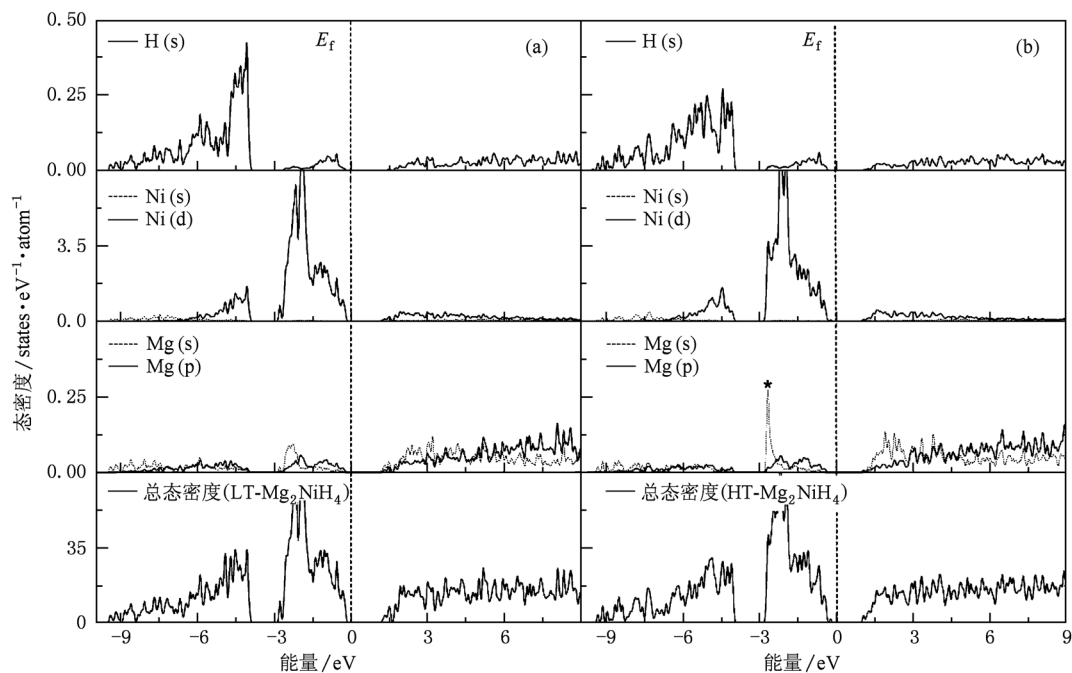


图3 (a) LT-Mg₂Ni 和(b) HT-Mg₂Ni 的总态密度和分波态密度,图中将费米能级 E_f 取为零点

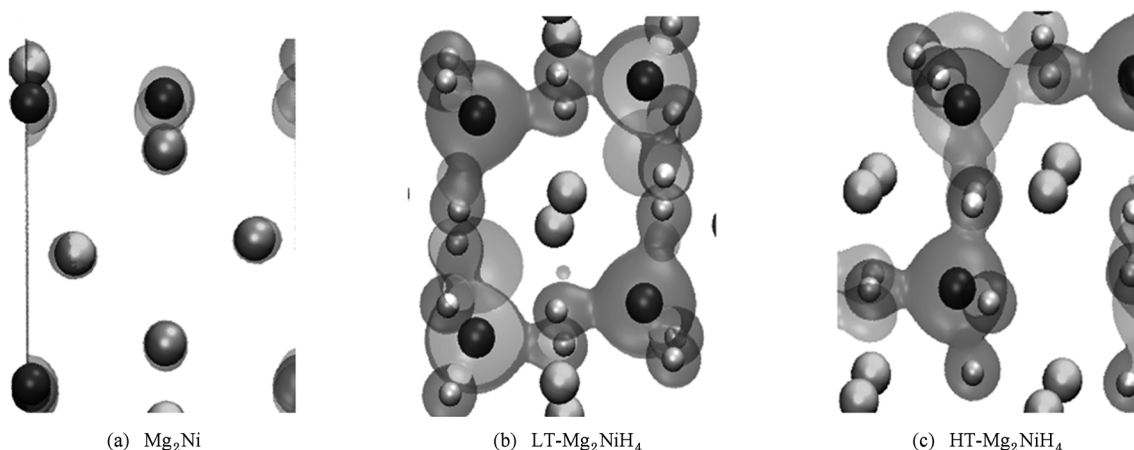


图4 (a),(b),(c)分别为 Mg₂Ni, LT-Mg₂NiH₄ 及 HT-Mg₂NiH₄ 的等电荷密度分布

相较于 Mg₂Ni, 氢化后的态密度中显示的 Mg 和 Ni 轨道杂化在有些区域明显减弱, 这主要由于 Mg 转移电子到 Ni-3d 轨道上后, Ni-3d¹⁰ 电子构型的局域性变得更强. Ni—H 键的形成, 也减弱了 Mg 和 Ni 之间的相互作用. 比较 LT-Mg₂NiH₄ 和 HT-Mg₂NiH₄ 的态密度分布, 发现两者成键峰的分布的能量范围有稍许区别, 但总体上两者总态密度图形状非常类似, 都存在两处能隙, 说明 H 在高温和低温相里面, 电子之间的相互作用和成键没有明显的差别. 仔细分析原子间投影态密度, 发现 HT-Mg₂NiH₄ 比 LT-

Mg₂NiH₄ 的能隙要更加大些, 这说明低温相 Ni-3d 电子的局域性相对被减弱了. 而这种 Ni-3d 电子局域性的减弱, 是由于 Ni-3d 电子和 Mg 的 s 电子之间存在一定的相互作用. 如图 3(b) 所示, 在 -2.5 到 -3 eV 左右, Mg 的 s 电子有一个比较明显的峰存在 (如图中 * 号标记).

电荷密度分布图可以直观地看出原子间的相互作用. 图 4 展示了 Mg₂Ni, LT-Mg₂NiH₄ 及 HT-Mg₂NiH₄ 的等电荷密度分布. 从图 4(a) 中我们可以发现 Mg 上面明显的有一定的电子分布, 这表明在

Mg₂Ni 中 Mg 原子的电子没有完全转移到 Ni 的 d 轨道上,并且这些电子和 Ni 原子间存在一定的相互作用,这与态密度图中得到的结论相一致.从图 4(b)和(c)中我们可以发现,在 LT/HT-Mg₂NiH₄ 中, Ni 原子与 H 原子间电子云有较大的重合,而 Mg 原子上基本上没有电荷分布,这说明 Ni 原子与 H 间的

相互作用明显比 Mg 原子与 H 原子间的相互作用强.如前面对电子结构分析,其主要原因在于 Ni-4s 和 H-1s 之间形成了比较强烈的共价键作用. Takahashi 和 Jasen 等也发现在 LT/HT-Mg₂NiH₄ 中 Ni 与 H 的成键相互作用远强于 Mg 与 H 之间的相互作用,这与我们的计算结果相一致^[26].

表 2 LT/HT-Mg₂NiH₄ 脱掉一个氢原子所需要的能量(单位 eV)

	$E(\text{Mg}_{16}\text{Ni}_8\text{H}_{31})$	$E(\text{H}_2)/2$	$E(\text{Mg}_{16}\text{Ni}_8\text{H}_{32})$	ΔH
LT-Mg ₂ NiH ₄	-186.652	-3.3618	-191.2113	1.1975
HT-Mg ₂ NiH ₄	-186.3436	-3.3618	-190.3413	0.6359

3.2. LT/HT-Mg₂NiH₄ 的相对稳定性以及对储氢性能的影响

从上面对 Mg₂Ni 及其氢化物态密度的分析,我们可以看出,由于 H 的介入,导致 Mg 和 Ni 之间的相互作用减弱,而 Ni 和 H 之间形成了比较强的相互作用.相对于 MgH₂ 储氢, Mg₂Ni 合金的优势在于 Ni 和 H 的相互作用,使得整体上来说, Mg₂Ni 合金氢化物的脱氢性能更好,进而降低脱 H 温度.另外,由于在低温相中, Mg 的 s 轨道和 Ni 的 d 轨道之间存在的比较弱的杂化,导致 LT-Mg₂NiH₄ 的稳定性更好,从而高温相的脱 H 性能更好.但是我们分析出 LT-Mg₂NiH₄ 比 HT-Mg₂NiH₄ 更加稳定的结论只是从比较两者态密度曲线分布得出的,并没有从宏观数据上进行比较.为了更进一步比较两者哪种更容易脱氢,我们分别计算了从 LT-Mg₂NiH₄ 和 HT-Mg₂NiH₄ 的 Ni 原子周围去掉一个氢原子所需要的能量,我们可以用如下方程式进行计算:

$$\Delta E = E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{16}\text{Ni}_8\text{H}_{31}) + E_{\text{tot}}(\text{H}) - E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{16}\text{Ni}_8\text{H}_{32}),$$

ΔE 表示从 Mg₂NiH₄ 中脱掉一个 H 原子所需要的能量, $E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{16}\text{Ni}_8\text{H}_{32})$ 和 $E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{16}\text{Ni}_8\text{H}_{31})$ 分别表示 Mg₁₆Ni₈H₃₂ 晶体的总能量及脱掉一个氢原子后的总能量, $E_{\text{tot}}(\text{H})$ 表示单个氢原子的总能量.从上述定义,我们计算出 ΔE_{LT} , ΔE_{HT} 的值分别为 1.20 eV 和 0.64 eV,如表 2 所示.我们从中可以看出从 LT-

Mg₂NiH₄ 脱掉一个氢原子所需的能量比从 HT-Mg₂NiH₄ 脱掉一个氢原子所需的能量要高,也就是说 HT-Mg₂NiH₄ 要更加容易脱掉氢原子,这和实验所得的高温相适合脱氢和低温相适合储氢的结论一致.从 LT 到 HT 的过程是个稳定性下降的过程,这跟从态密度图中分析所得的结果一致.

4. 结 论

本文我们从态密度分布、电荷密度分布及能量等方面对 Mg₂Ni 及其低温和高温的 Mg₂NiH₄ 的结构进行了研究.所有结果都是基于密度泛函理论的第一性原理计算得出的.计算中弛豫得到的晶格常数和原子位置与从 X 射线和中子衍射实验得到的结果符合较好.在 Mg₂Ni 中, Mg 和 Ni 的电子结构存在较强的相互作用. H 原子的加入使得 Mg 的价电子向 Ni 的 3d 轨道转移,并在 Ni-3d 轨道和 Ni-4p 轨道间形成了带隙. Ni-4s 和 H-1s 电子之间的成键作用,使得 Mg 和 Ni 间相互作用减弱. HT-Mg₂NiH₄ 比 LT-Mg₂NiH₄ 的能隙要更加大些,这说明低温相 Ni-3d 电子的局域性相对被减弱了.而这种 Ni-3d 电子局域性的减弱,是由于 Ni-3d 电子和 Mg 的 s 电子之间存在一定的相互作用.从 LT-Mg₂NiH₄ 中去掉一个 H 原子比 HT-Mg₂NiH₄ 中去掉一个 H 原子需要更多的能量,表明高温相有利于脱氢反应,而低温相更适合储氢反应.

[1] Schlapbach L, Züttel A 2001 *Nature* **414** 353

[2] Reilly J J, Wiswall R H 1968 *Inorg. Chem.* **7** 2254

[3] Han X Q, Jiang L J, Liu Y F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4542 (in

Chinese) [韩晓琴、蒋利娟、刘玉芳 2010 物理学报 **59** 4542]

[4] García G N, Abriata J P 1999 *Phys. Rev. B* **59** 11746

[5] Soubeyroux J L, Fruchart D, Mikou A, Pezat M, Darriet B

- 1984 *Mater. Res. Bull.* **19** 1119
- [6] Zolliker P, Yvon K, Jorgensen J D, Rotella F J 1986 *Inorg. Chem.* **25** 3590
- [7] Zeng K J, Klassen T, Oelerich W, Bormann R 1999 *J. Alloys Compound.* **28** 3151
- [8] Myer W R, Wang L W, Richardson T J, Rubin M D 2002 *Appl. Phys.* **91** 4879
- [9] Blomqvist H, Rönnebro E, Noréus D, Kuji T 2002 *Alloys Compound.* **268** 330
- [10] Post M L, Murray J 1987 *Less-Common Met.* **134** 15
- [11] Liao M S, Zhang Q E 1997 *Inorg. Chem.* **36** 396
- [12] Myers W R, Wang L W, Richardson T J, Rubin M D 2002 *Appl. Phys.* **91** 4879
- [13] Richardson T J, Slack J L, Armitage R D, Kostecki R, Farangis B, Rubin M D 2001 *Appl. Phys.* **78** 3047
- [14] Ouyang C Y, Xiong Z H, Ouyang Q Z, Liu G D, Ye Z Q, Lei M S 2006 *Chin. Phys.* **15** 1585
- [15] Simičić M V, Zdujić M, Dimitrijević R, Nikolić-Bujanpvić Lj, Popović N H 2006 *J. Power Sources* **158** 730
- [16] Zolliker P, Yvon K, Jorgensen J D, Rotella F J 1986 *Inorg. Chem.* **25** 3590
- [17] Yvon K, Stucki J 1981 *Inorg. Chem.* **20** 2776
- [18] Noréus D, Olsson L G 1983 *J. Chem. Phys.* **78** 2419
- [19] García G N, Abriata J P, Sofo J O 1999 *Phys. Rev. B* **59** 11746
- [20] García G N, Abriata J P, Sofo J O 1999 *Phys. Rev. B* **59** 11754
- [21] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [22] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [23] Perdew J P, Chevary J A 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [24] Zhong Z Y, Nie Z X, Du Y L, Ouyang C Y, Shi S Q, Lei M S 2009 *Chin. Phys.* **18** 2492
- [25] Perdew J P 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [26] Takahashi Y, Yukawa H, Morinaga M 1996 *J. Alloys Compound.* **242** 98

First principles investigation of electronic structures and stabilities of Mg_2Ni and its complex hydrides^{*}

Liu Chun-Hua[†] Ouyang Chu-Ying Ji Ying-Hua

(Department of Physics of Jiangxi Normal University, Key Laboratory of Photo Electronic & Telecommunication of Jiangxi Province, Nanchang 330022, China)

(Received 8 July 2010; revised manuscript received 9 October 2010)

Abstract

First-principle calculations are carried out to investigate the energies and the electronic structures of Mg_2Ni alloy and its high/low temperature hydrides. Results show that strong bonding interaction between Mg and Ni atoms exists in the Mg_2Ni alloy. With H inserted, the charge transfer occurs from Mg to Ni-3d, which gives rise to a band gap between Ni-3d and Ni-4p orbitals. The interaction between Mg and Ni in LT/HT- Mg_2NiH_4 hydrides is weakened due to the covalent bonding between Ni-4s and H-1s. Therefore, it needs more energy to remove H atoms from LT- Mg_2NiH_4 than from HT- Mg_2NiH_4 , indicating that HT- Mg_2NiH_4 is more suitable for de-hydrogenation reaction while the LT- Mg_2NiH_4 is suitable for hydrogenation reaction.

Keywords: first-principles, Mg_2Ni , Mg_2NiH_4 , stability of structures

PACS: 71.15.Mb, 31.15.es, 31.10.+z

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11064004 and 10864002) and Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China (Grant Nos. 2010GZW0028).

[†] E-mail: chunh_liu@163.com