

文章编号:1673-5005(2007)04-0121-05

多硫化铁 FeS_x 结构与稳定性的密度泛函分析

汪树军, 董宪荣, 王大喜

(中国石油大学 重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要:采用量子化学密度函数计算方法,得到 FeS_x ($x=1\sim6$) 同分异构体及 FeS_2 的晶体结构,并对其分子结构与稳定性、光谱性质及晶体结构性质进行了分析讨论。结果发现, FeS_x 和晶体结构中 Fe 原子均带部分正电荷, S 原子均带部分负电荷; Fe 可与不同比例的 S 原子形成配位键,并有很强的结合能。随着 S 原子比例的增加,配位键伸长,结合能增大。晶体结构数据计算值与实验测定值吻合较好。计算结果可为锂插层研究提供有用的信息。

关键词:量子化学; 密度泛函; 几何构型; 稳定性

中图分类号:O 731

文献标识码:A

DFT calculation of structures and stabilities of metal sulfide of FeS_x

WANG Shu-jun, DONG Xian-rong, WANG Da-xi

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: By using density functional (B3LYP-DFT) method of quantum chemistry, isomers of the FeS_x ($x=1\sim6$) and crystal structure of FeS_2 were calculated. The molecular structures, stable crystal structure and spectra properties were analyzed for these species. Fe atom has some positive charge, and S atom has some negative charges. The calculation results show that Fe can combined with different ratio of S were formed the coordinate bonds with strong binding energy, with the number of S and the coordinate bonds became longer, the binding energy larger. The crystal structures calculated and the experimental structures were in good agreement. Results showed that S had bigger positive charger, Fe with negative charger. The results provide useful information for study of the compound store or release charger nature.

Key words: quantum chemistry; DFT-methods; geometrical structure; stability

过渡金属硫化物作为锂电池电极材料,因具有较大的能量密度、导电性能好、价廉、无污染、安全等优点而受到高度重视^[1-4]。其中, LiAl/LiCl/FeS 锂电池代替燃油而成功试用于客车^[5]。用合成的 FeS_2 活性材料制备的阴极,电池的充、放电性能明显提高^[6]。用 FeS_2 代替 FeS 作阴极时电池的理论能量密度和电压分别提高 $192 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$ 和 0.2 V ^[7]。锂离子电池性能很大程度上取决于负电极材料对锂离子嵌脱的可逆程度,这些又取决于负电极材料的晶体结构和对锂离子嵌入脱出的作用力。对于金属硫化物的合成^[8-12], Pettenkofer 和 Siebert 分别采用低能电子衍射和扫描隧道显微镜研究了 FeS_2 的表面结构性质^[13-14],发现 $\text{FeS}_2(100)$ 表面原

子不发生弛豫和重构,表面原子排列结构是体相原子排列的自然终止。Bronold^[15]等采用紫外线电子能谱与同步辐射芯能级光电子能谱研究了 FeS_2 的表面态和能态性质。肖奇等^[16]对 $\text{FeS}_2(100)$ 表面原子几何与电子结构进行了计算研究,从理论上探讨了体相原子排列性质,得到了与实验一致的结果,还发现 $\text{FeS}_2(100)$ 禁带中央产生新的表面态,且表面态局域性强。笔者采用量子化学密度泛函 DFT 方法,对 FeS_x ($x=1\sim6$) 各种可能的同分异构体进行计算,并研究其红外光谱,探索其结构与稳定性。

1 计算方法和结果

计算采用量子化学 Gaussian03W 程序中密度泛

收稿日期:2007-02-08

基金项目:北京市教委共建项目(KK114140479)

作者简介:汪树军(1958-),男(汉族),河北承德人,教授,博士,博士生导师,主要从事电化学、功能高分子教学和新能源材料的合成研究。

用 B3LYP/6-311G* 方法,得到的分子构型见图 1。各种分子构型的净电荷、总能量及结合能如表 1 所示。其中,结合能是指由多硫化铁化合物的总能量与相应组成该化合物的硫原子和铁原子的总能量之差。对优化的分子构型进行振动分析,得到的振动

频率列于表 2。代表性的成键分子轨道(HOMO-*n*)示于图 2。采用 Materials Studio 中基于总能量的平面鹰腰波理论(CASTEP)方法计算得到 FeS₂ 的晶体结构示于图 3,部分结构数据列于表 3。计算 FeS₂ 晶胞的最低空轨道 LUMO 见图 4。

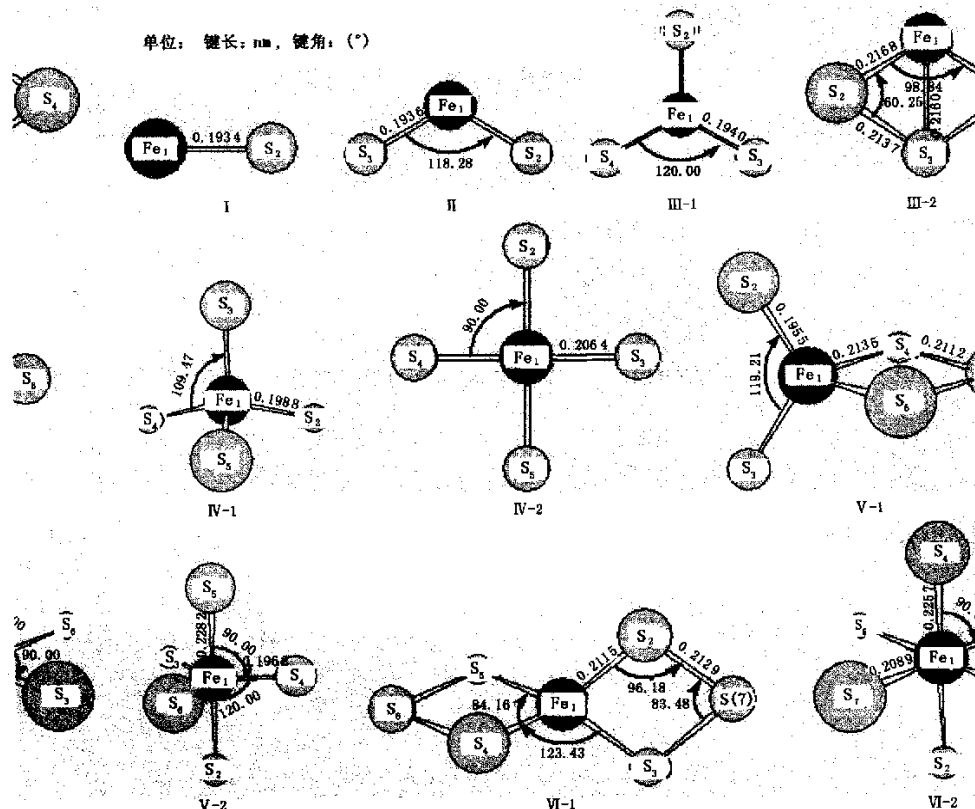


图 1 用 B3LYP/6-31 优化计算 FeS_x (*x*=1~6) 的几何构型

表 1 计算 FeS_x 的原子净电荷、总能量和结合能

序号	原子	净电荷 q/e	总能量 $E_1/(\text{GJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	结合能 $E_2/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	序号	原子	净电荷 q/e	总能量 $E_1/(\text{GJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	结合能 $E_2/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
I	Fe	0.564	-4.3629	-505.2586	V-1	Fe	0.802	-8.5453	-2392.6948
	S	-0.564				S ₂₍₃₎	-0.231		
II	Fe	0.803	-5.4086	-1073.7729		S ₄₍₅₎	-0.197		
	S	-0.401				S ₆	0.054		
III-1	Fe	0.775	-6.4543	-1578.7691	V-2	Fe	0.673	-8.5449	-1972.4771
	S	-0.258				S ₂₍₅₎	-0.274		
III-2	Fe	0.787	-6.4542	-1484.2792		S _{3(4,6)}	-0.412		
	S ₂₍₄₎	-0.388			VI-1	Fe	0.902	-9.5909	-2818.6868
	S ₃	-0.010				S ₍₂₋₅₎	-0.242		
IV-1	Fe	0.739	-7.4997	-1832.5795	S ₆₍₇₎	-0.034			
	S	-0.185			VI-2	Fe	0.089	-9.5901	-2002.1364
IV-2	Fe	0.733	-7.4994	-1586.6432		S ₍₂₋₅₎	-0.012		
	S	-0.207				S ₆₍₇₎	-0.194		

注:硫和铁的总能量分别为-1.0451, -3.3173 GJ/mol。

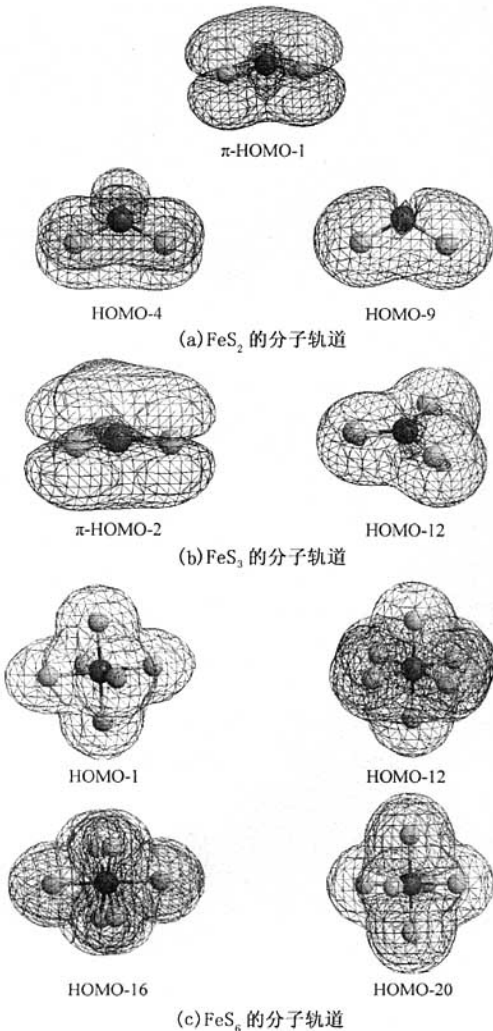


图 2 用 B3LYP 计算 FeS_x 的代表性的成键分子轨道

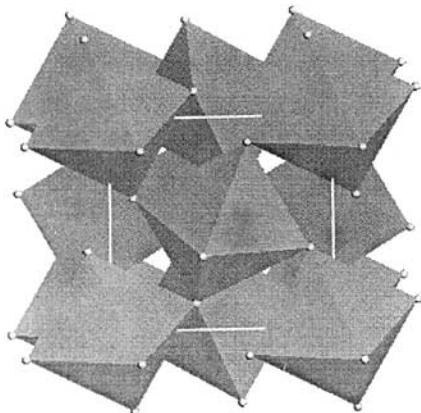


图 3 采用 Materials Studi/CASTEP 计算 FeS_2 的晶体结构

表 2 用 B3LYP/6-311G* 计算 FeS_x 平衡结构的振动频率 σ

序号	原子	振动类型	频率 σ/cm^{-1}
I	Fe—S	str	579.152
II	Fe—S	sym asy	559.035 631.803
III-1	Fe ₁ —S ₂ S ₃ —Fe ₁ (S ₄)	str asy	642.363 642.366
III-2	Fe ₁ —S ₂₍₄₎ Fe ₁ —S ₃	asy str	61.882 478.601
IV-1	Fe—S	str	532.546
IV-2	Fe—S Fe—S	asy b	363.798 1310.720
V-1	R _{ing} Fe ₁ —S ₄ S ₆ —S ₄₍₅₎	 asy sym	226.744 350.666 476.924
V-2	S ₃ —Fe ₁ S ₄ —Fe ₁	asy asy	401.586 401.670
VI-1	$\angle \text{S}_2\text{Fe}_1\text{S}_3$ S ₄ —Fe ₁	b asy	287.197 397.797
VI-2	Fe ₁ —S ₂₍₄₎ Fe ₁ —S ₅₍₃₎ Fe ₁ —S ₆₍₇₎	asy asy asy	316.376 316.377 452.567

注: str 为伸缩振动; sym 为对称伸缩振动; asy 为反对称伸缩振动; b 为弯曲振动。

表 3 用 CASTEP 方法优化计算 FeS_2 的晶体结构数据和实验测定的数据

数据 类型	键长 Fe—S/nm	键长 S—S/nm	a_0/nm	u/nm
计算值	0.2316	0.2121	5.5204	0.3891
实验值 ^[16]	0.2269	0.2162	5.4160	0.3850

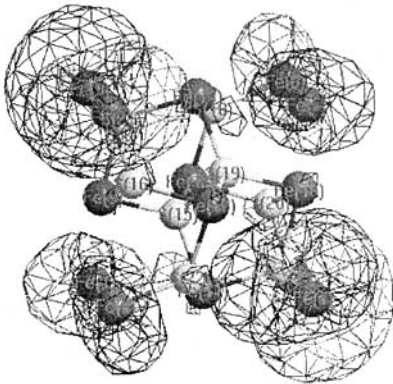


图 4 FeS_2 晶胞的 LUMO

2 讨 论

2.1 FeS_2 的分子结构及其晶体结构性质

(1) 分子结构和电子结构性质。用 B3LYP/6-311G* 全优化计算 FeS_2 得到相应的优化几何构型 (图 1) 表明, FeS_2 的键长和键角分别为 0.198 nm,

117.768°。两个硫与铁硫原子结合呈“V”型分子结构,具有 C_{2v} 对称性。计算 Fe—S 的振动频率为 631.8 cm^{-1} 。由表 1 中原子净电荷数据可见,FeS₂ 中硫与铁硫原子(构型 II-1)的净电荷分别为 0.803e 和 -0.564e;考察分析分子轨道布居数发现,铁硫原子的轨道布居数主要由 d 轨道贡献,硫原子的轨道布居数主要由 p 轨道贡献。依据轨道相互作用规则可推测,铁硫原子的 d 轨道与硫原子的 p 轨道作用成键,其成键方式可由分子轨道显示(见图 2)。

(2) 晶体结构性质。用专门计算晶体结构的量子化学程序优化计算得到 FeS₂ 的晶体结构(见图 3),仔细分析这个晶胞结构发现,每个铁原子以 d^2sp^3 杂化轨道与 6 个硫原子配位形成双锥正八面体单胞结构。铁原子位于单胞的面心,硫原子位于正八面体单胞的顶角上。计算的结构 Fe—S 键长和 S—S 间距离分别为 0.231 6, 0.212 1 nm, 与实验测定值仅分别相差 0.004 7, -0.004 1 nm。计算的晶胞参数 a_0 和 u 也很一致。表明用 Materials Studio 中的 CASTEP 方法能很好地描写这类化合物的晶体结构。

由 B3LYP/6-311G* 方法计算结果绘制出的 FeS₂ 晶胞的 LUMO 表明,FeS₂ 晶胞中顶角上铁原子的 d 轨道具有较大的分子轨道系数。特别是 Fe(3) 和 Fe(7) 原子。分析还发现,Fe(7) 原子的 d 轨道在 LUMO 中的系数贡献为 0.526 5,具有较大贡献。而 S(15) 原子的 p 轨道在 LUMO 中也有一些贡献。由于 FeS₂ 是很好的电极材料,而且嵌锂后具有很好的储电性质,分析 FeS₂ 晶胞的电荷分布和 LUMO 性质,可为探索嵌 LiFeS₂ 储电性能提供有用的信息。

2.2 多硫化铁的分子结构与稳定性

用 B3LYP/6-311G* 全优化方法计算得到 FeS 双原子分子的键长和振动频率分别为 0.193 4 nm 和 579.152 cm^{-1} 。这个分子是铁与硫呈 1:1 结合化合物,只有一种结合方式。对于多硫化铁化合物其结合方式就有多种,存在同分异构现象。

(1) FeS₃ 的几何构型。FeS₃ 中的铁以 dsp^3 杂化方式与 3 个硫原子结合形成配位键。由计算得到构型 III-1 和 III-2。III-1 中的铁与 3 个硫相连,3 个硫彼此不相连。中心的铁原子与 3 个硫原子均在同一平面上,呈“Y”型分子结构。计算的分子总能量为 -6.454 3 GJ·mol⁻¹。而构型 III-2 为铁原子与 3 个硫原子相连后,3 个硫原子彼此连接。Fe—S 键长和 S—S 键长分别为 0.216 8, 0.213 7 nm, Fe—S 键的振动频率为 478.601 cm^{-1} 。计算的分子总能量和结合

能表明,构型 III-1 相对较稳定。

(2) FeS₄ 的几何构型。构型 IV-1 中铁原子以 sd^3 杂化方式与 4 个硫原子结合,分子呈正四面体构型(类似于甲烷分子),具有 T_d 对称性。计算的 Fe—S 键长和振动频率分别为 0.198 8 nm 和 532.546 cm^{-1} ,振动频率均为正值;而 IV-2 构型中,铁原子以 dsp^2 杂化方式与 4 个硫原子配位成键,Fe—S 键长为 0.206 4 nm,分子总能量为 -7.499 7 GJ·mol⁻¹。与构型 IV-1 不同的是中心铁原子与 4 个硫原子均在同一平面上,呈“十”字形结构,具有 D_{4h} 对称性。由 Fe—S 键振动分析得到频率为 363.798 cm^{-1} 。计算的分子总能量和结合能表明,IV-1 构型相对较稳定。

(3) FeS₅ 的几何构型。FeS₅ 有多种可能的同分异构体,但最可能的是 V-1 和 V-2 结构。V-1 中的铁原子为 sd^3 杂化价态,以四配位与 4 个硫结合,其中 2 个硫和另外 1 个硫相连与铁连成四元环。Fe—S 键长、成环的 Fe—S 键长和 S—S 键长分别为 0.195 5, 0.213 5 和 0.211 2 nm,三者的振动频率分别为 $262.774, 350.66$ 和 476.924 cm^{-1} ,均为正值,表明是一种稳定的结构形式。而构型 V-2 中铁原子以 dsp^3 杂化方式与 5 个硫原子结合;其中 3 个硫与中心铁在同一平面上,另外 2 个硫原子分别在平面的上下配位结合。计算平面上的 Fe—S 键和垂直于平面的 Fe—S 键键长分别为 0.196 2, 0.228 2 nm。对 Fe—S 键振动分析得到的频率值为 401.586 cm^{-1} 。计算的分子总能量和结合能表明,V-1 构型相对较稳定。

(4) FeS₆ 的几何构型。FeS₆ 有多种可能的构型,但最可能的结合方式有构型 VI-1 和 VI-2 两种。VI-1 中铁原子为 sd^3 杂化价态,铁原子与 6 个硫原子形成 2 个四元螺环化合物,Fe—S 键长和 S—S 键长分别为 0.211 5, 0.212 9 nm,二者的振动频率分别为 $287.197, 397.797\text{ cm}^{-1}$ 。构型 VI-2 中铁为 d^2sp^3 杂化价态,与 6 个硫原子形成双锥正八面体结构,分子呈 D_{4h} 对称性。计算该分子平面上的 Fe—S 键和垂直于平面的 Fe—S 键键长分别为 0.208 9 和 0.225 7 nm;对 Fe—S 键的振动分析得到的频率值为 452.567 cm^{-1} 。由 B3LYP/6-311G* 方法计算 FeS₆ 的分子轨道图可见,每个铁原子的 d 轨道与 6 个硫原子配位形成双锥正八面体的分子轨道图形,形象地展示出以 d^2sp^3 杂化形成的配位键。计算的分子总能量和结合能表明,VI-1 构型的能量相对较低,但实际 FeS₆ 以 VI-1 晶体结构存在的几率很少,而主要

是以构型 VI-2 的晶体结构形式存在。

(5) 键长和结合能。比较图 1 中各化合物的 Fe-S 键长可见,随着硫原子比例增加, Fe-S 键长呈增大趋势,从 FeS , FeS_2 , FeS_3 到 FeS_6 , Fe-S 键长(取每组化合物中能量较低构型)依次为 0.193 4, 0.193 6, 0.194 0 和 0.211 5 nm。由表 1 的结合能可见,随着硫原子比例增加,结合能增大。

2.3 多硫化铁的电子结构性质

分析发现,铁原子轨道系数主要由 d 轨道贡献,硫原子的轨道系数主要由 p 轨道贡献。表明铁与硫原子结合主要是这两种轨道间的相互作用。由表 1 的电荷数据可见,铁原子均带正电荷,硫原子均带负电荷,二者所带的电荷分别在 0.564 ~ 0.902 e 和 -0.185 ~ -0.564 e;随着硫与铁原子比例的增大,二者所带正负电荷大体呈增大趋势。例如,在 FeS 中,铁与硫原子的净电荷分别为 0.564 和 -0.564 e; FeS_6 中铁与硫原子(构型 VI-1)的净电荷分别为 0.902, -0.242 和 -0.034 e;考察计算的晶体结构发现,晶体分子中的每个铁或硫原子带有相同的净电荷,分别为 0.080 0 和 -0.040 0 e,比单独 FeS_2 的净电荷大大减少,这表明晶体结构中各原子电荷具有平均化趋势。

分析 FeS_2 的分子轨道发现,HOMO 和 LUMO 是 FeS_2 的 π -和 π^* -分子轨道,而占有分子轨道 HOMO-4 是铁的 d 轨道与硫的反馈 π -分子轨道。占有分子轨道 HOMO-9 是铁的 d 轨道与硫的 p 轨道形成的 σ -分子轨道(见图 2)。对于 FeS_3 ,HOMO 被硫的孤对电子占有分子轨道。而占有分子轨道 HOMO-2 是铁的 d 轨道与硫形成的 π -分子轨道。占有分子轨道 HOMO-12 是铁的 d 轨道与硫的 p 轨道形成的 σ -分子轨道(详见图 2)。对于 FeS_6 ,HOMO 也是被硫的孤对电子占有分子轨道,而占有分子轨道 HOMO-12,16 和 20 分别是铁的 d 轨道与硫形成的 σ -分子轨道。

3 结 论

(1) 铁原子的轨道系数主要由 d 轨道贡献,硫原子的轨道系数主要由 p 轨道贡献,铁与硫原子之间有较强的成键作用。

(2) 计算得到了 FeS_x 相对稳定的同分异构体。铁原子可与不同数目的硫原子配位结合,随着硫原子的增多, Fe-S 键大体呈伸长趋势,结合能随之增大。

(3) 采用 Materials Studio 程序计算 FeS_2 的晶体

结构数据与实验测定值非常吻合,相差仅在 0.0047 nm 和 -0.0041 nm 范围内; FeS_x 和晶体结构中铁原子均带部分正电荷,硫原子均带部分负电荷。

参考文献:

- [1] LIVSHITS V, BLUM A, STRAUSS E, et al. Development of a bipolar Li/composite polymer electrolyte/pyrite battery for electric vehicles [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97-98: 782-785.
- [2] BRUSSLEY M. Recent developments on lithium ion batteries at SAFT [J]. Journal of Power Sources, 1999, 81: 140-143.
- [3] STRAUSS E, PELED E, GOLODNITSKY D, et al. Li/CPE/ FeS_2 rechargeable battery [J]. Electrochimica Acta, 1998, 43: 1593-1599.
- [4] ARDEL G, GOLODNITSKY D, FREEDMAN K, et al. Rechargeable lithium/hybrid-electrolyte/pyrite battery [J]. Journal of Power Sources, 2002, 110: 152-162.
- [5] 任学佑. 熔盐电池用阳极材料[J]. 电池, 1992, 22(5): 220-222.
- REN Xue-you. Molten salt battery with anode materials [J]. Battery, 1992, 22(5): 220-222.
- [6] 管丛胜, 段淑贞, 李如. 硫化亚铁电极的电化学合成及性能测试[J]. 电化学, 1999(5): 326-331.
- GUAN Cong-sheng, DUAN Shu-zhen, LI Ru. Electrochemical synthesis of FeS electrode and its behavior measurement [J]. Electrochemical Chemistry, 1999(5): 326-331.
- [7] 管丛胜. 铁和钼在 LiCl-KCl 熔盐中的电化学行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(6): 229-232.
- GUAN Cong-sheng. Electrochemical behavior of Fe and Mo in LiCl-KCl molten salt [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2000, 12(6): 229-232.
- [8] JING J Z, LARSEN R K, LIN R, et al. Mechanochemical Synthesis of Fe-S Materials [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1998, 138: 114-125.
- [9] OHTANI T, MOTOKI M, KOH K, et al. Synthesis of binary copper chalcogenides by mechanical alloying [J]. Materials Research Bulletin, 1995, 30: 1495-1504.
- [10] BALAZ P, HAVLIK T, BRIANCIN J, et al. Structure and properties of mechanochemically synthesized nickel and zinc sulphides [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 32: 1357-1362.
- [11] TAKASC L, SUSOL M A. Gradual and combusive mechanochemical reactions in the Sn-Zn-S system [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1996, 121: 394-399.

(下转第 129 页)

量降低,导致所形成的沥青质界面膜的强度降低。因此,即使在体系达到平衡状态后,部分低浓度的聚合物/沥青质模拟油体系的界面剪切粘度仍低于沥青质模拟油/模拟水体系的界面剪切粘度。

聚合物浓度较高时,聚合物界面膜及聚合物溶液体相粘度对界面剪切粘度的作用增强,弥补了由于聚合物存在引起的沥青质界面膜形成滞后而导致的界面剪切粘度的降低,甚至使聚合物溶液/沥青质模拟油体系的界面剪切粘度高于模拟水/沥青质模拟油体系的界面剪切粘度。

3 结 论

(1) 聚合物使模拟水/沥青质模拟油体系界面张力增加。

(2) 聚合物在油水界面的吸附对沥青质在界面的吸附有明显影响。聚合物含量较低时,聚合物溶液/沥青质模拟油体系的界面剪切粘度低于模拟水/沥青质模拟油体系的界面剪切粘度,聚合物含量较高时则相反。

参考文献:

- [1] 王克亮,王凤兰,李群. 改善聚合物驱油技术研究[M]. 北京:石油工业出版社,1997.
- [2] 张宏方,王德民,岳湘安,等. 利用聚合物溶液提高驱油效率的实验研究[J]. 石油学报,2004,25(2):55-58.
ZHANG Hong-fang, WANG De-min, YUE Xiang-an, et al. Experiment study on enhancing displacement efficiencies using polymer solution[J]. Acta Petrolei Sinica, 2004,25(2):55-58.
- [3] 林梅钦,杨红生,纪淑玲,等. 克拉玛依原油中各组分的乳化性质[J]. 石油学报:石油加工,2002,18(3):65-69.
LIN Mei-qin, YANG Hong-sheng, JI Shu-ling, et al. Emulsification properties of different components in Kelamayi crude oil[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2002,18(3):65-69.
- [4] 李明远. 原油乳液稳定性研究[J]. 油田化学,1997,14(3):237-242.
LI Ming-yuan. Investigation on stability of water in crude oil emulsions[J]. Oilfield Chemistry, 1997,14(3):237-242.
- [5] 姜桂元,任鲲,徐春明,等. 疏水缔合聚合物的合成及溶液性能研究[J]. 石油大学学报:自然科学版,2003,27(6):80-82.
JIANG Gui-yuan, REN Kun, XU Chun-ming, et al. Study on solution properties of hydrophobically associating copolymer[J]. Journal of the University of Petroleum, China(Edition of Natural Science), 2003,27(6):80-82.
- [6] 林梅钦,黄俐研,刘璞. 石油磺酸盐与聚丙烯酰胺的配伍性研究[J]. 石油大学学报:自然科学版,1999,23(3):86-88.
LIN Mei-qin, HUANG Li-yan, LIU Pu. The compability of petroleum sulfonate and polyacrylamide[J]. Journal of the University of Petroleum, China(Edition of Natural Science), 1999,23(3):86-88.
- [7] 李明远,徐明金,马宇,等. 界面膜性质对沥青质和树脂的影响[J]. 燃料,2002,81:1847-1853.
LI Ming-yuan, XU Ming-jin, MA Yu, et al. Interfacial film properties of asphaltenes and resins[J]. Fuel, 2002,81:1847-1853.

(编辑 刘为清)

(上接第125页)

- [12] ENNAOUI A, FIECHTER S, GOSLOWSKY H, et al. Photoactive synthetic polycrystalline pyrite FeS_2 [J]. Electrochemical Society, 1985,132(7):1579-1582.
- [13] PETTENKOFER C, JAEGERMANN W, BRONOLD M. Surface analytical investigations of alkali reactions with $\text{FeS}_2(100)$ surfaces [J]. Ber Bunsenges Phys Chem, 1991,95:1475-1482.
- [14] SIEBERT D, STOCKER W. Investigation of a (100) surface of pyrite by STM [J]. Physica Status Solidi, 1992,134:17-20.
- [15] ENNAOUI A, FIECHTER S, PETTENKOFER Ch, et al. Iron disulfide for solar energy conversion [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1993,29(4):289-370.
- [16] 肖奇,邱冠周,胡岳华,等. $\text{FeS}_2(100)$ 表面原子几何与电子结构的理论研究 [J]. 物理学报,2002,51(9):2133-2138.
XIAO Qi, QIU Guan-zhou, HU Yue-hua, et al. Theoretical study on the geometry and the electronic structure of $\text{FeS}_2(100)$ surface [J]. Acta Physica Sinica, 2002,51(9):2133-2138.

(编辑 刘为清)