

放热型金属合金化对钒基贮氢材料性能影响的理论研究

李 荣^{*,1,2} 周上祺² 梁国明¹ 罗小玲¹

(¹重庆师范大学化学学院, 重庆 400047)

(²重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要: 利用电荷自洽离散变分 X α (SCC-DV-X α)方法计算了放热型金属合金化对钒基贮氢材料性能的影响。研究表明:在钒氢化物 V₆₃H₆₄ 中加入放热型金属后,钒原子的净电荷都减少,而氢原子的净电荷既有增加又有减少,加入 Ti、Ca 以后,H 原子的净电荷减少,而加入 Mg、Zr 以后,H 原子的净电荷增加。研究还表明放热型金属合金化以后,V4s 轨道电子态密度峰发生分裂,与 H1s 和 H2s 轨道电子态密度重叠程度增大,V-H 之间相互作用增强;差分电荷密度还表明 M-H 之间也有较强的相互作用。Mg 合金化导致氢化物 V₅₁M₁₂H₆₄ 的费米能增加,氢化物稳定性减弱;Ca、Ti、Zr 合金化导致氢化物 V₅₁M₁₂H₆₄ 的费米能减少,氢化物更稳定。

关键词: 钒基贮氢材料;放热型金属;合金化;离散变分 X α 方法

中图分类号: O614.51⁺1; O641.12⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)10-1705-06

Theoretical Investigation on the Effect of Exothermic Alloying on Storage Hydrogen Materials

LI Rong^{*,1,2} ZHOU Shang-Qi² LIANG Guo-Ming¹ LUO Xiao-Ling¹

(¹College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047)

(²College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract: The effect of exothermic alloying on Vanadium-based hydrogen storage materials is calculated by the method of X α (SCC-DV-X α) cluster. The calculated results show that: when the exothermic metal is added into V₆₃H₆₄, the net charge of V decreases, on the other hand, the net charge of H decreases when Ti or Ca is added into V₆₃H₆₄, while it increases by adding of Mg or Zr into V₆₃H₆₄. Moreover, with the alloying of exothermic metal, the density peak of V4s orbital breaks up. And the V4s orbital overlaps with H1s and H2s more in exothermic alloyed materials than in unalloyed V₆₃H₆₄, which demonstrates that the ionic interaction between V and H strengthens. And, the charge density difference indicates strong interaction between the alloying metal M and H in V₅₁M₁₂H₆₄. The Fermi energy of V₅₁M₁₂H₆₄ is higher than unalloyed V₆₃H₆₄, which displays that the hydride becomes more unstable by adding of Mg. Oppositely, the Fermi energy of the hydride falls down by adding of Ca, Ti, Zr, thus V₅₁M₁₂H₆₄(M=Ca, Ti, Zr) are more stable than unalloyed V₆₃H₆₄.

Key words: vanadium based hydrogen storage materials; exothermic metal; alloying; SCC-DV-X α method

收稿日期:2007-05-08。收修改稿日期:2007-08-23。

重庆市自然科学基金(No.CSTC2005BB4203)、重庆市教委科技项目(No.KJ050803)、重庆师范大学重点项目(No.06XLZ001、06XLB002)、四川师范大学科研项目。

*通讯联系人。E-mail:rongli258@163.com

第一作者:李 荣,男,36岁,副教授;研究方向:贮氢材料。

0 引言

由于传统的 AB_5 、 AB_2 和 AB 型贮氢材料的贮氢量均低于 2wt%，限制了贮氢材料在燃料电池上的应用，故高容量的贮氢材料的研究倍受关注。钒基固溶体材料作为一种新型的贮氢材料，具有可逆贮氢量大，氢在氢化物中的扩散速度较快等优点，具有广阔的发展前途。钒基固溶体贮氢合金也由两种金属(AB)组成，一种是放热型金属 A ，能大量吸氢形成稳定的氢化物，并放出大量的热，主要控制着材料的贮氢量；另一种是吸热型金属 B ，与氢的亲合力小，通常条件下不生成氢化物，主要是 $VIB \sim VIII B$ 族(Pb 除外)的过渡金属，如 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cr 、 Cu 、 Mn 等，起调节生成热与分解压力的作用，主要控制着材料的吸放氢性能^[1]。一些学者对钒氢化物进行了理论研究，如彭述明等^[2]用局域密度泛函近似方法对金属钒及不同原子比的钒氢化物进行了结构优化和总能量计算；Matumura 等^[3]用 $DV-X\alpha$ 方法计算了单独的几种元素(既有吸热型金属，也有放热型金属) Ti 、 Al 等对氢化物 VH_2 和 V_2H 电子结构的影响，得到 $V-H$ 之间的相互作用与合金元素相关的结论，但未系统地研究放热型金属对钒基固溶体贮氢材料的影响规律；Yukawa^[4]用 $DV-X\alpha$ 方法研究了 Mg_2Ni 和 V 的氢化物的电子结构，提出了控制氢化物的稳定性的原子间相互作用在很大程度上取决于在氢化过程中晶体结构演变的方式，但未计算元素合金化对氢化物电子结构的影响；Li 等^[5,6]也仅对单质钒吸放氢的过程进行了计算。有学者成功地用 $DV-X\alpha$ 方法对稀土系、锆系贮氢材料的电子结构与性能进行了理论研究^[7-12]，我们曾用量子化学方法研究了吸热型金属合金化对钒基固溶体贮氢材料电子结构与性能的影响^[13]，但从理论上研究放热型金属对钒基固溶体贮氢材料的影响机理还未见报道，所以本文用量子化学 $DV-X\alpha$ 方法研究了放热型金属 Mg 、 Ca 、 Ti 、 Zr 合金化对钒基固溶体贮氢材料电子结构与性能的影响。

1 计算方法和模型

钒的晶体结构为体心立方晶格(bcc)，金属钒吸氢后生成 VH_2 ，晶体结构变为面心立方晶格(fcc)，每个 H 原子占据了晶体中的 $8c$ 位置，它是正四面体的中心。本文应用“种子原子法”(seed atoms)^[14]，选择 V 原子作为中心原子，不断地将其近邻原子按照远

近顺序逐步包含到团簇中，选取 63 个 V 原子和 64 个 H 原子作为晶族模型，晶胞参数 $a=0.4271\text{ nm}^{[3]}$ ，点群为 Td 。合金化的氢化物模型是在 VH_2 的晶族模型 $V_{63}H_{64}$ 基础上，用 $M(M=Mg, Ca, Ti, Zr)$ 金属取代 $V_{63}H_{64}$ 晶族中的 V 原子。即所计算的合金化氢化物的模型分别是： $V_{63}H_{64}$ 、 $V_{51}Mg_{12}H_{64}$ 、 $V_{51}Ca_{12}H_{64}$ 、 $V_{51}Ti_{12}H_{64}$ 和 $V_{51}Zr_{12}H_{64}$ 。但本文在讨论静电荷和集居数时仅讨论最中心的 V 、 M 、 H 原子(如图 1)。

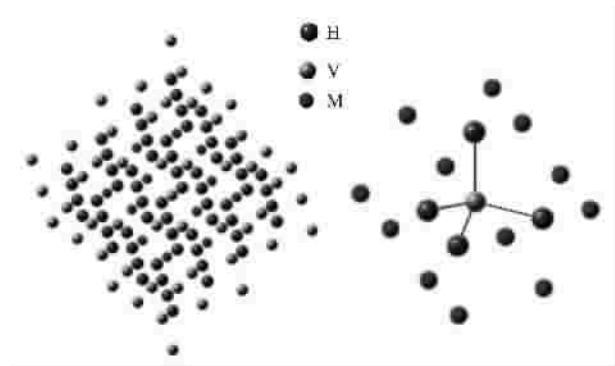


图 1 $V_{51}M_{12}H_{64}(M=Mg, V, Ca, Ti, Zr)$ 的原子簇模型

Fig.1 Cluster mode of $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=Mg, V, Ca, Ti, Zr$)

$DV-X\alpha$ 方法是基于非相对论单电子 Hamiltonian 算符^[15]：

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{coul}}(r) + V_{\text{xc}}(r),$$

式中库仑势 $V_{\text{coul}}(r)$ 是分子中各原子核对电子的吸引和电子之间的排斥势，且 $V_{\text{coul}}(r) = -\sum_v \frac{Z_v}{|r-R_v|} +$

$\int \frac{dr' \rho(r')}{|r-r'|}$ ； $V_{\text{xc}}(r)$ 是电子间的近似交换势， $V_{\text{xc}}(r) = -3\alpha \left[\frac{3\rho(r)}{8\pi} \right]^{\frac{3}{2}}$ ； α 是交换常数，本文计算中取 $\alpha=0.7$ 。

用 LCAO-MO 方法，将分子波函数向原子轨道展开为 $\Psi_i(r) = \sum_{k=1}^n C_{ki} \Phi_k(r)$ ，系数 C_{ki} 通过数值求解久期方程得到。

$DV-X\alpha$ 计算机程序经改进，目前的计算能力为总原子数 420 个、势类型数 55 个、总电子数 3 000 个^[16,17]。在离散变分 $X\alpha$ 原子簇计算中，采用冻结芯轨道和自旋限制模型基函数取数值原子定位轨道(SS0)基， Mg 为 $(1s2s2p)3s3p$ ， V 、 Ca 、 Ti 为 $(1s2s2p)3s3p3d4s4p$ ， Zr 为 $(1s2s2p)3s3p3d4s4p4d5s5p$ (括号内的原子轨道为冻结芯轨道) 取样点分布采用 Diophantus 规则，每个原子周围 500 个点，自洽迭代的收敛精度为 10^{-5} 。本文用赝势法^[18]来处理边界效应。

2 结果与讨论

2.1 净电荷和轨道 Mulliken 集居数

图 2 所示为计算的 $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=V, Mg, Ca, Ti, Zr$) 晶簇中每个原子的净电荷。从图中可以看出,放热型金属 $M(M=Mg, Ca, Ti, Zr)$ 加入钒氢化物 $V_{63}H_{64}$ 中以后, $V_{51}M_{12}H_{64}$ 与 $V_{63}H_{64}$ 原子簇相比,钒原子和氢原子的净电荷都发生了变化。说明加入 Mg, Ca, Ti, Zr 金属后,材料中原子之间的相互作用发生了变化。加入放热型金属后,钒原子的净电荷都减少,而氢原子的净电荷既有增加又有减少。在钒氢化物 $V_{63}H_{64}$ 中加入 Ti, Ca 以后, H 原子的净电荷减少,而加入 Mg, Zr 以后, H 原子的净电荷增加。各原子之间相互作用变化需通过轨道集居数进一步分析。

表 1 为计算的 $V_{51}M_{12}H_{64}(M=V, Mg, Ca, Ti, Zr)$ 晶簇中每个原子价轨道的 Mulliken 集居数。从表中可以看出,加入 Ti 以后, H 和 V 原子的价轨道集居数都增加,增加的这部分电子只能来自于 Ti , Ti 的净电荷(+1.68)比 V 的净电荷大(+1.46)也说明了 Ti 失去了更多的电子。 Ti 原子上的电子首先转移到 H 原子, H 原子上的电子再转移一部分给 V 原子,这样,导致 H 和 V 原子的价轨道集居数都增加。由于原子之间的相互作用主要是由于它们之间电荷的转移,因此, $V_{51}Ti_{12}H_{64}$ 中 $V-H$ 键和 $Ti-H$ 键之间都存在

着相互作用。

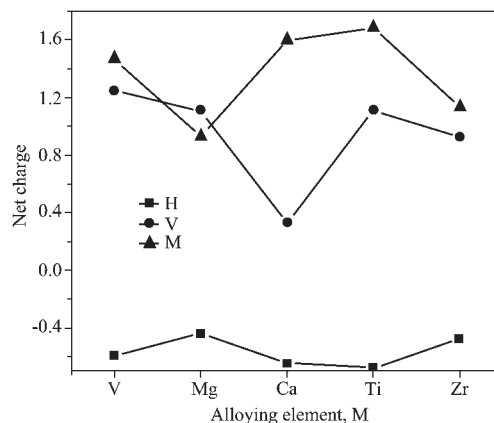


图 2 $V_{51}M_{12}H_{64}(M=Mg, V, Ca, Ti, Zr)$ 中各原子的净电荷

Fig.2 Net charge on each atoms in the $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=Mg, V, Ca, Ti, Zr$)

而在钒氢化物 $V_{63}H_{64}$ 中加入 Mg, Zr 以后, $H1s$ 和 $H2s$ 轨道的集居数都减少, $V3d$ 和 $V4p$ 轨道的集居数也减少,只有 $V4s$ 轨道的集居数增加,表明 $V-H$ 之间的相互作用主要是由 H 的 $1s$ 和 $2s$ 轨道与 $V4s$ 轨道之间电子的转移引起的。在钒氢化物 $V_{63}H_{64}$ 中加入 Ca 以后,只有 $H1s$ 轨道的集居数减少, $H2s$ 和 V 原子的价轨道集居数都增加。表明 $V_{51}Ca_{12}H_{64}$ 中 $V-H$ 之间的相互作用主要是由 $H1s$ 与 $V4s, V4p$ 轨道之间电子的转移引起的。

表 1 $V_{51}M_{12}H_{64}(M=Mg, V, Ca, Ti, Zr)$ 中各原子价轨道的 Mulliken 集居数

Table 1 Electron occupation numbers in the valence orbits of $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=Mg, V, Ca, Ti, Zr$)

	V	Mg	Ca	Ti	Zr
H1s	1.335 15	1.247 38	1.265 13	1.420 20	1.308 52
H2s	0.261 44	0.190 62	0.379 13	0.257 09	0.167 81
M3s	1.918 39	0.600 09	2.007 88	2.000 26	2.001 55
M3p	6.078 56	0.455 12	6.007 44	6.001 25	6.000 03
M3d	3.066 05	—	0.467 01	2.067 98	9.999 92
M4s	0.135 61	—	0.284 83	0.066 64	1.998 72
M4p	0.263 73	—	0.091 67	0.066 42	5.973 47
M4d	—	—	—	—	2.539 23
M5s	—	—	—	—	0.354 33
V3d	3.313 86	3.216 14	3.319 79	3.365 24	3.260 17
V4s	0.160 77	0.576 01	0.892 93	0.167 73	0.473 80
V4p	0.281 30	0.164 01	0.465 11	0.386 11	0.259 35

2.2 氢化物的电子态密度

VH_2 的体系结构的稳定性主要是由于 $V-H$ 键作用的存在。我们曾经研究得到, $V-H$ 之间作用主要是 $H1s, H2s$ 和 $V4s$ 轨道的相互作用^[13]。放热型金

属 $M(M=Mg, Ca, Ti, Zr)$ 合金化对 $V-H$ 之间作用的影响如图 3 所示。当 M 是 Mg 时, $V4s$ 轨道电子态密度峰向高能量方向移动,并且发生了分裂, $H1s$ 和 $H2s$ 轨道电子态密度峰也发生了分裂,与 VH_2 体系中

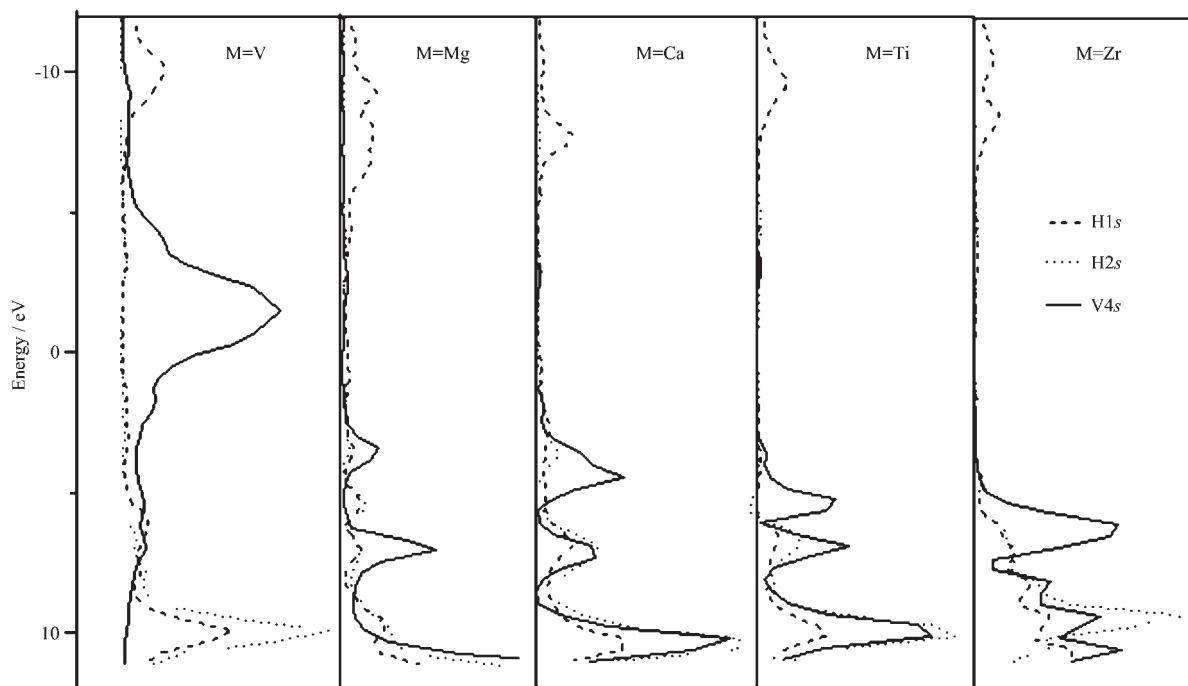


图 3 $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=Mg, V, Ca, Ti, Zr$) 氢化物中 H1s、H2s 和 V4s 轨道的分态密度

Fig.3 Partial density of states of the H1s, H2s and V4s components in $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=Mg, V, Ca, Ti, Zr$) hydride

H1s、H2s 和 V4s 轨道重叠相比, Mg 合金化后 H1s、H2s 和 V4s 轨道电子态密度峰重叠要多一些, 表明 V-H 之间的相互作用有所增强。当 M 是 Ca、Ti 时, V4s 轨道电子态密度峰也向高能量方向移动, 并且由原来 1 个峰分裂为 3 个, H1s 和 H2s 轨道电子态密度峰也发生分裂, 分裂后的 H1s 和 H2s 轨道与 V4s 轨道的 3 个峰都有重叠, 表明 Ca、Ti 合金化后 V-H 之间的相互作用大大增强, 比 Mg 合金化后 V-H 之间的相互作用还大。Zr 合金化以后 V4s 轨道峰分裂为了 4 个小峰, 但它们与 H1s 和 H2s 轨道峰之间的重叠程度不如 Ca、Ti 合金化后的重叠程度大。总之, 在 VH_2 中加入放热型金属 Mg、Ca、Ti、Zr 后, 氢化物 $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=V, Mg, Ca, Ti, Zr$) 中 H1s、H2s 和 V4s 轨道电子态密度峰重叠程度增加, V-H 之间的相互作用增强, 导致材料吸氢量增加, 但同时氢更难放出。

2.3 氢化物的费米能

我们在研究吸热型金属合金化对钒基固溶体贮氢材料的影响表明, 材料放氢的平衡压力与其费米能有很好的线性关系: 费米能越大, 氢化物的稳定性减小, 材料的吸放氢性能越好; 费米能越小, 氢化物的稳定性越强, 材料的吸放氢性能越差^[13]。氢化物 $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=V, Mg, Ca, Ti, Zr$) 的费米能变化情况

如图 4。从图中可以看出, 只有 $V_{51}Mg_{12}H_{64}$ 的费米能比 $V_{63}H_{64}$ 的费米能大, 表明在 VH_2 中加入金属 Mg 后, 氢化物 $V_{51}Mg_{12}H_{64}$ 的稳定性减小, 材料的吸放氢性能增强。除 $V_{51}Mg_{12}H_{64}$ 外, $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=Ca, Ti, Zr$) 原子簇的费米能都比 $V_{63}H_{64}$ 的费米能低, 费米能最小的原子簇是 $V_{51}Ca_{12}H_{64}$ 。表明在 VH_2 中加入金属 Ca、Ti、Zr 后, 氢化物 $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=Ca, Ti, Zr$) 的稳定性增加, 氢化物 $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=Ca, Ti, Zr$) 的吸放氢性能减弱。

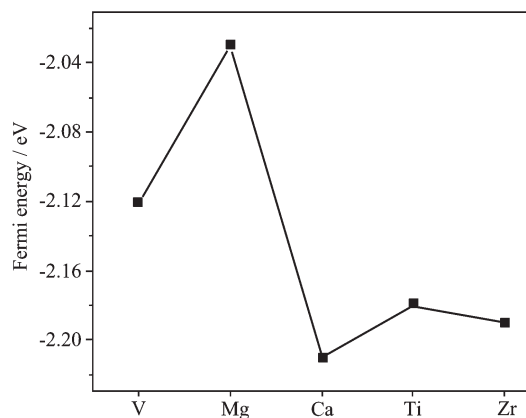


图 4 $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=Mg, V, Ca, Ti, Zr$) 原子簇模型的费米能

Fig.4 Fermi energy of $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=Mg, V, Ca, Ti, Zr$) clusters

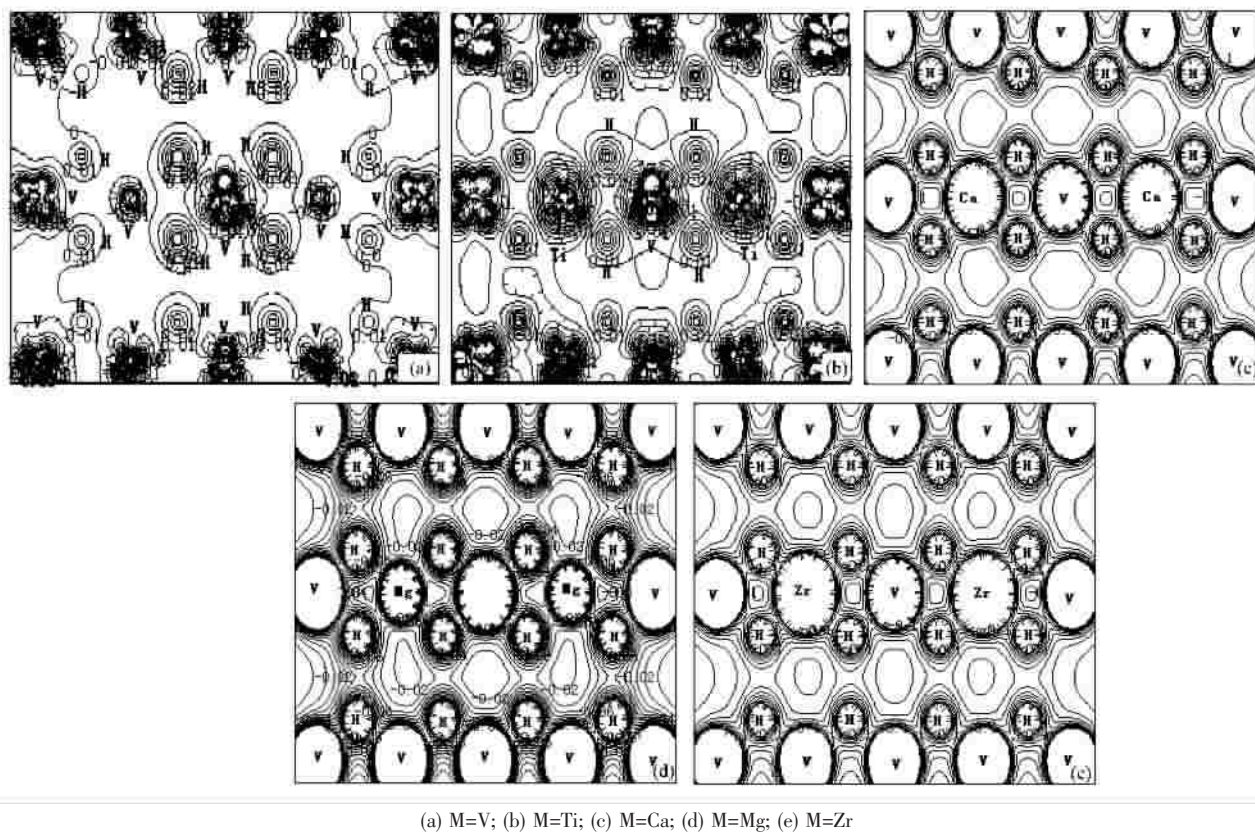
2.4 差分电荷密度

为了研究氢化物中各原子之间的相互作用,计算了各原子簇中(110)面的差分电荷密度,差分电荷密度定义为:

$$\Delta\rho=[\rho^{\text{mol}}-n\rho^{\text{free}}]$$

式中 ρ^{mol} 及 ρ^{free} 分别为体系电荷密度和自由原子电荷密度, n 为体系中原子数目。差分电荷密度一般用于分析键合强度及键合方向特性及轨道重叠性能,是研究电子效应的重要参量。本文计算了放热型金属合金化后 $\text{V}_{51}\text{M}_{12}\text{H}_{64}$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ti}, \text{Zr}$) 各原子簇中(110)面的差分电荷密度(如图 5)。从图中可以看出,氢化物 VH_2 的最中心的 V 和 H 之间

电荷密度重叠较大,而被取代的 V 和 H 之间电荷密度重叠较小。在氢化物 VH_2 中加入放热型金属 Mg、Ca、Ti、Zr 以后, $\text{V}_{51}\text{M}_{12}\text{H}_{64}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ti}, \text{Zr}$) 中最中心的 V 和 H 之间电荷密度重叠性增强,表明 V-H 之间的相互作用增加;同时 M ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ti}, \text{Zr}$) 和 H 之间的电荷密度重叠性较大,表明 M-H ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ti}, \text{Zr}$) 之间也有较强的相互作用。所以,放热型金属合金化后,由于放热型金属本身 Mg、Ca、Ti、Zr 可以吸氢,同时又使 V-H 之间的相互作用增强,氢化物可以结合更多的氢,从而增加了贮氢量。但氢化物不容易放出氢,即吸放氢性能减弱。这与实验结果及前面的结论一致。



(a) $\text{M}=\text{V}$; (b) $\text{M}=\text{Ti}$; (c) $\text{M}=\text{Ca}$; (d) $\text{M}=\text{Mg}$; (e) $\text{M}=\text{Zr}$

图 5 $\text{V}_{51}\text{M}_{12}\text{H}_{64}$ 氢化物(110)面的差分电荷密度

Fig.5 Difference electron density on the (110) plane in $\text{V}_{51}\text{M}_{12}\text{H}_{64}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{V}, \text{Ca}, \text{Ti}, \text{Zr}$) hydride

3 结 论

利用电荷自洽离散变分 $\text{X}\alpha(\text{SCC-DV-X}\alpha)$ 方法计算了氢化物 $\text{V}_{51}\text{M}_{12}\text{H}_{64}$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ti}, \text{Zr}$) 的电子结构。结果表明:放热型金属 Mg、Ca、Ti、Zr 加入钒基固溶体贮氢合金后,钒原子的净电荷都减少,而氢原子的净电荷既有增加又有减少,在钒氢化物 $\text{V}_{63}\text{H}_{64}$ 中加入 Ti、Ca 以后, H 原子的净电荷减少,在

钒氢化物 $\text{V}_{63}\text{H}_{64}$ 中加入 Mg、Zr 以后, H 原子的净电荷增加。放热型金属合金化导致 $\text{V}4s$ 轨道电子态密度峰发生分裂,与 $\text{H}1s$ 和 $\text{H}2s$ 轨道电子态密度峰重叠程度增大, V-H 之间相互作用增强;差分电荷密度还表明 M-H 之间也有较强的相互作用。Mg 合金化导致氢化物 $\text{V}_{51}\text{M}_{12}\text{H}_{64}$ 中费米能增加,氢化物稳定性减弱;Ca、Ti、Zr 合金化导致氢化物 $\text{V}_{51}\text{M}_{12}\text{H}_{64}$ 中费米能减少,氢化物更稳定,吸放氢性能减弱。

参考文献:

- [1] HU Zi-Long(胡子龙). *The Materials of Storage Hydrogen*(贮氢材料). Beijing: Chemical Industry Press, **2002**,26~28
- [2] PENG Shu-Ming(彭述明), ZHAO Pen-Ji(赵鹏骥). *Yuanzineng Kexue Jishu*(*An. Energ. Sci. Technol.*), **2000**,**34**(5):469~472
- [3] Matumura T, Yukawa H, Morinaga M. *J. Alloys Comp.*, **1999**, **284**:82~87
- [4] Yukawa H, Matsumura T, Morinaga M, et al. *J. Alloys Comp.*, **1999**,**293**~**295**:227~232
- [5] LI Rong(李 荣), ZHOU Shang-Qi(周上祺), CHEN Chang-Guo(陈昌国), et al. *Wuli Huaxue Xuebao*(*Acta Physico-Chimica Sinica*), **2005**,**21**(7):716~720
- [6] LI Rong(李 荣), ZHOU Shang-Qi(周上祺), LIANG Guo-Ming(梁国明), et al. *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao*(*Chin. J. Nonferrous Met.*), **2005**,**15**(3):391~395
- [7] Guo J, Wei W L, Ma S Y, et al. *Mate. Scie. Engy.*, **2003**,**B98**: 21~26
- [8] Takanori N, Mihoko O, Ken K, et al. *J. Alloys Comp.*, **2002**, **330**:307~311
- [9] Yamanaka S, Yamada K, Kurosaki K, et al. *J. Alloys Comp.*, **2002**,**330**:313~318
- [10] Wang X D, Qi M, Dong C. *J. Non-Crys. Soli.*, **2003**,**318**:142~146
- [11] Nambu T, Ezaki H, Takagi M. *J. Alloys Comp.*, **2002**,**330**: 318~323
- [12] Guo J, Huang L. *J. Phys. Chem. Soli.*, **2001**,**62**:2055~2061
- [13] LI Rong(李 荣), ZHOU Shang-Qi(周上祺), LIANG Guo-Ming(梁国明), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chinese J. Inorg. Chem.*), **2007**,**23**(4):584~588
- [14] Ellis D E, Painter G S. *Phys. Rev. B*, **1970**,**2**(4):2887~2892
- [15] XIAO Shen-Xiu(肖慎修), SUN Ze-Min(孙泽民), LIU Hong-Lin(刘洪霖), et al. *Discrete Variational X α Method for Quantum Chemistry and Computational Program*(量子化学中的离散变分 X α 方法及计算程序). Chengdu: Sichuan University Press, **1986**.122~125
- [16] LI Rong(李 荣), CHEN Chang-Guo(陈昌国), LIANG Guo-Ming(梁国明), et al. *Huaxue Wuli Xuebao*(*Chin. J. Chem. Phys.*), **2004**,**17**(5):567~571
- [17] LI Rong(李 荣), CHEN Chang-Guo(陈昌国), LIANG Guo-Ming(梁国明), et al. *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao*(*Chin. J. Nonferrous Met.*), **2004**,**14**(5):865~869
- [18] PAN Yu-Gang(潘毓刚), LI Jun-Qing(李俊清), ZHU Ji-Kang(祝继康), et al. *The Theory and Practice of the Discrete Variational Method. Academic*(X α 方法的理论和应用). Beijing: Press Sinica, **1987**.89~92