

文章编号: 1000-5463(2014)04-0065-05

# 矿物质颜料雄黄和雌黄的结构和性质的理论研究

罗梓豪<sup>1</sup>, 吴子文<sup>2</sup>, 谢少威<sup>1\*</sup>, 许 旋<sup>2\*</sup>

(1. 华南师范大学美术学院, 广州 510631; 2. 华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006)

**摘要:** 雄黄  $As_4S_4$  和雌黄  $As_2S_3$  是低毒的中国画传统矿物质颜料, 而砒霜  $As_2O_3$  是剧毒物, 砷化物的毒性与其水溶性有关。为研究雄黄和雌黄的稳定性和水溶性, 应用 B3LYP/6-31G(d) 方法计算了  $As_4S_4$ 、 $As_2S_3$ 、 $As_2O_3$ 、 $As_2O_5$ 、 $As_4S_3$  和  $As_4S_5$  的分子结构。研究表明: 由于 S 的价轨道能比 O 的高, 更接近 As 的价原子轨道能, 故 As—S 键强度远高于 As—O 键, 极性远小于 As—O 键。砷的硫化物还具有较强的 As—As 非极性  $\sigma$  键, 故砷的硫化物均具有较高的稳定性。与砷的氧化物中原子的高电荷密度相反, 砷的硫化物中 As、S 的正、负电荷密度很小, 与水的相互作用很弱。因此, 砷的硫化物水溶性很小, 尤其是  $D_{2d}$  点群的雄黄  $As_4S_4$  和  $D_{3h}$  点群的雌黄  $As_2S_3$  是非极性分子, 难溶于水, 故毒性低, 作为颜料画成的壁画或宣传画不怕受潮, 不容易受雨水侵蚀变色。

**关键词:** 雄黄; 雌黄; 密度泛函理论; 稳定性; 水溶性

中图分类号: O6-04 文献标志码: A doi:10.6054/j.jscnun.2014.06.111

## Theoretical Studies on the Structures and Properties of Mineral Pigments Realgar and Orpiment

Luo Zihao<sup>1</sup>, Wu Ziwen<sup>2</sup>, Xie Shaowei<sup>1\*</sup>, Xu Xuan<sup>2\*</sup>

(1. College of Fine Arts, South China Normal University, Guangzhou 510631, China;

2. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** The realgar  $As_4S_4$  and orpiment  $As_2S_3$ , used as yellow pigment in traditional Chinese painting, are low toxic minerals. However, it is well known that the arsenic  $As_2O_3$  is a virulent poison. The toxic effect of arsenide is relative to its water-solubility. In order to study the stabilities and water-solubility of realgar and orpiment, the arsenide  $As_4S_4$ ,  $As_2S_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $As_2O_5$ ,  $As_4S_3$ , and  $As_4S_5$  were calculated by density functional theory B3LYP/6-31G(d) method. The results reveal that the energies of valent orbitals in S atom are higher than those in O atom and closer to those in As atom. Therefore, the As—S bonds are much stronger than the As—O bonds, and the polarity of As—S bonds is much weaker than the As—O bonds. Besides the strong As—S bonds, there is strong As—As  $\sigma$  bond in arsenic sulfides. This is the reason of high stabilities of arsenic sulfides. Contrary to the notable positive charge of As and negative charge of O in  $As_2O_3$  and  $As_2O_5$ , the little positive charge on As and negative charge on S lead to the very weak interactions between arsenic sulfides and water. Therefore, all the arsenic sulfides possess poor water solubility. Especially for the  $As_4S_4$  and  $As_2S_3$  possessing  $D_{2d}$  and  $D_{3h}$  symmetry respectively, they are all nonpolar molecules and more poorly soluble in water. This results in the low toxicity of  $As_4S_4$  and  $As_2S_3$ . As a result, the murals or picture posters painted with realgar and orpiment can not be spoiled by dampness and rain.

**Key words:** realgar; orpiment; density functional theory; stabilities; water-solubility

中国画传统颜料主要有矿物质原料和植物颜料 2 种。其中, 矿物质颜料是人类最早用于绘画的颜

料, 具有色质稳定不易变色、覆盖力强、色相美丽且有光泽感等优点<sup>[1]</sup>。我国古代遗留下的经典壁画名

作如元代的永乐宫壁画、敦煌莫高窟壁画等,就因运用矿物质颜料作画得法至今仍然色彩鲜艳明快、厚重富丽。雄黄和雌黄是矿物质颜料的主要黄色颜料<sup>[2]</sup>,它们是共生矿物。雄黄呈橙黄色,化学成份为 $\text{As}_4\text{S}_4$ ;雌黄呈带绿的浅黄色,化学成份为 $\text{As}_2\text{S}_3$ ,均难溶于水。雄黄和雌黄均可入药,具有解毒、杀菌、去燥湿的功效,古代民间有制雄黄酒的传统,中药牛黄解毒片也含有雄黄<sup>[3]</sup>。众所周知,砷化物都有毒性,砒霜就是砷的氧化物 $\text{As}_2\text{O}_3$ 。研究发现砷化物的毒性与其水溶性有关<sup>[4]</sup>。雄黄和雌黄的低毒性可能由于其不溶于水及其结构的稳定性所致。目前关于 $\text{As}_2\text{O}_3$ <sup>[5]</sup>、 $\text{As}_4\text{S}_6$ <sup>[6]</sup>、 $\text{As}_4\text{S}_4$ <sup>[7]</sup>等砷化物结构的理论已有报道,但大多是对单一种砷化物结构和性质的研究,缺乏对砷的氧化物和硫化物的结构及稳定性的比较的理论分析。本文以砷的氧化物 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{As}_2\text{O}_5$ 及其硫化物 $\text{As}_2\text{S}_3$ 、 $\text{As}_5\text{S}_4$ 为参照,通过量子化学计算分析砷化物的结构、成键特性和极性,为解释雄黄 $\text{As}_4\text{S}_4$ 和雌黄 $\text{As}_2\text{S}_3$ 的高稳定性、低水溶性和低毒性提供依据。

## 1 研究方法

以各分子的晶体结构<sup>[8-12]</sup>为初始构型,分别采用量子化学从头算 HF/6-31G(d)、HF/SDD 方法和密度泛函理论 B3LYP/6-31G(d)、B3LYP/SDD 方法

对 $\text{As}_4\text{S}_4$ 、 $\text{As}_2\text{S}_3$ 、 $\text{As}_4\text{S}_3$ 、 $\text{As}_4\text{S}_5$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{As}_2\text{O}_5$ 进行几何优化计算。经过振动频率计算发现所得优化构型没有虚频。对优化的构型进行自然键轨道 NBO 分析<sup>[13]</sup>。所有的计算均采用 Gaussian03 程序包<sup>[14]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 雄黄和雌黄分子的几何结构

各种方法优化的键长与晶体结构值均较接近(表1),只有 $\text{As}_2\text{S}_3$ 的 As—As 键长与实验值差别较大,且不同基组计算的结果差别也较大,这可能是计算模型忽略了晶体结构中周围其他原子影响的缘故。总体上,采用 HF/6-31G(d) 和 B3LYP/6-31G(d) 方法优化的键长较接近实验值<sup>[8-12]</sup>,这与 Kyono 等<sup>[6]</sup>在研究砷化物时认为 6-31G(d) 基组优化的结果最好的结论一致。因此,用 B3LYP/6-31G(d) 方法计算的结果进行分析。

由图1可见, $\text{As}_2\text{O}_3$ 簇合物含2个 $\text{As}_2\text{O}_3$ 单元,每个 As 与 3 个 O 结合,每个 O 与 2 个 As 结合,属 $\text{C}_{3v}$ 点群,As—O 键长均为 0.180 3 nm。 $\text{As}_2\text{O}_5$ 为 $\text{C}_{2v}$ 点群。 $\text{As}_2\text{O}_5$ 有2种 As—O 键,桥联 O 与 As 的距离为 0.177 6 nm,略短于 $\text{As}_2\text{O}_3$ 的 As—O 键;端位 O 与 As 的平均距离为 0.162 0 nm,可能为共价双键。2种砷的氧化物中 As—As 距离均大于 0.32 nm,表明不存在 As—As 键。

表1 优化的键长及其实验值

Table 1 Optimized bond lengths and experimental parameters

nm

Compound	Bond	Exp <sup>[8-12]</sup>	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/SDD	HF/6-31G(d)	HF/SDD
$\text{As}_4\text{S}_4$	As1—As2	0.257 9	0.256 8	0.256 8	0.250 2	0.263 9
	As1—S5	0.222 9	0.225 7	0.225 7	0.222 7	0.233 6
$\text{As}_2\text{S}_3$	As1—S3	0.228 0	0.232 1	0.245 0	0.227 6	0.240 5
	As1—As2	0.322 0	0.271 7	0.297 6	0.274 6	0.301 0
$\text{As}_4\text{S}_3$	As1—S5	0.223 0	0.225 8	0.237 7	0.222 1	0.233 2
	As2—S5	0.222 1	0.224 9	0.235 0	0.222 9	0.233 0
	As2—As3	0.246 1	0.247 9	0.260 3	0.243 2	0.253 9
$\text{As}_4\text{S}_5$	As1—As2	0.252 7	0.252 6	0.267 6	0.246 5	0.233 3
	As1—S5	0.224 0	0.226 1	0.236 6	0.223 1	0.234 1
	As3—S5	0.225 0	0.226 7	0.238 6	0.222 7	0.234 9
	As3—S9	0.226 1	0.227 8	0.239 2	0.224 1	0.348 4
$\text{As}_2\text{O}_3$	As—O	0.179 9	0.180 3	0.183 7	0.176 0	0.179 4
	As—As	0.324 2	0.321 8	0.333 6	0.318 0	0.330 7
$\text{As}_2\text{O}_5$	As1—O3		0.177 6	0.179 5	0.172 0	0.172 4
	As1—O4		0.162 1	0.166 3	0.157 6	0.163 0
	As1—O5		0.161 9	0.166 1	0.157 7	0.163 0
	As—As		0.320 2	0.343 7	0.319 2	0.344 8

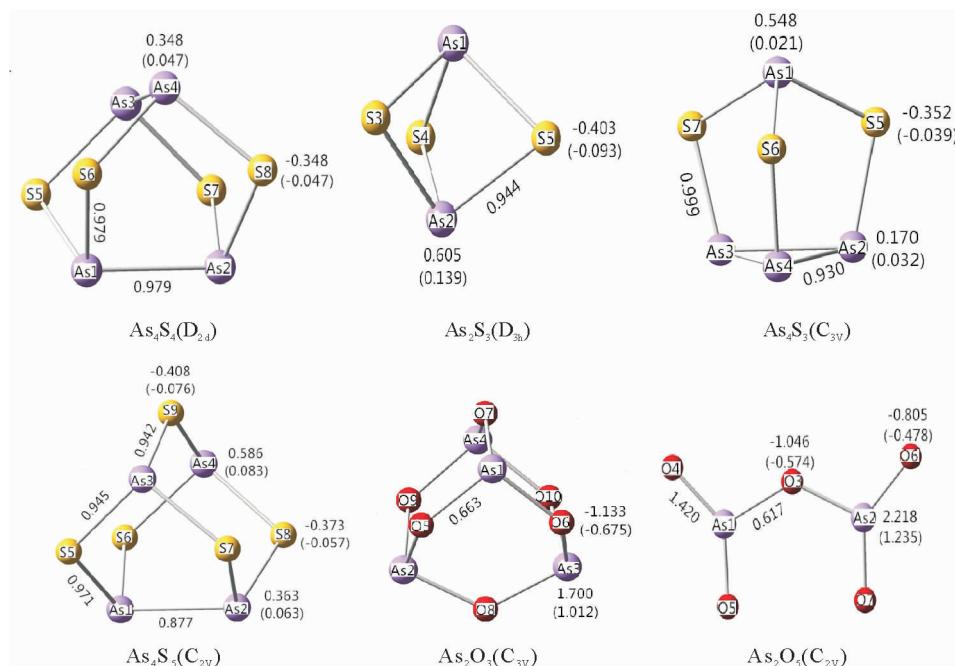


图1 B3LYP/6-31G(d)方法计算的砷化物分子构型、NPA电荷密度、Mulliken电荷密度(括号中)和Wiberg键级

Figure 1 Molecular structures, NPA charges, Mulliken charges (in parenthesis) and Wiberg bond indexes of arsenides calculated by B3LYP/6-31G(d) method

雄黄  $\text{As}_4\text{S}_4$  含 4 个  $\text{AsS}$  单元, 每个 As 与 2 个 S、1 个 As 结合, 每个 S 与 2 个 As 结合, 属  $\text{D}_{2d}$  点群。雌黄  $\text{As}_2\text{S}_3$  为三角双锥构型, 每个 As 与 3 个 S 结合, 每个 S 与 2 个 As 结合, 属  $\text{D}_{3h}$  点群。 $\text{As}_4\text{S}_3$  为多一个顶点的三棱柱结构, 为  $\text{C}_{3v}$  点群。3 个 As 原子形成正三角形平面位于棱柱底部, 每个 As 与 2 个 As 和 1 个 S 结合; 3 个 S 原子形成中间的三角形平面, 第四个 As 原子位于三棱柱正上方并与 3 个 S 结合, 每个 S 各连接顶端的 As 和底部的 1 个 As。 $\text{As}_4\text{S}_5$  由 2 个六元环和 2 个五元环组成的提篮式结构, 属  $\text{C}_{2v}$  点群。由对称性可见, 具有  $\text{D}_{2d}$  点群的雄黄  $\text{As}_4\text{S}_4$  和  $\text{D}_{3h}$  点群的雌黄  $\text{As}_2\text{S}_3$  均为非极性分子, 故难溶于水。

$\text{As}_4\text{S}_4$ 、 $\text{As}_2\text{S}_3$ 、 $\text{As}_4\text{S}_3$ 、 $\text{As}_4\text{S}_5$  中, As—S 键长为  $0.224\text{9} \sim 0.232\text{1}$  nm, As—As 距离为  $0.247\text{9} \sim 0.271\text{7}$  nm, 表明砷的硫化物均存在 As—S、As—As 共价键, 由 As—S、As—As 键形成稳定的网状结构。因此, 砷的硫化物较稳定。

## 2.2 雄黄和雌黄化学键和稳定性的NBO分析

砷的硫化物与氧化物的稳定性差异主要来自其化学键成键特性的不同, 采用 NBO 方法对 As—O、As—S 和 As—As 键轨道的组成进行分析。表 2 的第 1~4 列分别列出了分子式、对应的键轨道、键轨道占据数、键轨道中 As 的贡献, 第 5~8 列给出了 As、O 或 S 价层的 s、p 轨道对化学键的贡献。结果显示, 砷化物的化学键均主要由成键原子价层的 s、p 轨道

形成。其中,  $\text{As}_4\text{S}_4$  存在着相同的 As—S 和 As—As $\sigma$  键(图 2)。其中, 由图 1 可见, As—S 键 Wiberg 键级为 0.979, 是强  $\sigma$  键。从 As 所占比例为 38.00% 看, 该键电子云 62.00% 朝向 S。As—As 键的键级为 0.849, 每个 As 原子的贡献均为 50%, 是非极性  $\sigma$  键。其它砷的硫化物  $\text{As}_2\text{S}_3$ 、 $\text{As}_4\text{S}_3$ 、 $\text{As}_4\text{S}_5$  均存着 As—S 和 As—As 强  $\sigma$  键, 键强度和极性与  $\text{As}_4\text{S}_4$  的相似, 只有  $\text{As}_2\text{S}_3$  中 As—As 距离较长, 不存在 As—As 键。所有, As—As 键级在  $0.849 \sim 0.930$  范围, 均为非极性  $\sigma$  键; As—S 键级在  $0.942 \sim 0.999$  范围, 61.83%~62.78% 电子云指向 S, 均为弱极性  $\sigma$  键。

$\text{As}_2\text{O}_3$  存在 As—O $\sigma$  键。从 As 所占比例为 17.51% 看, 该键电子云强烈地朝向 O(82.49%), 键级为 0.663, As—O 键较弱。 $\text{As}_2\text{O}_5$  存在 2 种 As—O 键(图 2)。一种是 As 与桥联 O 形成的  $\text{As}_1\text{—O}_3\sigma$  键, 该键极性显著, 电子云 80.38% 指向 O, 键级为 0.617, 强度略小于  $\text{As}_2\text{O}_3$  的 As—O 键。另一种是 As 与端位 O 结合的  $\text{As}_1\text{—O}_4$  双重键, 其  $\sigma$ 、 $\pi$  键分别有 68.30%、79.94% 电子云指向 O, 极性略小于桥联的 As—O 键, 键级为 1.420, 故键长 0.1620 nm 远小于桥联 As—O 键的 0.1776 nm。

进一步分析中 As—S 与 As—O 键强度和极性差异, 除了 O 的电负性比 S 大是导致 As—O 键极性较强的原因外, 由表 3 的自然原子轨道能量可见, S 的价层 3s、3p 轨道能均高于 O 相应的 2s、2p 轨道

表2 B3LYP/6-31G(d)方法计算的砷化物的化学键的NBO轨道分析

Table 2 NBO analysis for the chemical bonding of arsenides calculated by B3LYP/6-31G(d) method

Molecule	Bond	Occupation	As/%	4s(As)/%	4p(As)/%	2s(O) or 3s(S)/%	2p(O) or 3p(S)/%
As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	σ <sub>As1-As2</sub>	1.942	50.00	6.72	92.67	—	—
	σ <sub>As1-S5</sub>	1.972	38.00	8.37	90.48	11.78	87.95
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	σ <sub>As1-S3</sub>	1.978	37.89	6.03	92.50	8.12	91.59
As <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	σ <sub>As1-S5</sub>	1.966	37.71	8.26	90.57	12.31	87.43
	σ <sub>As2-S5</sub>	1.970	38.17	8.60	90.38	12.92	86.83
	σ <sub>As2-As3</sub>	1.965	50.00	5.76	93.52	—	—
As <sub>4</sub> S <sub>5</sub>	σ <sub>As1-As2</sub>	1.940	50.00	7.46	91.92	—	—
	σ <sub>As1-S5</sub>	1.973	38.05	8.35	90.60	12.23	87.50
	σ <sub>As3-S5</sub>	1.969	37.85	8.20	90.65	11.55	88.19
	σ <sub>As3-S9</sub>	1.974	37.22	7.83	91.10	12.00	87.76
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	σ <sub>As1-O5</sub>	1.972	17.51	7.71	91.48	23.58	76.34
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	σ <sub>As1-O3</sub>	1.951	19.62	23.32	75.68	21.76	78.16
	π <sub>As1-O4</sub>	1.999	20.06	0.00	97.56	0.00	99.78
	σ <sub>As1-O4</sub>	1.929	31.70	37.54	62.02	12.79	87.02

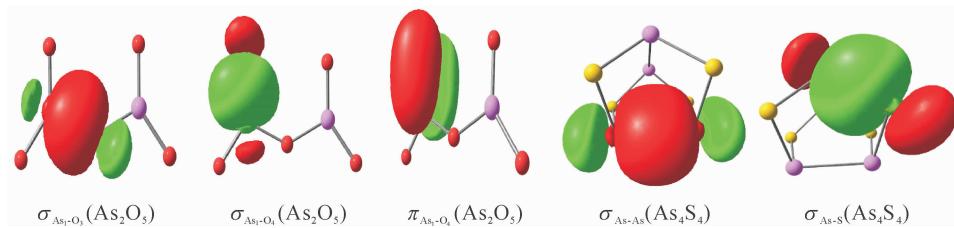
图2 B3LYP/6-31G(d)方法计算的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>的NBO轨道图Figure 2 NBO diagrams of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> calculated by B3LYP/6-31G(d) method

表3 B3LYP/6-31G(d)方法计算的砷化物中原子价层的自然原子轨道(NAO)能

Table 3 Energies of natural atomic orbital (NAO) in arsenides calculated by B3LYP/6-31G(d) method (a. u.)

Molecule	4s(As)	4px(As)	4py(As)	4pz(As)	2s(O) or 3s(S)	2px(O) or 3px(S)	2py(O) or 3py(S)	2pz(O) or 3pz(S)
As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	-0.557	-0.081	-0.077	-0.127	-0.990	-0.348	-0.357	-0.371
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-0.693	-0.228	-0.198	-0.198	-0.833	-0.258	-0.268	-0.271
As <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	-0.662	-0.184	-0.213	-0.183	-0.686	-0.199	-0.189	-0.203
As <sub>4</sub> S <sub>5</sub>	-0.680	-0.200	-0.224	-0.190	-0.824	-0.279	-0.280	-0.279
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.585	-0.065	0.069	0.068	-1.299	-0.538	-0.528	-0.529
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0.527	-0.010	-0.083	-0.217	-1.064	-0.424	-0.479	-0.412

能,更接近于As的4s、4p价轨道能.因此,S与As的原子轨道组合成As—S键更符合分子轨道理论关于能级相近的成键原则,故As—S键强度大、极性较小.相反,As—O键较弱、极性较大.

由上述分析可知,砷的氧化物不存在As—As键,As—O单键比As—S键弱得多,因此As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>分子稳定性较低.砷的硫化物不仅存在较强的As—S<sub>σ</sub>键,而且还存在强的As—As键.因此,砷的硫化物由共价键构成了稳定的网状结构,具有较

强的稳定性.

### 2.3 雄黄和雌黄的极性和溶解性

砷化物的毒性与其在水中的溶解性有关<sup>[4]</sup>.元素砷不溶于水,故无毒.从对称性可知,雄黄As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>和雌黄As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的分子点群分别为D<sub>2d</sub>和D<sub>3h</sub>,故静态分子偶极矩为0,难溶于极性溶剂水. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>为C<sub>3v</sub>、C<sub>2v</sub>点群,偶极矩不为0,易溶于水.

此外,As—O键极性较强.由图1的自然电荷可见,砷的氧化物中As的正电荷密度和O的负电荷

密度均很强,分别为1.700~2.218和-0.805~-1.133,与极性溶剂水的相互作用很强.因此, $As_2O_3$ 和 $As_2O_5$ 易溶于水,毒性高.相反,雄黄 $As_4S_4$ 和雌黄 $As_2S_3$ 具有非极性的As—As键,As—S键极性也较小,As、S正负电荷密度分别为0.348~0.605和-0.348~-0.403,远比砷的氧化物的As、O电荷密度小,与水的相互作用较弱.因此,雄黄和雌黄难溶于水,毒性低.以稳定的雄黄和雌黄作为颜料画成的壁画或室外宣传画不怕受潮,不容易受雨水侵蚀变色.而砷的氧化物水溶性大,毒性高,不适合作为画画颜料.

### 3 结论

对砷化物结构稳定性和极性的量子化学研究得到:由于S的价轨道能比O的高,更接近As的价轨道,形成的As—S键强度远高于As—O键,极性远小于As—O键,砷的硫化物还具有较强的As—As非极性 $\sigma$ 键,故砷的硫化物稳定性高.而且,具有 $D_{2d}$ 点群的雄黄 $As_4S_4$ 和 $D_{3h}$ 点群的雌黄 $As_2S_3$ 为非极性分子,As、S电荷密度远比砷的氧化物的As、O小,与水的相互作用较弱,故难溶于水,毒性低且稳定性高,作为国画颜料画成的壁画或室外宣传画不怕受潮,不容易受雨水的侵蚀变色.而砷的氧化物水溶性大,毒性高,不适合作为画画颜料.

### 参考文献:

- [1] 董月明, 刘文玉, 申丽霞. 矿物质颜料的材质性能与应用[J]. 河北建筑科技大学学报, 2003, 20(3):36~37, 53.  
Dong Y M, Liu W Y, Shen L X. Analysis of mineral pigment's function and application[J]. Journal of Hebei Institute of Architectural Science and Technology, 2003, 20(3):36~37, 53.
- [2] 赵芳. 中国画颜料浅析[J]. 玉溪师范学院学报, 2005, 21(9):53~57.  
Zhao F. An analysis of the pigments in traditional Chinese painting [J]. Journal of Yuxi Teachers College,

- 2005, 21(9):53~57.
- [3] 苗加伟, 刘晓丽, 梁世霞, 等. 牛黄解毒片、雄黄与其他砷化物急性毒性的比较研究[J]. 毒理学杂志, 2011, 25(3): 217~221.
- [4] 宣昭林, 刘戎, 李艳杰. 砷化物及其毒性[J]. 中国地方病防治杂志, 2004, 19(3): 162~163.
- [5] Da Hora G C A, Longo R L, da Silva J B P. Calculations of structures and reaction energy profiles of  $As_2O_3$  and  $As_4O_6$  species by quantum chemical methods[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2012, 112:3320~3324.
- [6] Kyono A. Ab initio quantum chemical investigation of arsenic sulfide molecular diversity from  $As_4S_6$  and  $As_4$ [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2013, 40:717~731.
- [7] Banerjee A, Jensen O J, Jensen J L. A theoretical study of  $As_4S_4$ : Bonding, vibrational analysis and infrared and raman spectra[J]. Journal of Molecular Structure (Theo-chem), 2003, 626: 63~75.
- [8] Burns P C, Percival J B. Alacranite,  $As_4S_4$ : A new occurrence, new formula, and determination of the crystal structure[J]. The Canadian Mineralogist, 2001, 39(3): 809~818.
- [9] Mullen D J E, Nowacki W. Refinement of the crystal structures of realgar,  $AsS$  and orpiment,  $As_2S_3$  [J]. Zeitschrift Für Kristallographie, 1972, 136: 48~65.
- [10] Whitfield H J. The crystal structure of tetra-arsenic trisulphide[J]. Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 1970: 1800~1803.
- [11] Whitfield H J. Crystal and molecular structure of tetra-arsenic pentasulphide[J]. Journal of the Chemical Society, Dalton Trans, 1973(17): 1740~1742.
- [12] Pertlik F. Verfeinerung der Kristallstruktur des Minerals Claudetit,  $As_2O_3$  ("Claudetit I") [J]. Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, 1978, 109(2): 277~282.
- [13] Glendening E D, Reed A E, Carpenter J E, et al. Gaussian 03, Version D. 01, NBO Version 3.1[CP].
- [14] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, Version D. 01[CP]. Gaussian Inc, Wallingford CT, 2003.

【中文责编:成文 英文责编:李海航】