

密度泛函理论研究 CO 与 $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ 、 Au_n^{-1} ($n = 1 \sim 8$) 团簇的相互作用

王必利, 王 慧, 张 明, 何曼丽

(中国人民解放军理工大学理学院, 江苏 南京 211101)

[摘要] 采用密度泛函理论对 CO 在阴离子团簇 $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ 、 Au_n^{-1} ($n = 1 \sim 8$) 表面的吸附做了系统研究. 结果表明, $\text{Au}_n\text{MgCO}^{-1}$ 、 $\text{Au}_n\text{CO}^{-1}$ 团簇的最稳定结构是在团簇 $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ 、 Au_n^{-1} 最低能量结构的基础上吸附 CO 形成, CO 的吸附没有改变团簇 $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ 、 Au_n^{-1} 的最低能量结构; 吸附后的 CO 键长变长, 表明 CO 分子被活化; n 取值相同时, $\text{Au}_n\text{MgCO}^{-1}$ 的吸附能较低, 表明 $\text{Au}_n\text{CO}^{-1}$ 团簇掺杂 Mg 后稳定性降低; HOMO-LUMO 能隙结果表明 $\text{Au}_n\text{MgCO}^{-1}$ 、 $\text{Au}_n\text{CO}^{-1}$ 团簇能隙都具有奇偶振荡的现象.

[关键词] 团簇, 最稳定结构, 吸附能, 能隙

[中图分类号] O641 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2014)03-0073-05

Density Functional Study of Interaction of CO with Anion Mg-Doped Gold Clusters and Anion Gold Clusters

Wang Bili, Wang Hui, Zhang Ming, He Manli

(Institute of Science, PLA University of Science and Technology, Nanjing 211101, China)

Abstract: The adsorption of CO on anion Mg-doped Gold clusters and anion Gold clusters surfaces has been systematically investigated by density functional theory. The result indicates that the most stable structures of $\text{Au}_n\text{MgCO}^{-1}$, $\text{Au}_n\text{CO}^{-1}$ ($n = 1 \sim 8$) are generated with CO being adsorbed on the lowest energy structures of $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$, Au_n^{-1} , and the most stable structures of $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$, Au_n^{-1} clusters are not changed by adsorbing CO molecule. The increased CO bond length demonstrates the activation of the CO molecule. The adsorption energy of $\text{Au}_n\text{MgCO}^{-1}$ is lower indicates the stability of $\text{Au}_n\text{CO}^{-1}$ is enhanced by Mg-doped. The HOMO-LUMO energy gaps of $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ and Au_n^{-1} clusters exhibit an odd-even oscillatory behavior.

Key words: cluster, the most stable structure, adsorption energy, energy gap

团簇是由几个乃至上千个原子、分子或离子通过物理或化学结合力组成的相对稳定的微观或亚微观聚集体, 其物理和化学性质随所含的原子数目而变化, 其在表面吸附、化学催化等方面有着十分重要的应用^[1-10], 因而, 团簇催化剂已成为当前团簇科学研究中一个相当重要的方向, 新的团簇催化材料的出现, 将对人们的生产、生活产生重要的影响. 近年来, 金团簇以及含金的二元合金团簇在 CO 催化反应中表现出的作用使人们对团簇催化反应产生浓厚的兴趣^[11]. 在团簇催化反应中, 分子在团簇表面的吸附是整个反应中最关键的一个步骤. 所以, 研究团簇和分子的相互作用、分子在团簇表面的吸附对理解团簇催化反应的机理、研制新型团簇催化材料、寻找合适的催化剂有着重要的意义.

近年来, 随着计算科学的发展, 密度泛函理论(DFT)在研究分子在团簇表面的吸附中的作用日益凸显, 本文采用 DFT 理论研究了 $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ 、 Au_n^{-1} ($n = 1 \sim 8$) 与 CO 的相互作用, 给出了 $\text{Au}_n\text{MgCO}^{-1}$ 、 $\text{Au}_n\text{CO}^{-1}$ 团簇的最稳定结构, 分析了团簇尺寸变化时其吸附能、平均结合能、能隙的变化.

收稿日期: 2013-08-31.

通讯联系人: 王必利, 讲师, 研究方向: 分子模拟. E-mail: wbl1980@qq.com

1 计算方法

本文全部计算工作使用 dmol3 程序包进行,所有计算均设定为自旋非限制,并且没有设置任何对称性限制.在广义梯度近(GGA)中,交换关联势采用 Perdew-Wang(1991)NLDA function(PW91)方法,价电荷设定为-1,核轨道的处理采用密度泛函经验核赝势(DSPP),在精度可接受范围内采用带 d 轨道极化的双数值基组(DND)对体系进行了结构优化,几何结构优化的收敛标准为:能量阈值 2×10^{-5} Hartree($1 \text{ Hartree} = 27.21 \text{ eV}$),力场 $0.004 \text{ Hartree}/\text{\AA}$,最大位移 0.005 \AA .为了得到团簇的最低能量结构,对不同尺寸的团簇,我们考虑了若干的可能初始结构,对于每一种可能结构进行了不同自旋多重态情况下的优化.

为验证所选方法的可靠性,在相同的条件下计算了 CO 、 O_2 的键长与振动频率. CO 、 O_2 键长计算结果为 1.141 \AA 、 1.225 \AA ,与实验值 1.130 \AA 、 1.210 \AA 符合较好^[12], CO 、 O_2 频率计算结果为 2121.16 cm^{-1} 、 1553.5 cm^{-1} ,与实验值 2143.0 cm^{-1} 、 1580.0 cm^{-1} 也符合较好^[12],说明本文所选用的计算方法是较合适的.

2 结果与分析

2.1 最低能量结构

图 1 列出了 Au_n^{-1} ($n=1 \sim 8$) 以及团簇吸附 CO 后得到的最低能量结构,图 2 列出了 $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ ($n=1 \sim 8$) 以及团簇吸附 CO 后得到的最低能量结构,本文优化得到的团簇 $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ 、 Au_n^{-1} 的最稳定结构与文献[13]是一致的,都呈现出面结构,符合相对论效应^[14].从图 1 和图 2 可以看出: CO 都是通过 C 原子直接与 Au 原子或 Mg 原子成键;团簇 $\text{Au}_n\text{MgCO}^{-1}$ 、 $\text{Au}_n\text{CO}^{-1}$ 的最低能量结构都是由团簇 $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ 、 Au_n^{-1} 的最稳定构型吸附 CO 生长而成.

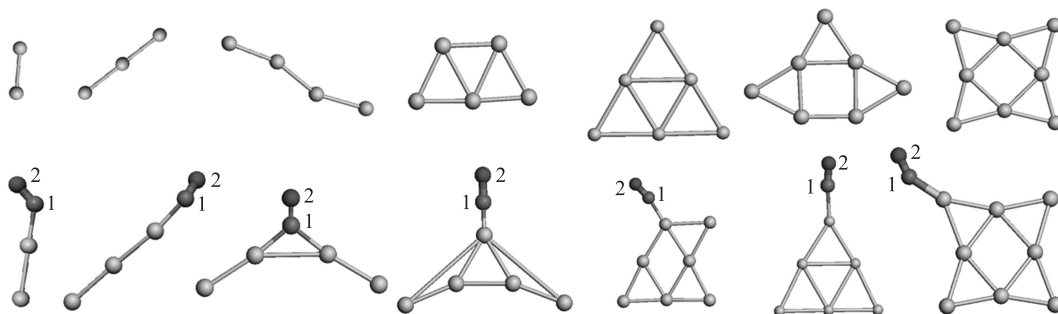


图 1 团簇 Au_n^{-1} 和 $\text{Au}_n^{-1}\text{CO}$ ($n=2 \sim 8$) 的最低能量结构(球 1 代表 C 原子,球 2 代表 O 原子,其余为 Au 原子)

Fig. 1 Lowest energy structures for Au_n^{-1} , $\text{Au}_n^{-1}\text{CO}$ ($n=2 \sim 8$) clusters. Ball 1 and ball 2 represent C and O atoms.

The others represent Au atoms.

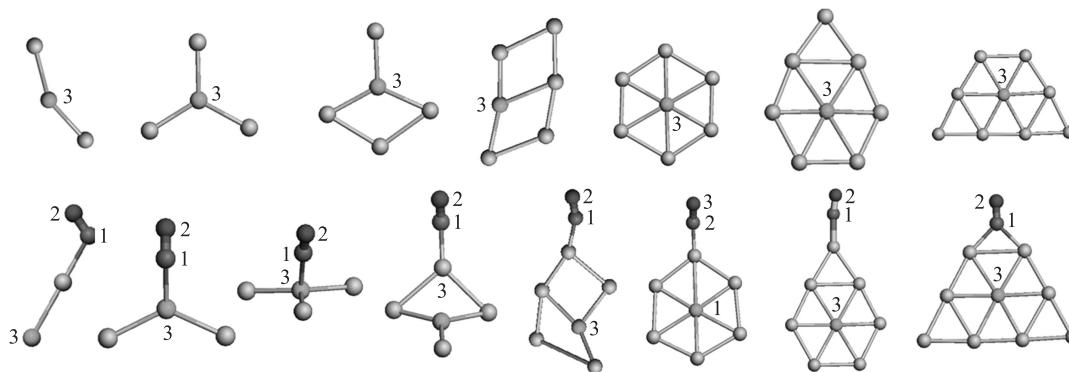


图 2 团簇 $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ ($n=2 \sim 8$) 和 $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}\text{CO}$ ($n=1 \sim 8$) 的最低能量结构

(球 1 代表 C 原子,球 2 代表 O 原子,球 3 代表 Mg 原子,其余为 Au 原子)

Fig. 2 Lowest energy structures for $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ ($n=2 \sim 8$) and $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}\text{CO}$ ($n=1 \sim 8$) clusters.

Ball 1 and ball 2 and ball 3 represent C and O and Mg atoms. The others represent Au atoms.

由图 1 可以看出,CO 在团簇 Au_n^{-1} ($n=1\sim 8$) 表面最稳定的吸附位置既有顶位也有桥位,在 Au_4^{-1} 上 CO 的最稳定吸附位为桥位,而在 $\text{Au}_n\text{CO}^{-1}$ ($n=1\sim 3,5\sim 8$) 上 CO 的最稳定吸附位为顶位. CO 在吸附时没有产生断键,说明此处的吸附为非解离性吸附. 表 1 给出了团簇 $\text{Au}_n\text{CO}^{-1}$ 的吸附能 E_{ads} , 平均结合能 E_{b} , 能隙 E_{gap} , C—O 键长, C—Au 键长, CO 电荷. 气相的 CO 分子键长为 1.141 Å, 由表 1 可以看出 CO 吸附在团簇 Au_n^{-1} 上吸附时, C—O 键长增长了 0.027~0.056 Å. 表明 CO 分子被 Au 原子活化了. C—O 键长越长, 表示被活化的程度越大, 反之, 被活化的程度就越小. CO 在团簇 Au_4^{-1} 上吸附时, CO 键长伸长量最大为 0.056 Å, 表明 $\text{Au}_4\text{CO}^{-1}$ 活化程度最大. 我们注意到 CO 在团簇 Au^{-1} 、 Au_2^{-1} 上吸附时, 电荷从团簇转移到 CO, 转移量分别为 0.293e、0.194e, CO 在团簇 Au_n^{-1} ($n=3\sim 8$) 上吸附时, 电荷从 CO 转移到团簇, 转移量为 0.028 e~0.151 e.

表 1 $\text{Au}_n\text{CO}^{-1}$ 团簇最低能量吸附能 E_{ads} 、结合能 E_{b} 、能隙 E_{gap} , C—Au 键长, C—O 键长, CO 电荷Table 1 Adsorption energies, binding energies, energy gap, Au—C, C—O bond lengths and charges transfer of CO, when CO was bonded on the Au_n^{-1} ($n=1\sim 8$) clusters.

团簇	E_{ads}/eV	E_{b}/eV	E_{gap}/eV	C—Au 键长/Å	C—O 键长/Å	CO 电荷/e
$\text{Au}_1\text{CO}^{-1}$	0.828	3.951	2.498 0	2.310	1.186	-0.293
$\text{Au}_2\text{CO}^{-1}$	1.304	3.599	0.726 0	2.046	1.194	-0.194
$\text{Au}_3\text{CO}^{-1}$	1.101	3.453	1.829 0	1.913	1.170	0.052
$\text{Au}_4\text{CO}^{-1}$	1.404	3.198	0.311 0	2.041	1.197	0.028
$\text{Au}_5\text{CO}^{-1}$	1.513	3.118	1.511 0	1.930	1.160	0.151
$\text{Au}_6\text{CO}^{-1}$	1.322	2.972	1.322 7	1.938	1.172	0.033
$\text{Au}_7\text{CO}^{-1}$	1.263	2.950	1.422 0	1.946	1.163	0.109
$\text{Au}_8\text{CO}^{-1}$	1.061	2.865	0.243 0	1.995	1.168	0.045

团簇 $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ ($n=1\sim 8$) 可以看成是由团簇 Au_n^{-1} 掺杂 Mg 原子生长而成, 由图 2 可以看出, CO 在团簇 AuMg^{-1} 表面最稳定的吸附位都是顶位, 同样所有的吸附都是非解离性吸附. 从吸附构型看, AuMgCO^{-1} 、 $\text{Au}_n\text{MgCO}^{-1}$ ($n=4\sim 8$) 是 C 原子与 Au 原子成键, $\text{Au}_2\text{MgCO}^{-1}$ 、 $\text{Au}_3\text{MgCO}^{-1}$ 则是 C 原子与 Mg 原子成键, 表 2 给出了团簇 $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ 的吸附能 E_{ads} , 平均结合能 E_{b} , 能隙 E_{gap} , C—O 键长, CO、Mg 的电荷转移情况. 由表 2 可以看出 CO 在团簇 $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ 上吸附时, C—O 键长增长了 0.021 Å~0.047 Å. CO 在团簇 $\text{Au}_2\text{Mg}^{-1}$ 上吸附时, CO 键长伸长量最大为 0.047 Å, 表明 $\text{Au}_2\text{MgCO}^{-1}$ 活化程度最大. CO 在团簇 $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ ($n=1\sim 4$) 上吸附时, 电荷从团簇转移到 CO, 转移量分为 0.183 e~0.6 e, CO 在团簇 $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ ($n=5\sim 8$) 上吸附时, 电荷从 CO 转移到团簇, 转移量为 0~0.102 e. Mg 的电荷转移量为 -0.091 e~1.145 e.

表 2 $\text{Au}_n^{-1}\text{MgCO}$ 团簇最低能量吸附能 E_{ads} 、结合能 E_{b} 、能隙 E_{gap} , C—O 键长, CO 电荷, Mg 电荷Table 2 Adsorption energies, binding energies, energy gap, C—O bond lengths, charges transfer of CO and Mg when CO was bonded on the $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ ($n=1\sim 8$) clusters

团簇	E_{ads}/eV	E_{b}/eV	E_{gap}/eV	C—O 键长/Å	CO 电荷/e	Mg 电荷/e
$\text{Au}_1\text{MgCO}^{-1}$	0.680	3.191	1.834	1.181	-0.241	-0.091
$\text{Au}_2\text{MgCO}^{-1}$	0.939	3.218	0.826	1.188	-0.211	0.512
$\text{Au}_3\text{MgCO}^{-1}$	0.598	3.237	2.475	1.162	-0.183	1.081
$\text{Au}_4\text{MgCO}^{-1}$	1.031	3.089	0.473	1.178	-0.600	1.037
$\text{Au}_5\text{MgCO}^{-1}$	1.265	3.066	1.733	1.165	0.102	1.056
$\text{Au}_6\text{MgCO}^{-1}$	1.013	2.961	0.273	1.168	0.034	1.132
$\text{Au}_7\text{MgCO}^{-1}$	1.087	2.976	1.289	1.163	0.100	1.145
$\text{Au}_8\text{MgCO}^{-1}$	1.151	2.938	0.313	1.188	0.003	1.038

2.2 吸附强度

小分子在团簇表面吸附的强弱表现于吸附能的大小, CO 在团簇 $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ 、 Au_n^{-1} ($n=1\sim 8$) 上的吸附能 (E_{ads}) 定义为:

$$E_{\text{ads}} = E[\text{CO}] + E[\text{X}] - E[\text{X-CO}], \quad (1)$$

其中 $E[\text{CO}]$ 为 CO 的总能量, $E[\text{X}]$ 为 $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ 、 Au_n^{-1} 的能量, $E[\text{X-CO}]$ 为吸附 CO 后团簇体系的总能量. 表 1 和 2 分别给出了 CO 在团簇 Au_n^{-1} 、 $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ 上的吸附能. 吸附能越大, 表明 CO 在团簇上的吸附越强, 反

之,则越弱.由图3可以看出,CO在团簇 Au_n^{-1} 上的吸附,团簇 Au_5CO^{-1} 的吸附能最大,表明CO与团簇 Au_5^{-1} 的结合最强,而团簇 $AuCO^{-1}$ 的吸附能最小,说明CO与 Au^{-1} 的结合较弱.此外,吸附的强度可通过CO在吸附过程中的键活化程度来判断,即用C—O键长判断,从表1可知,团簇 Au_5CO^{-1} 的C—O键长最短对应的吸附能最大,团簇 $AuCO^{-1}$ 的C—O键长较长对应的吸附能也较小. Au_5CO^{-1} 的C—O键长与 Au_7CO^{-1} 的C—O键长接近,而 Au_5CO^{-1} 的CO转移的电荷更多,这表明CO和团簇 Au_n^{-1} 之间转移的电荷越多,其相互作用越强,吸附能也越大.

CO在团簇 Au_nMg^{-1} 上的吸附,稳定构型的吸附能变化规律与在团簇 Au_n^{-1} 上吸附的吸附能变化规律类似.团簇 Au_4MgCO^{-1} 的C—O键长与 $Au_6^{-1}MgCO$ 的C—O键长接近,CO与团簇之间转移的电荷接近, Au_4MgCO^{-1} 与 Au_6MgCO^{-1} 吸附能大小也相差不大. Au_5MgCO^{-1} 的C—O键长较长,CO转移的电荷较多,其相互作用则越强,吸附能也较大.从图3可看出,团簇 Au_n^{-1} 掺杂Mg原子后,体系吸附CO的强度是减弱的.

2.3 稳定性和化学活性

为了研究团簇吸附CO后的相对稳定性,表1与表2给出了 Au_nCO^{-1} 、 Au_nMgCO^{-1} ($n=1\sim 8$)平均结合能的大小,而图4则给出了平均结合能随团簇尺寸的变化规律. Au_nCO^{-1} 、 Au_nMgCO^{-1} 平均结合能定义如下为:

$$E_b[Au_nCO^{-1}] = (-E[Au_nCO^{-1}] + (n-1)E[Au] + E[Au^{-1}] + E[O] + E[C]) / (n+2), \quad (2)$$

$$E_b[Au_nMgCO^{-1}] = (-E[Au_nMgCO^{-1}] + (n-1)E[Au] + E[Au^{-1}] + E[Mg] + E[O] + E[C]) / (n+3), \quad (3)$$

其中 $E[Au_nCO^{-1}]$ 、 $E[Au_nMgCO^{-1}]$ 、 $E[Au]$ 、 $E[Au^{-1}]$ 、 $E[Mg]$ 、 $E[O]$ 、 $E[C]$ 分别为团簇 Au_nCO^{-1} 、 Au_nMgCO^{-1} 最稳定结构体系的能量和Au、 Au^{-1} 、Mg、O、C的能量.

从图4可以看出随着团簇尺寸的增加, Au_nCO^{-1} 与 Au_nMgCO^{-1} 最稳定结构的结合能是减小的.比较发现 n 取相同值的情况下, Au_nCO^{-1} 的平均结合能高于 Au_nMgCO^{-1} 的平均结合能,表明对于一定尺寸的团簇 Au_n^{-1} 掺杂Mg时,团簇的稳定性有所降低.

为了研究吸附CO后团簇的化学活性,表1与表2给出了团簇 Au_nCO^{-1} 与 Au_nMgCO^{-1} 的能隙(E_{gap}),即分子的HOMO与LUMO之间的差值,能隙可以反映电子被激发时所需能量的多少,其值越大,表示该分子越难以激发,活性越低,反之,活性越高.图5给出了能隙随着团簇尺寸的变化规律.可以看出,CO在 Au_nCO^{-1} 上的吸附, $AuCO^{-1}$ 能隙最高, Au_8CO^{-1} 能隙最低,表明 Au_8CO^{-1} 活性较高,而 $AuCO^{-1}$ 活性较低;CO在 Au_nMg^{-1} 上的吸附, Au_3MgCO^{-1} 能隙最高, Au_6MgCO^{-1} 能隙最低,表明 Au_6MgCO^{-1} 活性较高,而 Au_3MgCO^{-1} 活性较低.此外, Au_nCO^{-1} 、 Au_nMgCO^{-1} 能隙随Au原子数目变化出现振荡.

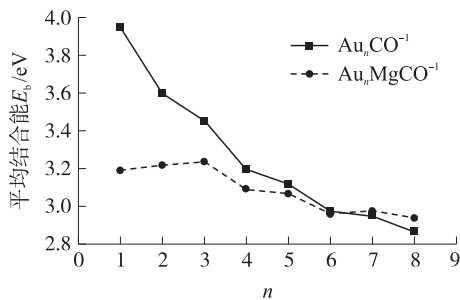


图4 Au_nCO^{-1} 和 Au_nMgCO^{-1} 最稳定结构的平均结合能

Fig.4 The binding energies of Au_n^{-1} and Au_nMg^{-1} ($n=1\sim 8$) with lowest energy structure

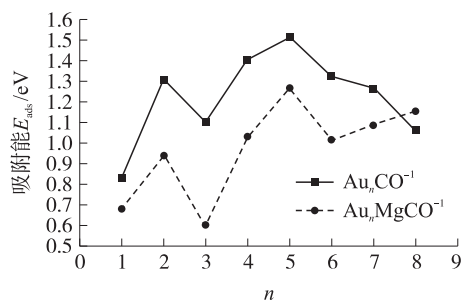


图3 Au_nCO^{-1} 和 Au_nMgCO^{-1} 最稳定结构的吸附能

Fig.3 The adsorption energies of Au_n^{-1} and Au_nMg^{-1} ($n=1\sim 8$) with lowest energy structure

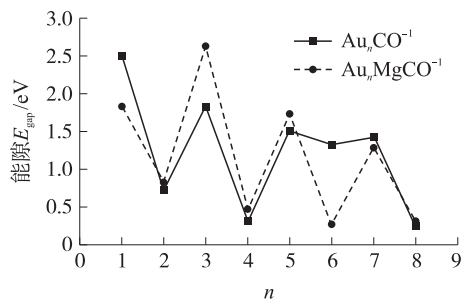


图5 Au_nCO^{-1} 和 Au_nMgCO^{-1} ($n=1\sim 8$)最稳定结构的能隙

Fig.5 Energy gap of Au_nCO^{-1} and Au_nMgCO^{-1} ($n=1\sim 8$) with lowest energy structure

3 结论

本文采用广义梯度近似(GGA)中的 PW91 方法对团簇 $\text{Au}_n\text{CO}^{-1}$ 、 $\text{Au}_n\text{MgCO}^{-1}$ ($n=1\sim 8$) 进行了优化, 计算了最低能量结构团簇的吸附能 E_{ads} 、结合能 E_{b} 、能隙 E_{gap} . 结果表明: 团簇 $\text{Au}_n\text{MgCO}^{-1}$ 、 $\text{Au}_n\text{CO}^{-1}$ 的最低能量结构都是由团簇 $\text{Au}_n\text{Mg}^{-1}$ 、 Au_n^{-1} 的最稳定构型吸附 CO 生长而成; 由于吸附后的 CO 并没有发生断键, 表明 CO 在团簇表面发生的是非解离性吸附, 吸附后 C—O 键长较自由气相 CO 分子的 C—O 键键长变长, 表明 C—O 键被削弱, CO 分子被活化; 团簇吸附 CO 后的相对稳定性研究表明, 团簇 Au_n^{-1} 掺杂 Mg 时, 团簇的稳定性降低; 通过对团簇化学活性研究表明, $\text{Au}_n\text{CO}^{-1}$ 、 $\text{Au}_n\text{MgCO}^{-1}$ 能隙随着 Au 原子数目变化呈现奇偶振荡性, 这为我们设计出合适的 CO 吸附剂提供了指导.

[参考文献]

- [1] Sanchez A, Abbet S, Heriz U, et al. When gold is not noble: nanoscale gold catalysts[J]. J Phys Chem A, 1999, 103(48): 9 573–9 578.
- [2] Lee T H, Ervin K M. Reactions of copper group cluster anions with oxygen and carbon monoxide[J]. J Phys Chem, 1994, 98: 10 023–10 031.
- [3] Mills G, Gordon M S, Metiu H. The adsorption of molecular oxygen on neutral and negative Au_n clusters ($n=1-5$) [J]. J Phys Lett, 2002, 359(5/6): 493–499.
- [4] Hagen J, Socaci L D, Elijazyfer M, et al. Co adsorption of CO and O_2 on small free gold cluster anions at cryogenic temperatures: model complexes for catalytic CO oxidation[J]. J Phys Chem, 2002, 4(10): 1 707–1 707.
- [5] Wu X, Senapati, Nayak S K, et al. A density functional study of carbon monoxide adsorption on small cationic, neutral, and anionic gold clusters[J]. J Phys Chem, 2002, 117(8): 4 010–4 015.
- [6] Wallace W T, Whetten R L. Carbon monoxide adsorption on select gold clusters: highly size-dependent activity and saturation composition[J]. J Phys Chem B, 2000, 104(10): 964–968.
- [7] Mills G, Gordon M S, Metiu H. Oxygen adsorption on Au cluster and a rough Au(111) surface: the role of surface flatness, electron confinement, excess electrons and band gap[J]. J Phys Chem, 2003, 118(9): 4 198–4 205.
- [8] Balteanu I, Balaj O P, Fox B S, et al. Very low rate constants of bimolecular CO adsorption on anionic gold clusters[J]. J Phys Chem, 2003, 5(6): 1 213–1 218.
- [9] Franceschetti A, Pennycook S J, Pantelide S T. Oxygen chemisorption on Au nanoparticles[J]. J Phys Lett, 2003, 374(5/6): 471–475.
- [10] Wallace W T, Whetten R L. Coadsorption of CO and O_2 generation[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124(25): 7 499–7 505.
- [11] Marco Neumaier, Florian Weigend, Oliver Hampe. Binding energy and preferred adsorption sites of CO on gold and silver-gold cluster cations: adsorption kinetics and quantum chemical calculations[J]. J Phys Chem, 2008, 138: 393–406.
- [12] Lide C D R. Handbook of Chemistry and Physics[M]. Boca Raton: CRC Press, 1995.
- [13] Li Yanfang, Kuang Xiaoyu, Mao Aijie, et al. A DFT study on equilibrium geometries, stabilities, and electronic properties of small bimetallic Na-doped $\text{Au}(n=1-9)$ clusters: comparison with pure gold clusters[J]. J Mol Model, 2012, 18: 329–338.
- [14] Pyykko P. Theoretical chemistry of gold[J]. Ange Chem Inter Edit, 2004, 43(34): 4 412–4 456.

[责任编辑: 顾晓天]