

文章编号: 1006-9941(2010)06-0648-06

溶剂中 ϵ -CL-20 的晶型变化

宋振伟, 严启龙, 李笑江, 齐晓飞, 刘萌

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用傅里叶变换红外光谱法 (FTIR)、扫描电镜 (SEM) 等手段分析表征了 ϵ -CL-20 在乙醇、二氯甲烷、丙酮和乙酸乙酯单一溶剂以及其不同体积比混合溶剂中溶解结晶后得到样品的晶型。结果表明, 单一溶剂体系中, ϵ -CL-20 在溶解度较大的丙酮、乙酸乙酯中重结晶得到的样品发生了晶型转变, 在混合溶剂体系中, 晶体类型与溶剂体积比有关, 溶剂体积比的大小与晶型转变与否反应了溶剂在 ϵ -CL-20 晶型转变过程中的作用大小, 晶型转变方向与偶极矩大的溶剂中结晶类型一致。其原因可能是 ϵ -CL-20 的良好溶剂可促使 ϵ -CL-20 的溶解结晶类型发生改变, 且结晶类型与溶剂溶度参数大小以及溶液的过饱和比有关。

关键词: 物理化学; CL-20; 重结晶; 晶型转变; 混合溶剂

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.009

1 引言

CL-20 常温常压下存在的主要晶型有 α 、 β 、 γ 和 ϵ 四种^[1], 它们在一定的条件可以相互转化。四种晶型中 ϵ -CL-20 的晶体密度最高, 其理论密度可达 $2.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 综合性能优异, 最具应用价值^[2]。刘进全等^[3] 研究发现 ϵ -CL-20 的晶型转变与溶剂的偶极距有关, 在有偶极距的溶剂中加热 ($>70 \text{ }^\circ\text{C}$) 4 h 后, ϵ -CL-20 即发生晶型转变, 而在没有偶极距的溶剂中则不会发生变化。欧育湘等^[4] 研究了 ϵ -CL-20 在硝化甘油 (NG) 中的晶型稳定性, 研究结果表明其在 NG 中晶型未发生变化。

晶型反映的是晶体内部质点在三维空间周期性重复排列的规律, 溶解结晶中的多晶型现象常与溶剂性质有关, 寻找目的晶型生长的溶剂系统和操作条件是一项繁重的工作。目前针对 CL-20 的晶型转变研究主要集中在 CL-20 的转晶技术、热安定性及在一些溶解度较低的溶剂中的晶型稳定性方面, 但是在固体推进剂的制备工艺中, 为了使原材料达到工艺要求, 所使用的部分溶剂对 CL-20 有着较大的溶解度, 其中大多为混合溶剂, 因此考察 ϵ -CL-20 在这些溶剂体系中的结晶习性对其在固体推进剂中的应用有着重要的现实意义。定性判断 CL-20 晶型最简便最直观的方法为傅里叶变换红外光谱法 (FTIR)^[5], 且 CL-20 四种晶型

的晶体外貌也有较明显的区别, 通过扫描电镜 (SEM) 观察其形貌可以进行晶型的初步定性鉴别。本研究即采用 FTIR、SEM 对 ϵ -CL-20 在四种单一溶剂及不同体积比的混合溶剂体系中溶解结晶的晶型变化进行了初步研究, 为 ϵ -CL-20 的晶型控制及其在固体推进剂中的应用提供实验及理论依据。

2 实验条件

将 ϵ -CL-20 经 $(65 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ (此温度下 ϵ 晶型稳定存在^[6]) 恒温水浴烘箱干燥后, 分别称取 5 g 置于 100 mL 的单一溶剂或不同体积比的溶剂体系中, 充分搅拌至完全溶解 (单一溶剂乙醇、二氯甲烷中不溶), 置于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴烘箱中自然挥发, 待晶体重新析出后取样, 以 FTIR、SEM 表征样品的晶型, 进行定性判定。实验所涉及溶剂类型及配比见表 1。

3 结果与讨论

CL-20 常见的四种晶型无论在形状和晶胞参数方面都有较大的区别, 从晶系上来讲, 主要有正交和单斜两种。实验表明, CL-20 从不同溶剂中重结晶获得的晶型基本都包含在这四种晶型内。对炸药而言, 晶型直接影响其爆炸力, 溶解结晶中, 溶剂组成^[7]、温度和搅拌强度^[8] (它们都影响溶剂挥发速率) 是影响晶形的几个重要因素。表 2 列出了 ϵ -CL-20 在单一溶剂以及不同体积比混合溶剂体系中的溶解结晶类型。

收稿日期: 2010-07-07; 修回日期: 2010-09-30

作者简介: 宋振伟 (1983-), 男, 硕士研究生, 主要从事推进剂配方及工艺研究。e-mail: hmily-52@163.com

从表 2 可以看出,在单一溶剂乙醇和二氯甲烷中 ϵ -CL-20 没有发生晶型转变,而在丙酮和乙酸乙酯中溶解结晶, ϵ 晶型分别转变成了 α 型和 β 型。在体积比为 1 : 1 的混合溶剂体系中,除了乙醇-丙酮混合溶剂中转变成为 α 型外,其余混合溶剂均对其晶体结构没有影响,在体积比为 1 : 2 的混合溶剂体系中, ϵ -CL-20 在二氯甲烷-丙酮混合溶剂中发生转变,转变结果为 α 型。

3.1 单一溶剂对 ϵ -CL-20 晶型影响

ϵ -CL-20 在 A、B 两种溶剂中结晶晶体的 FTIR 结果见图 1,图 2 给出了其晶体与原始的 ϵ -CL-20 的 SEM 形貌对比情况。图 1 考察 1600 ~ 700 cm^{-1} 内的特征吸收 FTIR 曲线,CL-20 在乙醇(A)、二氯甲烷(B)两种溶剂中的试样与 ϵ -CL-20 原样品吸收峰一致。这说明这两种溶剂对 ϵ -CL-20 的分子结构没有影响,或

者说明该类溶剂有利于 CL-20 向 ϵ 晶型生长。

从图 2 可见,两种溶剂中获得的晶体形貌与原始的 ϵ -CL-20 一致,说明 ϵ -CL-20 未发生晶型的改变。

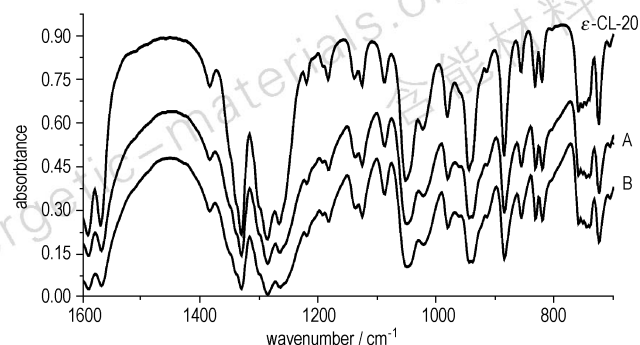


图 1 ϵ -CL-20 在溶剂 A、B 中的取样 FTIR 结果

Fig.1 FTIR of ϵ -CL-20 samples in solvents A and B

表 1 实验用溶剂类型及配比列表

Table 1 List of single solvent and mixed solvents system

Lable	A		B			C			D		
single solvent	Alcohol		Dichloromethane			Acetone			Ethyl acetate		
Lable	AC11	AD11	BC11	BD11	CD11	AD12	BC12	BD12	CD12	CD21	AC21
volume ratio of mixed solvent	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 2	1 : 2	1 : 2	2 : 1	2 : 1

表 2 CL-20 在单一溶剂和混合溶剂中的溶解结晶结果

Table 2 Different crystal types of CL-20 obtained from single or mixed solvents

single solvent	A		B			C			D		
crystal form	ϵ		ϵ			α			β		
mixed solvent	AC11	AD11	BC11	BD11	CD11	AD12	BC12	BD12	CD12	CD21	AC21
crystal form	α	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	α	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ

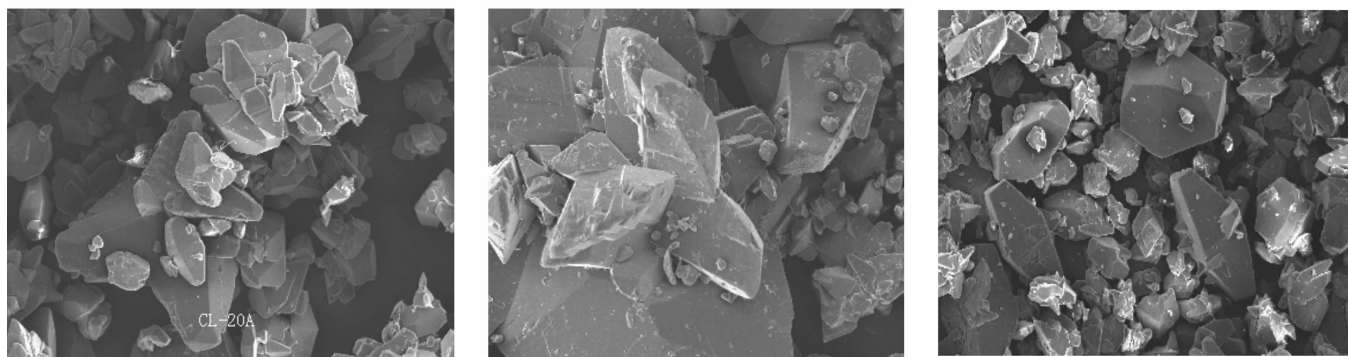


图 2 ϵ -CL-20 在 A、B 溶剂中试样及原样品 SEM 对比 (200X)

Fig.2 SEM photos of CL-20 samples obtained in solvents A and B

图3和图4分别给出了 ϵ -CL-20在丙酮(C)和乙酸乙酯(D)中获得的晶体的FTIR图谱和SEM形貌。

从图3可看出,溶剂C和溶剂D中的样品在 740 cm^{-1} 左右没有出现 ϵ -CL-20特有的中等强度的四重峰,说明其晶型已经发生了改变。溶剂C中的样品在 $1200\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 内存在三组形状相似的双重峰以及一个单峰,为 α -CL-20的特征吸收峰,且该样品FTIR图谱中在 3700 cm^{-1} 左右有一羟基峰,分析原因为 α -CL-20是以其晶格稳定的水合形式存在,而溶剂D中的样品在 $1200\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 内出现了四个明显的单峰组成的 β -CL-20的特征吸收。

由于在 ϵ -CL-20的溶液中溶解结晶为自然结晶过程,其在丙酮和乙酸乙酯中的析晶颗粒较不规整,因此电镜比例未能统一,但其大致形貌可见,从图4可以看出,在C溶剂中结晶的CL-20形状近似为立体菱形,而D溶液中的CL-20则为针状晶体,与 ϵ -CL-20的纺锤形晶型相异。结合FTIR分析表明,经过溶剂C、D溶解后自然挥发得到的样品发生了晶型的转变,且分别转变为 α 和 β 晶型。

3.2 混合溶剂对 ϵ -CL-20的晶型影响

混合溶剂对 ϵ -CL-20的晶型影响较为复杂,结晶结果与溶剂的种类和性质以及溶剂体积比有关。 ϵ -CL-20在体积比为1:1的AD、BC、BD、CD四种溶剂体系中的获得的晶体的FTIR结果如图5所示。

上述几种样品的FTIR图谱显示, ϵ -CL-20在体积比为1:1的AD、BC、BD、CD混合溶剂体系中自然挥发得到的晶体晶型未发生改变。 ϵ -CL-20在混合溶剂AC中的晶型发生了转变,为了便于比较,图6给出了 ϵ -CL-20在溶剂C及溶剂体系AC中样品结晶后的FTIR结果。

从图6可以看出, ϵ -CL-20在溶剂C以及溶剂体系AC中样品的FTIR图谱一致,结合标准图谱分析其为 α 晶型,而在单一溶剂A中的CL-20未发生晶型变化,可以认为溶剂A对存在其中的CL-20晶型稳定性有利,而溶剂C的存在对 ϵ -CL-20的晶型转变有促进作用,且作用方向倾向于形成 α 晶型,以下将从理论上分析CL-20在溶剂中产生晶型转变的内在因素。

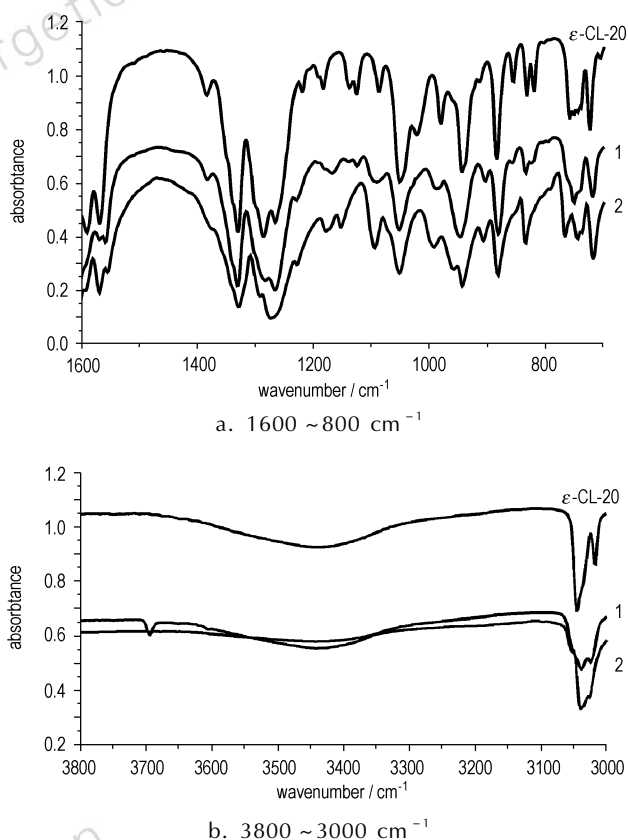
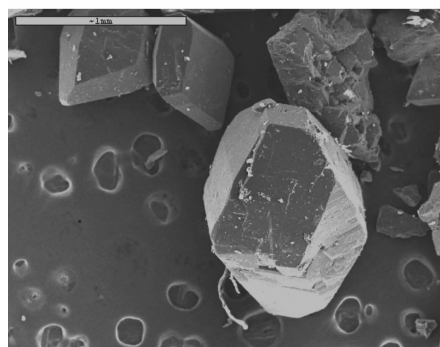
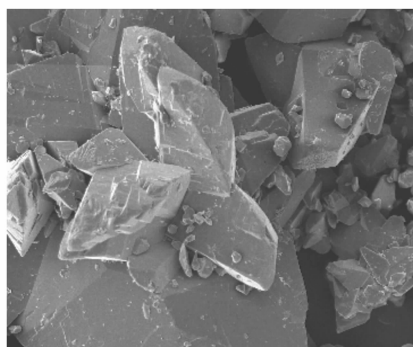


图3 ϵ -CL-20在溶剂C、D中的取样FTIR结果

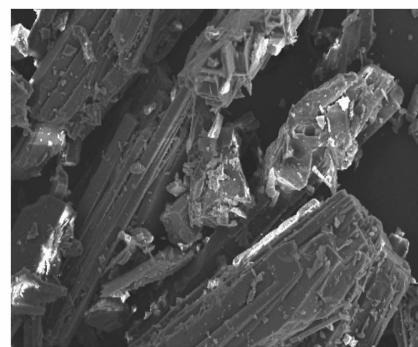
Fig.3 FTIR results of ϵ -CL-20 samples obtained in solvents C (1) and D (2)



CL-20 obtained in C



ϵ -CL-20



CL-20 obtained in D

图4 ϵ -CL-20在溶剂C、D中样品的SEM结果

Fig.4 SEM photos of CL-20 samples obtained in solvents C and D

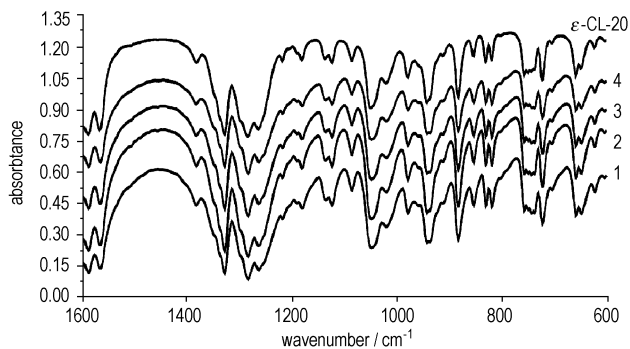


图 5 ϵ -CL-20 在 AD、BC、BD、CD 溶剂体系的取样 FTIR 结果
Fig. 5 FTIR of ϵ -CL-20 samples obtained in solvent AD (1)、BC (2)、BD (3)、CD (4) solvent systems

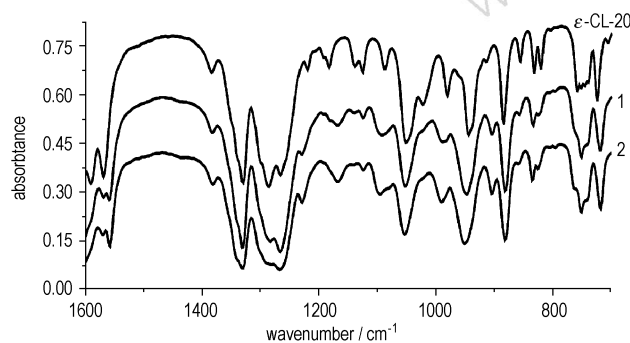


图 6 ϵ -CL-20 在溶剂 C 以及溶剂体系 AC 中的取样 FTIR 结果
Fig. 6 FTIR results of ϵ -CL-20 samples obtained in solvent A (1) and solvent system AC (2)

3.3 溶剂结构对 CL-20 结晶过程的诱导机制

首先,对于二氯甲烷和乙醇这种对 CL-20 溶解度极小的溶剂,这里涉及的是转晶而不是溶解结晶。因此,该类溶剂对 ϵ -CL-20 的作用主要表现在对其晶体结构的稳定性方面。但能否发生晶型转变,主要还是取决于该晶型自身结构的稳定性。表 3 给出了 ϵ -CL-20 向其它晶型转变过渡态结构的理论计算数据^[9]。

从表 3 的量子化学计算结果可以看出,CL-20 晶体由 $\epsilon \rightarrow \alpha$ 及 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 的晶型转变势垒相同,都为 $7.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,它们都只有一个 $-\text{NO}_2$ 基团发生旋转,这两种过渡态构型呈手性对称性,如同基态的 α 、 γ 晶型之间存在的手性对称关系一样。 $\epsilon \rightarrow \beta$ 转变势垒为负值,即无外界条件影响的前提下 β 晶型有向 ϵ 晶型转变的倾向。溶剂效应主要表现在溶剂的存在增大 CL-20 的晶型转变势垒,因此, ϵ -CL-20 的不良溶剂对稳定其晶型有一定的作用。

CL-20 在含有羰基的溶剂中溶解度较大,而在含有羟基或醚键的溶剂中溶解度较小,且实验结果显示在溶解度不同的溶剂中其转变与否有明显的不同,因此考虑 CL-20 的结晶类型可能与溶剂的分子结构有关。 ϵ -CL-20 在乙醇和二氯甲烷中基本不溶, ϵ -CL-20 在其中未发生晶型转变,分析原因可能为乙醇中的羟基有利于稳定 ϵ 晶型,阻碍其向不稳定晶型转变,而二

表 3 ϵ -CL-20 向其它晶型转变过渡态结构的理论计算数据

Table 3 Theoretically calculated results of transition state structures of ϵ -CL-20

transition	ν / cm^{-1}	ΔH_f / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	μ /Debye	HOMO /eV	LUMO /eV	ΔB_p / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	ΔE /eV
$\epsilon \rightarrow \alpha$	62.5	605.49	0.800	-12.32	-2.34	7.24	9.98
$\epsilon \rightarrow \beta$	54.2	597.74	0.611	-12.34	-2.25	-0.51	10.09
$\epsilon \rightarrow \gamma$	63.0	605.49	0.800	-12.32	-2.34	7.24	9.98

Note: ν is vibration frequency, ΔH_f is heat of formation, μ is dipole moment, ΔB_p is potential energy barrier.

表 4 单一溶剂和混合溶剂的物理化学参数

Table 4 Physical chemical parameters of the sole solvents and mixed solvents

solvents	Alcohol	Dichloromethane	Acetone	Ethyl acetate	AC
chemical potential / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-174.72	-68.97	-154.83	-323.19	-
R-evaporation rate ¹⁾	203	2750	1120	615	-
Dipole moment/D	1.69	1.14	2.91	1.78	-
solubility parameter / $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$	12.9	9.3	9.8	9.1	11.35
solubility	Slightly	insoluble	very	very	very
kinds of solvents	BC	AD	BD	CD	
volume ratio	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	
solubility parameter / $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$	9.55	11	9.2	9.45	
solubility	very	very	very	very	

Note: 1) R-evaporation rate is relatively evaporation rate which compared with butyl acetate whose value is defined 100.

氯甲烷立体电子效应而显惰性,对 ε -CL-20 的稳定存在有利。此外,溶剂分子结构决定了其物理化学参数,它们可能是诱导 CL-20 晶型转变的内在因素,表 4 列出了本研究所涉及的溶剂体系的物理化学参数。

从表 4 列出的四种溶剂的化学势可以看出,丙酮和乙酸乙酯的化学势较低,且对 CL-20 的溶解度较大,加入相同质量的 CL-20 所得溶液在溶剂逐渐挥发的过程中,CL-20 溶液由不饱和到饱和、过饱和,溶液的过饱和比逐渐升高,当溶液中的化学势大于结晶相的化学势时,CL-20 便结晶析出。只有使溶液质量浓度超过最初晶体的溶解度,晶体才能存在,而后继续生长。在结晶过程中,新的晶核成核速率取决于产生晶核所消耗的能量。以公式表示为:

$$N = k_v \exp \left[-\frac{k\sigma^3 V^3}{(kT^3)(\ln S)^2} \right]$$

式中, ΔG 为最大吉普斯能变化; N 表示成核速率, 颗粒/cm³·s; k_v 表示成核过程速率常数; σ 表示比表面能, MJ/m²; V 表示溶质的分子体积, cm³; k 为波尔兹曼常数; T 为溶液温度, K; S 为溶液过饱和比。由于几种溶剂的化学势的差异很大,因此,其过饱和比的差别造成了 CL-20 结晶过程的不同。另外,偶极矩也是影响溶解结晶类型的重要参数,并且偶极矩越大,溶剂的极性越强,越有利于 CL-20 的溶解和成长为较大的晶体。在 CL-20 的四种常见晶型中 α -CL-20 的晶胞体积最大^[1],发现 α -CL-20 具有最大的晶体体积,在丙酮中获得的晶体类型为 α 型也证实了这一点。

而对于混合溶剂体系,溶度参数是表征两种溶剂是否相容的一个较好的指标,同时也决定了 CL-20 在其中的结晶类型。当两种材料的溶度参数相近时,他们可以互相共混且有良好的相容性,由表 4 中可以看出,二氯甲烷、丙酮、和乙酸乙酯三者之间均可以很好的相容。对于混合溶剂的溶度参数通常采用下面的公式进行计算:

$$\delta = \delta_1 \Phi_1 + \delta_2 \Phi_2 \quad (1)$$

式中, Φ 代表溶剂在混合溶剂中所占的体积分数。乙醇的溶度参数稍高,且易于丙酮形成氢键,而氢键对于混合溶剂的溶度参数的影响较大,因为氢键对于提高溶解度有很大的影响,因此乙醇和丙酮的混合溶剂体系有一定的特殊性,当乙醇的含量高于丙酮时(体积比为 2:1),乙醇对 ε -CL-20 晶型的稳定作用占主要地位,此时的溶解结晶结果为 ε 晶型,而随着丙酮的含量升高(体积比为 1:1)时,混合体系的溶解结晶结果与单一的丙酮溶剂结晶结果一致,对比二氯甲烷-丙

酮体系,当溶剂的体积比为 1:1 时, ε -CL-20 溶解结晶未发生晶型转变,当体积比为 1:2 时,溶解结晶结果为 α 晶型,表明氢键的存在对混合溶剂体系性质的影响。乙酸乙酯是四种溶剂中溶度参数最小的,因此,混合溶剂体系中它的存在有利于形成 ε -CL-20,因此在体积比为 2:1、1:1 和 1:2 的含有乙酸乙酯的混合溶剂体系中所得到的晶体都是 ε 型。

4 结 论

通过对 ε -CL-20 在不同溶剂体系中溶解结晶的晶型对比,并结合溶剂的物理化学参数分析得到以下结论:

(1) 相同实验条件下, ε -CL-20 在乙醇、二氯甲烷中静置挥发后晶型未发生改变,而在丙酮、乙酸乙酯中静置溶解结晶得到的 CL-20 的晶型分别为 α 和 β 型。

(2) 相同实验条件下, ε -CL-20 在乙醇-乙酸乙酯、二氯甲烷-乙酸乙酯、丙酮-乙酸乙酯等溶剂体系中的溶解晶型均未发生变化,但在乙醇-丙酮(1:1)和二氯甲烷-丙酮(1:2)溶剂体系中发生了晶型的转变,转变结果与在丙酮中的结晶类型一致。

(3) 乙酸乙酯的存在有利于形成 ε -CL-20 晶型,对 CL-20 溶解度较小(或不溶)的溶剂(二氯甲烷和乙醇)对稳定 ε -CL-20 的晶体结构有一定的作用。

(4) 在混合溶剂体系中溶解结晶得到的晶体类型与溶剂体积比有关,晶型转变与否反应了溶剂在 ε -CL-20 晶型转变过程中的作用大小,晶型转变方向与偶极矩大的溶剂中结晶类型一致。

参考文献:

- [1] 欧育湘,贾会平,陈博仁,等. 六硝基六氮杂异伍兹烷四种晶型的晶体结构[J]. 火炸药学报, 1998, (4): 41-43.
OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren, et al. Crystal Structure of Four Polymorphs of Hexan-nitrohexaazaisowurtzitanes[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, (4): 41-43.
- [2] 吴文辉,王传印,欧育湘. 笼形含能化合物 HNIW 的结构与性能研究[J]. 火炸药学报, 2000(1): 28-30.
WU Wen-hui, WANG Chuan-yin, OU Yu-xiang. Studies on Structures and Properties of Caged Energetic Compound HNIW [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000(1): 28-30.
- [3] 刘进全,欧育湘,孟征,等. ε -HNIW 在不同溶剂中的晶型稳定性[J]. 含能材料, 2006. 14(2): 108-110.
LIU Jin-quan, OU Yu-xiang, MENG Zheng, et al. Polymorph Stability of ε -HNIW in Different Solvents [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 108-110.
- [4] 欧育湘,潘则林,陈博仁,等. 化合物 ε -HNIW 在硝化甘油中的晶型稳定性研究[J]. 火炸药学报, 1998(4): 40.

- OU Yu-xiang, PAN Ze-lin, CHEN Bo-ren, et al. Polymorph Stability of ε -HNIW in NG[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998(4): 40.
- [5] 欧育湘, 贾会平, 陈博仁. 六硝基六氮杂异伍兹烷的研究进展(3)——六硝基六氮杂异伍兹烷晶型研究[J]. *含能材料*, 1999, 7(2): 49-52.
- OU Yu-xiang, JIA Ping-hui, CHEN Bo-ren, et al. Research Progress of Hexanitrohexaazaisowurtzitane(3): Studies on Polymorphs of Hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(2): 49-52.
- [6] 欧育湘, 陈博仁, 贾会平, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的结构鉴定[J]. *含能材料*, 1995, 3(3): 1-6.
- OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren, JIA Ping-hui, et al. Structure identification of Hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1995, 3(3): 1-6.
- [7] TER HORST J H, GEERTAN R M, VAN DER HEUDN A E, et al. Antisolvent crystallization of me explosive compound RDX[C]// Proceedings of 14th international symposium on industrial crystallization. University of Cambridge; 1999.
- [8] GIOANNIS B D, JESTIN P, SUBRA P. Morphology and growth control of griseofulvin recrystallized by compressed carbon dioxide as antisolvent[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004. 262: 519-526.
- [9] 吴文辉, 王传印. 笼形化合物 HNIW 晶型转变的量子化学研究[J]. *兵工学报*, 1999. 20(4): 302-305.
- WU Wen-hui, WANG Chuan-yin. Quantum-Chemistry Studies On Polymorphic Conversions Of Caged Compound HNIW[J]. *Acta Armamentarii*, 1999. 20(4): 302-305.

Crystal Transition of ε -CL-20 in Different Solvent

SONG Zhen-wei, YAN Qi-long, LI Xiao-jiang, QI Xiao-fei, LIU Meng

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: ε -CL-20 was recrystallized from single (alcohol, dichloromethane, acetone and ethyl acetate) and mixed (alcohol-acetone, alcohol-ethylacetate, dichloromethane-acetone, dichloromethane-ethyl acetate and acetone-ethyl acetate with different volume ratio) solvents. The resulting crystal forms were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscope (SEM). ε -CL-20 changes its crystal form only when recrystallizing from acetone, ethyl acetate, and alcohol-acetone; while has little change from other solvents, particularly, from the mixed solvents. The types of recrystallized CL-20 are much dependent on the volume ratio of two components of the mixed solvents, and the crystal transition reflects the "solvent effect". The structure of the recrystallized CL-20 from mixed solvents composed of two components is identical with the one obtained from the component with higher dipole moment. This may be relate with solubility of ε -CL-20 in such solvents, while solubility is dependent on the dissolution parameters and the supersaturation degree of the solution.

Key words: physical chemistry; CL-20; recrystallization; crystal transition

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.009