

文章编号: 1006-9941(2010)03-0247-05

N-甲基-N'-甲氧基偶氮-N-氧化物结构和性能的理论研究

熊 鹰¹, 舒远杰¹, 殷 明¹, 龙新平², 左玉芬¹, 王新锋¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 基于密度泛函理论研究了 N-甲基-N'-甲氧基偶氮-N-氧化物(MMDO)的结构、生成焓、密度和热分解机理,同时对其硝胺异构体二甲基硝胺(DMNA)进行了对比研究。结果表明: MMDO 的 Z 式构型比 E 式构型稳定性更好,为主要存在形式;两种构型之间的异构化能垒高于热分解能垒,在热分解的条件下不会发生 Z-E 异构化反应; Z-MMDO 的生成焓($42.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)明显高于其硝胺异构体 DMNA($-12.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),热稳定性也好于 DMNA,但密度($1.331 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)略低于后者($1.363 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$); $\text{CH}_3\text{O}-\text{N}$ 和 CH_3-O 断裂为 MMDO 的两条竞争热分解途径。

关键词: 物理化学; 甲氧基偶氮-N-氧化物; 结构; 性能; 热分解机理

中图分类号: TJ55; O643.1

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.002

1 引 言

N-烷基-N'-烷氧基偶氮-N-氧化物(N-alkyl-N'-alkoxydiazene-N-oxides, AADOs)是目前最常用硝胺类含能化合物的异构体。与硝胺化合物相比,AADOs 的研究还非常少,直到 20 世纪末才有一些单位(主要是俄罗斯科研院的化物所和有机所)开始关注这类化合物。目前他们已经合成了数十种此类化合物,并对其热化学性质和热分解动力学进行了一些实验研究。AADOs 相对硝胺类化合物具有燃烧温度更低、热稳定性更高、化学反应性更低等优点,部分化合物还具有更高的熔点^[1-6],因此在高能推进剂领域有很好的应用前景,也可以作为无烟火体发生剂。N-甲基-N'-甲氧基偶氮-N-氧化物(MMDO)是 AADOs 中最重要的成员之一,不仅是此类化合物中的模型化合物,还具有较高的能量。本课题组在与俄罗斯合作交流的基础上,从理论上系统研究了 MMDO 的结构、性能和热分解机理,对 $-\text{N}(\text{O})=\text{NO}-$ 基团进行了重点关注,并与其硝胺异构体二甲基硝胺(DMNA)进行了对比研究,旨在为 AADOs 日后在高能炸药和含能气体发生剂组分中应用提供理论基础。

2 计算方法

采用密度泛函理论中的 B3LYP 方法^[7],在 6-311G(d,p)水平下优化了 MMDO 及其各反应通道中的稳定点和过渡态的结构,并在相同计算水平下进行了频率分析,以确定过渡态和局部极小点的结构及零点振动能,自洽场收敛标准为程序内定值。对多重度为 1 的体系,由于限定性和非限定性计算给出的结果基本相同,文中采用的是限定性计算;对多重度为 2 的自由基,采用的是非限定性计算。为得到更可靠的能量预测,进一步在 G3MP2B3^[8]水平下对反应物、产物和过渡态进行了能量计算。由于 G3MP2B3 方法默认的优化过程为对稳定点的优化,所以计算过渡态时,将组合方法中的各个步骤拆开计算,然后按照特定的组合规则手动计算能量。用自然键轨道(NBO)理论^[9]分析了分子的电子结构、成键情况及轨道间相互作用。利用原子化方案^[10]计算了 MMDO 的生成焓(HOF)。在全优化分子几何构型的基础上,基于 $0.001 \text{ e}/\text{Bohr}^3$ 的等电子密度面所包围的体积空间,运用 Monte-Carlo 方法求得 MMDO 分子的摩尔体积(简称 Bader 体积),进而求得化合物的 Bader 密度^[11]。所有的量子化学计算都采用 Gaussian 03 软件包^[12]完成。

用 Materials Studio(MS)软件中的 Ploymorph 模块^[13],计算了 MMDO 的晶体密度并与 Bader 密度进行对比。首先采用全电子 DFT 程序 Dmol3 对气相单分子进行了几何结构的优化计算。计算中使用缀加极

收稿日期: 2009-09-21; 修回日期: 2009-10-26

基金项目: 中俄国际合作项目(No.10610194; No.11011120241/A0401)

作者简介: 熊鹰(1978-),女,硕士,助研,主要从事含能材料的相关理论研究和热分析实验研究。e-mail: bearhawk1@163.com

通讯联系人: 舒远杰,研究员。e-mail: syjfree@sohu.com

化函数的双数值(DNP)基组,交换相关密度泛函采用广义梯度近似,使用PBE格式。晶体预测中的库仑相互作用采用Ewald加和,力场用Dreiding。总能量的收敛精度取 10^{-6} Hartree。

3 结果与讨论

3.1 分子的几何构型

MMDO分子由于 $N=N$ 双键的存在,具有Z式和E式两种构型。俄罗斯化物所的实验研究发现Z式异构体比E式异构体稳定性更好,在热分解的条件下不会发生Z-E异构化反应,推测异构化反应活化能要高于热分解的反应活化能^[4]。对这一实验结果,我们从理论上进行了验证。

将MMDO分子的两种构型分别在B3LYP/6-311G(d,p)水平下进行了几何优化计算。Z-MMDO与E-MMDO中的C、N、O原子都位于同一个平面内,前者的N(1)—O(4)和N(2)—C(9)键长比后者分别短0.025 Å和0.013 Å,具有更紧密的结构。在B3LYP/6-311G(d,p)和G3MP2B3水平下的

能量计算结果为Z式构型比E式构型的能量约低18 kJ·mol⁻¹,表明Z式构型相对更稳定,这与俄罗斯研究者的实验结果一致。在B3LYP/6-311G(d,p)水平下优化计算了MMDO的两种构型之间相互转化的过渡态,所得结构满足有且仅有一个虚频(-1033.33 cm⁻¹),其几何优化构型和虚频对应的振动方向如图1中TS(Z-E)所示。经内禀反应坐标(IRC)分析,反向、正向分别对应MMDO的E式和Z式构型,从而确定此结构即为MMDO发生Z-E异构的过渡态。由于 $N=N$ 双键旋转的限制,无论Z-MMDO还是E-MMDO要经过过渡态TS(Z-E)发生异构化反应的能垒都很高,在B3LYP/6-311G(d,p)和G3MP2B3水平下,Z式向E式转化的能垒分别为247.70 kJ·mol⁻¹和262.57 kJ·mol⁻¹,逆反应能垒分别为229.76 kJ·mol⁻¹和244.03 kJ·mol⁻¹(图2),因此两种构型之间不容易发生相互转化,从而证实了俄罗斯研究者的实验结果。本文主要对Z-MMDO进行系统研究(下文中的MMDO,除非特别说明,均为Z式结构)。

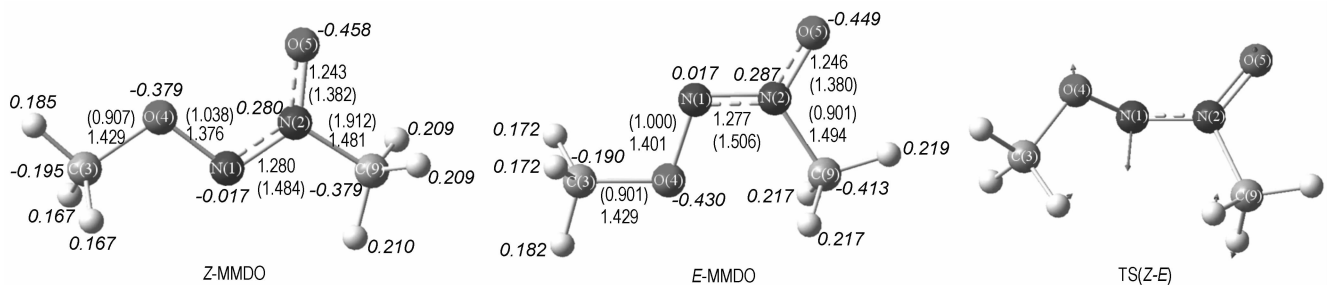


图1 Z-MMDO、E-MMDO和TS(Z-E)的几何优化结构(键长(Å),括号里为Wiberg键级,斜体为NBO键级)

Fig.1 Optimized structures of Z-MMDO, E-MMDO and TS(Z-E) (bond lengths(Å), wiberg bond orders in brackets, NBO charges in italic type)

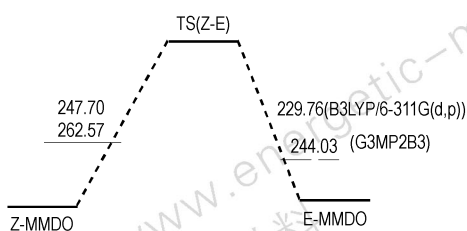


图2 Z-MMDO与E-MMDO间的异构化能垒示意图(含零点校正能)

Fig.2 Isomerization energy barriers between Z-MMDO and E-MMDO (corrected by zero-point energy)

3.2 电子结构及共轭性

自然键轨道(NBO)理论分析发现,Z-MMDO中

的 $N(1)=N(2)$ 键和 $N(2)=O(5)$ 键的Wiberg键级分别为1.484和1.382,明显处于标准的单键(1.0)和双键(2.0)之间。此外,NBO分析得出的二阶稳定化能 $E(2)$ 可以定量描述电子从供体轨道Donor(i)离域到受体轨道Acceptor(j)的趋势大小。 $E(2)$ 越大表明供体轨道与受体轨道的相互作用越强,供体轨道提供电子给受体轨道的趋势越大。表1列出了Z-MMDO中42 kJ·mol⁻¹以上的二阶稳定化能 $E(2)$,表中LP表示孤对电子,BD*表示反键自然键轨道。可以看出,O(5)上的孤对电子对其间位上 $N(1)-N(2)$ 键的反键轨道有非常强的离域作用。此外,O(4)与 $N(1)-N(2)$ 之间也存在 $P-\pi$ 共轭,O(5)与 $N(2)-C(9)$ 之间还存在 $P-\sigma$ 共轭。

表 1 Z-MMDO 中的部分二阶稳定化作用能 $E(2)$

Table 1 Partial second-order stabilization interaction energy of Z-MMDO

donor (<i>i</i>)	acceptor (<i>j</i>)	$E(2)$ kJ · mol ⁻¹
LP(1) N(1)	BD* (1) N(2)—O(5)	45.86
LP(2) O(4)	BD* (2) N(1)—N(2)	117.53
LP(2) O(5)	BD* (1) N(1)—N(2)	69.71
LP(2) O(5)	BD* (1) N(2)—C(9)	57.36
LP(3) O(5)	BD* (2) N(1)—N(2)	509.95

3.3 生成焓和密度

生成焓和密度是衡量含能材料爆轰性能的两个重要参数,是设计新的含能化合物必须考虑的因素,因此对生成焓和密度的估算非常必要。Lempert^[4] 研究小组采用压力计法,通过测量饱和蒸汽压与温度的关系计算出 MMDO 的气态生成焓为 41.0 kJ · mol⁻¹,并得出每个—ON=N(O)—基团对新型 N-烷基-N'-烷氧基偶氮-N-氧化物的气相生成焓平均贡献值为 126.2 kJ · mol⁻¹。本研究采用原子化方案,计算了 Z-MMDO 的气态标准生成焓 ΔH_f° (298 K),在 B3LYP/6-311 + G(2df,2p) 水平下为 42.50 kJ · mol⁻¹,与实验值 41.0 kJ · mol⁻¹ 吻合很好。而其同分异构体 DMNA 在 B3LYP/6-311 + G(2df,2p) 水平下的气态标准生成焓 ΔH_f° (298 K) 仅为 -12.74 kJ · mol⁻¹。可见,含—ON=N(O)—基团的 Z-MMDO 的生成焓明显高于含—NNO₂ 的 DMNA。

肖鹤鸣等^[11] 对 32 种化合物的研究表明,B3LYP/6-31G(d,p) 水平下计算的 Bader 密度与实验值符合最好,能够较好地重现实验,于是本文的密度计算也在 B3LYP/6-31G(d,p) 水平下进行。由于理论预测采用的是 Monte-Carlo 方法,具有随机性,计算次数太少会有一定的误差,所以本文采用 Monte-Carlo 方法预测分子体积时,计算了 200 次取平均值,并用关键词 IOP(6/45=5000) 增加点的密度以增加积分的精度。计算结果表明,Z-MMDO 的密度为 1.331 g · cm⁻³,DMNA 的密度为 1.363 g · cm⁻³,前者比后者略低。

采用 MS 程序中的 Polymorph 模块进行晶体模拟,从理论上计算了化合物 Z-MMDO 的晶体密度。由于 88.6% 的有机化合物的晶体结构的空群都为 P21/C、P-1、P212121P21、C2/C 或 P21^[14],我们研究了这五类空群的 902 个晶体结构。结果表明,Polymorph 模块比 Monte-Carlo 方法预测的密度值偏低,最高密度也不超过 1.259 g · cm⁻³。能量最低时,空群为 P21/C,晶体密度为 1.258 g · cm⁻³。采用同样的方法对 DMNA 的晶体密度进行了对比计算,能量最低

时,空群为 C2/C,晶体密度为 1.294 g · cm⁻³。与 Monte-Carlo 方法得到的结论一致,Z-MMDO 的密度比 DMNA 略低。

3.4 热分解机理研究

俄罗斯化物所的 Lempert 研究小组用布氏压力法在 270 ~ 330 °C 下研究了气相 MMDO 的热分解动力学,得出 $\lg A = 14.5 \text{ s}^{-1}$, $E_a = 204 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[4],按经验推测反应是由 N—OCH₃ 键断裂开始的。为验证以上实验结论,并进一步了解 Z-MMDO 分解的微观过程,对 Z-MMDO 的热分解机理进行了比较系统的理论研究。

从图 1 所示的键级计算结果看,C(3)—O(4)、N(2)—C(9) 和 O(4)—N(1) 具有较小的键级,分别为 0.908、0.912 和 1.038。因此,这三个键是可能的热分解引发键。从分子的几何结构上看,C(3) 和 C(9) 上的 H 原子向 N(1) 上转移,也是可能的热分解起始步。本文对以上五种热分解途径分别进行了计算,得到的中间体、过渡态以及产物的几何优化构型如图 3 所示,对应的能垒如图 4 所示。

途径 1 为 C(3)—O(4) 键断裂生成 CH₃ 自由基和中间体 M1-1,其断裂能在 B3LYP/6-311G(d,p) 和 G3MP2B3 两种计算水平下的值分别为 202.92, 244.15 kJ · mol⁻¹。随着 CH₃ 的消除,Z-MMDO 的大共轭结构被破坏,N(1)—N(2) 键长由 1.280 Å 增加到 1.477 Å,N(1)—O(4) 的键长由原来的 1.376 Å 缩短至 1.191 Å,可见,M1-1 容易进一步消除 NO。在 B3LYP/6-311G(d,p) 和 G3MP2B3 水平下 NO 断裂的能垒分别仅为 30.17 kJ · mol⁻¹ 和 90.53 kJ · mol⁻¹。

途径 2 为 N(2) 上的 CH₃ 断裂,其断裂能在以上两种计算水平下分别为 237.36, 276.97 kJ · mol⁻¹,均高出 O(4) 上的 CH₃ 断裂能 30 kJ · mol⁻¹ 以上。得到的中间体 M2-1 中 N(1)—N(2) 键和 N(2)—O(5) 键的键长分别缩短了 0.051 Å 和 0.021 Å,C(3)—O(4) 键的键长几乎没变,而 N(1)—O(4) 键从 Z-MMDO 中的 1.376 Å 伸长到 1.421 Å,由此说明 M2-1 容易发生 CH₃O 断裂。能量计算也表明 M2-1 经过过渡态 TS2-1 消除 CH₃O 所需越过的能垒很低,在 B3LYP/6-311G(d,p) 和 G3MP2B3 水平下分别为 14.69, 20.81 kJ · mol⁻¹。

途径 3 为 N(1) 上 CH₃O 断裂,在 B3LYP/6-311G(d,p) 和 G3MP2B3 水平下断裂能分别为 214.58, 244.04 kJ · mol⁻¹,与途径 1 中 CH₃ 断裂能非常接近,特别是在 G3MP2B3 水平下,两者几乎相等。CH₃O 断

裂后形成的中间体 M3-1 中 N(1)—N(2) 键长缩短了 0.033 Å, 而 N(2)—C(9) 伸长了 0.017 Å, 因此 CH₃ 断

裂可能是随后发生的次级反应。在以上两种计算水平下 CH₃ 断裂能分别为 52.19, 58.79 kJ · mol⁻¹。

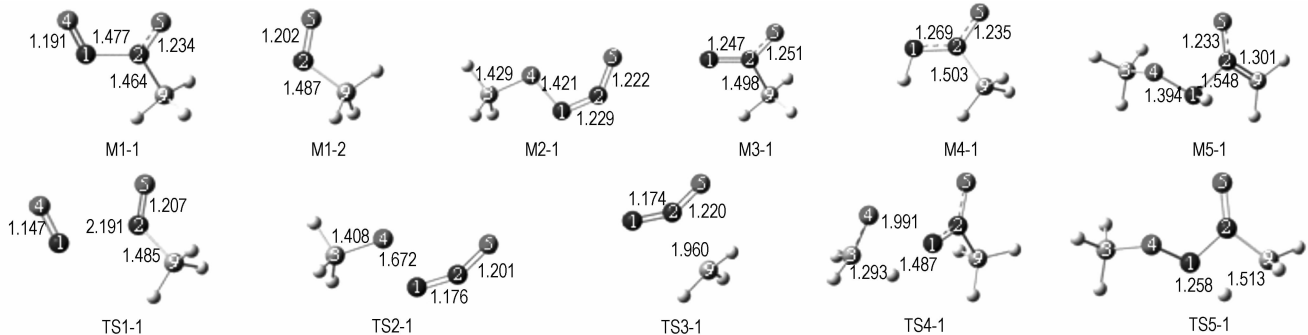


图 3 过渡态和中间体的几何优化构型示意图(键长单位: Å)

Fig. 3 Optimized structures of the transition states and intermediates

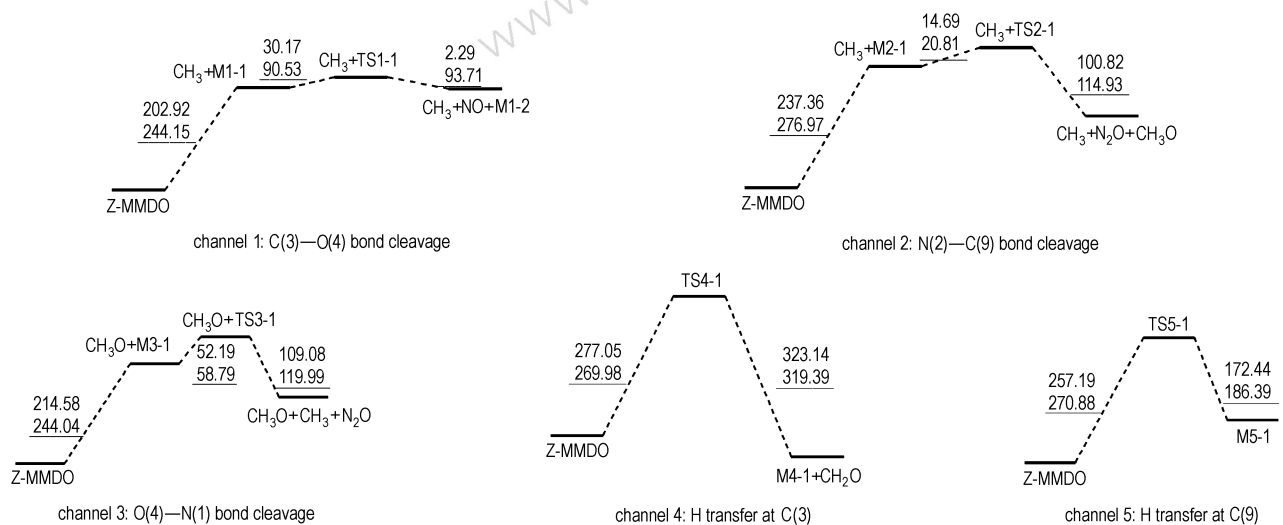


图 4 Z-MMDO 在 B3LYP/6-311G(d,p) 和 G3MP2B3 (下划线表示) 水平下的热分解途径及能垒(含零点校正能, kJ · mol⁻¹)

Fig. 4 Reaction channels and energy barriers of the thermal decomposition of Z-MMDO calculated at B3LYP/6-311G(d,p) and G3MP2B3 (underlined)

途径 4 为 C(3) 上的 H 原子向 N(1) 上转移, 得到的过渡态 TS4-1 中 O(4)—N(1) 键长已伸长至 1.991 Å, 进一步的内禀反应坐标 (IRC) 分析表明, 这一 H 转移过程和 O(4)—N(1) 键断裂是协同发生的, 即通过过渡态 TS4-1 直接分解为甲醛 CH₂O 和中间体 M4-1。在 B3LYP/6-311G(d,p) 和 G3MP2B3 水平下 C(3) 上的 H 向 N(1) 上转移的能垒分别为 277.05, 269.98 kJ · mol⁻¹, 高于途径 3 中 CH₃O 直接的断裂能。

途径 5 为 C(9) 上的 H 原子向 N(1) 上转移, 得到的中间体如图 3 中 M5-1 所示, 在 B3LYP/6-311G(d,p) 和 G3MP2B3 水平下, 正反应能垒分别为 257.19, 270.88 kJ · mol⁻¹, 逆反应能垒分别为 172.44, 186.39 kJ · mol⁻¹, 后者远远小于前者。

根据以上计算结果, 途径 1 和途径 3 的初始热分解能垒接近, 比其他三种途径的热分解能垒更低, 从能量的角度看应该为 MMDO 的两条竞争性的热分解途径。对 E-MMDO 而言, 途径 1 在 B3LYP/6-311G(d,p) 和 G3MP2B3 水平下的键断裂能分别为 186.32, 226.81 kJ · mol⁻¹; 途径 3 在以上两种计算水平下的键断裂能分别为 190.18, 225.50 kJ · mol⁻¹。可见, 这两条主要热分解途径的能垒小于 Z-E 之间的异构化化能垒, 再考虑到熵的因素, 热分解条件下不会发生异构化反应, 印证了俄罗斯研究者的实验结论^[4]。需要说明的是以上途径中的键断裂反应都为均裂, 异裂的键断裂能都在 1000 kJ · mol⁻¹ 以上, 难于发生。为便于比较, 也计算了相同水平下 DMNA 的热分解能垒。DMNA 的热分解机理为 NO₂ 断裂^[12], 在 B3LYP/6-311G(d,p) 和 G3MP2B3

其断裂能分别为 167.13, 189.95 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 明显低于 MMDO 的热分解能垒, 从而证实了 MMDO 具有更好的热稳定性。

4 结 论

MMDO 分子中 $\text{—ON}=\text{N}(\text{O})\text{—}$ 基团具有 Z 式和 E 式两种构型, Z 式构型比 E 式稳定性好, 为主要存在形式。由于 $\text{N}=\text{N}$ 双键旋转的限制, Z 式和 E 式之间发生异构化非常困难, 高于其热分解反应能垒。生成焓和密度的计算值表明, MMDO 的生成焓远远高于其硝胺异构体 DMNA, 但密度比 DMNA 稍低。

对 Z-MMDO 的五种可能热分解途径进行了系统计算研究, 发现 $\text{CH}_3\text{O—N}$ 和 $\text{CH}_3\text{—O}$ 断裂为主要的初始热分解机理。 $\text{CH}_3\text{O—N}$ 和 $\text{CH}_3\text{—O}$ 的断裂能都明显高于 MMDO 的硝胺异构体的热分解初始步 C—NO_2 断裂的能垒, 证实了 N-烷基-N'-烷氧基偶氮-N-氧化物比硝胺化合物具有更好的热稳定性。

参考文献:

- [1] Zyuzin I N, Golovina N I, Fedorov B S, et al. Synthesis and structure of 2,3,6,8,10,13,14-heptaaza-6,8,10-trinitro-4,12-dioxapentadeca-2,13-diene 2,14-bisoxide[J]. *Russ Chem Bull*, 2003, 52(3): 761–763.
- [2] Zyuzin I N, Netchiporenko G N, Golovina N I, et al. Synthesis and structure of di(NON-azoxy) formals and some related N-alkyl-N'-alkoxydiazene N-oxides[J]. *Russ Chem Bull*, 1997, 46(8): 1421–1429.
- [3] Zyuzin I N, Lempert D B. Synthesis and properties of N-alkyl-N'-methoxydiazene N-oxides[J]. *Russ Chem Bull*, 1985, 34(4): 753–756.
- [4] Zyuzin I N, Lempert D B, Netchiporenko G N. Kinetics of thermal decomposition of N-Alkyl-N'-methoxydiazene-N-oxides in the gas phase[J]. *Russ Chem Bull*, 1988, 37(7): 1329–1332.
- [5] Zyuzin I N, Lempert D B. Ways to create fuels for stoichiometric gas-generating CHNO-compositions with low ammonium nitrate fraction[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32(1): 42–51.
- [6] Zyuzin I N, Golovina N I. 1,1-Bis(methoxy-NNO-azoxy)ethane. Synthesis and X-ray diffraction analysis[J]. *Russ Chem Bull*, 2008, 57(3): 632–637.
- [7] Becke A D. Density functional thermochemistry III. The role of exact-exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648.
- [8] Baboul A G, Curtiss L A, Redfern P C, et al. Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies[J]. *J Chem Phys*, 1999, 110(16): 7650–7657.
- [9] Weinhold F. Natural Bond Orbital methods. In Encyclopedia of Computational Chemistry[M]. John Wiley & Sons: Chichester, U. K. 1998, 3: 1792.
- [10] 周歌. 几种笼状含能材料及均三嗪类分子器件的理论研究[D]. 成都: 四川大学, 2004.
ZHOU Ge. Theoretical investigation on several kinds of caged energetic materials and the molecular devices of s-triazine series [D]. Chengdu: Sichuan University, 2004.
- [11] 邱玲, 肖鹤鸣. 由量子化学计算快速预测含能材料晶体密度的简易新方法—HEDM 的定量分子设计[J]. 含能材料, 2006, 14(2): 158.
QIU Ling, XIAO He-ming. New simple method for rapid predicting crystalline densities of energetic materials based on quantum chemistry-quantitative molecular design of HEDM [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 158.
- [12] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98, Revision D. 3[M]. Gaussian, Inc, Pittsburgh PA, 1998.
- [13] Lommerse J P M, Motherwell W D S, Ammon H L, et al. A test of crystal structure prediction of small organic molecules[J]. *Acta Cryst B*, 2000, 56: 697.
- [14] Belsky V K, Zorkii P M. Distribution of organic homomolecular crystals by chiral types and structural classes [J]. *Acta Crystallographica Section A*, 1977, 33(6): 1004–1006.
- [15] 舒远杰. 二甲基硝胺气相热分解研究进展[J]. 含能材料, 2003, 11(2): 103–106.
SHU Yuan-jie. A review on the gas phase thermal decomposition of dimethylnitramine(DMNA) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(2): 103–106.

Theoretical Study on Structure and Properties of N-Methyl-N'-methoxydiazene-N-oxide

XIONG Ying¹, SHU Yuan-jie¹, YIN Ming¹, LONG Xin-ping², ZUO Yu-fen¹, WANG Xin-feng¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China; 2. CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The structure, enthalpy of formation, density and thermal decomposition mechanism of N-methyl-N'-methoxydiazene-N-oxide (MMDO) were studied based on density functional theory, and compared with its nitramino-isomer dimethylnitramine (DMNA). Results show that Z-conformation of MMDO is more stable than that of E-conformation, and Z-conformation of MMDO is the main existence form. The energy barriers of isomerizations between Z and E forms are higher than that of thermal decomposition, accordingly the isomerizations do not occur in the conditions of thermal decomposition. The enthalpy of formation ($42.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) and thermal stability of Z-MMDO are higher than that of its nitramino-isomer DMNA ($-12.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). However the density ($1.331 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) of Z-MMDO is slightly lower than that of DMNA ($1.363 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). $\text{CH}_3\text{O—N}$ and $\text{CH}_3\text{—O}$ dissociations are two competitive thermal decomposition ways of MMDO.

Key words: physical chemistry; methoxydiazene-N-oxide; structure; property; thermal decomposition mechanism

CLC number: Tj55; O643.1

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.002