

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.03.001

2,6-双(二硝基亚甲基)-1,3,4,5,7,8- 六硝基十二氢二咪唑[4,5-b:4',5'-e] 吡嗪分子结构及性能的理论计算*

祝洁^① 许登^② 王鹏程^②

①南京农业大学理学院(江苏南京,210095)

②南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 设计了一种新型高能量密度化合物2,6-双(二硝基亚甲基)-1,3,4,5,7,8-六硝基十二氢二咪唑[4,5-b:4',5'-e]吡嗪(DNNIP)。首先在B3PW91/6-31G++(d,p)水平下对目标分子进行优化,通过键长和键级的比较分析,判断母环的五元环侧链处N—NO₂键为分解引发键,其键解离能是96.40 kJ/mol;然后,基于静电势改进的蒙特卡洛法推测出该化合物的理论密度为2.07 g/cm³,采用等键反应计算出生成热为1 907.33 kJ/mol,并进一步计算出DNNIP的爆速为10.35 km/s,爆压为51.47 GPa,爆轰性能明显优于现有常见含能材料。DNNIP的撞击敏感度为12 cm,与CL-20接近;能级差为0.158 78 a.u.(4.32 eV),光热稳定性较高,并且通过态密度分析认为硝基是分子中相对敏感位置。

[关键词] 2,6-双(二硝基亚甲基)-1,3,4,5,7,8-六硝基十二氢二咪唑[4,5-b:4',5'-e]吡嗪;高能量密度化合物;密度泛函理论;爆轰性能预测;敏感度预估

[分类号] O641

Computational Study on the Chemical Structure and Explosive Properties of 2,6-Bis(dinitromethylidene)-1,3,4,5,7,8-hexanitrododecahydrodiimidazo [4,5-b:4',5'-e]pyrazine

ZHU Jie^①, XU Deng^②, WANG Pengcheng^②

① College of Sciences, Nanjing Agricultural University (Jiangsu Nanjing, 210095)

② School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] A novel high energetic density compound, 2,6-bis(dinitromethylidene)-1,3,4,5,7,8-hexanitrododecahydrodiimidazo[4,5-b:4',5'-e]pyrazine (DNNIP), was designed. The molecular structure was firstly optimized under B3PW91/6-31G++(d,p) level with Gaussian Software. After bond length and bond order analysis, it was found that decomposition would be initiated from the rupture of N—NO₂ bond on imidazole ring with a bond dissociation enthalpy (BDE) of 96.4 kJ/mol. Its density was evaluated to be 2.07 g/cm³ based on improved Monte Carlo method by electrostatic potential distribution, and formation heat was calculated as about 1907.33 kJ/mol from isodesmic reaction. From two parameters above, detonation velocity and pressure were calculated to be 10.35 km/s and 51.47 GPa, respectively, which were obviously better than those of common energetic materials. The evaluated impacting sensitivity of target compound having a significance in treatment is about 12 cm, which is close to that of CL-20. Energy gap between HOMO and LUMO [ΔE (LUMO-HOMO)] is 0.15878 a.u.(4.32 eV) indicating the stable molecular structure under general conditions. —NO₂ is supposed to be located at the sensitive sites within molecular structure according to the density of state (DOS) analysis.

[KEYWORDS] 2,6-bis(dinitromethylidene)-1,3,4,5,7,8-hexanitrododecahydrodiimidazo[4,5-b:4',5'-e]pyrazine; high energetic density compound; density functional theory; explosive properties prediction; sensitivity prediction

* 收稿日期:2017-12-26

基金项目:国家自然科学基金(11702141)

作者简介:祝洁(1988-),女,博士,讲师,主要从事含能化合物的设计与合成研究。E-mail:zhujie@njau.edu.cn

通信作者:王鹏程(1985-),男,博士,副教授,主要从事含能化合物的设计与合成研究。E-mail:alexwpc@njust.edu.cn

引言

为了能快速有效地寻找出性能更优异的现有含能材料的替代品,新型含能材料的设计与理论研究是含能材料领域的一个重要研究方向^[1-5]。以咪唑、吡啶或吡嗪环为母体的一些多硝基化合物,例如:1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI)、3,5-二氨基多硝基吡啶、2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)等已经被证实具有很好的性能^[6-9]。将这些母体结合起来,形成的双环母体化合物往往能增强其各项性能。典型的有双五元环构成的四硝基四氮杂双环辛烷(双环-HMX)、双六元环构成的1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂十氢化萘(TNAD)、五元和六元环构成的2,5,7,9-四硝基-2,5,7,9-四氮杂双环[4,3,0]壬酮-8(K-56),但是这3类含能材料均存在各自的缺点,双环-HMX中的环张力过大会导致母环稳定性较低,并且在硝化反应时易开环;TNAD的碳、氢含量较高,氧平衡偏低;K-56的水稳定性较差,易潮解^[10-12]。

在此基础上,为了追求更好的各项性能,研究人员尝试将双环拓展成三环母体,形成“565”或“666”结构的目标化合物,其中“565”结构因为较低的碳含量、较小的环张力、较小的多硝基间位阻成为被重点关注的母体^[13]。本课题组已设计出基于硝基胍的“565”三环化合物1,3,4,5,7,8-六硝基八氢二咪唑[4,5-b:4',5'-e]吡嗪-2,6-(1H,3H)-N,N'-二亚硝胺(ONIP),并预测其具有优异的爆轰性能^[14]。

笔者在前述的基础上进行改进,设计了一种母环化学稳定性更好、爆轰性能更优的新型高密度化合物:2,6-双(二硝基亚甲基)-1,3,4,5,7,8-六硝基十二氢二咪唑[4,5-b:4',5'-e]吡嗪(DNNIP,图1)。然后,借助于量子化学手段,对该物质的结构及性能进行分析预测。

1 计算方法

计算借助于 Gaussian 03 软件,在 B3PW91/6-31G++(d,p)水平下进行。分子的结构预先进行无约束优化,以确保分子是势能面上极小值且振动分析无虚频。在优化结构的基础上,采用蒙特卡罗(Monte-Carlo)法计算分子体积,并且设定 iop(6/46)为 2000 以减小随机波动导致的误差;键级(bond order, BO, 无量纲)采用 Wiberg 键级,通过

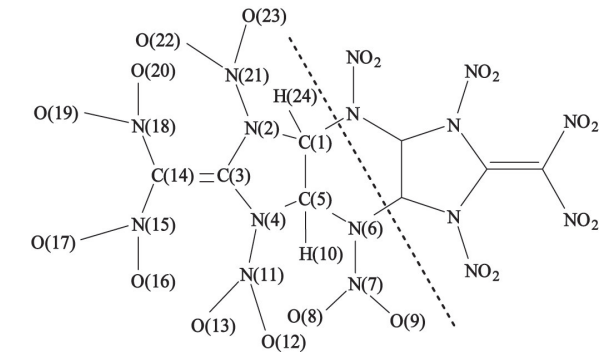


图 1 DNNIP 分子结构及原子编号

Fig. 1 Molecular structure and atomic numbering of DNNIP

NBO(natural bond orbital)计算,获取并对最弱键级计算其键解离能(BDE);通过设计等键反应,根据计算出的焓值获得标准摩尔生成热(HOF)。

2 结果与讨论

2.1 几何结构与键的变化

将表 1 中 DNNIP 几个典型的键长与标准键长进行对比,母环内咪唑环上的 C—N 键主要呈收缩趋势,键长变短,而吡嗪环上的 C—N 键则被拉长,因此设计合成路线时,更需要考虑如何合成六元环。总体而言,母环多数键变短,结构变紧凑,这有助于提高母体稳定性;而母环外的大多数键均有所拉长,这将导致键强度的减弱,其中又以 N(2)—N(21)键长增加最为明显,达到 0.151 3 nm。这表明,分子最容易裂解的是 N—NO₂ 处的 N—N 键。

表 1 DNNIP 中的键长和键级

Tab. 1 Typical bond length and bond order of DNNIP molecule

键型	序号	键长/nm	键级
C—C	C(1)—C(5)	0.157 0	0.836 9
	C(3)—C(14)	0.135 1	1.301 9
C—N	C(1)—N(2)	0.144 5	0.848 0
	C(3)—N(2)	0.142 9	0.940 6
	C(5)—N(6)	0.149 5	0.803 0
	C(14)—N(15)	0.145 9	0.823 6
N—N	N(2)—N(21)	0.151 3	0.758 6
	N(6)—N(7)	0.145 7	0.824 4
N—O	N(7)—O(8)	0.126 4	1.066 4
	N(11)—O(12)	0.124 6	1.029 6
	N(15)—O(16)	0.125 8	1.098 0
C—H	C(1)—H(24)	0.109 6	0.755 7

下面将采用键级 BO 来具体地描述键强度的变化^[15]。

C—N 和 N—N 单键的键级为 1.0,C≡N 双键的键级为 2.0,硝基中 N—O 键的键级为1.5,C—H 键的键级为 0.9。从表 1 可以看出,键长被拉长得越多,其键级降低得也越多。键级降低最多的位置同样位于 N(21)处,与上面键长变化趋势相一致。根据最小键级引发原理,推测 N(21)处为热分解引发位置。

此外,NBO 分析还能够更为形象地解释这一情况(图 2)。N(2)与 C(3)—C(14)键之间存在很大的带有色彩区域,这是 N(2)孤对电子活动范围与 C(3)—C(14)键的反键空轨道的重叠部分,表明两者存在较强的离域共轭;而 N(2)孤对电子与N(21)相关轨道重合范围相对较小,即使是 N(2)和N(21)之间相互作用最强的 N(2)孤对电子与N(21)—O(22)反键空轨道的重叠区域仍明显不如前者,说明 N(2)不容易与 N(21)的空轨道形成电子的共轭。这样,N(2)因为亲 C(3)—C(14)而疏 N(21),削弱了 N(2)—N(21)键的稳定性。

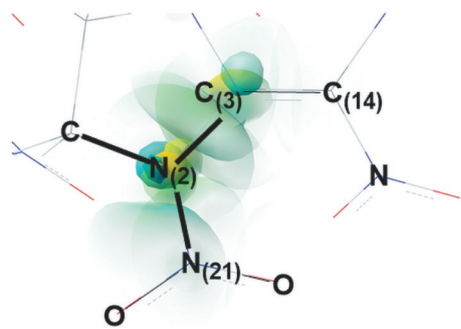


图2 N(2)的孤对电子与 C(3)—C(14)、N(21)—O(22)的主要相互作用

Fig.2 The main interaction between soliton electron of N(2) and C(3)—C(14) or N(21)—O(22)

基于上述分析,笔者接着计算了 N(2)—N(21)单键的键解离能。通过计算,得到 N(2)—N(21)的 BDE 为 96.40 kJ/mol。肖鹤鸣等^[16]认为,计算所得 BDE 可作为高能密度化合物稳定性的定量标准,若 BDE 大于 80 kJ/mol,则认为达到基本要求。

2.2 密度与生成热

晶体密度和生成热是含能材料的两个极其重要的物理量。采用基于表面静电势(ESP)校正的改进 Monte-Carlo 法来计算密度,见式(1)^[17]:

$$\rho = \alpha \left[\frac{M}{V(0.001)} \right] + \beta (v\sigma_{\text{tot}}^2) + \gamma. \quad (1)$$

式中: M 为分子的摩尔质量, g/mol; $V(0.001)$ 为

Gaussian 计算得的范德华体积, cm^3/mol ; σ_{tot}^2 为分子的总静电势平方, $(\text{kcal}/\text{mol})^2$; 校正因子 α 、 β 和 γ 采用文献[15]中的参数; $v = \sigma_+^2 \times \sigma_-^2 / (\sigma_+^2 + \sigma_-^2)^2$, σ_+^2 、 σ_-^2 分别为正、负静电势的平方, $(\text{kcal}/\text{mol})^2$ 。

DNNIP 的静电势如图 3 所示。红色部分为正的静电势,范围主要集中在硝基,与键级分析相对照,可以发现这些位置的键级都较低,为稳定性相对较差的敏感部分;中间的蓝色部分为负的静电势,分布在母体的五元环与六元环区域,且形成一个整体,有利于保持母体三环的稳定性,与 Klapötke 等^[18]对含能材料稳定性判断的描述相一致。将静电势量化,代入式(1)中计算,得到密度为 $2.07 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

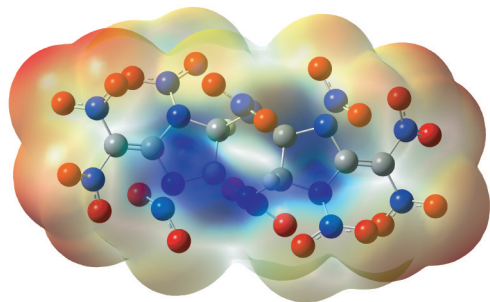
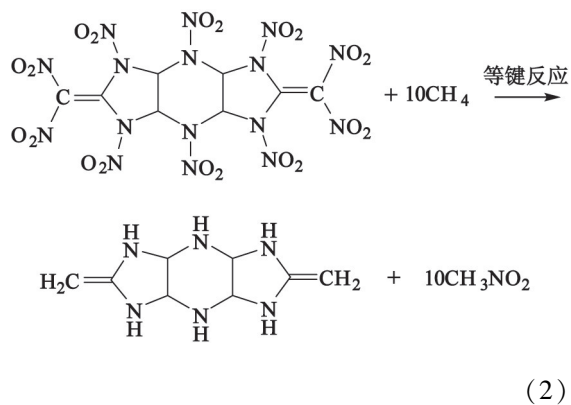


图3 DNNIP 的静电势能分布图

Fig.3 Electrostatic potential distribution of DNNIP

由于目标分子所含原子数较多,对 DNNIP 分子采用等键反应的方法,设计反应式为:



(2)

反应的焓变可以由公式(3)计算得到:

$$\Delta H_{298} = \sum \Delta H_f(g,p) - \sum \Delta H_f(g,R) = \sum \Delta H(p) - \sum \Delta H(R). \quad (3)$$

式中: $\Delta H_f(g,p)$ 和 $\Delta H_f(g,R)$ 分别为生成物和反应物在 298 K 时的生成热, $\Delta H(p)$ 和 $\Delta H(R)$ 是产物的焓。

CH_4 和 CH_3NO_2 的生成热 (HOF) 可参考文献 [19-20],母体骨架由于分子较小,其生成热可以通过高精度方法 G2MP2,采用原子化法计算获得。最终,计算得到目标化合物的生成热 (HOF) 为 $1\,907.33 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。

2.3 爆轰性能

将 2.2 得到的密度和生成热代入 Kamlet-Jacobs 公式^[21]中,最终可计算得到目标化合物的爆速为 10.35 km/s,爆压为 51.47 GPa。这些性能参数与常见的 RDX、HMX 和 CL-20 等对比(见表 2),明显高于现有含能材料。例如与现今已规模化生产的爆轰性能最优的含能材料 CL-20 比较,DNNIP 的爆速提高了 9.5%,爆压提高了 20.3%。另外与先前报道的 ONIP 相比,DNNIP 仍旧完全占有优势。

表 2 理论爆轰参数及感度对比

Tab. 2 Comparison of theoretical detonation parameters and sensitivities

化合物	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	爆速/ ($\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$)	爆压/ GPa	撞击感度 h_{50}/cm
DNNIP	2.07	10.35	51.47	12
ONIP	2.00	10.12	49.17	33
HMX	1.91	9.12	36.16	26
RDX	1.81	8.61	32.71	29
CL-20	2.04	9.46	42.78	14

2.4 感度预估

感度是含能材料另一个重要的影响因素。现有文献报道的能直接进行预估的主要是撞击感度,主要是通过分子表面静电势来描述分子对外界力的敏感程度^[22]。另外,前线分子轨道和态密度,也能通过分析其是否容易因热或电火花等引起电子跃迁进入不稳定的激发态,间接地反映化合物的稳定性。

撞击感度的计算,基于式(4):

$$h_{50} = m\sigma_+^2 + nv + q. \quad (4)$$

式中:校正因子 m 、 n 和 q 采用文献[16]中的参数; σ_+^2 为正静电势的平方。

结果用 2.5 kg 落锤,爆炸概率 50% 时的高度表示,并列于表 2 中。比较表 2 中现有的 3 个典型含能材料 RDX、HMX 和 CL-20 的撞击感度,其变化规律与实验规律一致,这说明该估算方法有较高的准确性。目标化合物的落锤高度 h_{50} 为 12 cm,撞击感度接近于 CL-20,低于 RDX 和 HMX。考虑到 DNNIP 在获得高能量密度的同时,能拥有与 CL-20 相似的感受度,因此,可以认为它是 CL-20 潜在的改进品,用作混合型火炸药中的高能组分。

基于前线分子轨道理论,最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)两者能级差越大,HOMO 的电子越不易受激发跃迁至 LUMO 或更高轨道,这样分子就处于稳定态而非不稳定的激发态。如图 4 所示,该化合物的能级差值 0.158 78 a. u.

(4.32 eV),属于不易受激发类,即在外界条件刺激下,分子处于稳定态的概率较高。仔细比较可以发现,LUMO 轨道主要分布在分子的两侧环及硝基上,中间六元母环仅有少许;HOMO 虽然布及整个分子,但是相比较的话,该轨道在分子两侧硝基的分布区域仍要多于中间母环。这样在电子跃迁时,中间母环由于较少的 LUMO 轨道分布,所以不易在此处发生;侧链硝基则因为处于 HOMO-LUMO 轨道分布更为密集的区域而相对容易受到激发。

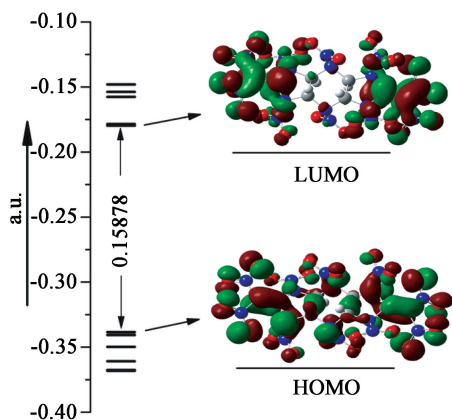


图 4 DNNIP 的 LUMO 和 HOMO 图

Fig. 4 LUMO and HOMO of DNNIP

为了更深入地验证分子中硝基相对更易受激发的分析,对目标分子 DNNIP 进行了态密度的计算,结果如图 5 所示。TDOS 表示整个分子的态密度,Rings 表示母环骨架的态密度,Groups 表示环上硝基的态密度;OPDOS 表示重叠分布态密度。观察图 5 中 HOMO 和 LUMO 附近母环骨架的态密度(红色线),其峰之间的位置相距较远,表明母环上能级差相对较大,即不容易发生电子的跃迁;而对比硝基的态密度峰(蓝色线),硝基部分对应的峰位置相对更接近,且与 HOMO-LUMO 的能级差重合,表明电子的跃迁主要发生在硝基上,即硝基更易进入激发态。

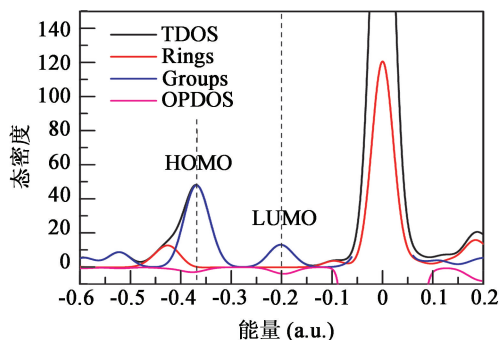


图 5 DNNIP 及其主官能团的态密度

Fig. 5 Density of state (DOS) of DNNIP and its main groups

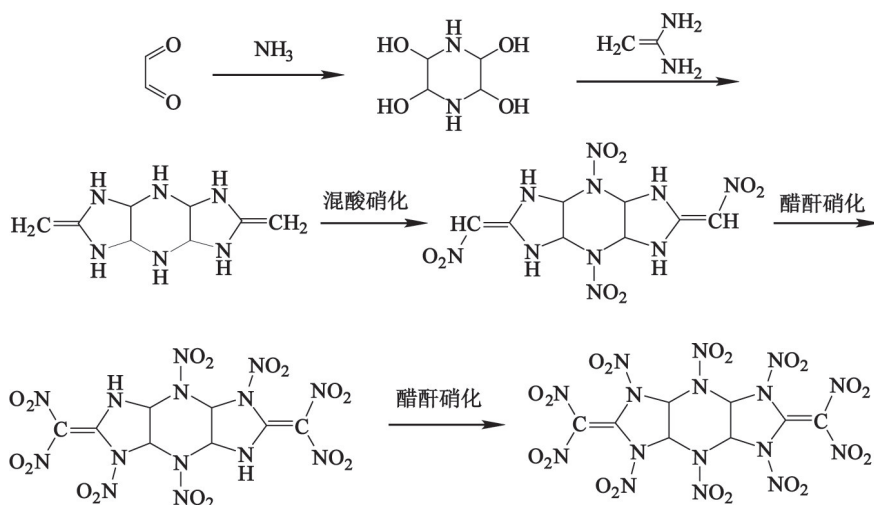


图6 设计的DNNIP合成路线图

Fig.6 Possible synthetic routes of DNNIP

这个结果与图4中HOMO-LUMO轨道主要分布在环上硝基的结果相一致,也与前面硝基位置最容易断裂的分析相吻合。

2.5 可能的合成路径

通过以上内容的分析,DNNIP是一种理想的高能量密度化合物。因此,有必要探索一下其可能的合成方法。通过逆合成分析法,设计了可行的合成路径,如图6所示。可从常规试剂乙二醛出发,通过胺醛缩合反应得到2,3,5,6-四羟基哌嗪六元环骨架,进一步缩合,得到“565”母环结构的产物。硝化时,借鉴本课题组类似的硝化思路^[23],采用第一步混酸硝化,而后第二步醋酐两段硝化的方法提高硝化反应的成功率。整体合成路线为4步,反应步骤较少,试剂成本低廉,具有一定的可行性。

3 结论

本文中,设计了一种新型高能量密度化合物2,6-双(二硝基亚甲基)-1,3,4,5,7,8-六硝基十二氢二咪唑[4,5-b:4',5'-e]吡嗪(DNNIP),并借助于Gaussian 03软件进行了模拟。得出如下结论:

1) 通过对几何结构和键级的分析,五元环的侧链N(2)处N—NO₂键最弱,为分解引发键,其解离能是96.40 kJ/mol。

2) 基于静电势改进的蒙特卡洛法推测出该化合物理论密度为2.07 g/cm³,采用等键反应计算出生成热为1 907.33 kJ/mol,,进而得爆速为10.35 km/s,爆压为51.47 GPa。

3) 该化合物的撞击感度为12 cm,与CL-20相

当;能级差为0.158 78 a. u. (4.32 eV),光热稳定性较高;硝基为最易受激发位置,与最弱键级和NBO的分析相吻合。

4) 综合上述结果,与CL-20相比,考虑到DNNIP明显更高的爆轰性能以及相当的感受度,认为其可以作为CL-20潜在的改进品,用作混合型火炸药中的高能组分。

参考文献

- [1] FISCHER N, FISCHER D, KLAPOTKE, et al. Pushing the limits of energetic materials: the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5, 5' prime-bistetrazole-1, 1' prime-diolate [J]. Journal of Material Chemistry, 2012, 22(38): 20418-20422.
- [2] GREENFIELD M, GUO Y Q, BERNSTEIN E R. Ultra-fast photodissociation dynamics of HMX and RDX from their excited electronic states via femtosecond laser pump-probe techniques [J]. Chemical Physics Letters, 2006, 430(4/5/6): 277-281.
- [3] THOTTEMPUDI V, SHREEVE J M. Synthesis and promising properties of a new family of high-density energetic salts of 5-nitro-3-trinitromethyl-1H-1,2,4-triazole and 5, 5'-bis(trinitromethyl)-3, 3'-azo-1H-1,2,4-triazole [J]. Journal of American Chemical Society, 2011, 133(49): 19982-19992.
- [4] KERTH J, LÖBBECKE S. Synthesis and characterization of 3, 3'-azobis (6-amino-1, 2, 4, 5-tetrazine) DAAT; a new promising nitrogen-rich compound [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2002, 27(3): 111-118.
- [5] CHURAKOV A M, TARTAKOVSKY V A. Progress in

- 1,2,3,4-tetrazine chemistry [J]. Chemical Reviews, 2004, 104(5): 2601-2616.
- [6] CHO J R, KIM K J, CHO S G, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MT-NI) [J]. Journal of Heterocyclic Chemistry, 2002, 39(1): 141-147.
- [7] PAGORIA P F, LEE G S, MITCHELL A R, et al. A review of energetic materials synthesis [J]. Thermochimica Acta, 2002, 384(1-2): 187-204.
- [8] XU W, AN C, WANG J, et al. Preparation and properties of an insensitive booster explosive based on LLM-105 [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2013, 38(1): 136-141.
- [9] SIKDER A K, SIKDER N. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 112(1/2): 1-15.
- [10] QIU L, ZHU W H, XIAO J J, et al. Theoretical studies of solid bicyclo-HMX: effects of hydrostatic pressure and temperature [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(13): 3882-3893.
- [11] LIU Y, ZHANG L, WANG G X, et al. First-principle studies on the pressure-induced structural changes in energetic ionic salt 3-azido-1,2,4-triazolium nitrate crystal [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(30): 16144-16153.
- [12] 高荣, 陆明. 2,4,7,9,11,14-六氮杂三环[8.4.0.0^{3,8}]十四烷的合成研究 [J]. 含能材料, 2002, 10(2): 53-55.
- GAO R, LU M. The Synthesis study of 2,4,7,9,11,14-hexazatricyclo[8.4.0.0^{3,8}] tetradecane [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2002, 10(2): 53-55.
- [13] ZHAO G, LU M. Comparative theoretical studies of energetic dodecahydrodiimidazo [4, 5-b: 4', 5'-e] pyrazine derivatives [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2013, 1007: 57-62.
- [14] 王鹏程, 陆明. 1,3,4,5,7,8-六硝基八氢化二咪唑 [4,5-b:4',5'-e] 吡嗪-2,6-(1H,3H)-N,N'-二亚硝酸胺分子结构与性能的量子化学研究 [J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(3): 596-601.
- WANG P C, LU M. Computational study on the chemical structure, explosive properties and sensitivity of N, N'-(1, 3, 4, 5, 7, 8-hexanitrooctahydro-diimidazo [4, 5-b:4', 5'-e] pyrazine-2, 6(1H, 3H)-diylidene) dinitramide [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(3): 596-601.
- [15] 肖鹤鸣, 朱卫华, 肖继军, 等. 含能材料感度判别理论研究: 从分子、晶体到复合材料 [J]. 含能材料, 2012, 20(5): 514-527.
- XIAO H M, ZHU W H, XIAO J J, et al. Theoretical studies on sensitivity criterion of energetic materials: from molecules, crystals, to composite materials [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 20(5): 514-527.
- [16] 肖鹤鸣, 许晓娟, 邱玲. 高能量密度材料的理论设计 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [17] POLITZER P, MARTINEZ J, MURRAY J S, et al. An electrostatic interaction correction for improved crystal density prediction [J]. Molecular Physics, 2009, 107(19): 2095-2101.
- [18] HAMMERL A, KLAPÖTKE T M, NÖTH H, et al. Synthesis, structure, molecular orbital and valence bond calculations for tetrazole azide, CHN₇ [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2003, 28(4): 165-173.
- [19] DEAN J A. Lange's handbook of chemistry [M]. 15th ed. New York: McGraw-Hill, 1999.
- [20] WILCOX C F, ZHANG Y X, BAUER S H. The thermochemistry of TNAZ (1,3,3-trinitroazetidine) and related species: models for calculating heats of formation [J]. Journal of Molecular Structure: Theochem, 2000, 528(1/2/3): 95-109.
- [21] KAMLET M J, JACOBS S T. Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C-H-N-O explosives [J]. The Journal of Chemical Physics, 1968, 48: 23-35.
- [22] POSPIŠIL M, VÁVRA P, CONCHA M, et al. A possible crystal volume factor in the impact sensitivities of some energetic compounds [J]. Journal of Molecular Modeling, 2010, 16(5): 895-901.
- [23] 张君君. TNINA 的合成与性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2017.
- ZHANG J J. Study on synthesis and properties of TNINA [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2017.