

密度泛函理论的电负性与氧化物超导性的关系*

杜小旺¹, 封丽¹, 鄢小红²

(1. 重庆师范大学 化学学院; 2. 重庆师范大学 自考学院, 重庆 400047)

摘要 研究了稀土氧化物与元素电负性之间的关系。用电负性均衡值 X_{cq} 作为稀土氧化物超导电性新的判据依据, 并用均方根公式确定稀土氧化物中元素电负性的均衡值 X_{cq} 集中在 4.537 ~ 6.571, 而电负性的均衡值在此范围之外的稀土氧化物都不具有超导性。

关键词 稀土氧化物 超导体 电负性均衡值 密度泛函理论

中图分类号: O511

文献标识码: A

文章编号: 1672-6693(2006)01-0047-05

Study on the Correlation Between Elemental Electronegativity and Superconductivity of Oxides Utilizing Density Functional Theory

DU Xiao-wang¹, FENG Li¹, YAN Xiao-hong²

(1. College of Chemistry, Chongqing Normal University;

2. College of Self-exam, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

Abstract In this article, we have studied on electronegativity and superconductivity of rare-earth oxides, utilizing density functional theory, worked out the correlation between electronegativity and superconductivity for rare-earth oxides. It is suggested that the equalizing electronegativity (X_{cq}) of rare-earth can be used as an empirical criterion for superconductivity of rare-earth oxide. A new formula for the calculation of X_{cq} has been obtained. We have calculated the X_{cq} values of superconductivity of 200 rare-earth oxides, the result shows that the X_{cq} values concentrate in a narrow range of 4.537 to 6.571 and the elements with values outside this range the oxides will be non-superconductive. This criterion can be applied to almost all the rare-earth oxide superconductors. It is clearly that this article gives a new criterion for superconductivity of rare-earth oxide.

Key words rare-earth oxides; superconductivity; equalized electronegativity; density functional theory

关于超导体超导电性的研究已有了大半个世纪,在这期间产生了各种经验和半经验的超导电性判据,但这些判据大多针对元素超导体而言,对化合物类,尤其是氧化物的高温超导的研究较少。超导现象是电导现象中的一种特殊状态,是导体中电子运动不受阻碍的一种特殊状态,而这种状态正是电子脱离中性原子,使各种原子形成离子的一种特殊情况。物质的电导与物质的成键电子在晶格原子中的性质有关,非金属元素之所以成为绝缘体是与其形成化学键时要求获取价电子有关。所谓成键电子在晶格原子中的性质就是电负性。电负性的概念^[1]是著名化学家 Pauling 60 多年前提出来的,用以描述分子中原子吸引电子的能力,它对理解化学键,解

释化学反应性和元素的基本性质有很大的帮助。超导是电导现象中的一种特殊状态,因而必然与电负性密切相关。现在虽然在常规超导领域已有公认的较为成熟的理论体系,在高温超导领域也有实质性的进展,但在实际应用中,超导理论并不实用,对实验不起明确的指导作用,从而对超导体不同方面的性质,如原子量、原子价、晶体结构^[2]、霍尔效应^[3]、德拜温度^[4]、正常态电子比热系数^[5]、自由电子平均自由度^[6]和电负性等研究就产生了各种经验和半经验^[6]的判据。近年来在稀土氧化物中发现了大量的超导材料,为超导体的研究开辟了新的领域。因此,根据稀土氧化物的电负性均衡值 X_{cq} ,作为稀土氧化物超导电性新的经验判据具有重要意义。

* 收稿日期 2005-05-23

资助项目 重庆市教育科学技术研究项目(No. 040806)

作者简介 杜小旺(1963-) 男,重庆人,讲师,研究方向为无机化学。

1 Sanderson 电负性均衡值与密度泛函理论

根据 Sanderson 电负性均衡原理^[7~9],在两个或多个原子(或其它组合集团)结合在一起形成分子时,体系中各部分的电负差导致电子从电负性低区域向电负性高区域(即从电子化学势高区域流向化学势低区域),从而使组成原子或基团调节电负性趋于平衡,直至等于最终分子的电负性。按此原理,每一种化合物只有一个电负性均衡值,它体现了化合物的综合行为,即化合物对电子的整体吸引能力,因此可用于表征电子在化合物中的活动性以及产生空穴的能力,所以,它必然与化合物的导电性密切相关。近年来,利用密度泛函理论的 DFT-LDA、DFT-LDA/NL 和改进的 Slater 过渡态方法计算元素电负性^[10]比文献值^[11,12]更接近 Pearson 的实验值^[13]。由于此法应用密度泛函理论^[14],计算电离能和电子亲和能时,局域密度近似(LDA)采用 Vosko、Wilk 的相关能泛函^[15]计算中引入非局域(NL)校正(LDA/NL),交换能校正采用 Becke 提出的方案^[16],相关能校正采用 Perdew 提出的形式^[17],提高了计算精确度。在对重元素电离能的计算时考虑了相对效应;在用 Slater 过渡法^[18]计算电离能时,对价电子的变化数作了合适的选择,使其结果与实验值更相符;用密度泛函 ADF2.01 程序直接计算中性原子的电子亲和能,然后用有限差分近似计算电负性值更加精确。

2 电负性均衡值与稀土氧化物的超导电性

为了研究稀土氧化物的超导性与元素电负性的关系,本文利用以密度泛函为基础的 Slater 过渡法计算出的目前最新的元素电负性值^[10],按电负性均衡值的均方根算法,算出化合物各组成原子电负性初始值的均方根值

$$X_{cq} = \sqrt{\frac{\sum X_i^2 n_i}{\sum n_i}}$$

式中 X_i 是原子按 Slater 过渡法算得的元素电负性,其数值取自文献^[10], n_i 是原子在化合物中的个数, $\sum n_i$ 是化合物中原子的总数。利用该式,本文计算了 200 多种稀土氧化物的 X_{cq} 值^[19~21],表 1 列出了 180 余种稀土氧化物超导体的 X_{cq} 值,表 2 列出了

6 种稀土氧化物非超导体的 X_{cq} 值。

3 结果与讨论

(1) 以密度泛函理论的 LDA/NL 为基础的 Slater 过渡态法计算出的元素电负性值是目前最新的一套电负性值,它是从理论上直接计算元素的电负性,不仅与 Pearson 的实验值最为接近,而且预示了 Pearson 电负性的空缺。因此,本文选用此套电负性值计算稀土氧化物电负性均衡值,并作为稀土氧化物超导电性的判据。

(2) 从表 1 的数据可看出,具有超导电性的稀土氧化物的电负性值 X_{cq} 均在 4.537 至 6.571 这样一个范围内,将其作为稀土氧化物超导电性的重要判据具有较为普遍的意义,这对进一步讨论稀土氧化物的超导机制、化合物结构对超导电性的影响具有不可忽视的作用。

(3) 表 2 列出了一些非超导体的稀土氧化物的电负性值。从列出的数据可看出,不具有超导性的稀土氧化物的电负性值不在 4.537 至 6.571 这样一个范围内,稀土元素的电负性与超导电性之间确实存在一定的规律,从而验证了本文的判据。

(4) 虽然在此范围内的稀土氧化物有少数不是超导体,但是稀土氧化物超导体的电负性必须处于此范围内,这就为处在本文范围内的稀土氧化物非超导体通过实验手段改变其组份,使其电负性均衡值在此范围内成为超导变成可能。

(5) 事实上,自由电子在晶格离子的势场中运动,电子的自由程度取决于晶格点上施于该电子的有效电势。有效电势的数值越大,电子运动的自由程度越小,电子越受束缚,越不利于导电,元素就显示出半导体或是非金属的特性,相反,如果有效电势很小,固然有利于导电,显示了强烈的金属性,但是过分弱小的有效电势将过分削弱电子与晶格振动的相互作用,因此又出现了不利于超导的特性。这就是为何超导元素的电负性仅限在一个狭窄的范围内变动的的原因。

(6) 氧化物的组成是影响氧化物超导电性的重要因素,但是其结构对其超导电性同样起着重要影响,它很好地解释了少数电负性相近的元素之间相互替代对氧化物超导临界温度 T_c 产生了较大的影响,同样也说明了一个稀土氧化物的电负性均衡值即使在判据范围内,但如果其结构不满足产生超导性的要求,也成不了超导体。

表 1 稀土氧化物超导体的 X_{cq} 值

组成	X_{cq}	组成	X_{cq}
LaBa ₂ Cu ₃ O	4.630	ErBa ₂ Cu ₃ O ₇	6.165
LaBa ₂ Cu ₃ O ₂	5.104	ErBa ₂ Cu ₄ O ₈	6.195
LaBa ₂ Cu ₃ O ₃	5.444	ErBa ₂ Cu ₃ O _{8.99}	6.381
LaBa ₂ Cu ₃ O ₄	5.712	HoBa ₂ Cu ₃ O	4.539
LaBa ₂ Cu ₃ O ₅	5.904	HoBa ₂ Cu ₃ O ₂	5.032
LaBa ₂ Cu ₃ O ₆	6.067	HoBa ₂ Cu ₃ O ₃	5.384
LaBa ₂ Cu ₃ O _{6.789}	6.176	HoBa ₂ Cu ₃ O ₄	5.650
LaBa ₂ Cu ₃ O ₇	6.202	HoBa ₂ Cu ₃ O ₅	5.859
LaBa ₃ Cu ₃ O ₇	6.009	HoBa ₂ Cu ₃ O ₆	6.027
La _{1.4} Sr _{0.2} CuO ₄	6.441	HoBa ₂ Cu ₃ O ₇	6.166
La _{1.8} Sr _{0.2} CuO ₄	6.306	HoBa ₂ Cu ₄ O ₈	6.196
La _{1.85} Ba _{0.15} CuO ₄	6.308	NdBa ₂ Cu ₃ O	4.551
La _{1.85} Ca _{0.15} CuO ₄	6.311	NdBa ₂ Cu ₃ O ₂	5.042
La _{1.85} Sr _{0.15} CuO ₄	6.309	NdBa ₂ Cu ₃ O ₃	5.392
La _{1.86} Sr _{0.14} CuO ₄	6.308	NdBa ₂ Cu ₃ O ₄	5.657
La _{1.8} Ba _{0.2} CuO ₄	6.304	NdBa ₂ Cu ₃ O ₅	5.865
La _{1.87} Ca _{1.13} Cu ₂ O ₆	6.222	NdBa ₂ Cu ₃ O ₆	6.033
La _{1.82} Ca _{1.18} Cu ₂ O ₆	6.221	NdBa ₂ Cu ₃ O ₇	6.171
La _{0.2} Y _{0.2} CuO ₄	6.314	NdBaCaCuO ₇	6.340
La _{0.75} Sr _{0.25} SmCuO ₄	6.243	Nd ₂ CuO ₄	6.202
La _{1.4} Sr _{0.25} GdCuO ₄	6.199	Nd _{0.8} Ba _{1.2} CaCuO ₇	6.340
La ₂ CuO ₄	6.318	SmBa ₂ Cu ₃ O	4.548
La ₃ Cu ₆ O ₇	6.316	SmBa ₂ Cu ₃ O ₂	5.039
GdBa ₂ Cu ₃ O	4.537	SmBa ₂ Cu ₃ O ₃	5.390
GdBa ₂ Cu ₃ O ₂	5.031	SmBa ₂ Cu ₃ O ₄	5.655
GdBa ₂ Cu ₃ O ₃	5.383	SmBa ₂ Cu ₃ O ₅	5.863
GdBa ₂ Cu ₃ O ₄	5.649	SmBa ₂ Cu ₃ O ₆	6.031
GdBa ₂ Cu ₃ O ₅	5.858	SmBa ₂ Cu ₃ O ₇	6.169
GdBa ₂ Cu ₃ O ₆	6.026	EuBa ₂ Cu ₃ O	4.564
GdBa ₂ Cu ₃ O ₇	6.165	EuBa ₂ Cu ₃ O ₂	5.052
GdBa ₂ Cu ₄ O ₈	6.195	EuBa ₂ Cu ₃ O ₃	5.400
Gd ₂ CuO _{3.999}	6.182	EuBa ₂ Cu ₃ O ₄	5.664
Ce _{0.4} Bi ₂ Sr ₂ Sm _{1.6} Cu ₂ O _{10.001}	6.246	EuBa ₂ Cu ₃ O ₅	5.871
CeBa ₂ Cu ₄ O ₈	6.195	EuBa ₂ Cu ₃ O ₆	6.038
CeBa ₂ Cu ₃ O _{8.99}	6.380	EuBa ₂ Cu ₃ O ₇	6.175
Ce ₂ CuO ₄	6.181	DyBa ₂ Cu ₃ O	4.541
ErBa ₂ Cu ₃ O	4.539	DyBa ₂ Cu ₃ O ₂	5.034
ErBa ₂ Cu ₃ O ₂	5.032	DyBa ₂ Cu ₃ O ₃	5.386
ErBa ₂ Cu ₃ O ₃	5.384	DyBa ₂ Cu ₃ O ₄	5.651
ErBa ₂ Cu ₃ O ₄	5.650	DyBa ₂ Cu ₃ O ₅	5.860
ErBa ₂ Cu ₃ O ₅	5.859	DyBa ₂ Cu ₃ O ₆	6.028
ErBa ₂ Cu ₃ O ₆	6.027	DyBa ₂ Cu ₃ O ₇	6.166
ErBa ₂ Cu ₃ O _{6.937}	6.158	TmBa ₂ Cu ₃ O	4.537
TmBa ₂ Cu ₃ O ₂	5.031	YBa ₂ Cu ₃ O _{6.75}	6.161
TmBa ₂ Cu ₃ O ₃	5.383	YBa ₂ Cu ₃ O _{6.5}	6.128
TmBa ₂ Cu ₃ O ₄	5.649	YBa ₂ Cu ₃ O _{6.25}	6.093

续表 1

组成	X_{cq}	组成	X_{cq}
TmBa ₂ Cu ₃ O ₅	5.858	YBa ₂ Cu ₃ O ₆	6.057
TmBa ₂ Cu ₃ O ₆	6.026	YBa ₂ Cu ₄ O ₈	6.219
TmBa ₂ Cu ₃ O ₇	6.165	YBa ₂ SrCu ₃ O _{6.9}	5.992
YbBa ₂ Cu ₃ O	4.912	YBa ₂ SrCu ₃ O _{7.2}	6.031
YbBa ₂ Cu ₃ O ₂	5.038	Yba _{1.5} Sr _{0.5} Cu ₃ O ₇	6.196
YbBa ₂ Cu ₃ O ₃	5.389	Y ₂ Ba ₂ Cu ₄ O ₉	6.175
YbBa ₂ Cu ₃ O ₄	5.655	YBaSrCu ₃ O ₇	6.198
YbBa ₂ Cu ₃ O ₅	5.863	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	6.193
YbBa ₂ Cu ₃ O ₆	6.031	Y _{0.9} Ca ₂ Ba ₂ Cu ₄ O ₈	6.217
YbBa ₂ Cu ₃ O ₇	6.169	Y _{0.5} La _{0.5} Ba ₂ Cu ₃ O _{7.2}	6.198
LuBa ₂ Cu ₃ O	4.605	Y ₂ Ba ₄ Cu ₇ O _{14.3}	6.282
LuBa ₂ Cu ₃ O ₂	5.084	Yba _{1.3} Sr _{0.7} Cu ₃ O _{6.948}	6.190
LuBa ₂ Cu ₃ O ₃	5.427	PbNd ₂ CuO ₅	6.202
LuBa ₂ Cu ₃ O ₄	5.687	PbLa ₂ CuO ₅	6.292
LuBa ₂ Cu ₃ O ₅	5.891	TiSr ₂ Ca _{0.5} Er _{0.5} Cu ₂ O _{6.75}	6.063
LuBa ₂ Cu ₃ O ₆	6.056	Ti _{1.5} Er _{0.5} Sr ₂ CaCu ₃ O ₉	6.096
LuBa ₂ Cu ₃ O ₇	6.192	Ti _{0.5} Pb _{0.5} CaSr _{1.5} La _{0.5} Cu ₂ O ₇	6.177
NdBa ₂ Cu ₃ O _{6.855}	6.152	Ti _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Y _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	6.134
EuBa ₂ Cu ₃ O _{6.889}	6.162	Ti _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} La _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	6.136
DyBa ₂ Cu ₃ O _{6.91}	6.155	Ti _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Ce _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	6.128
Nd _{1.32} Sr _{0.41} Ce _{0.27} CuO ₄	6.199	Ti _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Pr _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	6.145
Eu _{1.5} Ce _{0.51} Ba _{0.99} Cu ₆ O ₈	6.061	Ti _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Nd _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	6.130
YbBa ₂ Cu ₃ O _{6.937}	6.161	Ti _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Sm _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	6.129
Nd _{1.85} Ce _{0.15} CuO _{4.03}	6.208	Ti _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Eu _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	6.131
Nd _{1.85} Ce _{0.15} CuO _{4.048}	6.212	Ti _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Gd _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	6.128
Sm _{1.85} Ce _{0.15} CuO _{4.03}	5.804	Ti _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Tb _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	6.129
SmBa ₂ Cu ₄ O ₈	6.198	Ti _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Dy _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	6.129
EuBa ₂ Cu ₄ O ₈	6.204	Ti _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Ho _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	6.129
DyBa ₂ Cu ₄ O ₈	6.196	Ti _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Er _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	6.129
NdBa ₂ Cu ₃ O _{8.99}	6.385	Ti _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Tm _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	6.128
EuBa ₂ Cu ₃ O _{8.99}	6.389	Ti _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Yb _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	6.129
TbBa ₂ Cu ₃ O _{8.99}	6.382	TiLaSrCuO ₅	6.167
YbBa ₂ Cu ₄ O ₈	6.198	TiLaSrCuO ₆	6.291
Bi ₂ Sr ₂ Ca _{0.9} Y _{0.1} Cu ₂ O _{8.23}	6.247	TiBa _{1.2} La _{0.8} CuO ₅	6.104
Bi ₂ Sr ₂ Ca _{0.7} Y _{0.3} Cu ₂ O _{8.30}	6.257	Pb ₂ Sr ₂ Y _{0.5} Ca _{0.5} Cu ₃ O ₈	6.095
Bi ₂ Sr ₂ Ca _{0.65} Y _{0.35} Cu ₂ O _{8.30}	6.257	PbBaYSrCu ₃ O ₈	6.199
Bi ₂ Sr ₂ Ca _{0.6} Y _{0.4} Cu ₂ O _{8.29}	6.257	TiBa ₂ SmCuO ₇	6.085
Bi ₂ Sr ₂ Ca _{0.5} Y _{0.5} Cu ₂ O _{8.33}	6.262	Ti _{2.7} Sr ₂ Ba _{1.25} PrCu ₂ O ₈	6.078
Y ₂ Ba ₄ Cu ₇ O _{14.3}	6.166	TiBa ₂ PrCu ₂ O ₇	6.085
Y _{0.5} La _{0.5} Ba ₂ Cu ₃ O ₇	6.189	TiBa ₂ YCu ₂ O ₇	6.109
TiBa ₂ NdCu ₂ O ₇	6.086	Yb ₂ Ba ₄ Cu ₇ O ₁₅	6.185
TiLa ₂ CuO ₅	6.213	Pr _{0.6} Sr _{1.6} Ti _{0.8} CuO _{4.6}	6.034
TiNd ₂ Cu ₂ O ₅	6.122	TiGdSrCaCuO ₆	6.044
Ti _{0.8} Pr _{0.2} Sr _{1.6} Pr _{0.4} CuO _{5.6}	6.571	TiSr ₂ Ca _{0.5} Er _{0.5} CuO _{6.75}	6.438
Yb ₂ Ba ₄ Cu ₇ O ₁₆	6.241	Pr ₂ CuO _{3.99}	6.201
YbBa ₂ Cu ₃ O ₇	6.169	Pr _{1.85} Ce _{0.15} CuO _{4.03}	6.208
Y ₂ Ba ₄ Cu ₇ O _{15.6}	6.240	PrBa ₂ Cu ₄ O ₈	6.120

表 2 稀土氧化物非超导体的 X_{cq} 值

组成	X_{cq}	组成	X_{cq}
LaAsO ₄	6.754	LuGeO ₄	6.659
LaVO ₄	6.625	LuTaO ₄	6.973
EuPO ₄	6.735	LaNiO ₃	6.590

参考文献:

- [1] PAULING L. The Nature of the Chemical Bond[M]. Third Edition. New York :Cornel University Press ,1960.
- [2] GROETER C J. Progress in Low Temperature [J]. Phys Rev ,1958 ,109 280.
- [3] SHAPNIK I M. Super-conductivity of Ransition Metals[J]. J Mat Sci Len ,1985 4 370.
- [4] JAIN S C ,KACHHAHA C M. J Pure App[J]. Phy ,1980 ,48 489.
- [5] DAUNT J G. Their Alloys and Compounds[J]. Phys Rev ,1950 80 911.
- [6] GROETZINGER G. David Kahn and Philip Schwed[J]. Phys Rev. 1954 96 887.
- [7] SANDERSON R T. An Interpretation of Bond Lengths and a Classification of Bonds[J]. Science ,1951 ,114 :670-672.
- [8] SANDERSON R T. Chemical Bond and Bond Energies [M]. New York :Academic Press ,1976.
- [9] SANDERSON R T. Polar Covalence[M]. New York :Academic Press ,1983.
- [10] 喻典 陈志达,王繁,等. 元素电负性和硬度的密度泛函理论研究[J]. 物理化学学报 2001 ,17(1) :15-22.
- [11] RBLES J ,RARTOLOTTI L J. Electronegativity , Electron , Affinities , Ionization Potentials and Hardness of the Elements within Spin Polarized Density Function Theory [J]. J Am Chem Soc ,1984 ,106 3 723-3 727.
- [12] PEARSON R G. AbsolutE Electronegativity and Hardness : Application to Inorganic Chemistry [J]. Inorg Chem ,1988 27 734-740.
- [13] VOSKO S H , WIK L , NUSAIR M. Accurate Spin-Dependent Electron LiquidCorrelation Energies for Local Spin Density Calculations : an Analysis[J]. Can J Phys ,1980 ,58 :1 200-1 211.
- [14] HOHENBERG P , KOHN W. Inhomogeneous Electron Gas[J], Phys Rev ,1964 ,B136 :864-871.
- [15] VOSKO S H , WIK L , NUSAIR M. The Correlation between Super-conductivity and Matte[J]. Can J Phy ,1980 ,58 :1200.
- [16] BECKE A D. Density Functional Calculations of Molecular Bond Energies[J]. J Chem Phys ,1986 ,84 :4 524-4 529.
- [17] PERDEW J P. Density Functional Approximation for the Correlation Energy of the Homogeneous Electron Gas[J]. Phys Rev ,1986 ,B33 :8 822-8 824.
- [18] SLATER J C. Quantum Theory of Molecules and Solids [M]. New York :McGraw-Hill ,1974.
- [19] 喻典. 高温超导电性与价层轨道平均能的关系[J]. 重庆师范学院学报(自然科学版) ,1998 ,15 (2) :15-17.
- [20] 喻典. 氧化物超导电性的新判据[J]. 重庆师范学院学报(自然科学版) ,1997 ,14 (3) 25-28.
- [21] 李言荣,李有谟,洪广言. 新氧化物超导体中结构研究[J]. 低温超导 ,1991 ,19(3) 39-48.

(责任编辑 欧红叶)