[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201409192

www.whxb.pku.edu.cn

低压长脉冲载荷下 β -HMX单晶滑移系的微观物理化学响应宋华杰¹ 周婷婷^{1,*} 黄风雷^{2,*} 洪滔¹⁽¹⁾北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100094; ⁽²⁾北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 采用基于ReaxFF反应力场的分子动力学方法, 从炸药弹塑性微观机制出发, 研究了在低压长脉冲载荷下 β -1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(β -HMX)炸药单晶中最有可能的七组滑移系的微观物理化学响应。模拟结果表明沿着垂直于(001)、(101)、(100)、(011)、(111)、(110)、(010)晶面的长脉冲作用方向, 这七组滑移系呈现不同的物理化学响应。体系的剪切应力、能量、温度以及化学反应与长脉冲作用方向存在明显的依赖性: 对(010)晶面, 体系的剪切应力位垒高, 能量和温度升高得快, 化学反应很快发生, 反应敏感度最高; 对(001)晶面, 体系的剪切应力位垒低, 能量和温度变化缓慢, 化学反应很难发生, 因此反应敏感度低。滑移系的反应敏感度与滑移面两侧的分子间接触程度(即空间位阻)以及接触原子或基团间的反应活性紧密相关。对空间位阻大且相互接触的原子或基团容易发生反应的方向, 滑移系的反应敏感度就高; 对空间位阻小或相互接触的原子或基团不容易发生反应的方向, 滑移系的反应敏感度就低。具有较高化学反应敏感度的滑移系被认为与单晶炸药中的“热点”起源有关。本研究为进一步发展更加合理和可靠的敏感度评价方法提供了理论支撑。

关键词: HMX; 弹塑性; 滑移系; 敏感度; ReaxFF; 分子动力学

中图分类号: O642; O643

Microscopic Physical and Chemical Responses of Slip Systems in the β -HMX Single Crystal under Low Pressure and Long Pulse LoadingSONG Hua-Jie¹ ZHOU Ting-Ting^{1,*} HUANG Feng-Lei^{2,*} HONG Tao¹⁽¹⁾*Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100094, P. R. China;*⁽²⁾*State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China)*

Abstract: From the viewpoint of the elastic-plastic microscopic mechanisms of explosives, we investigated the microscopic physical and chemical responses of seven dominant slip systems in the β -octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (β -HMX) single crystal under low pressure and long pulse loading using the ReaxFF-force-field-based molecular dynamics method. The simulation results suggest that the seven slip systems exhibit different physical and chemical responses for loading orientations normal to the (001), (101), (100), (011), (111), (110), and (010) crystal planes. The shear stress, energy, temperature, and chemical reaction strongly depend on the loading direction. For the (010) plane, the shear stress barrier is very high, which leads to fast energy accumulation and temperature increment that contribute to the early bond-breaking process, making it the most sensitive direction. For the (001) plane, the small shear stress barrier results in slow energy accumulation and temperature increase, and thus little bond dissociation, making it the least sensitive direction. The reaction sensitivity of the slip system is suggested to be significantly related to the intermolecular contacts on the two sides of the slip plane (i.e., steric hindrance) and the reaction activity of contacted atoms or groups. Directions with large steric hindrance and high reaction activity lead to high reaction sensitivity, whereas directions with

Received: June 25, 2014; Revised: September 19, 2014; Published on Web: September 19, 2014.

*Corresponding authors. ZHOU Ting-Ting, Email: zhou_tingting@iapcm.ac.cn. HUANG Feng-Lei, Email: huangfl@bit.edu.cn;

Tel: +86-10-59872311.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (11372053, 11172044, 11221202) and Opening Project of the State Key Laboratory of Explosion Science and Technology (Beijing Institute of Technology), China (KFJJ14-06M).

国家自然科学基金(11372053, 11172044, 11221202)和爆炸科学与技术国家重点实验室开放基金(北京理工大学)(KFJJ14-06M)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

small steric hindrance or low reaction activity result in low reaction sensitivity. The slip system with relatively high chemical reaction sensitivity is suggested to be associated with the origin of “hot spots” in energetic single crystals. This study provides theoretical support for developing a more reasonable and reliable sensitivity evaluation method for high explosives.

Key Words: HMX; Elastic plasticity; Slip system; Sensitivity; ReaxFF; Molecular dynamics

1 引言

高能炸药分子设计的两个基本关键问题: 一是爆轰性能预测, 它是评价新型炸药作功能力的基本依据; 另一个则为炸药感度性能预测, 它是评价炸药安全性的基本指标. 炸药感度预测一直是含能材料研究领域致力于解决的前沿理论问题. 其受到多种复杂因素影响, 但归根结底受制于以下因素: 不同空间尺度的结构(如分子的元素组成和结构、晶体结构和微结构)和外在刺激条件(刺激方式、作用时间等). 比如, 当季戊四醇四硝酸酯(PETN)分子中C元素替换成Si元素后, 炸药感度(即反应敏感度)极大地提高;¹ 又比如, 在1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(HMX)的三种固态晶型 β -HMX、 α -HMX和 δ -HMX中, α -HMX和 δ -HMX的分子结构几乎相同, 但最新感度数据显示, α -HMX的感度是 β -HMX的1/4,² 而 δ -HMX的感度与PETN感度水平相近, 为 β -HMX的2倍.³ 微结构通常是指晶界、缺陷等介观及其以上尺度三维结构的统称, 其与炸药制备工艺紧密相关. 由于制备工艺的不同使得微结构各不相同, 从而造成理论上难以评价感度. 在过去二十年中, 人们通过研究炸药气相分子或晶体的性能(如最弱键级、静电势和带隙等)与感度实验数据间的关联, 去评估新炸药的感度和性能.^{4,5} 但正如肖鹤鸣等⁴指出: 这种关联只有在结构类似的炸药同系物中比较才有意义, 以对分子计算的结构参数去关联所有各类炸药的实验感度是不可能实现的. 事实上, 这种关联极为粗糙, 比如, 它无法解释有相同分子结构的 α -HMX和 δ -HMX晶型却具有显著的感度差异. 因此, 发展更合理和可靠的炸药感度评价方法仍是一项极为重要的理论任务.

近年来, 含能晶体在动态载荷下的弹塑性行为和各向异性已引起广泛关注.⁶⁻⁹ Dick与其合作者¹⁰⁻¹⁶利用轻气枪驱动飞片撞击靶板实现对材料的平面冲击加载(即平板撞击实验), 研究了单晶PETN、 β -HMX的热、力响应. 实验结果表明, PETN、 β -HMX单晶受平板撞击后呈现典型的弹塑性波结构, 且其弹性和塑性行为均呈现各向异性. Dick等¹⁶指出, 对

于炸药这种脆性分子晶体, 传统的塑性机制(如位错和孪晶)仍然是其主要的的作用机制. Jaramillo等¹⁷的分子动力学计算也表明, β -HMX受冲击的非弹性力学响应与位错滑移运动直接相关. 此外, 实验还发现沿不同方向的冲击载荷下, 材料表现出不同的感度, 即各向异性的冲击感度. PETN单晶受到垂直于(110)和(001)晶面的冲击时, 冲击压力达到8.4 GPa便会引发爆轰, 而当冲击方向垂直于(100)和(101)晶面时, 冲击压力超过19.5 GPa仍没有爆轰发生.^{10,11} 对 β -HMX单晶的平板撞击实验也发现, β -HMX的冲击感度与冲击晶面密切相关, 沿着垂直于(010)面的冲击, 材料明显比沿着(110)和(011)面的冲击更为敏感.¹⁴⁻¹⁶ 目前, 还没有直接的实验结果表明三甲甲基三硝胺(RDX)具有明显的各向异性的冲击感度.

对炸药单晶冲击感度各向异性的产生机制并不清楚. 对PETN单晶, 目前主要有以下几种观点. Dick与其合作者^{12,13,18}认为晶体内滑移面两侧的空间位阻起主要作用. 敏感晶面的空间位阻大, 需要克服较大的能垒才能发生滑移, 因此分子会发生较大变形, 使得分子被激发到高能态的振动态, 进而引发化学键的断裂. 但是, 这与固态化学理论对化学反应的解释不一致.¹⁹ Jindal和Dlott²⁰认为感度的各向异性只是简单地依赖于沿不同晶面的冲击造成的材料温升不同, 而温升不同与晶体不同方向所具有的可压缩性、强度等有关. 但是, Gruzdakov和Gupta²¹对PETN不同晶面的加热结果表明温度的差异并没有大到能够解释冲击实验中化学反应的各向异性, 他们认为因剪切而诱发的分子构型变化和局域晶格极化是敏感晶面感度提高的原因. 针对PETN在熔化状态更容易发生化学反应, 有人提出感度的各向异性是由于敏感晶面更容易形成剪切带, 进而导致晶体的熔化及紧随其后的化学反应的发生. 但是, 这并没有解释为什么不敏感晶面就不容易形成剪切带, 并且这一机理不太可能在纳秒的时间尺度内发生.²¹ 尽管对上述实验的解释各有差异, 但基本都与单晶的弹塑性或晶面滑移机制有关. 因此, 非常有必要更深入地研究炸药单晶弹塑

性物理化学机制,这对于认识炸药的感度和安全性以及设计新的含能材料都具有重要意义。

炸药的感度本身就是一个复杂的问题,而从实验方面观察和解释冲击感度的各向异性更加困难,因为它会受到材料的自身因素(如分子、晶体结构等)和微结构因素(如孔洞、掺杂、晶界等)的影响,后者或多或少地存在于真实材料中。随着计算化学理论和计算机技术的发展,通过理论分析和计算机模拟为这一复杂问题的研究提供了一条可行路径。Conroy等²²⁻²⁴采用基于第一性原理的密度泛函理论(DFT)研究了PETN和 β -HMX晶体在单轴压缩下的热力学行为。他们发现,当压缩方向垂直于不同晶面时,体系的应力、能量、带隙都表现出明显的各向异性,并认为这可能会导致单晶弹塑性波和冲击感度的各向异性。Zybin等²⁵认为炸药冲击响应的物理机制是位错滑移,通过对含能晶体施加压缩-剪切载荷可用以研究炸药单晶冲击感度的各向异性。基于此,他们采用ReaxFF反应力场和分子动力学(MD)方法,首先研究了PETN单晶在压缩-剪切载荷下的物理化学响应,成功预测了其冲击感度的各向异性,得到了与冲击实验一致的结果。²⁵随后他们又研究了RDX单晶的冲击感度,结果表明RDX也具有明显的冲击各向异性。²⁶最近,我们采用该方法从理论上研究了 β -HMX单晶沿(010)、(110)和(011)三个冲击方向的各向异性行为,²⁷结果表明对于沿垂直于(010)晶面的冲击,体系表现出比(110)和(011)晶面更高的感度,这与实验结果¹⁴一致。

炸药感度还与外在刺激方式有关,其中最重要的刺激方式有低载荷冲击、变形撞击等。这类刺激的作用时间较长、压力响应不高,被称为(低压)长脉冲载荷。在这类长脉冲作用下,炸药的弹塑性响应往往对其“热点”形成和感度起着极为重要的作用。本文尝试回答以下两个重要问题:一是,在长脉冲载荷作用下,单晶内的哪些滑移系最易被启动;二是,被启动滑移系的化学反应敏感性如何。第一个问题与长脉冲刺激下炸药单晶弹塑性微观物理机制有关;第二个问题则与塑性微观化学机制有关。我们认为,这两个问题是研究长脉冲刺激下炸药“热点”形成和感度的切入点。

我们在前期工作中²⁷曾经研究了 β -HMX炸药单晶各向异性冲击感度,但只考察了具有冲击实验数据的三个冲击晶面:(110)、(011)和(010)。而本文在该前期工作的基础上,运用ReaxFF反应力场,重点

研究更多的长脉冲载荷(弱冲击)作用方向下HMX炸药单晶的弹塑性微观物理化学响应,全方位探索单晶内滑移系的启动机制以及被启动滑移运动的化学反应敏感性,以全面理解HMX冲击感度的微观机制,并探索回答上述两个问题,为进一步发展更加合理和可靠的感度评价方法提供理论支撑。

2 模拟方法及说明

2.1 ReaxFF势函数

ReaxFF势函数是基于第一性原理的能够正确描述材料物理和化学性质的原子间作用势。²⁸其核心是键级,所有与价键相关的势能项都依赖于键级,而键级由原子间距决定,在分子动力学的每一次循环进行计算。ReaxFF势函数能够平滑地描述化学反应过程中化学键连接性的变化,因而能够描述化学键的断裂和生成,为化学反应过程提供丰富的信息。经过十余年的发展,ReaxFF势函数已经可以正确地描述包括含能材料在内的多种体系在各种复杂条件(如冲击、剪切、高温高压)下的物理化学性质。^{25-27,29-33}

ReaxFF-*lg*势函数在ReaxFF势函数的基础上增加了对伦敦色散力的描述,³⁴即修正了分子间长程相互作用力,因而能更好地描述分子晶体的结构和密度。这对含能材料至关重要,因为炸药的爆轰性能与密度紧密相关。ReaxFF-*lg*势函数的表达式如式(1)所示,它包括:基于键级的价键相互作用(E_{bond} 、 E_{val} 和 E_{tors})、静电相互作用(E_{Coulomb})、分子间作用势(E_{vdW} 和 E_{lg})、氢键能($E_{\text{H-bond}}$)以及各修正项(E_{lp} 、 E_{over} 、 E_{under} 、 E_{pen} 、 E_{coa} 和 E_{conj})以正确描述不同化学环境下的分子特性,如共轭、孤对电子、过配位、低配位等。

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{H-bond}} + E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{lg}} \quad (1a)$$

$$E_{\text{lg}} = - \sum_{ij, i < j}^N \frac{C_{\text{lg}, ij}}{r_{ij}^6 + dR_{\text{cij}}^6} \quad (1b)$$

其中: E_{tot} 是体系的总势能, E_{lg} 是长程色散能, E_{bond} 、 E_{lp} 、 E_{over} 、 E_{under} 是与键伸缩相关的势能项, E_{val} 、 E_{pen} 、 E_{coa} 是与键角弯曲相关的势能项, r_{ij} 是原子*i*、*j*之间的距离, R_{cij} 是原子*i*、*j*之间的平衡范德华距离, $C_{\text{lg}, ij}$ 是色散能修正系数, d 是比例因子。³⁴

ReaxFF-*lg*势函数很好地预测了硝基甲烷(NM)、三氨基三硝基苯(TATB)、RDX及PETN的晶体结构和较高压力范围内的状态方程,对RDX相变的预测也有很大改善。³⁴由ReaxFF-*lg*势函数预测的

常温常压下 β -HMX的晶体结构也与实验值非常接近, 见文献,²⁷ 在此不再赘述。

2.2 弹塑性微观物理化学模型及其MD模拟结果

根据前期工作²⁷和文献分析,⁶⁻²⁶ 本文提出了长脉冲载荷作用下炸药单晶的弹塑性微观物理化学模型. 该模型的要点如下: 当炸药晶体受到长脉冲压缩(如低载荷冲击、变形撞击)时, 作为对这种外在刺激的响应, 其内部产生内应力, 当内应力达到足以克服点阵阻力(其源于炸药晶体结构)时, 炸药会出现滑移, 从而开始呈现塑性. 当滑移继续进行到一定程度, 可能会发生化学反应, 反应的难易程度取决于炸药分子(特别是其爆炸反应基团, 如硝基)在相对滑移过程中的碰撞几率. “热点”将起源于这些易反应的滑移系。

本文运用基于 ReaxFF-Ig 力场的 MD 方法来模拟 HMX 晶体的弹塑性微观物理化学过程, 以探索滑移系的热、力、化学响应. 相关的建模及模拟过程如下。

(1) 基于 HMX 晶体结构及其分子排布规律, 对其滑移系(滑移面和滑移方向)进行初步分析, 寻找沿垂直于(010)、(110)、(011)、(001)、(100)、(101)、(111)晶面的压缩方向对应的潜在滑移系. 其中前三个方向与 Dick 等¹⁴所进行的冲击实验方向一致. 这些潜在滑移系的滑移面两侧分子间接触应较少, 滑移方向的分子排布应较密.^{35,36}

(2) 沿上述 7 个方向进行单轴压缩, 压缩量为 17%. 将压缩后的单胞扩大为 4×2×3 的超晶胞, 采用正则系综(NVT)在常温下($T=300$ K)对应力进行动力学弛豫, 弛豫时间为 2 ps, 获得与典型低载荷冲击实验压力(约 10 GPa)相近的压力响应, 从而确保获得合理的应力响应. 沿这些方向压缩后体系的应力响应用应力张量表示(见表 1), 应力张量的表达式如式(2)所示。

$$P_{ij} = \frac{\sum_k^N m_k v_{ki} v_{kj}}{V} + \frac{\sum_k^N r_{ki} f_{kj}}{V} \quad (2)$$

其中: $i, j=x, y, z$, N 为体系中的原子数, f_{kj} 为原子 k 受到的沿着 j 方向的作用力, r_{ki} 为原子 k 沿着 i 方向的位移。

(3) 将体系的应力张量投影到第一步所确定的潜在滑移系, 得到每一组滑移系的分解切应力(RSS). RSS 是驱动晶体沿滑移系进行滑移的动力, 故 RSS 越大体系越可能发生滑移. 沿垂直于(001)、(100)、(101)、(111)晶面的长脉冲作用方向, 计算了潜在滑移系的 RSS, 根据较大 RSS 原则选取了 40 组可能的滑移系, 见表 2。

(4) 压缩后的单胞参数根据上述滑移系被各自重新定义, 使 x 轴沿滑移方向, xz 面为滑移面, 这主要是为了便于在施加剪切作用时均沿同一个方向(即 x 方向)加载. 再将重新定义后的单胞扩大为较大的超晶胞: 以(001)晶面、 $\{101\}<101>$ 滑移系为例, 扩大后的晶胞尺寸为 9.33 nm×10.19 nm×2.19 nm, 超晶胞含 960 个分子, 26880 个原子, 晶体结构见 Supporting Information 001_101_101.xyz. 采用 NVT-MD 对超晶胞在常温下进行 2 ps 的结构弛豫. 基于这些结构, 采用微正则分子动力学(NVE-MD)方法模拟上述 40 组体系在恒速率的剪切作用下的物理化学响应. 滑移速率为 0.5 ps⁻¹, 以便能够在较短的模拟时间内快速地分辨出滑移系的反应敏感度, 滑移面在 xz 平面, 滑移方向沿 x 方向. 滑移速率等于滑移速度与沿该滑移方向的滑移距离的比值. 模拟时间为 8 ps, 时间步长为 0.1 fs, 采用周期性边界条件. 模拟所得的重要物理参数见表 2. 另三个实验晶面[(110)、(011)和(010)]的八组可能滑移系的 RSS 值和 MD 模拟结果(表 2)则取自我们先前的研究工作.²⁷ 我们通过使用 CCDC Mercury 软件³⁷来辅助实现滑移系的重新定义, 单轴压缩和分解切应力计算则通

表 1 采用正则系综(NVT)在常温($T=300$ K)下对压缩体系的应力进行动力学弛豫后的应力张量
Table 1 Stress tensor for compressed systems optimized by molecular dynamics using canonical ensemble (NVT) at room temperature ($T=300$ K)

Shock plane	p /GPa	p_{xx} /GPa	p_{yy} /GPa	p_{zz} /GPa	p_{xy} /GPa	p_{yz} /GPa	p_{xz} /GPa
(001)	9.0	8.369	9.099	9.426	-0.096	2.008	-0.038
(100)	8.8	9.105	8.621	8.682	0.125	1.032	0.096
(101)	9.6	9.951	10.574	8.316	0.351	1.812	-0.077
(111)	9.5	10.015	9.539	8.911	1.576	1.105	0.626
(110)	11.5	10.523	9.076	8.888	2.411	1.001	0.084
(011)	9.6	8.523	10.564	9.658	0.893	1.624	1.885
(010)	9.4	8.068	11.155	9.135	0.130	3.268	0.107

表2 沿垂直于(001)、(100)、(101)、(111)、(110)、(011)和(010)晶面的长脉冲作用下的48组滑移系的模拟结果
 Table 2 Simulation results for the 48 slip systems along the long pulse loading directions perpendicular to the (001), (100), (101), (111), (110), (011), and (010) planes

Shock plane	Slip system	RSS/GPa	$(\tau_{\max}-\tau_0)/\text{GPa}$	T/K	Number of NO_2 per HMX/%
(001)	$\{\bar{1}01\}<101>$	1.107	1.767	850	0.00
	$\{011\}<2\bar{1}1>$	1.254	2.384	1191	1.39
	$\{0\bar{1}1\}<211>$	1.259	2.478	1200	1.31
	$\{\bar{1}02\}<201>$	2.037	2.631	1192	1.56
	$\{201\}<10\bar{2}>$	1.753	2.951	1311	3.44
	$\{0\bar{2}1\}<212>$	1.079	3.085	1212	2.08
	$\{021\}<2\bar{1}2>$	1.005	3.657	1232	1.56
	$\{101\}<10\bar{1}>$	1.002	3.775	1164	0.73
	$\{011\}<\bar{1}\bar{1}1>$	0.980	3.959	1306	3.59
(100)	$\{201\}<12\bar{2}>$	1.103	4.316	1218	1.02
	$\{\bar{1}10\}<\bar{1}12>$	0.844	2.350	1119	1.67
	$\{011\}<100>$	0.905	3.065	1286	3.85
	$\{110\}<\bar{1}\bar{1}2>$	0.804	3.185	1240	1.94
	$\{120\}<2\bar{1}2>$	0.701	3.263	1274	3.02
	$\{201\}<10\bar{2}>$	0.713	3.324	1180	1.75
	$\{0\bar{1}1\}<100>$	0.793	3.672	1258	2.81
	$\{001\}<210>$	0.803	3.771	1192	2.34
	$\{130\}<3\bar{1}3>$	0.662	3.951	1335	3.84
(101)	$\{0\bar{1}1\}<211>$	0.690	4.319	1211	1.53
	$\{\bar{2}01\}<102>$	0.913	5.078	1263	1.53
	$\{\bar{2}01\}<102>$	1.791	2.141	1042	0.10
	$\{100\}<001>$	1.812	2.519	1316	3.85
	$\{\bar{1}03\}<301>$	1.803	2.635	1157	0.63
	$\{011\}<100>$	1.768	2.663	1378	5.83
	$\{021\}<100>$	1.456	2.675	1263	3.65
	$\{100\}<012>$	1.651	2.914	1265	2.50
	$\{\bar{1}10\}<001>$	1.651	2.949	1357	4.17
(111)	$\{001\}<100>$	1.849	3.081	1273	3.02
	$\{110\}<001>$	1.581	3.372	1405	5.65
	$\{001\}<210>$	1.413	3.440	1207	1.46
	$\{\bar{2}01\}<\bar{1}22>$	1.544	1.958	1192	1.25
	$\{011\}<100>$	1.533	2.179	1274	2.71
	$\{021\}<100>$	1.576	2.323	1276	3.78
	$\{031\}<100>$	1.537	2.475	1321	4.10
	$\{010\}<101>$	1.686	2.506	1266	1.69
	$\{100\}<012>$	1.842	2.647	1220	2.08
(110)	$\{100\}<011>$	1.920	2.740	1240	1.56
	$\{010\}<201>$	1.720	2.777	1203	1.41
	$\{001\}<210>$	1.689	2.933	1252	2.08
	$\{001\}<110>$	1.632	3.331	1226	1.56
	$\{100\}<010>$	2.350	2.510	1204	1.90
	$\{111\}<01\bar{1}>$	1.620	3.240	1194	2.30
	$\{111\}<\bar{1}\bar{1}0>$	1.470	2.840	1125	1.20
	$\{001\}<010>$	2.150	2.880	1202	1.50
	$\{101\}<010>$	2.070	3.140	1190	1.00
(010)	$\{011\}<\bar{1}\bar{1}\bar{1}>$	2.140	2.460	1301	5.10
	$\{001\}<100>$	3.220	2.720	1414	6.40
	$\{100\}<001>$	3.470	3.000	1384	5.70

The lines whose data in bold font represent the slip systems expected to prevail for the seven shock directions. RSS: resolved shear stress; $\tau_{\max}-\tau_0$: shear stress barrier, τ_0 is the initial shear stress, $\tau_{\max}$ is the maximum shear stress. The temperature and reaction product ratio of NO_2 per HMX are measured at 4 ps.

过编程实现。

为了获得ReaxFF-MD模拟过程中化学反应的信息,我们进行了产物分析。该程序基于每一步ReaxFF-MD模拟给出的原子坐标、原子间连接性及键级等信息,获得反应生成的产物及其数量和分布随时间的变化;对产物进行编号并跟踪其在动力学过程中的变化,获得产物的反应路径。^{27,38-40}由于每组滑移系所对应的模拟体系所含的HMX分子数不一定相等,为了比较不同体系的反应情况,将体系生成的产物数量平均到每个HMX分子。

3 结果与讨论

对发生概率较高的滑移系,除了具有较大的RSS,还应在滑移过程中遇到较小的剪切应力位垒,即最大剪切应力与初始剪切应力的差值($\tau_{\max}-\tau_0$),以便更容易克服该位垒而发生滑移。这些剪切应力位垒由晶体点阵结构所决定。对垂直于(001)、(100)、(101)、(111)晶面的长脉冲作用方向,滑移系 $\{\bar{1}01\}<101>$ 、 $\{\bar{1}10\}<112>$ 、 $\{\bar{2}01\}<102>$ 和 $\{\bar{2}01\}<122>$ 的 $\tau_{\max}-\tau_0$ 值最小,因此是对应长脉冲作用方向下发生概率最大的滑移系。表2显示,对每个长脉冲作用方向,发生概率最大的滑移系往往温度升高较慢,初始化学反应发生较晚,得到的产物 NO_2 也较少。换句话说,对于每个低压长脉冲作用方向,被启动的滑移系的反应敏感度与该方向中其它滑移系相比往往较低。注意:该结论只适用于低压长脉冲这类刺激方式。

为了便于讨论,我们将本工作和先前的计算结果²⁷综合分析后,根据最小剪切应力位垒原则,预测了沿垂直于(001)、(101)、(100)、(011)、(111)、(110)、(010)晶面的7个长脉冲作用方向上,各自一个最可能发生的滑移系(见表3)。以下将讨论这七组最可能

发生的滑移系的物理化学响应。

滑移过程中各体系的剪切应力、势能、温度和初始分解产物 NO_2 随时间的变化如图1所示。图1(a)显示了7组滑移系的剪切应力随时间的变化。沿垂直于(001)和(101)晶面的长脉冲作用方向,体系的剪切应力随时间的变化比较相似:先随时间缓慢升高,达到最大值之后很快降低,表明滑移过程中遇到的阻力在短时间内就能够被克服。相比较而言,(001)晶面的剪切应力位垒比(101)晶面更小。沿垂直于(100)、(011)、(111)和(110)晶面的长脉冲作用方向,体系的剪切应力随时间的变化较为相似:先随时间较快升高,达到最大值后缓慢降低,说明滑移过程中很快就遇到较大的阻力,且该阻力需要一段时间才能被克服。沿垂直于(010)晶面的长脉冲作用方向,体系的剪切应力随时间的变化与其它方向有明显差异,体系在迅速经历初始应力位垒(2.460 GPa)后又遇到第二个更大(3.450 GPa)且持续时间很长(约为3 ps)的应力位垒,这说明在滑移过程中体系遇到的阻力较多且很难克服。在这7个长脉冲作用方向下,(001)晶面的剪切应力位垒最小,为1.767 GPa。第一性原理的计算也表明沿着垂直于(001)晶面的压缩,体系的剪切应力随压缩率的变化很小。²²

势能随时间的变化与应力随时间的变化紧密相关,如图1(b)所示。应力位垒的存在是由于体系在滑移过程中滑移面两侧的分子发生接触、挤压,导致分子变形,进而引发势能的变化。在克服应力位垒的过程中,体系的势能快速上升,位垒被克服后,势能的升高变得缓慢。对垂直于(001)、(101)、(100)、(011)、(111)、(110)晶面的长脉冲作用方向,由于体系在滑移过程中只遇到一个应力位垒,因此势能只出现了一个快速上升阶段,其中(001)晶面的势能升高得最慢。第一性原理的计算也表明沿着垂直于(001)

表3 沿垂直于(001)、(101)、(100)、(011)、(111)、(110)、(010)晶面的长脉冲作用下最可能发生的滑移系
Table 3 The most favorable slip systems for the long pulse loading directions perpendicular to the (001), (101), (100), (011), (111), (110), (010) planes

Shock plane	Slip system	τ_0/GPa	$(\tau_{\max}-\tau_0)/\text{GPa}$	T/K	NO_2 formation time/ps	Number of NO_2 per HMX/%	Sensitivity
(001)	$\{\bar{1}01\}<101>$	1.233	1.767	850	5.00	0.00	I
(101)	$\{\bar{2}01\}<102>$	1.559	2.141	1042	3.20	0.10	M
(100)	$\{\bar{1}10\}<112>$	0.850	2.350	1119	3.15	1.67	M
(011)	$\{\bar{1}11\}<\bar{1}\bar{1}0>$	1.158	2.840	1125	3.00	1.20	M
(111)	$\{\bar{2}01\}<122>$	1.542	1.958	1192	3.00	1.25	M
(110)	$\{100\}<010>$	2.208	2.510	1204	2.75	1.90	M
(010)	$\{011\}<11\bar{1}>$	1.602	2.460(3.450)	1301	2.40	5.10	S

sensitivity: I, insensitive, M, intermediate, S, sensitive

图1 滑移过程中体系的剪切应力、温度、势能及初始分解产物 NO_2 数量(平均到每个HMX分子)随时间的变化

Fig.1 Time evolutions of shear stress, temperature, potential energy and amount of initial decomposition product NO_2 (per HMX) during slip process

晶面的压缩, 体系的能量随压缩率的变化非常小.²² 对垂直于(010)晶面的长脉冲作用方向, 由于体系先后遇到两个应力位垒, 导致势能出现两个快速上升阶段, 且由于较大的二次位垒, 分子变形严重, 使得势能高于其它体系.

温度随时间的变化与势能随时间的变化类似, 见图1(c). 对垂直于(001)、(101)、(100)、(011)、(111)、(110)晶面的长脉冲作用方向, 体系的温度随时间逐渐升高, 在 $t=4$ ps时分别达到850、1042、1119、1125、1192和1204 K. 对垂直于(010)晶面的长脉冲作用方向, 体系的温度随时间的变化与其它晶面明显不同: 在初始应力位垒被克服后($t=0.5$ ps), 温度升高到400 K; 在二次应力位垒被克服后($t=4$ ps), 温度升高到1301 K, 明显高于其它晶面.

温度是控制化学反应的重要因素, 不同长脉冲作用方向下体系的温升不同必然会导致化学反应的差异. 图1(d)比较了不同长脉冲作用方向下体系在滑移过程中所产生的初始分解产物 NO_2 的数量随时间的变化. 对垂直于(010)晶面的长脉冲作用方向, NO_2 出现的时间最早($t=2.4$ ps), 即发生 $\text{N}-\text{NO}_2$ 键断裂的时间最早, 这说明体系的化学反应容易被

激发. 对垂直于(001)晶面的长脉冲作用方向, 化学反应发生的时间最晚, NO_2 首次出现在 $t=5$ ps时, 说明体系的化学反应很难发生. 在 $t=4$ ps, 对垂直于(001)、(101)、(100)、(011)、(111)、(110)、(010)晶面的长脉冲作用方向, 单个HMX分子分解产生的 NO_2 数量分别为0、0.001、0.017、0.012、0.013、0.019和0.051, 表明 $\text{N}-\text{NO}_2$ 键断裂生成 NO_2 的速率依次升高, (001)晶面的速率最低, (010)晶面的速率最高. 这主要是由于在沿着(010)晶面的冲击下, 体系的温度升高得最快, 而高温下分子容易被激发到高振动态而发生化学键的断裂.

在滑移作用下, $\text{N}-\text{NO}_2$ 键断裂是HMX分解的第一步反应. 随着化学反应的进行, NO_3 、 HONO 、 H 、 HO 、 NO 、 O 等也被观察到, 其随时间的变化如图2所示. 沿垂直于(111)和(100)晶面的长脉冲作用方向, 体系发生化学反应生成的产物种类和数量基本相同, 比(101)晶面更多, 明显多于(001)晶面. 结合文献²⁷中的图6可以清楚地看到, 沿垂直于(001)、(101)、(100)、(011)、(111)、(110)、(010)晶面的长脉冲作用方向, 体系的化学反应剧烈程度按以下顺序逐渐减弱: (010)>(110)>(011)/(111)/(100)>(101)>(001),

图2 滑移过程中体系的主要反应产物的数量(平均到每个HMX分子)随时间的变化

Fig.2 Time evolutions of amounts of major products (per HMX) during slip process

(111)、(100)和(011)晶面的反应程度比较接近. 反应程度较高的晶面除了生成较多 NO_2 、 NO_3 及 HONO , 生成的游离小分子如 H 、 O 、 HO 、 NO 也明显多于反应程度较低的晶面. 在 $t=8$ ps, (010)晶面单个HMX分子分解产生的 O 、 H 原子数分别为0.1和0.3, 与(001)晶面生成的 NO_2 数量相当甚至更多, 而(001)晶面在模拟时间内并没有稳定的 H 、 O 、 HO 及 NO 生成.

综上, 沿不同的长脉冲作用方向, β -HMX单晶在滑移过程中的应力、能量、温度及化学反应都表现出明显的不同. (010)晶面因较高且持续时间较长的应力位垒使得体系出现快速的能量积聚和温度升高, 导致更为快速和剧烈的化学反应, 因此反应敏感性高; (001)晶面因较低且持续时间较短的应力位垒使得体系的能量和温度升高缓慢, 化学反应不容易发生, 因此反应敏感性低; 其余晶面的反应敏感性居中, 见表2. 文献²²对 β -HMX带隙随压缩率的计算表明, 沿垂直于(001)晶面的方向压缩, 体系的带隙无明显变化, 而带隙随压缩率的变化被认为与炸药的感度密切相关,^{41,42} 说明(001)晶面的感度低, 这与本文的研究结果一致.

为了探讨不同滑移系具有不同反应敏感度的

机制, 我们对HMX的晶体结构进行了分析. 图3显示了敏感晶面(010)和不敏感晶面(001)在滑移过程中滑移面两侧的分子接触情况. 对敏感晶面(010), 滑移面两侧的分子沿滑移方向有较多重叠部分, 即相互接触, 那么在滑移过程中必然会发生高几率的

图3 滑移过程中HMX晶体内的分子接触情况示意图

Fig.3 Schematic illustration of molecule contacts of HMX unit cell during slip process

(a) sensitive shock plane (010) with slip system $\{011\}\langle 11\bar{1}\rangle$;
(b) insensitive shock plane (001) with slip system $\{\bar{1}01\}\langle 101\rangle$. The different colors represent different atom types: gray represents carbon atom, blue nitrogen atom, red oxygen atom, and white hydrogen atom.

The black arrows and atoms shown in this figure display the intermolecular atoms that are close to each other and are easily to contact during shear deformation. These atoms are mainly hydrogen, oxygen, and nitro group that are located out of the ring.

分子间挤压和碰撞,致使分子严重变形,体系的能量和温度快速升高,进而激发化学反应.由图3(a)可以看出,相邻分子主环外的H、O原子间距很小,在滑移过程中很容易相互接触而发生显著的相互作用,这一方面使得C—H键和N—O键容易断裂而生成较多的H、O及HO等游离态小分子,另一方面硝基上的O原子也易于从甲基上获取H原子而发生H转移生成HONO以及获取游离态的O原子而生成NO₃.此外,主环外的硝基也容易因强烈的分子间挤压作用而直接从HMX分子上脱落,形成较多的NO₂.对不敏感晶面(001),滑移面两侧分子相距较远,滑移过程中不容易发生分子间的相互接触和挤压,因此分子变形小,体系的能量和温度缓慢升高,化学反应不容易发生.由图3(b)可以看出,滑移过程中可能发生接触的是分子主环外硝基上的O原子与临近分子主环上的N原子,但由于HMX分子主环上的C—N键因很高的活化能不容易发生断裂,⁴³因此硝基上的O原子不容易与相邻分子发生化学反应,而主要以分子内N—NO₂键的断裂为主.因此,与敏感晶面相比,不敏感晶面的化学反应路径

更少,反应速率更低.

以上分析表明,滑移系的反应敏感度与滑移过程中滑移面两侧的分子间接触程度以及接触原子或基团间的反应活性紧密相关.分子间接触程度与Dick等¹¹⁻¹³提出的空间位阻效应类似,但空间位阻效应对相互接触的易反应基团有效,对难反应基团无效,也就是说对于相互接触难反应基团,即使空间位阻大,化学反应也不容易被激发,因此敏感度不一定高.所以我们强调,除了空间位阻,滑移系的反应敏感度还与接触原子间的反应活性紧密相关,对于空间位阻大,且相互接触的原子容易发生反应的方向,体系的容易发生化学反应.

滑移过程中分子间相互挤压和分子变形会导致分子间作用能(E_{vdw})和与分子价键(E_{bond})、键角(E_{val})及二面角(E_{tors})相关的能量发生变化.图4显示了敏感晶面(010)和不敏感晶面(001)在滑移过程中上述各能量随时间的变化,由图可知敏感晶面的能量变化比不敏感晶面显著得多.对敏感晶面,分子间作用能 E_{vdw} 在剪切应力达到最大值时也几乎升高到最大值,随后随应力的降低而降低,这说明在应力增

图4 滑移过程中体系的分子间范德华能(E_{vdw})、键角能(E_{bond})、价键能(E_{val})以及二面角扭转能(E_{tors}) (平均到每个HMX分子)随时间的变化

Fig.4 Time evolutions of intermolecular vander waals energy (E_{vdw}), bond energy (E_{bond}), valence energy (E_{val}), and dihedral energy (E_{tors}) (per HMX) during slip process

加的过程中滑移面两侧的相邻分子逐渐靠近, 分子间相互作用逐渐增强, 当应力位垒被克服后, 相互接触的分子因滑移而错开, 分子间相互作用有所降低. 对不敏感晶面(001), 分子间作用能 E_{vdw} 在克服剪切应力位垒的过程中以相对敏感晶面更低的速度升高到相对较低的值并趋于稳定, 说明分子间相互作用较敏感晶面更弱. (010)晶面的 E_{bond} 、 E_{val} 及 E_{tors} 在滑移过程中变化明显, 这验证了敏感晶面在滑移过程中会发生分子结构的显著变化. (001)晶面的 E_{bond} 、 E_{val} 及 E_{tors} 在整个过程中都只随时间缓慢变化, 这验证了不敏感晶面在滑移过程中不会出现显著的分子变形. 此外还发现, E_{vdw} 、 E_{bond} 、 E_{val} 和 E_{tors} 随时间的变化量基本构成了体系的势能 E_p 随时间的变化量, 这与Dick等¹²和Gruzdkov和Gupta²¹的观点一致.

4 结 论

本文运用ReaxFF反应力场和分子动力学方法, 模拟了 β -HMX单晶沿不同低压长脉冲作用方向(分别垂直于(001)、(101)、(100)、(011)、(111)、(110)、(010)晶面)的七组最可能被启动的滑移系弹塑性微观物理化学响应. 这七组滑移系分别为: $\{\bar{1}01\}\langle 101\rangle$ 、 $\{\bar{2}01\}\langle 102\rangle$ 、 $\{\bar{1}10\}\langle 112\rangle$ 、 $\{111\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ 、 $\{\bar{2}01\}\langle 122\rangle$ 、 $\{100\}\langle 010\rangle$ 和 $\{011\}\langle 11\bar{1}\rangle$. β -HMX单晶的热、力和化学响应, 如剪切应力、能量、温度及化学反应, 与压缩方向及其滑移系紧密相关. 沿着垂直于(010)晶面的长脉冲作用方向, $\{011\}\langle 11\bar{1}\rangle$ 滑移系的剪切应力位垒最高, 能量和温度升高得最快, 化学反应发生得最早且反应速率最快; 对于(001)晶面而言, 滑移系 $\{\bar{1}01\}\langle 101\rangle$ 的剪切应力位垒最小, 能量和温度变化缓慢, 化学反应发生得最晚且反应速率最低. 而沿着垂直于(101)、(100)、(011)、(111)和(110)晶面的长脉冲作用方向, 对应滑移系 $\{\bar{2}01\}\langle 102\rangle$ 、 $\{\bar{1}10\}\langle 112\rangle$ 、 $\{111\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ 、 $\{\bar{2}01\}\langle 122\rangle$ 和 $\{100\}\langle 010\rangle$ 的热、力和化学响应则处于中等程度. 这种不同滑移系具有不同反应敏感性的特征与滑移面两侧分子间接触程度(即空间位阻)以及接触原子或基团间的反应活性紧密相关. 敏感滑移系的空间位阻大, 导致较高的剪切应力位垒, 使得能量和温度快速升高, 且由于接触原子或基团间的反应活性高, 因此化学反应容易发生.

我们推测, 沿着垂直于(010)、(110)、(111)、(011)、(100)和(101)晶面的各自相对应的滑移系 $\{011\}\langle 11\bar{1}\rangle$ 、 $\{100\}\langle 010\rangle$ 、 $\{\bar{2}01\}\langle 122\rangle$ 、 $\{111\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ 、

$\{\bar{1}10\}\langle 112\rangle$ 和 $\{\bar{2}01\}\langle 102\rangle$ 是低压长脉冲作用下 β -HMX单晶的“热点”主要起源.

Supporting Information: The crystal structure of the slip system $\{\bar{1}01\}\langle 101\rangle$ for the (001) shock plane is put in the file named 001_ $\bar{1}01$ _101.xyz. This information is available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- (1) Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Ilg, R.; Troegel, D.; Tacke, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6908. doi: 10.1021/ja071299p
- (2) Lukasavage, W.; Nicolich, S.; Alster, J. Process of Making Impact Insensitive Alpha-HMX. United States Patent 5268469, 1993.
- (3) Asay, B. W.; Henson, B. F.; Smilowitz, L. B.; Dickson, P. M. *Journal of Energetic Materials* **2003**, *21*, 223. doi: 10.1080/713770434
- (4) Xiao, H. M.; Zhu, W. H.; Xiao, J. J.; Wang, G. X.; Pei, X. Q. *Chinese Journal of Energetic Materials* **2012**, *20*, 514. [肖鹤鸣, 朱卫华, 肖继军, 王桂香, 裴晓琴. 含能材料, **2012**, *20*, 514.]
- (5) Mohammad, H. K.; Arash, S.; Karim, E.; Abbas, Z.; Hamid, R. H.; Jamshid, A. *Chinese Journal of Energetic Materials* **2008**, *16*, 113. [Mohammad; H. K., Arash; S., Karim; E., Abbas; Z., Hamid; R. H., Jamshid; A. 含能材料, **2008**, *16*, 113.]
- (6) Menikoff, R.; Dick, J. J.; Hooks, D. E. Analysis of Wave Profiles for Single Crystal HMX. Los Alamos National Laboratory Report LA-UR-04-3928, 2004.
- (7) Clements, B. E.; Mas, E. M. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2004**, *12*, 407. doi: 10.1088/0965-0393/12/3/004
- (8) Wu, Y. Q.; Huang, F. L. *Sci. China Ser G* **2009**, *39*, 1195. [吴艳青, 黄凤雷. 中国科学G辑, **2009**, *39*, 1195.]
- (9) Wu, Y. Q.; Huang, F. L. *European Journal of Mechanics A/ Solids* **2012**, *36*, 66. doi: 10.1016/j.euromechsol.2012.02.011
- (10) Dick, J. J. *Appl. Phys. Lett.* **1984**, *44*, 859. doi: 10.1063/1.94951
- (11) Dick, J. J.; Mulford, R. N.; Spencer, W. J.; Pettit, D. R.; Garcia, E.; Shaw, D. C. *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 3572. doi: 10.1063/1.349253
- (12) Dick, J. J.; Ritchie, J. P. *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 2726. doi: 10.1063/1.357576
- (13) Dick, J. J. *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 601. doi: 10.1063/1.364201
- (14) Dick, J. J.; Hooks, D. E.; Menikoff, R.; Martinez, A. R. *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 374. doi: 10.1063/1.1757026
- (15) Menikoff, R.; Dick, J. J.; Hooks, D. E. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 023529. doi: 10.1063/1.1828602
- (16) Dick, J. J.; Hooks, D. E.; Menikoff, R. Elastic-Plastic Wave Profiles in Cyclotetramethylene Tetranitramine Crystals. Los Alamos National Laboratory Report LA-UR-04-1229, 2004.
- (17) Jaramillo, E.; Sewell, T. D. Inelastic Deformation in Shock Loaded HMX. Shock and Detonation Physics. Theoretical Division Nuclear Weapons Program Highlights. Los Alamos

- National Laboratory Report LA-UA-06-3716, 2005.
- (18) Yoo, C. S.; Holmes, N. C.; Souers, P. C.; Wu, C. J.; Ree, F. H.; Dick, J. J. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 70. doi: 10.1063/1.373626
- (19) West, A. R. *Solid State Chemistry and Its Applications*; John Wiley & Sons: New York, 1984; p 666.
- (20) Jindal, V. K.; Dlott, D. D. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 5203. doi: 10.1063/1.367340
- (21) Gruzdkov, Y. A.; Gupta, Y. M. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11169. doi: 10.1021/jp0019613
- (22) Conroy, M. W.; Oleynik, I. I.; Zybin, S. V.; White, C. T. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 053506. doi: 10.1063/1.2973689
- (23) Conroy, M.; Oleynik, I. I.; Zybin, S. V.; White, C. T. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 094107. doi: 10.1103/PhysRevB.77.094107
- (24) Conroy, M.; Oleynik, I. I.; Zybin, S. V.; White, C. T. Anisotropic Constitutive Relationships in Energetic Materials: PETN AND HMX. In *Shock Compression of Condensed Matter-2007*; Elert, M., Furnish, M. D., Cliau, R., Holmes, N., Nguyen, J. Eds.; American Institute of Physics: College Park, MD, 2007; p 361.
- (25) Zybin, S. V.; Goddard, W. A., III; Xu, P.; van Duin, A. C. T.; Thompson, A. P. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 081918. doi: 10.1063/1.3323103
- (26) An, Q.; Liu, Y.; Zybin, S. V.; Kim, H.; Goddard, W. A., III. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10198. doi: 10.1021/jp300711m
- (27) Zhou, T. T.; Zybin, S. V.; Liu, Y.; Huang, F. L.; Goddard, W. A., III. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 124904. doi: 10.1063/1.4729114
- (28) van Duin, A. C. T.; Dasgupta, S.; Lorant, F.; Goddard, W. A., III. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9396. doi: 10.1021/jp004368u
- (29) Zhou, T. T.; Shi, Y. D.; Huang, F. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28*, 2605. [周婷婷, 石一丁, 黄风雷. 物理化学学报, **2012**, *28*, 2605.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201208031
- (30) Strachan, A.; van Duin, A. C. T.; Dasgupta, S.; Chakraborty, D.; Goddard, W. A., III. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 098301. doi: 10.1103/PhysRevLett.91.098301
- (31) Nomura, K.; Kalia, R. K.; Nakano, A.; Vashishta, P. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 183109. doi: 10.1063/1.2804557
- (32) An, Q.; Zybin, S. V.; Goddard, W. A., III; Botero, A. J.; Blanco, M.; Luo, S. N. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 220101. doi: 10.1103/PhysRevB.84.220101
- (33) An, Q.; Goddard, W. A., III; Zybin, S. V.; Botero, A. J.; Zhou, T. T. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26551. doi: 10.1021/jp404753v
- (34) Liu, L. C.; Liu, Y.; Zybin, S. V.; Goddard, W. A., III. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 11016. doi: 10.1021/jp201599t
- (35) Wang, Y. N.; Chen, S. J.; Dong, X. C. *Dislocation Theory and Its Application*; Metallurgical Industry Press: Beijing, 2007. [王亚男, 陈树江, 董希淳. 位错理论及其应用. 北京: 冶金工业出版社, 2007.]
- (36) Wu, D. M. *Fundamentals of Solid State Physics*; Higher Education Press: Beijing, 2007. [吴代鸣. 固体物理基础. 北京: 高等教育出版社, 2007.]
- (37) <http://www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/CSDSystem/Pages/Mercury.aspx> (accessed March 8, 2014).
- (38) An, Q.; Liu, Y.; Zybin, S. V.; Kim, H. J.; Goddard, W. A., III. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10198. doi: 10.1021/jp300711m
- (39) Zhang, L.; Zybin, S. V.; van Duin, A. C. T.; Dasgupta, S.; Goddard, W. A., III; Kober, E. M. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10619.
- (40) Zhou, T. T.; Song, H. J.; Liu, Y.; Huang, F. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13914. doi: 10.1039/c4cp00890a
- (41) Kuklja, M. M.; Stefanovich, E. V.; Kunz, A. B. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3417. doi: 10.1063/1.480922
- (42) Kuklja, M. M.; Aduiev, B. P.; Aluker, E. D.; Krashenin, V. I.; Krechetov, A. G.; Mitrofanov, A. Y. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 4156. doi: 10.1063/1.1350631
- (43) Sharia, O.; Kuklja, M. M. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 12677.