[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201512251

www.whxb.pku.edu.cn

八硝基立方烷高温热分解分子动力学模拟

杨 镇 何远航*

(北京理工大学, 爆炸与科学国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 随着对高能量密度材料的性能要求不断提高, 新型高能量密度材料成为近期研究热点, 其中八硝基立方烷(ONC)由于其优越的性能成为其中典型的代表, 然而关于八硝基立方烷热分解的动力学机理研究比较少。本文采用 ReaxFF 反应力场模拟高温条件下凝聚相八硝基立方烷初始热分解过程。研究发现热分解过程中八硝基立方烷笼状骨架结构中 C—C 键最先发生断裂, 并逐步破坏形成八硝基环辛烯等, 随后出现 NO₂ 和 O 等, 计算结果表明笼状骨架结构的破坏存在三种不同路径。八硝基立方烷在高温条件下热分解的主要产物有 NO₂、O₂、CO₂、N₂、NO₃、NO、CNO 以及 CO 等, 其中 N₂ 和 CO₂ 是终态产物, 不同温度对产物均产生不同程度的影响。

关键词: ReaxFF; 高温热分解; 分子动力学; 八硝基立方烷; 反应机理

中图分类号: O643; O642

Pyrolysis of Octanitrocubane via Molecular Dynamics Simulations

YANG Zhen HE Yuan-Hang*

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China)

Abstract: As the requirements for the performance of high-energy-density materials increase, research to develop new types of high-energy-density materials has become highly heated recently. Octanitrocubane, by virtue of its superior performance, is one of the typical representatives of recently developed high-energy-density materials. However, there have been few studies on the thermal decomposition mechanism of octanitrocubane, even though they are essential to analyze the thermostability and sensitivity of octanitrocubane, as well as to achieve its efficient application. In this study, the initial pyrolysis process of condensed-phase octanitrocubane at high temperature was investigated using ReaxFF reactive molecular dynamics simulation. The results showed that it is the C—C bond of the octanitrocubane cage skeleton structure that breaks first, and then octanitrocubane cage skeleton structure is gradually destroyed, and the small molecules such as NO₂ and O occur afterwards. The simulation identified three different damage pathways of the cage skeleton. The main products of octanitrocubane thermal decomposition at high temperature are NO₂, O₂, CO₂, N₂, NO₃, NO, CNO, and CO, of which N₂ and CO₂ are the final products. The products that form depend on temperature.

Key Words: ReaxFF; Pyrolysis; Molecular dynamics; Octanitrocubane; Reaction mechanism

1 引 言

随着武器系统的不断进步对含能材料的性能提出了更高的要求, 高能量密度材料成为近期研究热点。国内外学者对新型高能量密度材料进行设计、合成以及理论研究, 90 年代合成的六硝基

六氮杂异伍兹烷(CL-20)为其中的典型代表。多硝基立方烷不仅具有高密度、高焓值、高爆速、高爆压而且具有较低的感受度, 而八硝基立方烷(ONC)在多硝基立方烷中爆轰性能最好, 明显优于三硝基甲苯(TNT)、黑索金(RDX)和奥克托今(HMX)等

Received: October 14, 2015; Revised: December 24, 2015; Published on Web: December 25, 2015.

*Corresponding author. Email: heyuanhang@bit.edu.cn; Tel: +86-10-68918878

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

常规炸药¹⁻³。ONC是继CL-20之后又一优良高能量密度材料,将来可以应用于炸药和固体火箭推进剂等方面,具有很好的发展前景。

1964年Eaton和Cole⁴首次合成了立方烷(CH₈),它的骨架是一个立方体结构。同年Eaton和Cole⁵首次合成了立方烷的衍生物。在1984年,Eaton以1,4-二羧酸立方烷为原料,首次合成了1,4-二硝基立方烷⁶⁻⁸,然而,由于合成ONC的过程极其复杂,直到2000年Zhang等⁹才合成ONC。近期对多硝基立方烷研究成为了热点,Richard和Ball^{10,11}对多硝基立方烷的生成焓进行了研究,Peköz和Erkoç¹²对ONC及多硝基立方烷的分解机理及其频率因子、活化能特征参数^{13,14}和爆轰性能^{15,16}进行了研究,结果表明:多硝基立方烷最初反应是笼状结构中的C-C键发生断裂,ONC的冲击稳定性优于部分硝化立方烷,ONC在爆速和爆压方面也优于多硝基立方烷和传统炸药。然而目前对ONC初始热分解过程及其机理研究比较少。

高能量密度材料爆轰中热分解反应机理的研究对于高能量密度材料具有特别重要的意义,尤其初始反应对于材料的热稳定性和感度具有直接的作用。由于热分解过程是大量的物理和化学联同作用的结果,受多种因素影响。然而初始热分解过程所涉及微观结构的变化、反应路径、过渡态、反应机理以及初始产物和中间产物等关键的化学问题,在实验中难以实现。ReaxFF反应力场通过对数百万原子组成的凝聚态含能材料进行模拟,能够从微观层面揭示化学反应过程及其机理,弥补了实验的不足。

目前,ReaxFF反应力场已经应用于热分解、燃烧和催化等¹⁷⁻²²方面的研究中,Strachan等²³、何远航与其合作者^{24,25}、Zhou和Huang²⁶采用ReaxFF反应力场对含能材料的初始热分解进行了研究。本文采用LAMMPS Molecular Simulator²⁷中的ReaxFF反应力场程序包对ONC的初始热分解过程进行计算,分析热分解机理以及温度对热分解过程的影响。从微观层面揭示爆轰中的热分解机理以及温度对热分解过程的影响,有助于分析ONC的热稳定性以及感度,为ONC的应用提供帮助。

2 计算方法及细节

本文采用Zhang等⁹于2000年首次合成的ONC

图1 八硝基立方烷(ONC) (2 × 4 × 2)晶胞结构及其分子示意图

Fig.1 Structures of octanitrocubane (ONC) cell (2 × 4 × 2) and single molecule
color on web version

晶胞参数。为了使模拟工况更接近实际以及准确的统计产物,在xyz方向建立一个包含2 × 4 × 2个晶胞的超胞结构,该结构包含64个ONC分子,共计2048个原子。图1是超胞结构示意图,其中灰色原子是碳原子、蓝色原子是氮原子、红色原子是氧原子,模拟过程采用周期性边界条件。

在300 K温度条件下采用uniform速度分布器生成模拟系统中所有原子的初始速度,然后对系统进行优化,获得最小能量结构系统,初始密度为1.96 g·cm⁻³。采用等温等压(NPT)系综使系统在0 Pa压力和300 K温度条件下进行弛豫,使用Nose-Hoover恒压器和Nose-Hoover恒温器对压力和温度进行控制,弛豫时间为5 ps。经过5 ps弛豫后,密度下降到1.43 g·cm⁻³。然后急剧升温,采用微正则(NVE)系综,通过berenden恒温器控制系统温度,分别在2500、2700、2900、3100、3300及3500 K温度条件下进行模拟,高温持续时间为200 ps。在计算过程中每一步都对原子速度进行调节,从而消除迭代计算误差产生的累积效应。通过耦合参数控制系统温度与热浴温度的耦合程度,其中耦合参数和时间步长分别为10和0.1 fs;键级截断半径为0.3,通过它的大小确定原子间是否成键,当任意原子对的键级大于0.3时,则认为新的化学键形成,生成新分子,键级小于0.3时,旧的化学键断裂。

3 结果与分析

3.1 势能和总物种数的演化

图2是初始分子数为64ONC超胞系统在不同温度条件下势能随时间变化的演化曲线。势能在不同温度下,具有相似的演化趋势。在极短的时

间(约为0.3 ps)内势能有个小幅上升, 然后快速下降, 最后趋于平衡, 这是因为系统在极短的时间内吸热, 然后ONC发生热分解放热反应导致势能迅速减少且温度越高势能衰减的越快, 最终趋于平衡。在温度2500和2700 K时势能在0–10 ps时间内衰减速度基本相同, 在10 ps之后势能在温度为2700 K衰减速度明显大于2500 K条件下的衰减速度。

图3是超胞系统在温度升高后总物种数随时间变化的演化曲线。在初始时刻($t = 0$ ps), 系统只含有ONC一种物质, 在3500 K温度条件下, 加热到5 ps时总物种数达到最大值, 约为90; 然后快速衰减, 对比图2此时势能快速减少; 当加热到约50 ps时, 物种数减少速度减小, 势能也趋于稳定; 在较低温度条件下, 总物种数快速增加到最大值(约为80)后, 物种数出现一个平衡阶段, 温度越高平衡维持的时间越短; 然后物种数开始减少, 当加热到100 ps (在 $T = 2700$ K温度条件下)时, 物种数减少速度减小。从图3可以看出, ONC在高温热分解的初始阶段, 温度越高ONC热分解释放能量的速率越快, 物种数增加越快且产生的物种数也越多; 然后物种数出现一个短暂平衡阶段, 温

图3 系统总物种的历时曲线

Fig.3 Time evolution of total species for the system

度越高物种数维持平衡时间越短; 然后物种数快速衰减, 温度越高衰减越快; 在不同温度条件下最后物种数均维持在45左右。

3.2 ONC 单个晶胞的初始反应路径及热分解产物

通过对ONC单个晶胞的热分解进行分析, 在2500 K的条件下, 通过分析原子成键情况, 发现ONC初始反应路径主要有三种, 图4为三种路径的演化过程示意图。在不同反应路径中, 都是笼状结构中的C–C键最先发生断裂, 这与Owens¹⁴和张骥²采用半经验公式计算得到的C–C键比C–NO₂弱, 且C–C键离解能最小的结果相一致。

从图4(a)可以看出, ONC分子笼状结构中的C–C首先发生断裂, 然后, 笼状结构中首先断裂的C–C键垂直且不相邻的C–C键发生断裂; 随后, 笼状结构中第一个断裂的C–C键不相邻且与第二个断裂的C–C键平行的C–C键发生断裂; 再接着, 与第一个断裂的C–C键平行且与另外两个已经断裂的C–C键不相邻的C–C键发生断裂, 最后形成八硝基环辛烯。

从图4(b)可以看出, 首先ONC分子中的C–C发生断裂, 然后, 笼状结构中已经断裂的C–C键在同一平面内且平行的C–C键迅速断裂, 形成八硝基环辛四烯; 紧随其后, 笼状结构中第一个断裂的C–C键不相邻且垂直的两个C–C键先后发生了断裂, 形成八硝基环辛烯。在此之后, 就是C–NO₂中的C–N键发生断裂。八硝基环辛烯也是高度对称结构, 然后八硝基环辛烯中的C–NO₂中的C–N键发生断裂, 形成NO₂自由基。

从图4(c)可以看出, ONC分子中的C–C发生断裂后, 笼状结构中第一个断裂的C–C键垂直且不相邻的C–C键迅速断裂; 然后, 分别与两个

图2 系统势能的历时曲线

Fig.2 Time evolution of potential energy for the system

图4 ONC起始反应路径示意图

Fig.4 Schematic diagram of initial reaction pathways for ONC

已经断裂的C—C键垂直且不相邻的C—C键断裂。在这个新分子中，与三个碳原子相连的C上的硝基从分子中分离形成 $\text{NO}_2^{\cdot}$ 自由基。

这三种ONC的起始反应路径，都是ONC分子中的笼状结构先发生破坏，然后才出现 NO_2 以及C— NO_2 中的O出现分离。

通过分析单个晶胞在2500 K温度条件下前20 ps热分解过程得到其热分解路径，如图5所示。分析发现，ONC分子中的 NO_2 以及O首先分离出来，生成 $\text{C}_8\text{N}_7\text{O}_{14}$ 、 $\text{C}_8\text{N}_7\text{O}_{12}$ 、 $\text{C}_8\text{N}_7\text{O}_{11}$ 、 $\text{C}_8\text{N}_4\text{O}_6$ 以及 $\text{C}_8\text{N}_8\text{O}_{14}$ 等碎片，然后他们继续发生分解，CC链、

环断裂，生成最终产物 CO_2 以及其他小分子 CNO 、 C_2NO_2 、 CNO_2 、 NO_2 和 NO_3 等。

3.3 ONC在高温条件下热分解产物分析

图6是超胞系统在不同温度条件下热分解随时间的演化曲线。从图6中可以看出，在2500 K温度条件下，ONC在5 ps内完全分解；在3500 K温度条件下，ONC在1.5 ps内完全分解，由此可见温度越高ONC分子分解越快。

图7是超胞系统热分解的主要产物随时间变化的演化曲线。图7显示，ONC热分解的主要产物为 O_2 、 CO_2 、 N_2 、 NO_2 、 NO_3 、 NO 、 CO 和 CNO

图5 ONC的热分解路径

Fig.5 Pyrolysis pathways for ONC

图6 不同温度下ONC的历时曲线

Fig.6 Time evolution of ONC at various temperatures

等。通过分析, 在笼状结构中的C—C键相继断裂导致笼状结构发生破坏后, C—NO₂中的C—N键断裂生成NO₂, NO₂是最早出现的小分子产物。从

图中可以看出, NO₂、NO₃以及O₂是重要的早期产物, 由C₈N₈O₁₆ → 8CO₂ + N₂可知, CO₂和N₂是最终产物。在反应初期NO₂急剧增多, 当ONC接近被完全消耗时NO₂增长的速度开始减缓, NO₂的数量达到最大值, 接近100, 然后开始快速减少, 这是由于NO₂的数量在热分解过程中参与其他反应不断被消耗。在不同温度条件下, NO₂数量的最大值接近, 温度越高NO₂的数量达到最大值的时间越短, 之后衰减的越快。

NO₃是反应初始阶段的主要产物之一, 演化趋势与NO₂类似, 在反应初期NO₃急剧增多, 当ONC被完全消耗后, 达到最大值然后开始衰减。生成的NO₃主要途径有两种, 一个是由NO₂和自由O结合生成NO₃; 另一种是C—NO₂中的N与自由O结合, 然后C—N键断裂生成NO₃。这与图6中

图7 不同温度下主要产物历时曲线

Fig.7 Time evolution of main products at various temperatures

显示的 NO_3 的产生滞后于 NO_2 相符, 而且 NO_3 数量的最大值约为 NO_2 的最大值的1/3。

O_2 也是反应过程中的主要产物之一, 在ONC中的 $\text{C}-\text{NO}_2$ 和 $\text{C}-\text{N}-\text{O}$ 中 $\text{N}-\text{O}$ 键断裂分离出自

由O, 然后自由O形成 O_2 。在反应起始时, O_2 数量急剧增多, 当 NO_2 的数量达到最大值时, O_2 不再增加维持在稳定的数量直至模拟结束。 CO_2 和 N_2 是最终产物, 当ONC分子接近被完全消耗时 CO_2 开始

图8 不同温度下主要产物的分布曲线

Fig.8 Time evolution of main products at various temperatures

出现, 在模拟时间内 CO_2 数量逐渐增多, 增长速率逐渐减小; 当 NO_2 的数量达到最大值时 N_2 数量开始增加, 且随时间的增加逐渐增加。

3.4 主要产物在不同温度条件下的分布

图 8 是超胞在不同温度条件下 ONC 热分解过程主要产物的对比分布曲线图。从图中可以看出, 不同温度条件下, 在有限的模拟时间内, CO_2 和 N_2 的数量随时间均逐渐增多, 温度越高 CO_2 和 N_2 出现的越早且产生的速率越大, 且在温度较低条件下, 温度对 CO_2 和 N_2 的产生影响更大, 当温度为 3300 和 3500 K 时, 在 20 ps 后两种温度下 CO_2 的数量趋于一致, 而在 100 ps 左右时两种温度下 N_2 的数量趋于一致。随着温度的升高, 产生 N_2 的时间越早, 但是 N_2 的产生时间明显滞后于 CO_2 ; 对比图 8(c) 可以发现, 在 NO_2 达到最大值时, N_2 开始出现并快速增多。 NO_2 和 NO_3 是最为活跃的中间产物, 在不同温度条件下具有相似的演化趋势, 在 ONC 分解过程的初期 NO_2 和 NO_3 的数量急剧增加, 当达到最大值后开始快速衰减, 温度越高到达峰值的时间越短。通过对比发现, NO_3 的产生滞后于 NO_2 且 NO_3 的峰值大幅低于 NO_2 的峰值, 在增长阶段 NO_3 的增长速率低于 NO_2 的增长速率, 而在衰减阶段 NO_3 的衰减速率高于 NO_2 的衰减速率。衰减是由于 NO_2 和 NO_3 参与反应生成 N_2 而不断的被消耗, 衰减速率随温度的升高增大, 在较高温度条件下, 有限的模拟时间内 NO_2 和 NO_3 已经被完全消耗。从图 8(e) 中可以看出, 在反应起始阶段, O_2 的数量急剧增大且温度越高 O_2 产生速率越大, 在较低温度的条件下, O_2 的数量达到最大值后维持稳定, 而在较高温度(3300 和 3500 K)条件下, O_2 的数量达到最大值后开始衰减。

NO 也是比较活跃的中间产物之一, 从图 8(f) 可以看出, 在有限模拟时间内 NO 的数量演化趋势先增大后较少, 在增长阶段, NO 的产生速率随温度的升高而增大, NO 的产生速率比 NO_2 和 NO_3 的产生速率小, 且温度越低时越显著; 在衰减阶段, NO 的衰减速率受温度影响较小。通过分析化学键的成断键情况得知 NO 主要由三种途径产生, (1) $\text{NO}_2 + \text{C}-\text{R} \rightarrow \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{NO}$, 然后 $\text{O}-\text{N}$ 键断裂生成 NO , 这与 $\text{O}-\text{NO}$ 键的离解能较小一致; (2) $\text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{O}$ 中的 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂生成 NO ; (3) 由 NO_2 和 NO_3 等相互反应生成 NO 。

4 结 论

采用 ReaxFF 反应力场对 ONC 的热分解过程进行了模拟。研究表明 ONC 的触发反应是分子中笼状结构中的 $\text{C}-\text{C}$ 键断裂。ONC 在热分解过程中笼状结构首先发生破坏, 发现 ONC 分子中的笼状结构发生破坏的三种不同路径, 在此之后 NO_2 和 $\text{C}-\text{NO}_2$ 中的 O 分离出来。这与许多高能化合物(如 TNT、RDX、HMX 和 CL-20)在热分解过程中均从 $\text{C}-\text{NO}_2$ 中的 $\text{C}-\text{N}$ 键首先发生断裂完全不同, 这可能是因为 ONC 就有较高的应变能。

通过对热分解过程产物分析可知, ONC 在高温条件下热分解的主要产物有 NO_2 、 NO_3 、 NO 、 O_2 、 CO_2 、 N_2 、 CNO 以及 CO 等。 NO_2 、 NO_3 和 NO 是重要的早期产物, NO_2 主要来自于 $\text{C}-\text{NO}_2$ 中 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂产生的; NO_3 主要来自于 NO_2 和 O 结合以及 $\text{C}-\text{NO}_3$ 中 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂产生的; NO 主要来自于 $\text{NO}_2 + \text{C}-\text{R} \rightarrow \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{NO}$, 然后 $\text{O}-\text{N}$ 键断裂生成 NO , $\text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{O}$ 中的 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂生成 NO 以及次级反应生成 NO 。产生速率大小顺序为: $\text{NO}_2 > \text{NO}_3 > \text{NO}$, NO_3 和 NO 在产量上明显低于 NO_2 , 在不同温度条件下 NO_2 、 NO_3 和 NO 演化趋势相似。在有限的模拟时间内 O_2 、 CO_2 、 N_2 是终态产物, CO_2 、 N_2 的数量随时间增加逐渐增大, N_2 的产生明显滞后于 CO_2 , 温度对 O_2 的演化过程影响显著。温度对各种产物的产生均有不同程度的影响。该研究为 ONC 的热分解过程提供了详细的反应细节, 揭示了 ONC 热分解机理, 为 ONC 的实际应用提供参考。

References

- (1) Qiu, L.; Xu, X. J.; Xiao, H. M. *Chin. J. Energy Mater.* **2005**, 13, 262. [邱 玲, 许晓娟, 肖鹤鸣. 含能材料, **2005**, 13, 262.]
- (2) Zhang, J. Quantum Chemical Studies on the Structures and Properties of Organic Caged Energetic Compounds Including Polynitrocubanes. Ph. D. Dissertation, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 2003. [张 骥. 多硝基立方烷等有机笼状高能化合物结构和性能的量子化学研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2003.]
- (3) Ji, Y. P.; Wang, B. Z.; Zhang, Z. Z.; Lu, Q.; Zhu, C. H. *Chin. J. Energy Mater.* **2004**, 12, 189. [姬月萍, 王伯周, 张志忠, 刘 愆, 朱春华. 含能材料, **2004**, 12, 189.]
- (4) Eaton, P. E.; Cole, T. W., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3157. doi: 10.1021/ja01069a041
- (5) Eaton, P. E.; Cole, T. W., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 962. doi: 10.1021/ja01059a072

- (6) Lukin, K.; Li, J. C.; Gilardi, R.; Eaton, P. E. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1996**, *35*, 864. doi: 10.1002/anie.199608641
- (7) Lukin, K.; Li, J. C.; Gilardi, R.; Eaton, P. E. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1996**, *35*, 866. doi: 10.1002/anie.199608661
- (8) Lukin, K. A.; Li, J. C.; Eaton, P. E.; Gilardi, R. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8490. doi: 10.1021/jo971308k
- (9) Zhang, M. X.; Eaton, P. E.; Gilardi, R. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2000**, *39*, 401. doi: 10.1002/(SICI)1521-3757(20000117)112:2<422::AID-ANGE422>3.0.CO;2-2
- (10) Richard, R. M.; Ball, D. W. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 1595. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.078
- (11) Richard, R. M.; Ball, D. W. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 1552. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.057
- (12) Peköz, R.; Erkoç, Ş. *Comput. Mater. Sci.* **2009**, *46*, 849. doi: 10.1016/j.commatsci.2009.04.020
- (13) Chi, W. J.; Li, L. L.; Li, B. T.; Wu, H. S. *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 571. doi: 10.1007/s00894-012-1582-1
- (14) Owens, F. J. *J. Mol. Struct.* **1999**, *460*, 137. doi: 10.1016/S0166-1280(98)00312-1
- (15) Chi, W.; Wang, X. Y.; Li, B. T.; Wu, H. S. *J. Mol. Model.* **2012**, *18*, 4217. doi: 10.1007/s00894-012-1430-3
- (16) Li, J. S. *Theor. Chem. Acc.* **2009**, *122*, 101. doi: 10.1007/s00214-008-0489-5
- (17) Liu, L. C.; Bai, C.; Sun, H.; Goddard, W. A., III. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 4941. doi: 10.1021/jp110435p
- (18) Zhan, J. H.; Wu, R. C.; Liu, X. X.; Gao, S. Q.; Xu, G. G. *Fuel* **2014**, *134*, 283. doi: 10.1016/j.fuel.2014.06.005
- (19) Ghenoweth, K.; van Duin, A. C. T.; Dasgupta, S.; Goddard, W. A., III. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1740. doi: 10.1021/jp8081479
- (20) Cheung, S.; Deng, W. Q.; van Duin, A. C. T.; Goddard, W. A., III. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 851. doi: 10.1021/jp0460184
- (21) Mueller, J. E.; van Duin, A. C. T.; Goddard, W. A., III. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4939. doi: 10.1021/la4006983
- (22) Kim, S. Y.; Kumar, N.; Persson, P.; Sofo, J.; van Duin, A. C. T.; Kubicki, J. D. *Langmuir* **2013**, *29*, 7838. doi: 10.1021/la4006983
- (23) Strachan, A.; Kober, E. M.; van Duin, A. C. T.; Oxgaard, J.; Goddard, W. A. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 54502. doi: 10.1063/1.1831277
- (24) Liu, H.; Dong, X.; He, Y. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *30*, 232. [刘 海, 董 晓, 何远航. 物理化学学报, **2014**, *30*, 232.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201312101
- (25) Liu, H.; Li, Q. K.; He, Y. H. *Acta Phys. Sin.* **2013**, *62*, 1. [刘 海, 李启楷, 何远航. 物理学报, **2013**, *62*, 1.] doi: 10.7498/aps.62.208202
- (26) Zhou, T. T.; Huang, F. L. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 278. doi: 10.1021/jp105805w
- (27) <http://lammps.sandia.gov/> (accessed Nov 16, 2015).