

# 分子动力学模拟三乙烯二胺准晶体的可控晶体生长

肖 玲, 李代禧

(上海理工大学 医疗器械与食品学院, 上海 200093)

**摘要:** 由于三乙烯二胺结晶均匀度和大小不一, 且传统结晶工艺不可控, 严重影响了其使用性能, 且制约了后续产品的研发。采用分子动力学模拟, 研究了三乙烯二胺在温度 253~413 K 下的准晶生长。通过研究准晶的势能、分子排布、密度、扩散系数、径向分布函数和 N—N 原子的取向性来表征影响效果。模拟结果表明: 三乙烯二胺准晶体随着温度的升高, 总势能逐渐增加; 各温度下准晶体的生长受晶种影响很小; 在温度 333 K 下, 该准晶体的密度最大, 为  $1.13 \text{ g/cm}^3$ , 且该温度下准晶体的均一性最好, 即 N—N 原子与  $z$  轴正半轴夹角分布在  $72.5^\circ \sim 73.5^\circ$  范围内所占的百分比最大, 峰值为 3.13。

**关键词:** 分子动力学模拟; 晶种; 温度; 取向性

**中图分类号:** O 781 **文献标志码:** A

## Controllable crystal growth in triethylenediamine quasicrystals using molecular dynamics simulation

XIAO Ling, LI Daixi

(School of Medical Instrument and Food Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** Due to the different uniformity and size of triethylenediamine crystallization, and uncontrollable process of traditional crystallization, the performance is seriously affected and the research and development of subsequent products is restricted. The quasicrystals growth in triethylenediamine at a temperature range of 253~413 K was studied using molecular dynamics simulations. The effect was characterized by the potential energy, molecular arrangement, density, diffusion coefficient, radial distribution function and orientation of N—N atoms. The simulation results show that the potential energy of triethylenediamine quasicrystals increases with the increase of temperature. The quasicrystal growth is minimally affected by the seed crystal at each temperature. At the temperature of 333 K, the quasicrystals have the highest density of  $1.13 \text{ g/cm}^3$ , and the homogeneity of quasicrystals is best. The percentage for the angle between N—N atoms and the  $z$ -axis positive half axis in the range of  $72.5^\circ \sim 73.5^\circ$  is the largest, with a ratio of 3.13 at 333 K.

**Keywords:** molecular dynamics simulation; seed crystal; temperature; orientation

收稿日期: 2020-10-16

第一作者: 肖 玲 (1995-), 女, 硕士研究生. 研究方向: 计算生物学. E-mail: xiaoling0807@126.com

通信作者: 李代禧 (1975-), 男, 副教授. 研究方向: 计算生物学. E-mail: dxli75@126.com

三乙烯二胺 (triethylenediamine), 又名 1,4-二氮杂二环 [2,2,2] 辛烷 (TEDA), 化学分子式  $C_6H_{12}N_2$ <sup>[1]</sup>, 被认为是一种典型的具有高度对称性的球形笼状分子<sup>[2]</sup>。它属于六方晶系, 中心对称空间群为  $P6_3/m$ <sup>[3]</sup>, 在常温常压下是一种易潮解、易升华、无色、微有氨味的白色晶体<sup>[4]</sup>。TEDA 是化工行业中重要的中间产品和最终产品, 在缩合反应、农药合成以及电镀行业中应用比较广泛<sup>[5]</sup>。晶体的形貌影响结晶材料的固液分离特性、包装、干燥、储存以及最终的使用性能<sup>[6]</sup>。TEDA 具有强吸湿和易升华的特性<sup>[4]</sup>, 目前的结晶工艺技术难以按要求控制 TEDA 的晶粒大小和均匀度, 化学生产得到的最终产品都是粒度不均一的碎晶, 产品在运输和储存过程中易结块, 降低了其使用性能, 且制约了后续产品的研发<sup>[7]</sup>。

准晶体是一种介于无定形态和晶体结构之间的固体, 且具有晶体中所没有的宏观对称性<sup>[8]</sup>。针对准晶体的非周期结构特征, 相关的研究人员提出了几种适用于十面体和二十面体准晶体生长的理论数学模型<sup>[9-11]</sup>。最新的准晶生长实验表明, 温度对准晶的取向性有一定程度的影响, 然而这些模型却缺少温度对准晶取向的深入研究<sup>[12]</sup>。另外, 研究表明, 当温度升高时, 晶体中正癸烷分子的朝向发生明显变化<sup>[13]</sup>, 因此通过温度来调节晶体生长中分子的取向性。尽管 TEDA 准晶不具有平移对称性, 分子排布随温度变化不如晶体那么有规律可循<sup>[3]</sup>, 但准晶在生长过程中也可能存在某个温度, 在该温度下取向性最优, 因此研究 TEDA 的可控准晶生长具有重要的意义。

晶体形态由内部结构决定, 而晶体在生长过程中受到各种环境因素的影响<sup>[14]</sup>, 包括溶剂、温度、压力、过饱和度、结晶速率、添加剂等<sup>[15]</sup>。传统的实验通过改变温度和压力这两个因素来达到晶体生长可控的目的, 例如 Liu 等<sup>[16]</sup>在 2011 年用扫描电镜发现在金刚石晶种诱导的生长初期, 高温对晶体生长有调控作用, 生长的晶体具有和原始晶种相同的取向性, 但由于缺少分子间相互作用力的研究而具有局限性。分子动力学模拟凭借提供原子尺度的信息而成为研究晶体生长的有力手段<sup>[14]</sup>。压力和温度对晶体生长的密度影响比较显著, 例如 Jiang 等<sup>[17]</sup>发现  $NaYF_4$  纳米晶体生长的密度随着温度和压力的线性增加而增加。此外研究人员发现, 可以通过径向分布函数 (radial distribution function, RDF) 来体现离子液体在不同

温度和压力梯度下的系统构型<sup>[18]</sup>, 因此晶体生长中的微观现象可以通过 RDF 来体现。准晶的生长模拟和准晶结晶度的具体表征一直是一个科学难题。

实际的结晶过程多是在有晶种生长的情况下发生的, TEDA 因其具有高度对称性、结构相对简单而具有代表性。本文在前人研究晶体生长的基础上, 增加了对 TEDA 准晶体的均一性和结晶分子取向性的研究, 在 253~413 K 的温度下, 通过 N—N 原子与  $z$  轴正半轴的夹角分布情况来进行衡量。采用分子动力学模拟方法, 首次报道了有晶种存在的情况下 TEDA 在真空中的生长情况, 通过不同温度下的势能、生长排布、密度、均方位移 (mean squared displacement, MSD)、RDF 和分子取向来筛选出取向最优的温度。

1 原理和方法

1.1 三乙烯二胺晶胞结构

TEDA 的晶胞结构来自剑桥晶体数据库 (Cambridge crystallographic data centre, CCDC)<sup>[19]</sup>, 使用 Materials Studio<sup>[20]</sup> 软件中的 Forcite 模块来优化晶胞, 各个力场的晶胞参数如表 1 所示。其中:  $a, b, c$  为晶胞参数, 是长度单位;  $\alpha, \beta, \gamma$  为晶胞形成的 3 个角度。根据表 1 可得, UNIVERSAL<sup>[21]</sup> 力场的优化效果是最好的。将 TEDA 的晶胞参数与实验值比较, 验证了计算参数的可行性。

表 1 TEDA 在不同力场下的晶胞参数  
Tab.1 Unit cell parameters of TEDA in different force fields

| 力场                   | $a/\text{\AA}$ | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | $\alpha/^\circ$ | $\beta/^\circ$ | $\gamma/^\circ$ |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| EXPERIMENT           | 6.20           | 6.20           | 9.58           | 90.00           | 90.00          | 120.00          |
| COMPASS              | 5.97           | 5.97           | 9.57           | 90.00           | 90.00          | 120.00          |
| COMPASS II           | 5.97           | 5.97           | 9.57           | 90.00           | 90.00          | 120.00          |
| DREIDING             | 6.27           | 6.27           | 9.83           | 90.00           | 90.00          | 120.00          |
| UNIVERSAL            | 6.12           | 6.12           | 9.52           | 90.00           | 90.00          | 120.00          |
| CVFF                 | 6.19           | 6.19           | 9.90           | 90.00           | 90.00          | 120.00          |
| CVFF_NOCROSS_NOMORSE | 6.16           | 6.16           | 9.92           | 90.00           | 90.00          | 120.00          |
| PCFF                 | 6.06           | 6.06           | 9.98           | 90.00           | 90.00          | 120.00          |

1.2 模拟方法

本文模拟分为两个主要部分, 即晶面的选择和真空中生长模型的建立。

晶面的选择采用 Materials Studio 软件包来建立

TEDA 的主要生长晶面模型。首先采用 UNIVERSAL 力场优化晶胞，之后用 morphology 模块中的 GM (growth morphology) 法来预测 TEDA 在真空中的晶貌。GM 法考虑了表面吸附能的影响，其计算式为

$$E_a = E_l - E_s \tag{1}$$

式中： $E_a$ 为晶面的吸附能； $E_l$ 为晶体的晶格能； $E_s$ 为厚度  $d_h$  的片层能量。晶片的附着时间随着吸附能绝对值的增大而减小，晶面法向生长速度  $R_h$  与晶面吸附能的绝对值成正比<sup>[22]</sup>，即

$$R_h \propto |E_a| \tag{2}$$

其中静电相互作用由 Ewald 求和方法进行处理，范德华力用 atom based 法进行计算。其次切出 (100) 晶面作为晶体生长的原始晶种。

真空中生长的模型的建立主要采用 Gromacs5.1.5<sup>[23]</sup> 软件包来实现，使用 amber99sb-ildn 分子力场<sup>[24]</sup>。选择稳定生长的 (100) 晶面建立 TEDA 的真空体系，设置了 5 个温度，分别是 253, 293, 333, 373, 413 K。建立 TEDA 的真空体系，盒子的尺寸为 (4.81 nm×4.97 nm×20.75 nm)，添加 280 个 TEDA 分子作为晶种，真空层由如图 1 所示的 1564 个 TEDA 结晶分子和晶种组成，在该初始结构中晶种是有规律性的晶面，结晶分子处在蓬松且杂乱无章的无定形状态。

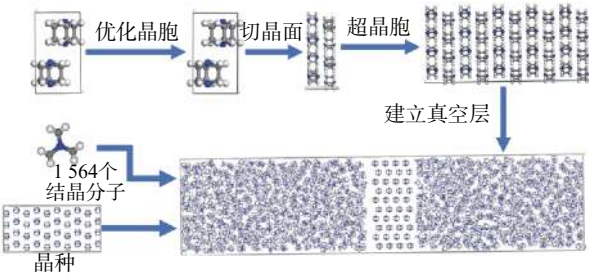


图 1 晶体生长模型的构建  
Fig.1 Construction of crystal growth method

根据模拟条件建立周期性盒子，最后建立 TEDA 晶体-真空模型进行分子动力学模拟。在模拟中，时间步长设定为 2 fs<sup>[25-27]</sup>，范德华相互作用和静电相互作用的截断半径为 1 nm，静电相互作用的远程修正采用 PME (particle mesh Ewald) 法<sup>[28]</sup>。压力耦合采用 Berendsen 法<sup>[29]</sup>，温度耦合采用 V-rescale 法<sup>[30]</sup>。其中压力耦合的类型为半各向异性， $x$  和  $y$  方向上为各向同性， $z$  方向上不同。模拟过程中固定晶种的位置坐标，采用最陡下降法<sup>[31]</sup> 和共轭

梯度法优化结构至收敛，之后各温度体系在 NPT (具有确定的粒子数  $N$ 、压强  $P$  和温度  $T$ ) 系综下进行 50 ns 的分子动力学模拟。

根据 TEDA 结晶分子在晶面上的扩散系数的大小来衡量在不同温度下的生长速率，扩散系数  $D$  为<sup>[32]</sup>

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \tag{3}$$

式中： $r_i(0)$ ， $r_i(t)$  分别为粒子  $i$  在  $t = 0$  时刻和  $t$  时刻的位置矢量； $N$  为粒子的总数；角括号表示总体的平均值。

在各温度体系中，根据 TEDA 结晶分子中 N—N 原子与  $z$  轴正半轴形成的夹角分布情况来衡量准晶体的均一性和结晶分子的取向性。取向性通过积分面积的大小来进行表征，均一性通过各温度下角度分布所占的百分比来进行衡量。

2 结果与讨论

2.1 真空中 TEDA 的形貌预测

采用 Materials Studio 软件中的 GM 法预测得到的 TEDA 晶貌如图 2 所示，其主要的生长晶面族如表 2 所示。可见，TEDA 在真空中呈二十面体的椭球状，它的长宽比为 1.40，主要由 (101)、(100)、(001) 晶面及其对称面组成。

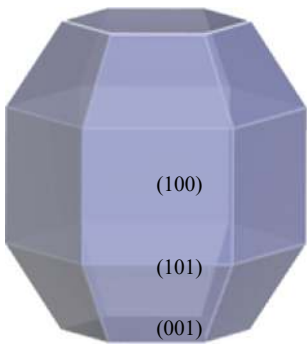


图 2 GM 法预测 TEDA 晶貌  
Fig.2 Crystal morphology of TEDA predicted by GM method

表 2 TEDA 在真空状态下的主要晶面族  
Tab.2 Main crystal planes of TEDA in vaccum

| 晶面    | 多重性 | $d_h/\text{\AA}$ | $E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | 占总面积百分比/% |
|-------|-----|------------------|---------------------------------------|-----------|
| (101) | 12  | 4.63             | -111.25                               | 46.20     |
| (100) | 6   | 5.30             | -98.36                                | 39.20     |
| (001) | 2   | 4.76             | -117.89                               | 14.60     |

结合式(2)和表2,通过对晶面吸附能的分析发现,(100)晶面的吸附能绝对值最小,因此该晶面生长速率最慢,是TEDA晶体中最稳定的生长面。此外,晶体中多重度为6的(100)晶面暴露面积约占总面积的39.20%,因此选择(100)晶面作为原始晶面进行研究。

## 2.2 不同温度下的势能

在分子动力学模拟的NPT系综中,通过能量的波动来判断体系的平衡,若总势能的变化幅度在10%内,即可判断该体系达到平衡<sup>[33]</sup>。图3为TEDA结晶分子在不同温度下总势能随时间的变化,温度越高,总势能越大。当模拟时间为30 ns左右时,体系基本达到平衡。在0~10 ns内,总势能均有一段下降的趋势,从下降的趋势来看,TEDA具有快速结晶的特点,温度越高,下降的坡度越陡。各温度下TEDA结晶分子迅速结晶,生成稳定的TEDA结晶相,其中373 K温度下系统达到平衡所需的时间是最长的,之后各体系的总势能在固定值上下波动。体系在373 K下,可能由于初始构象和热运动强度的不同,体系先出现一个亚稳定状态,之后达到最终平衡,从而其势能呈现出一个逐渐下降的趋势。这也可以从体系的密度(或体积)随模拟时间的变化趋势上得到相同的结论。当模拟时间超过30 ns后,所有体系均达到平衡,因此后续的数据统计和分析均采用30 ns后的平衡构象。

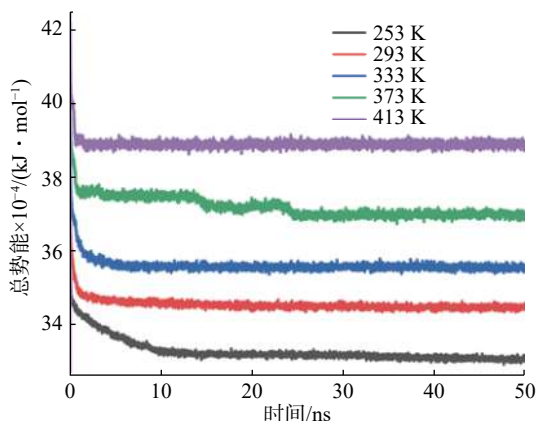


图3 不同温度下总势能随时间的变化

Fig.3 Time evolution of total potential energy at different temperatures

在真空中TEDA结晶分子运动的传质阻力小,温度越高,传质越快,然而传质速度过快,结晶分子不容易吸附在晶格上而降低了结晶的稳定性,因此存在特定的温度使结晶速率既快又稳定。

## 2.3 不同温度下的生长排布

各体系在压力为0.1 MPa的真空环境中模拟50 ns后的生长情况如图4所示。模拟结果表明,当温度为253 K时,TDEA结晶体中分子大部分为无规则蓬松结晶。在相同的模拟时间内,随着温度的增加,TDEA分子排布的规律性逐渐增加。靠近晶种的结晶分子在生长过程中受到晶种的影响较大,远离晶种的结晶分子受到晶种的影响较小,结晶后的生长排布方式与晶种的排布均不相同。

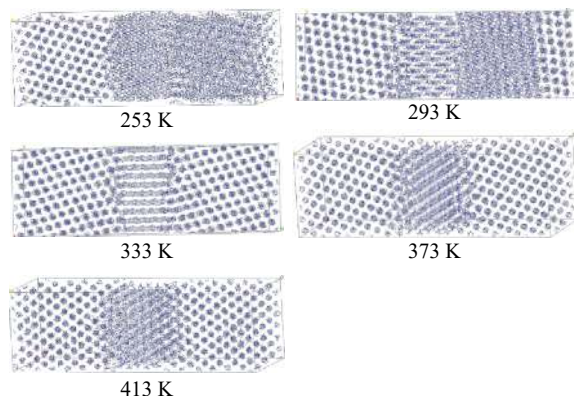


图4 不同温度下模拟50 ns后的生长构象

Fig.4 Growth conformation after 50 ns simulation at different temperatures

通过各温度下沿 $z$ 轴体系的密度分布研究准晶体的均一性。图5是各体系沿 $z$ 轴的密度分布图。对比不同温度下的密度分布图可以发现,当温度为333 K时,远离晶种的结晶分子沿 $z$ 轴的密度分布波动最小,表明在该温度下结晶分子的排布距离较近,即结晶的均一性最好。在333 K下,添加晶种与不添加晶种体系的密度分布如图5(f)所示,远离晶种的结晶分子密度分布与不添加晶种的较相似,表明晶种对结晶分子影响较小。

结合图4和图5可以看出,晶种会影响它表面的结晶分子,总体上对结晶分子的影响很小;此外,通过各温度沿 $z$ 轴的密度分布可以看出,333 K下准晶体的均一性较好。

## 2.4 不同温度下的取向性和均一性

结晶分子取向性和准晶体的均一性主要通过不同温度下结晶分子中N—N原子与 $z$ 轴正半轴的夹角分布来衡量,其角度分布如图6(a)所示。

各温度下结晶分子取向性通过N—N夹角与 $z$ 轴正半轴的角度分布形成百分率的积分面积和最高峰的高度来进行衡量。各温度下角度分布与百分率围成的积分面积表示在N—N夹角与 $z$ 轴正半轴的角度范围内取向的集中程度;用峰值的高低

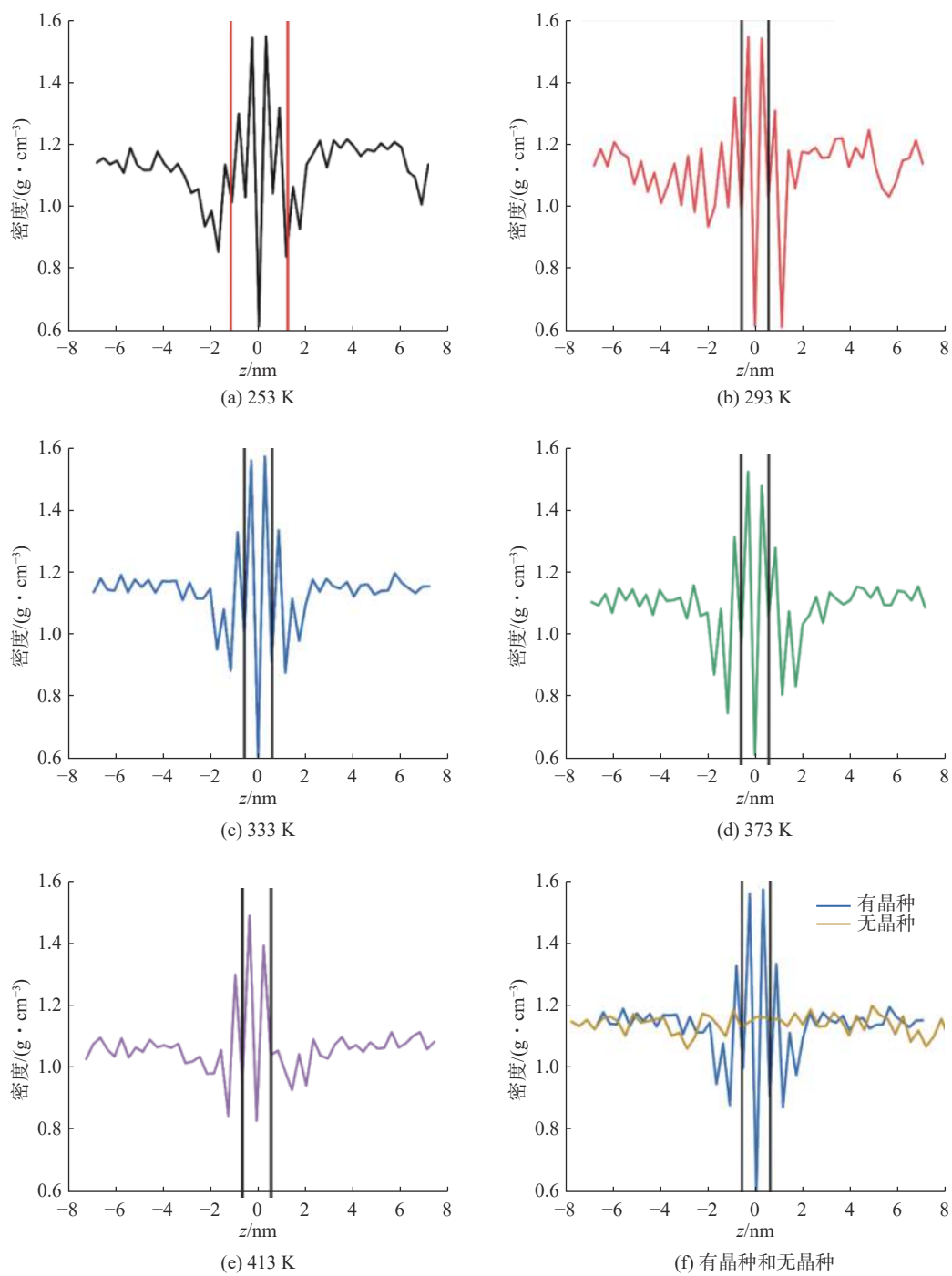


图 5 不同温度下模拟 50 ns 后沿 z 轴的密度分布

Fig.5 Density distribution along the z-axis after 50 ns simulation at different temperatures

来衡量结晶分子取向性的好坏。

角度分布出现的概率低表示结晶分子的取向不明显，因此，在积分计算的过程中，不包括百分率低于 1.0 的积分面积，主要计算百分率高于 1.0 的积分面积，以此作为结晶后分子取向性的重要指标。如图 6(b) 所示，随着温度的升高，结晶分子中 N—N 原子与 z 轴正半轴的角度分布以及百分率围成的积分面积先增加后减少。333 K 下围成

的积分面积最大，其值为 89.21%。其次是 293 K 下的 85.51%，253 K 下的积分面积仅有 62.84%，比 333 K 下的积分面积减少了 26.37%，说明在该温度下结晶分子的取向性最差。另外，373 K 和 413 K 下的积分面积仅相差 1.56%，可见温度升高到一定值，对结晶分子的取向性影响较小。结晶分子存在的多种取向可以通过图中峰的个数进行判断，例如图 6(a) 中 253 K 和 373 K 下有两个峰，

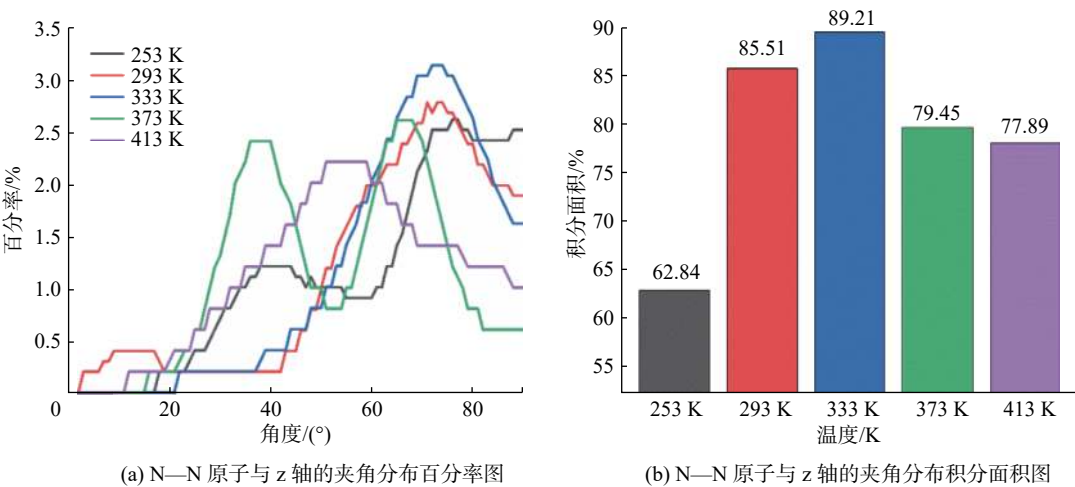


图 6 不同温度下模拟 50 ns 结晶分子的 N—N 原子与 z 轴的夹角分布百分率和积分面积图

Fig.6 Percentage and integral area of the Angle distribution between N—N atoms and the z-axis of crystalline molecules after 50 ns simulation at different temperatures

表明在这两种温度下得到的结晶分子存在两种取向，而其他的温度下只有一个峰，表明结晶分子只存在一种取向。

图 6(a)中不同温度下结晶分子中的 N—N 原子与 z 轴正半轴形成的夹角分布在 60 °左右，其中 333 K 对应的峰值最高，其值为 3.13，表明在该温度下的取向最明显，即均一性最好，验证了图 5(c) 333 K 下准晶沿 z 轴的密度分布最均一。

2.5 不同温度下的密度

结晶分子取向的变化在一定程度上会对密度造成影响，不同温度下密度随时间的变化见图 7(a)。可以看出，随着温度的升高，各体系密度先上升后下降。在 333 K 下准晶体的均一性和结晶分子的取向性最优，同时密度最大，为 1.13 g/cm<sup>3</sup>。

在 TEDA 准晶体的生长模拟过程中，主要是 TEDA 结晶分子对晶面的吸附，晶种附近的结晶分子逐渐靠近晶面且吸附在晶体表面。为了解释不同温度下密度先增加后降低的现象，计算了不同温度下的扩散系数，如图 7(b)是均方位移 MSD 随时间的变化图。根据 MSD 的斜率估算出不同温度下 TEDA 结晶分子的扩散系数，在温度为 253, 293, 333, 373, 413 K 下的扩散系数分别为  $7.90\times10^{-8}$ ,  $3.10\times10^{-8}$ ,  $2.41\times10^{-8}$ ,  $3.06\times10^{-8}$ ,  $4.18\times10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s。其中，温度为 253 K 的扩散系数是最大的。这是由于 TEDA 在真空中具有快速结晶的特点，在低温下 TEDA 结晶分子由于扩散系数过大而找不到合适的晶格点，于是就确定了生长排列方式，导致缺陷的产生<sup>[34]</sup>和密度的下降。

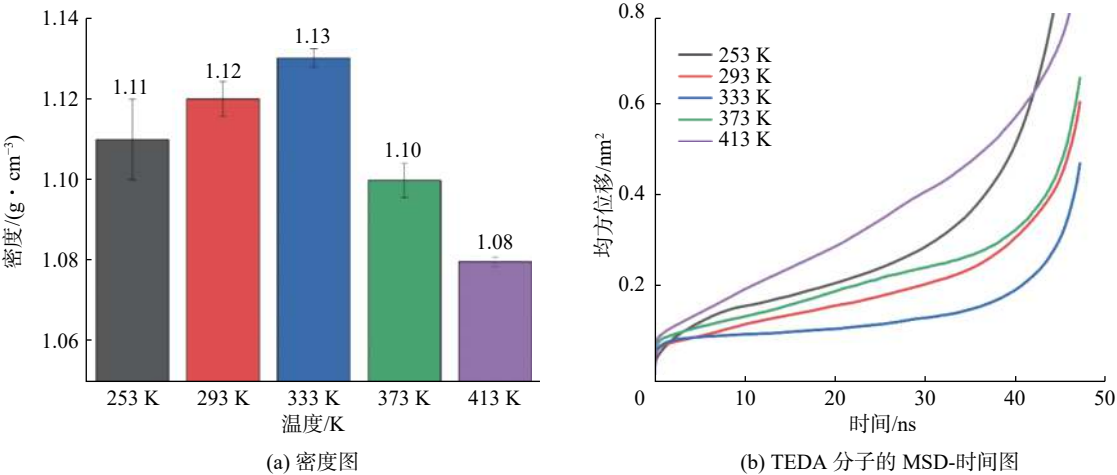


图 7 不同温度下密度及 TEDA 分子的 MSD-时间图

Fig.7 Density and MSD-time chart of TEDA molecules at different temperatures

随着温度上升到 333 K, 结晶分子找到合适的晶格点而固定下来, 分子扩散系数降低, 晶体缺陷消失, 从而密度增加。但当温度升高至 373 K 和 413 K 时, 高温反而使扩散过程加速, 结晶分子振动变大, 造成了密度的下降。

## 2.6 不同温度下的径向分布函数

图 8 为在 0.1 MPa、不同温度下模拟 50 ns 后结晶分子的 RDF 图。其中,  $g(r)$  代表径向分布函数, 它表示粒子的密度随周围粒子与参考粒子距离  $r$  变化的函数, 表明系统的区域密度与平均密度的比值<sup>[18]</sup>。通过计算发现, 在 253~413 K 的温度下, 图 8(a) 中的第一个峰值由 0.60 nm 增加到

0.61 nm, 表明温度增加会导致 TEDA 晶体分子间质心距离增加。同时发现第一个峰值先上升后下降, 其中温度为 333 K 时第一峰的值最高, 表明该温度下结晶分子的相互作用力最强。

由图 8(b) 可以看出, TEDA 结晶分子在不同温度的作用下, 晶体排列变得长程和近程都有序。值得注意的是, RDF 分析发现图中 333 K 每个峰值的强度均高于其他温度, 另外, 该温度下峰的总数量也是最大的, 因此准晶体的近程有序程度更高。在 373 K 和 413 K 温度下, 峰数量减少, 强度降低, 表明在高温下近程有序结构遭到破坏, 导致其有序程度降低<sup>[35]</sup>。

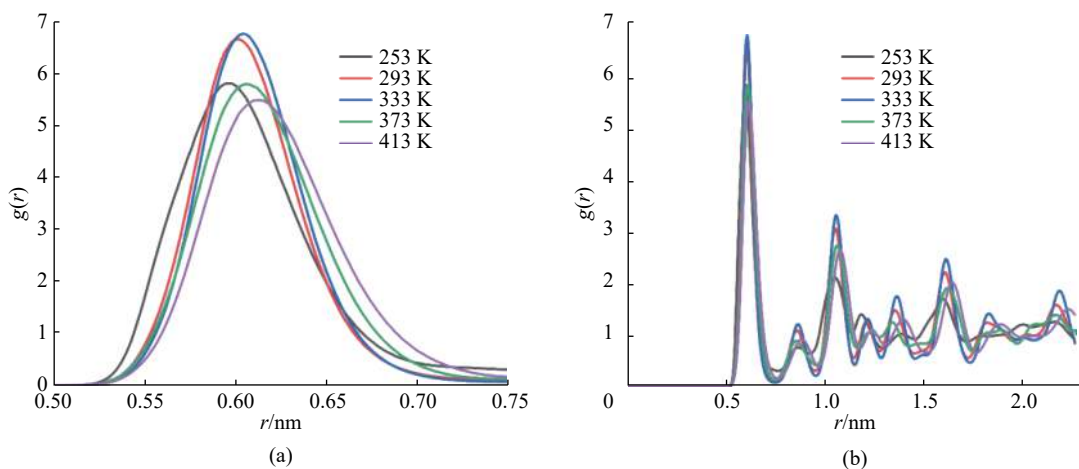


图 8 不同温度下模拟 50 ns 后结晶分子的 RDF 图

Fig.8 RDF of crystalline molecules after 50 ns simulation at different temperatures

## 3 结 论

采用分子动力学模拟方法, 研究了不同温度下三乙烯二胺准晶生长的情况。结果表明, 温度越高, 总势能越大。通过  $z$  轴的密度分布发现晶种对结晶分子的诱导作用不明显。在 253~413 K 的温度范围内, 晶体密度最大值出现在 333 K 下, 并且在该温度下结晶分子中 N—N 原子与  $z$  轴夹角分布百分比的集中程度和对应的峰值最高, 表明 333 K 时准晶体的均一性和取向性最优, 这些模拟结果为实际工业生产提供了理论参考。

### 参考文献:

[1] NIMMO J K, LUCAS B W. Solid-state phase transition in triethylenediamine,  $N(CH_2CH_2)_3N$ . I. the crystal structure of phase II at 298 K[J]. Acta Crystallographica, 1976, B32: 348–353.  
[2] BÉE M, SAUVAJOL J L, HÉDOUX A, et al. Molecular

reorientations of triethylenediamine (TEDA) in its plastic solid phase[J]. Molecular Physics, 1985, 55(3): 637–652.

[3] RAO R, SAKUNTALA T, DEB S K. Order-disorder transition in triethylenediamine: a Raman scattering study[J]. Journal of Molecular Structure, 2006, 783(1/3): 195–199.  
[4] 陈立功, 王东华, 宋传君. 药物中间体合成工艺 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.  
[5] ZHAO D S, DUAN E H, ZHANG X L, et al. Solubility of triethylenediamine in methanol, ethanol, isopropanol, 1-Butanol, and ethyl acetate between 276.15 K and 363.15 K [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2007, 52(4): 1483–1485.  
[6] DUAN X H, WEI C X, LIU Y G, et al. A molecular dynamics simulation of solvent effects on the crystal morphology of HMX[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(1/3): 175–180.  
[7] 段二红. 1, 4-二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷的合成与结晶过程研究 [D]. 天津: 天津大学, 2009.

- [8] SHECHTMAN D, BLECH I, GRATIAS D, et al. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry[J]. *Physical Review Letters*, 1984, 53(20): 1951–1953.
- [9] HENLEY C L. Random tilings with quasicrystal order: transfer-matrix approach[J]. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 1988, 12(7): 1649–1677.
- [10] JARIC M V, RONCHETTI M. Local growth of quasicrystals[J]. *Physical Review Letters*, 1989, 62(10): 1209.
- [11] JEONG H C, STEINHARDT P J. Cluster approach for quasicrystals[J]. *Physical Review Letters*, 1994, 73(14): 1943–1946.
- [12] HAN I, SENABULYA N, XIAO X H. Probing the growth and dissolution of quasicrystals in real-time[C]//Proceedings of the 3rd International Conference on Tomography of Materials and Structures. IRAN: International Journal of Structural and Civil Engineering, 2017: 26–30.
- [13] YANG H, LIU Y F, ZHANG H. Fully atomistic molecular dynamics simulations of the isothermal orientation of *n*-decane confined between graphene sheets[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(45): 26226–26235.
- [14] SHI W Y, XIA M Z, LEI W, et al. Solvent effect on the crystal morphology of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyridine-1-oxide: a molecular dynamics simulation study[J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2014, 50: 71–77.
- [15] YANG Y, HAN D D, DU S C, et al. Crystal morphology optimization of thiamine hydrochloride in solvent system: experimental and molecular dynamics simulation studies[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2018, 481: 48–55.
- [16] LIU X B, JIA X P, ZHANG Z F, et al. Shape-controlled synthesis of diamond crystal by epitaxial growth under high pressure and high temperature conditions[J]. *Chinese Physics B*, 2011, 20(12): 128102.
- [17] JIANG B, WANG X F. Dynamic simulation of growth of NaYF<sub>4</sub> nanocrystals at high temperature and pressure[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 831: 154785.
- [18] 王韬, 刘向阳, 何茂刚. 离子液体 [bmim][Tf<sub>2</sub>N] 的分子动力学模拟 [J]. *化工学报*, 2019, 70(S2): 258–264.
- [19] GROOM C R, BRUNO I J, LIGHTFOOT M P, et al. The Cambridge structural database[J]. *Acta Crystallographica*, 2016, B72: 171–179.
- [20] 陈鑫, 李彪, 姚军, 等. Materials Studio 和 Matlab 等软件在化学动力学教学中的应用 [J]. *大学化学*, 2016, 31(6): 80–83.
- [21] CASEWIT C J, COLWELL K S, RAPPE A K. Application of a universal force field to organic molecules[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114(25): 10035–10046.
- [22] 石文艳, 王风云, 夏明珠, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物晶体形貌的 MD 模拟 [J]. *含能材料*, 2016, 24(1): 19–26.
- [23] ABRAHAM M J, MURTOLA T, SCHULZ R, et al. GROMACS: high performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers[J]. *SoftwareX*, 2015, 1–2: 19–25.
- [24] LINDORFF-LARSEN K, PIANA S, PALMO K, et al. Improved side-chain torsion potentials for the Amber ff99SB protein force field[J]. *Proteins*, 2010, 78(8): 1950–1958.
- [25] WARZECHA M, VERMA L, JOHNSTON B F, et al. Olanzapine crystal symmetry originates in preformed centrosymmetric solute dimers[J]. *Nature Chemistry*, 2020, 12(10): 914–920.
- [26] ANDERSON J, LAKE P T, MCCULLAGH M. Initial aggregation and ordering mechanism of diphenylalanine from microsecond all-atom molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2018, 122(51): 12331–12341.
- [27] NAIK R R, GANDHI N S, THAKUR M, et al. Analysis of crystallization phenomenon in Indian honey using molecular dynamics simulations and artificial neural network[J]. *Food Chemistry*, 2019, 300: 125182.
- [28] 石静, 李晓霞, 刘忠亮, 等. Particle-Mesh-Ewald(PME) 算法在 GPU 上的实现 [J]. *计算机与应用化学*, 2012, 29(5): 517–522.
- [29] PACI E, MARCHI M. Constant-pressure molecular dynamics techniques applied to complex molecular systems and solvated proteins[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(10): 4314–4322.
- [30] BUSSI G, DONADIO D, PARRINELLO M. Canonical sampling through velocity rescaling[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 126(1): 014101.
- [31] 赵乃刚. 一种新的基于模拟退火的粒子群算法 [J]. *软件*, 2015, 36(7): 1–4.
- [32] CHEN X J, HE L C, LI X R, et al. Molecular simulation studies on the growth process and properties of ammonium dinitramide crystal[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(17): 10940–10948.
- [33] ALLEN M P, TILDESLEY D J. Computer simulation of liquids[M]. Oxford: Oxford University Press, 1989.
- [34] LLOYD J R, NAKAHARA S. Low temperature void growth and resistivity decay in thin evaporated gold films[J]. *Thin Solid Films*, 1977, 45(2): 411–420.
- [35] 董艳萍, 董秀芹, 张敏华. 高温高压水的分子动力学模拟 [J]. *化学工业与工程*, 2008, 25(2): 160–165.