

C-S-H 粗粒化模型随机分布空间结构特征研究

李妍^{1,2*}, 于永金³, 刁斌斌¹, 韩宝国^{4*}

1 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249

2 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249

3 中国石油集团工程技术研究院有限公司, 北京 102206

4 大连理工大学土木工程学院, 大连 116024

* 通信作者, liyancup@cup.edu.cn; hithanbaoguo@163.com

收稿日期: 2021-04-06

国家自然科学基金创新研究群体项目“复杂油气井钻井与完井基础研究”(51821092)支持

摘要 固井水泥中水化硅酸钙(C-S-H)粗粒模型的势函数和空间结构特征, 是构建合理正确的介观尺度模型的核心问题。基于原子尺度C-S-H层间作用确定介观尺度粒子间势函数, 构建粒子空间位置呈随机分布状态的C-S-H粗粒化模型。分析不同孔隙率下C-S-H粒子的空间分布特征, 并通过分子动力学方法研究空间结构对粒子间胶结作用。结果表明, 结构中粒子排布密实时(例如孔隙率为0.4)孔径尺寸较小且分布均匀。孔径基本呈窄带正态分布, 孔径范围较小, 在0.5~3.5 nm范围内。孔隙比低时(0.3或0.4)粒子间应力多为压力, 而孔隙比大时(0.5或0.6)拉力明显增多且密度下降。研究相同孔隙率时任意C-S-H粒子结构构型特征, 发现这些构型在粒子应力、势能、孔隙空间分布方面具有接近特征, 进一步证明文中选取的构型及其分析结果具有合理性。C-S-H粗粒模型可以作为小尺寸基本单位模型, 为建立大尺寸介观尺度模型奠定基础, 从而为原子尺度和宏观尺度模型搭建桥梁, 为揭示水泥基材料根本性内部生长与演变规律提供基础理论研究。

关键词 油气井水泥; C-S-H粗粒模型; 空间结构分布; 分子动力学; 介观尺度

Random distribution structure characteristics for a calcium silicate hydrate coarse-grained model

LI Yan^{1,2}, YU Yongjin³, DIAO Binin¹, HAN Baoguo⁴

1 School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

2 The State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting of China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249

3 CNPC Engineering Technology R&D Company Limited, Beijing 102206, China

4 School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

Abstract The potential and space structure characteristics of the calcium silicate hydrate (C-S-H) coarse-grained model are the key to building a reasonable mesoscopic scale model. Based on the atomic scale C-S-H interlayer interaction, the mesoscopic scale potential function is determined. Then the C-S-H coarse-grained model is constructed with random spatial distribution of particles. The structural characteristics of the model with different porosities are studied. And the effects of particle positions on the interaction and stress are analyzed. The results show that when the particles are densely distributed, for example a 0.4 porosity, the pores are tiny and evenly spread. The diameter of pores conforms to a narrow band Gaussian distribution and ranges

引用格式: 李妍, 于永金, 刁斌斌, 韩宝国. C-S-H粗粒化模型随机分布空间结构特征研究. 石油科学通报, 2021, 03: 474-480

LI Yan, YU Yongjin, DIAO Binin, HAN Baoguo. Random distribution structure characteristics for a calcium silicate hydrate coarse-grained model. Petroleum Science Bulletin, 2021, 03: 474-480. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2021.03.038

from 0.5 nm to 3.5 nm. The stress between particles is mostly pressure with smaller porosity (0.3 or 0.4) and tension with larger porosity (0.5 or 0.6). The density decreases with high porosity when the tension between particles increases. The configurations of different C-S-H structures with the same porosity have similar characteristics in terms of particle stress, potential energy and pore distribution, which further proves that the selected configurations and the results are reasonable. The C-S-H coarse-grained model can be used as a small-scale basic unit model, which is elementary for the establishment of a large-scale mesoscale model, thus bridging atomic scale and macro scale models, revealing the fundamental internal development of cement-based materials.

Keywords well cement; C-S-H coarse-grained model; spatial structure distribution; molecular dynamics; mesoscopic scale

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2021.03.038

0 引言

虽然水泥从 19 世纪 20 年代开始应用已有上百年历史, 然而对高温高压、强腐蚀等严苛环境下水泥的根本性形成机理和破坏规律仍然理解不够^[1], 而这正是控制高性能油气井水泥研发的关键。目前高性能水泥的研究集中在宏观尺度性能和微米尺度观察^[2-4]。基于纳米尺度的原子结构研究也已开展, Pellenq 等^[5]依据实验数据, 基于自下而上的原子模拟方法提出了一种更接近实验结果的 C-S-H 原子结构模型, 其结构具有钙氧层和短硅链结构, 显示出了短程有序的特点。基于此模型能够方便地预测 C-S-H 凝胶的刚度、强度和剪切响应的纳米力学性能。文献[6-7]在此模型基础上, 通过 ReaxFF 力场将 OH 基团引入模型中并研究了钙硅比对 C-S-H 压痕模量和压痕硬度的影响。侯东帅、辛浩等人^[8-10]基于 ClayFF 力场和 Pellenq 的建模过程模拟了 C-S-H 结构轴向拉伸过程中的力学性能, 指出 C-S-H 的聚合度随着钙硅比的增加而降低, 并研究了氧化石墨烯对水泥性能的影响规律。但是纳米尺度的原子结构研究由于时间和空间尺度的限制, 不能够直接延伸推及到实际工程或者大尺寸实验^[1]。而连接纳米尺度原子结构到宏观制品的介观尺度研究鲜少开展, 导致很难把深层次内在理论与规律应用到预测、调控、研发高性能水泥中。因此, 水泥介观尺度结构模型建立及分子动力学研究更为重要, 它将是把原子尺度与宏观尺度工程结构联系起来的重要桥梁。

粗粒度分子动力学为建立 C-S-H 凝胶介观尺度模型提供了途径。文献[11]提出了圆片式 C-S-H 模型来模拟不同填充聚集形式下的性能, 但是由于三向不同, 在填充过程中容易引起无序。而 Jennings^[12]提出的球形胶粒模型可以避免这种情况, 该模型中 C-S-H 凝胶由胶体颗粒组成, 直径 2.2 nm 的初级胶体颗粒组成了尺寸为 5.6 nm 的球形团簇。球形团簇根据不同的堆积密度组成高密度 C-S-H 和低密度 C-S-H。文献[1,13]

采用这种球形胶粒模型, 结合蒙特卡洛方法和分子动力学模拟, 发现 C-S-H 粒子尺寸的异质性容易产生力学性能不稳定性。这种粗粒度胶粒模型能较好地再现 C-S-H 凝胶粒子间性能, 因此为油气井水泥介观尺度数值模型的建立提供了可能性。

本文首先以 C-S-H 粒子为基本单位建立其介观尺度模型, 基于原子尺度 C-S-H 层间作用确定介观尺度粒子间势函数, 并考虑孔隙率构建呈随机分布状态的粒子空间结构。然后研究不同孔隙率下 C-S-H 粒子的空间分布特征, 并分析空间位置对粒子间胶结作用的影响规律。并且对相同孔隙率时不同的粒子空间构型进行了随机统计分析, 证明所选取的空间构型是否具有合理性。本文研究粗粒 C-S-H 粒子模型的势函数和随机分布空间结构特征, 是构建合理正确的介观尺度模型的关键所在。同时通过研究获得的粗粒模型建立方法, 将为构建大尺寸介观模型结构奠定基础。

1 C-S-H 粗粒化模型建立方法

水泥实际上是由很多个 C-S-H 凝胶粒子凝聚而成的材料, 这些 C-S-H 凝胶粒子呈现出的尺寸具有不均匀性, 同时粒子的空间分布、粒子间孔隙大小及分布也具有随机性, 这些均增加了 C-S-H 粒子建模的难度。本文在考虑以上因素的基础上, 尝试把若干 C-S-H 粒子随机分布并放置在尺寸为 200 Å 的盒子中, 这些粒子随机设置为直径为 3~10 nm 的球形粒子, 同时保证一定的孔隙率。建模过程采用 LAMMPS 分子动力学分析程序平台。

势函数的确立是保证分子动力学模型数值模拟合理正确的首要条件。这里 C-S-H 凝胶粒子间相互作用采用 Mie 势函数^[13]:

$$E = A\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{\gamma_{\text{rep}}} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{\gamma_{\text{att}}} \right] \quad (1)$$

式中 ε 为势阱深度, σ 为势函数等于零时的粒子间距

离, r 为粒子间距离。 γ_{rep} 和 γ_{att} 及 A 为势函数参数,三者之间的关系为:

$$A = \left(\frac{\gamma_{\text{rep}}}{\gamma_{\text{rep}} - \gamma_{\text{att}}} \right) \left(\frac{\gamma_{\text{rep}}}{\gamma_{\text{att}}} \right)^{\frac{\gamma_{\text{att}}}{\gamma_{\text{rep}} - \gamma_{\text{att}}}} \quad (2)$$

本文取 $\gamma_{\text{rep}}=24$ 、 $\gamma_{\text{att}}=12$,由此得到 $A=4$,相关参数详见文献[1,13]。

所用势函数及相关参数是否适用于C-S-H粗粒模型,且获得的应力是否与实际一致,都需要进一步验证。为了进一步验证势函数相关参数的正确性,首先建立直径为 σ 的两C-S-H凝胶粒子模型,如图1所示,采用非周期性边界条件,考虑室温、NVT系综下达到结构平衡。粒子间距离达到 $x_0=[2+2\gamma/(\gamma+1)]^{1/2}\sigma$ 时,模拟获得粒子间最大作用力约为28 MPa,这与文献[14]中通过AFM试验得到的30 MPa基本吻合,说明所用势函数比较合理。值得一提的是,目前确定势函数参数的方法并不统一,例如文献[13]是考虑粒子间刚度得到粒子间应力、且势函数参数采用LJ单位。本文采用粒子间应力反推势函数主要考虑其试验测试结果较为直接,相对减少了假设及计算带来的误差,并有利于确定具体的势函数参数。

考虑周期性边界条件及室温情况下,以一个C-S-H为一个粒子,建立C-S-H粗粒化构型,如图2所示。该构型已考虑粒子尺寸在3~10 nm间的随机性,以及粒子空间位置的随机性。整体结构在NVT系综下达到平衡,并采用共轭梯度法对盒子中的所有C-S-H凝胶粒子进行能量最小化。

水灰比会影响水泥结构的孔隙率值,因此孔隙率体现着水灰比的大小。水灰比越大,对应孔隙率越大。文献[15]表明水灰比是0.4~0.7时,对应孔隙率范围为0.404~0.554。即使考虑不同的测量方法获得的孔隙率有一定差别,但本文模拟的孔隙率范围0.3~0.6也会

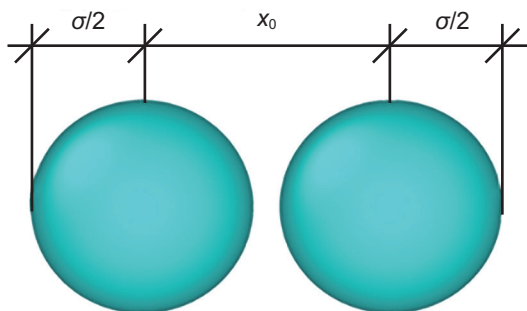


图1 C-S-H凝胶粒子模型
Fig. 1 Two C-S-H particles

基本覆盖固井水泥常用水灰比,比如G级水泥水灰比0.44、H级水泥水灰比0.38。首先给出孔隙率分别为0.3、0.4、0.5、0.6下该模型的总能量,如图3所示,总能量随步数增加均守恒不变,说明数值模拟中时间步长取值适宜。

2 C-S-H粗粒化模型结构特征分析

图4为不同孔隙率下的C-S-H粗粒化模型结构,其中孔隙率为孔隙体积与盒子体积的比值。很明显,随孔隙率增大,粒子间距增大,孔隙尺径增大,水泥密实度降低。对各结构孔隙分布特征进行了分析,具体孔径尺寸及范围见图5曲线。从图5可见,孔隙率为0.3、0.4、0.5时,孔径基本呈窄带正态分布,孔径范围较小,分别在0.3~3 nm、0.5~3.5 nm、0.5~4 nm范围内。孔隙率为0.3时,孔径尺寸多在1.3 nm附近;孔隙率为0.4时,孔径尺寸多为1.8 nm左右,孔隙率为0.5时,孔径尺寸峰值为2.1 nm。这说明孔隙率较小时,孔径分布均匀且粒子分布密实。但随着孔隙率增大,如孔隙率为0.6时,孔径尺寸范围明显增

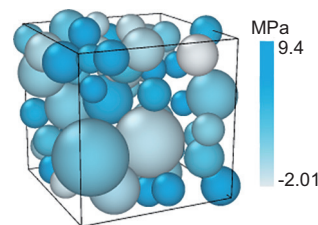


图2 C-S-H凝胶粗粒化模型
Fig. 2 Coarse-grained model of C-S-H particles

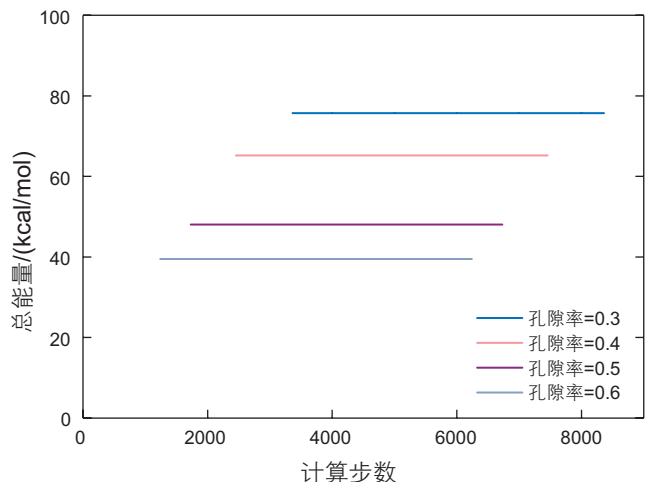


图3 粗粒化模型能量守恒
Fig. 3 Energy conservation of coarse-grained model

大, 最大已延伸至 7 nm, 说明孔径有明显差异。而且不再服从正态分布, 表明孔径分布很不均匀。总的来说, 孔隙分布越均匀, 孔径尺寸越小, C-S-H 粒子越密实。此外, 构型中粒子均为随机分布, 粒子通过相互间作用最终呈现出的孔隙尺寸基本为 10 nm 以下的凝胶孔, 这也与采用压汞法 (MIP)^[16]、核磁技术^[17]、N₂ 吸附法^[18]测得的孔隙尺寸是相符的。文献[16-18]测得水化 24 h 后硬化浆体中 70%~80% 孔的孔径在 100 nm 以下, 随着水化过程的进行, 小于 10 nm 的凝胶孔的数量会由于水化产物的增多而增多。

3 C-S-H 粒子间应力分析

C-S-H 凝胶粒子空间分布对粒子间相互作用影响很大, 进而会引起水泥力学性能的差异。本节运用分子动力学计算粒子间应力, 分析粒子间相互作用特征。任意粒子 I 的应力张量由式 (3) 计算得到^[19], 其中 a 和 b 取 x, y, z 的值并产生相应张量分量。

$$\mathbf{S}_{ab} = -mv_a v_b - W_{ab} \quad (3)$$

该应力包括两方面影响因素, 式中 $mv_a v_b$ 是由粒子动能引起的应力, W_{ab} 是粒子间相互作用引起的 virial

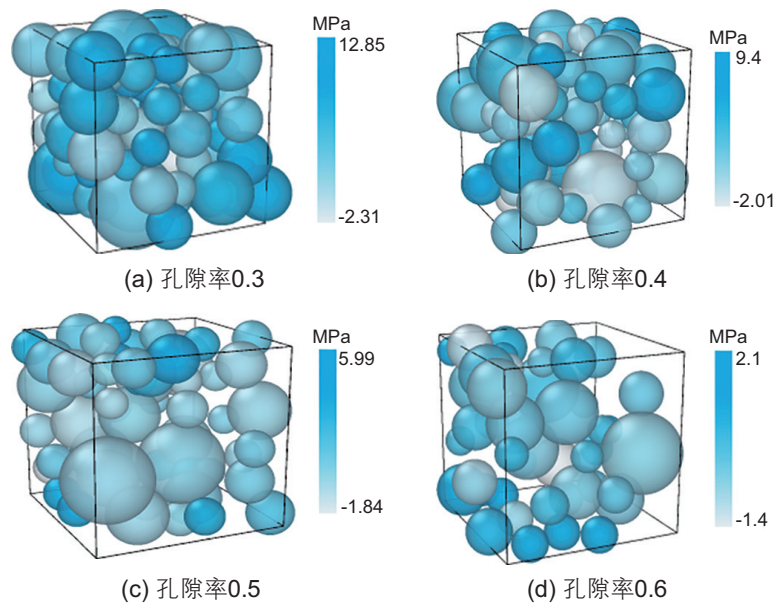


图 4 不同孔隙率的 C-S-H 凝胶粒子构型及粒子间应力

Fig. 4 Configuration of C-S-H particles and stress between particles with different porosities

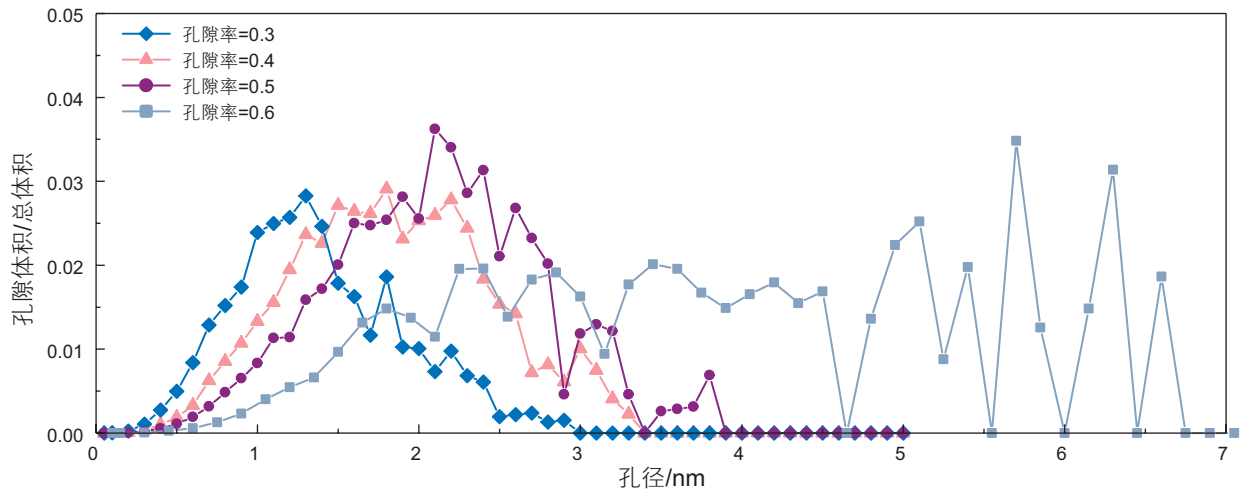


图 5 C-S-H 凝胶粒子间孔隙分布

Fig. 5 Pores distribution between C-S-H particles

应力。 W_{ab} 考虑了粒子 I 周围 N_p 个粒子的作用, 具体为:

$$W_{ab} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_p} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b}) \quad (4)$$

式中, r_1 和 r_2 是其中任意两个粒子在相互作用中的位置, F_1 和 F_2 是相应的相互作用对两个粒子产生的力。采用下式计算粒子间应力:

$$\sigma = -\frac{1}{3V} \text{Trace} \mathbf{S}_{ab} \quad (5)$$

式中, $\text{Trace} \mathbf{S}_{ab}$ 为 \mathbf{S}_{ab} 应力张量对角线和, V 为盒子体积。

图4呈现了不同孔隙率C-S-H粗粒模型粒子间应力, 把粒子颜色与右侧柱状图应力颜色对应即可看出粒子应力值。C-S-H粒子间应力为正值时, 表示粒子间应力为压力(排斥力), 反之表示拉力。当孔隙率较小(0.3或0.4)时, 粒子间应力多为正值, 即压力(排斥力), 如图4(a, b)中颜色较深的粒子, 根据Mie势函数特点, 粒子间作用为压力说明粒子间距小, 结构较密实。当孔隙率较大(0.5或0.6)时, 粒子间作用力负值(拉力)明显增多, 如图4(c, d)中颜色较浅的粒子, 说明粒子间距变大, 结构密实程度明显减少。此外, 随孔隙率减小压力最大值逐渐增大, 例如, 孔隙率0.4时粒子间应力达到9.4 MPa, 而孔隙率0.3时达到12.85 MPa, 再次说明粒子越紧密其排斥作用力越大。

4 C-S-H空间构型随机统计

由于粒子尺径、空间分布呈随机状态, 对应相同孔隙率会存在许多种C-S-H粒子结构构型。针对孔隙率为0.4时任意选取10个C-S-H结构构型, 如图6所示, 分析这些不同构型在粒子应力、势能、孔隙空间分布方面的特征。其中图6(1)为本文第2、3节所用孔隙率0.4对应的构型(同图4(b))。图7显示了这些构型的孔隙空间分布, 所有曲线虽然不尽相同, 但是都基本呈正态分布, 其空间分布具有接近特征。尺径分布范围多在0.5~3.5 nm, 峰值在1.5~2.3 nm, 即大部分孔隙尺径在此范围内, 说明孔径分布比较均匀。图7中曲线1(红色线)为图5中孔隙率0.4时对应的曲线, 该曲线是其中的一种随机空间构型, 但是它与其它曲线在孔隙空间分布方面具有接近特征。此外, 这些空间构型的粒子间应力、势能结果如表1所示, 所有构型粒子间应力大多处于正值范围, 势能均为负值, 即粒子间以压力为主, 说明孔隙率为0.4时包括(1)在内的C-S-H构型的粒子分布均较为密实。同理, 可以表明构型(1)与其他孔隙率相同的构型在粒子间作用方面具有接近特征。因此, 任意选取的构型能够体现出其相同孔隙率时C-S-H结构构型的基本特征, 进一步证明了第2、3节任意选取的构型及其分析结果均具有合理性。

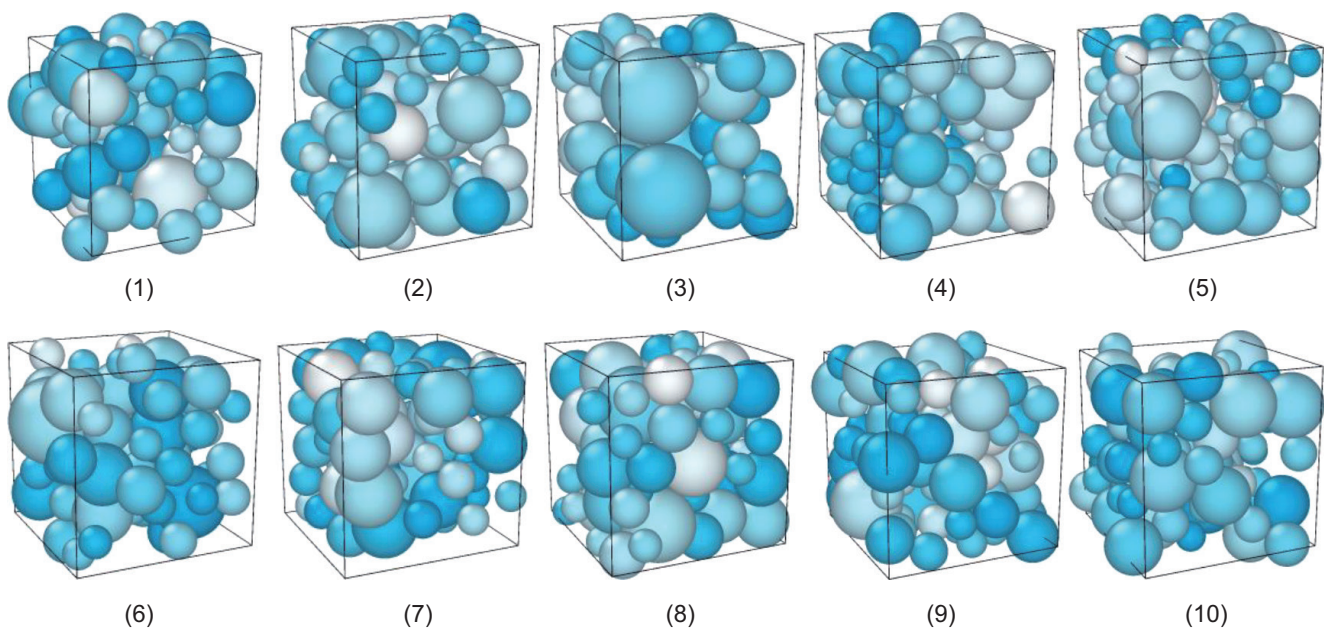


图6 孔隙率0.4时随机选取的C-S-H空间结构构型

Fig. 6 Randomly selected C-S-H structural configurations with porosity of 0.4

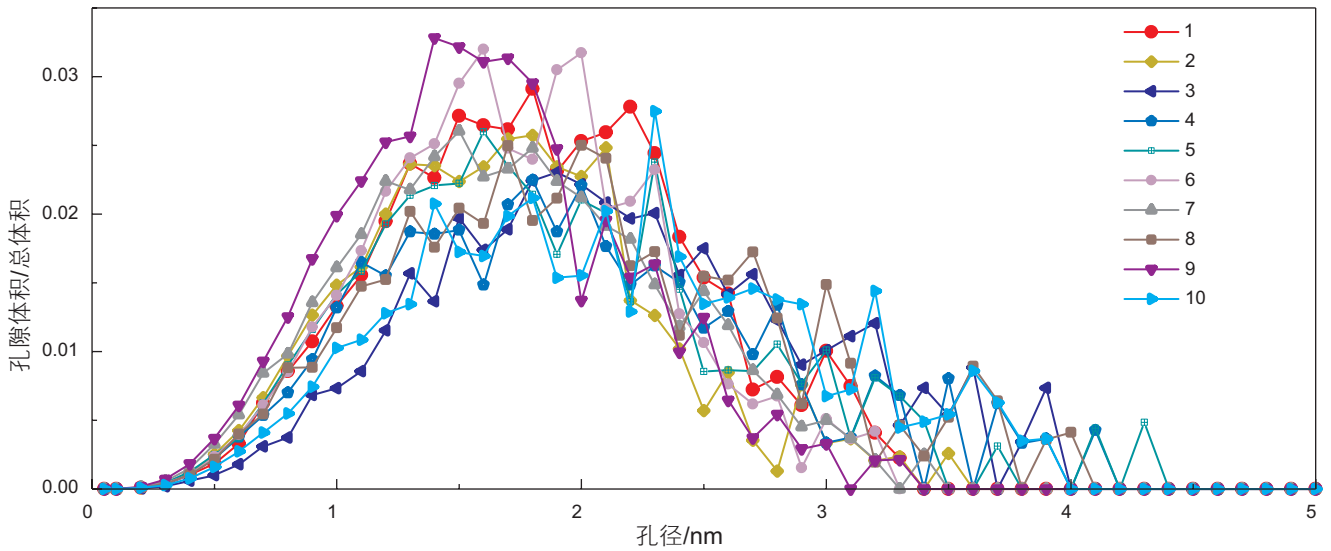


图 7 孔隙率 0.4 时不同 C-S-H 结构粒子间孔隙分布

Fig. 7 Pores distribution between particles of C-S-H structures with porosity of 0.4

表 1 孔隙率 0.4 时不同 C-S-H 结构粒子间作用

Table 1 Particles interaction of different C-S-H structures with porosity of 0.4

构型	粒子间应力/MPa	粒子势能/(kcal/mol)
(1)	[-2.01,9.4]	[-0.031, -0.0049]
(2)	[-2.08,12.61]	[-0.028, -0.0042]
(3)	[-1.34, 3.22]	[-0.021, -0.0036]
(4)	[-1.74, 7.39]	[-0.029, -0.010]
(5)	[-1.54, 15.11]	[-0.026, -0.0014]
(6)	[-1.42, 9.56]	[-0.026, -0.0068]
(7)	[-1.98, 7.82]	[-0.027, -0.0057]
(8)	[-2.40, 10.07]	[-0.026, -0.019]
(9)	[-1.84, 11.44]	[-0.028, -0.0096]
(10)	[-2.03, 7.08]	[-0.027, -0.0016]

5 结论与展望

考虑 C-S-H 凝胶粒子尺径的不均匀性、粒子凝聚位置的空间随机性，构建了基于介观尺度的 C-S-H 凝胶粗粒化模型。该模型可以作为小尺寸基本单位模

型，将为建立大尺寸介观尺寸模型奠定基础，介观尺度 C-S-H 粒子的尺寸和间距、聚集体尺寸和间距、力学性能都将影响宏观尺度性能，因而本文研究模型为纳米尺度原子模型和宏观模型搭建桥梁，进而揭示水泥基材料根本性内部结构与性能规律，为指导研发高性能宏观制品提供理论依据。主要研究内容如下：

(1) 基于原子尺度 C-S-H 层间作用，确定介观尺度模型势函数，解决构建模型的核心问题。

(2) 对 C-S-H 胶粒结构特征进行了研究，表明孔隙率较小的结构中粒子排布密实，孔径尺寸较小且分布均匀。反观孔隙率较大的结构，孔径尺寸分布不均匀，而且孔隙尺径相对较大。

(3) 运用分子动力学方法计算 C-S-H 凝胶粒子间应力，结果表明对于孔隙率低的较密实的结构，粒子间应力多为压力；反之孔隙率大的结构粒子间应力多为拉力。

(4) 研究孔隙率相同时任意 C-S-H 粒子结构构型特征，结果表明这些构型在粒子应力、势能、孔隙空间分布方面具有接近特征，进一步证明本文选取的构型及其分析结果具有合理性。

参考文献

[1] IOANNIDOU K, DEL GADO E, ULM F J, et al. Inhomogeneity in cement hydrates: Linking local packing to local pressure[J]. Journal of Nanomechanics and Micromechanics, 2017, 7: 3-8.

[2] 席岩, 李军, 柳贡慧, 等. 页岩气水平井压裂过程中水泥环完整性分析[J]. 石油科学通报, 2019, 1: 57-68 [XI Y, LI J, LIU G H, et al. Research into cement sheath integrity during multistage hydraulic fracturing in shale gas wells[J]. Petroleum Science Bulletin, 2019, 1: 57-68.]

- [3] 杜金龙, 金衍, 李坤朝, 等. 水泥石气密封性实验研究[J]. 石油科学通报, 2018, 3: 313–319. [DU J L, JIN Y, LI K C, et al. Experimental study of air sealing of cement[J]. Petroleum Science Bulletin, 2018, 3: 313–319.]
- [4] LI Y, DONG S F, RAMADAN A, et al. Improving the mechanical characteristics of well cement using botryoid hybrid nano-carbon materials with proper dispersion[J]. Construction and Building Materials, 2021, 270: 121464.
- [5] PELLENQ R J M, KUSHIMA A, SHAHSAVARI R, et al. A realistic molecular model of cement hydrates[C]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009, 106: 16102–16107.
- [6] ABDOLHOSSEINI QOMI M, KRAKOWIAK K, BAUCHY M, et al. Combinatorial molecular optimization of cement hydrates[J]. Nature Communications, 2014, 5: 4960.
- [7] MANZANO H, MOEINI S, MARINELLI F, et al. Confined water dissociation in microporous defective silicates: Mechanism, dipole distribution, and impact on substrate properties[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(4): 2208.
- [8] HOU D, LU Z, LI X, et al. Reactive molecular dynamics and experimental study of graphene-cement composites: Structure, dynamics and reinforcement mechanisms[J]. Carbon, 2017, 115: 188–208.
- [9] HOU D S, ZHAO T, H. MA, et al. Reactive molecular simulation on water confined in the nanopores of the calcium silicate hydrate gel: Structure, Reactivity, and mechanical properties[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119: 1346–1358.
- [10] 林伟辉, 付甲, 王志华, 等. 不同钙硅比水化硅酸钙力学性能的分子动力学模拟[J]. 材料导报: 研究篇, 2017(31): 158–163. [LIN W H, FU J, WANG Z H, et al. Molecular Dynamics Simulations of mechanical properties of C-S-H structures with varying calcium-to-silicon ratios[J]. Materials Reports, 2017, 31: 158–163.]
- [11] YU Z, ZHOU A, LAU D. Mesoscopic packing of disk-like building blocks in calcium silicate hydrate[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 1–8.
- [12] JENNINGS H M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(1): 101–116.
- [13] IOANNIDOU K, KRAKOWIAK K J, BAUCHY M, et al. Mesoscale texture of cement hydrates[C]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016, 113: 2029–2034.
- [14] CE'DRIC PLASSARD, ERIC LESNIEWSKA, ISABELLE POCHARD, et al. Nanoscale experimental investigation of particle interactions at the origin of the cohesion of cement[J]. Langmuir, 2005, 21: 7263–70.
- [15] NGALA V T, PAGE C L. Effects of carbonation of pore structure and diffusional properties of hydrated cement pasts[J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27: 995–1007.
- [16] 林宗寿, 邢伟宏, 陈伟. 胶凝材料学[M]. 武汉理工大学出版社, 2018. [LIN Z T, XING W H, CHEN W. Cementitious materials[M]. Wuhan University of Technology Press, 2018]
- [17] VALCKENBORG R M E, PEL L, KOPINGA K. Combined NMR cryoporometry and relaxometry[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2002, 35: 249–256.
- [18] MIKHAIL R S, COPELAND L E, BRUNAUER S. Pore structures and surface areas of hardened Portland cement pastes by nitrogen adsorption[J]. Canadian Journal of Chemistry, 1964, 42: 426–438.
- [19] THOMPSON, PLIMPTON, MATTSON. General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions[J]. The Journal of Chemical Physics, 2009, 131: 154107.

(责任编辑 陈勉 编辑 马桂霞)