

文章编号: 1006-9941(2009)05-0518-05

椅式(5,5)单壁碳纳米管内硝基甲烷热解反应的理论研究

王罗新¹, 吴忠波¹, 唐新林², 邹汉涛¹, 许 杰¹, 易长海¹, 徐卫林¹

(1. 武汉科技学院纺织新材料绿色加工及其功能化教育部重点实验室, 湖北 武汉 430073;

2. 清华大学化工系, 北京 100084)

摘要:采用完全活性空间自洽场方法(CASSCF)以及组合的量子化学 ONIOM 方法,研究了硝基甲烷受限於椅式(5,5)单壁碳纳米管内的结构及热解过程。分子结构分析表明,椅式(5,5)碳纳米管内的硝基甲烷其构型发生扭转,Cs 对称性消失,C—N 键长略微缩短。热解势能面分析发现,硝基甲烷单体沿 C—N 键的热解是一个无过渡态的解离过程,而硝基甲烷在椅式(5,5)碳纳米管内的热解需经历一个过渡态,所需克服的能垒约为 198 kJ·mol⁻¹,比硝基甲烷单体的解离能降低了 21 kJ·mol⁻¹左右。此外,计算结果还表明,椅式(5,5)碳纳米管内的硝基甲烷热解过程中的分子结构、NO₂ 和 CH₃ 基团电荷变化与单体解离过程亦有所不同。

关键词:物理化学;碳纳米管;硝基甲烷;热解反应;从头算

中图分类号:TJ55;O641

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.005

1 引 言

碳纳米管自 1991 年被发现以来,由于其独特的结构和性能,使其在许多领域表现出巨大的潜在应用价值。碳纳米管是目前物理、化学、生物以及材料科学等学科最活跃的研究前沿之一^[1]。近年来,有关碳纳米管(CNTs)在含能材料领域的应用越来越受到人们的关注。研究表明^[2],碳纳米管可降低硝酸酯增塑(NEPE)高能固体推进剂在中低压下的压力指数,能有效提高高压下的燃烧速率。此外,添加了碳纳米管的丁基推进剂,其燃速可提高 20%。将碳纳米管功能化后用于推进剂或炸药配方,可以赋予新的点火特性(光声点火)^[3-4]。金属纳米颗粒填充到碳纳米管内部,可有效保持金属纳米颗粒的活性,与储氢碳纳米管一样,燃烧时可以释放大量的能量^[5],在推进剂中显示出潜在应用。聚合氮是一类新型的含能材料,但其稳定性是目前的最大挑战。有理论计算表明,常压和室温下,N₈ 氮链在碳纳米管内可以稳定存在^[6]。因此,与碳纳米管形成纳米含能复合材料可能是提高聚合氮稳定性的新方向。

碳纳米管对一些炸药的热解亦有显著影响。例如,纳米碳管可降低六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)的起始

分解温度、分解峰温度以及分解活化能^[7];对于 7-氨基-6-硝基苯并二氧化咪唑(CL-18)热分解特性的影响,则主要表现为使第二分解峰温升高,活化能降低^[8]。这表明碳纳米管与一些含能化合物存在相互作用,但这种作用机理目前并不清楚,有必要进行系统研究,为碳纳米管在炸药、火箭推进剂中的应用奠定基础。

硝基甲烷是具有爆炸特性的最简单有机硝基化合物,理论上已对其许多物理化学性质进行了广泛而深入的研究^[9-12],但迄今有关硝基甲烷与碳纳米管相互作用的研究尚无报道。本研究选取硝基甲烷为含能材料模型分子,采用完全活性空间自洽场(CASSCF)计算方法,通过分层处理的策略,对硝基甲烷受限於椅式(5,5)碳纳米管的结构和热解反应进行计算,讨论了碳纳米管对硝基甲烷分子结构及热解活化能的影响。

2 计算方法

单壁碳纳米管可按手性分为椅式(Armchair)、锯齿型(Zig-Zag)和螺旋型(Chiral)三种,研究表明,三种类型的碳纳米管中椅式碳纳米管的能量最低,稳定性最高^[13]。因此,本研究选用含 90 个碳原子的(5,5)椅式单壁碳纳米管为模型结构,碳管两端的悬键用 20 个氢原子进行饱和。

组合的量子化学 ONIOM 方法广泛用于研究与碳纳米管相关的化学反应体系,该方法是将所研究的体系分成两层或三层,分别用不同的化学模型处理。分层 ONIOM 方法的优点是既保证了所研究化学问题的计算精度,同时也提高了计算效率。本文中硝基甲

收稿日期:2009-02-26;修回日期:2009-05-08

基金项目:教育部科学技术研究重点项目(批准号:209080)和湖北省杰出青年基金项目(批准号:2008CDB261)

作者简介:王罗新(1971-),男,副教授,主要从事含能材料及功能高分子材料研究。e-mail: wanglx@wuse.edu.cn

烷与碳纳米管形成的复合物分为两层来处理:内层为硝基甲烷,采用高水平的完全活性空间自洽场(CASSCF)方法进行计算;外层为碳纳米管,采用分子力学方法处理。碳纳米管的分子力学计算选用UFF(universal force field)力场,该力场在一些小分子(如氧分子、甲醇、乙醇等)吸附于碳纳米管的理论研究中已有成功应用^[14-16]。

在CASSCF计算过程中,活性空间选择最为关键。

为了更好地描述硝基甲烷发生C—N键裂解的势能面,活性空间的选择参考了文献[17],即选取的活化空间中包含了14个活化电子分布在11个活性轨道上,计为CAS(14,11)。活性轨道包含了硝基甲烷中除C—H键以外的所有价电子,如图1所示。全部CASSCF计算选用6-31G*基组,采Gaussian03软件包完成^[18]。

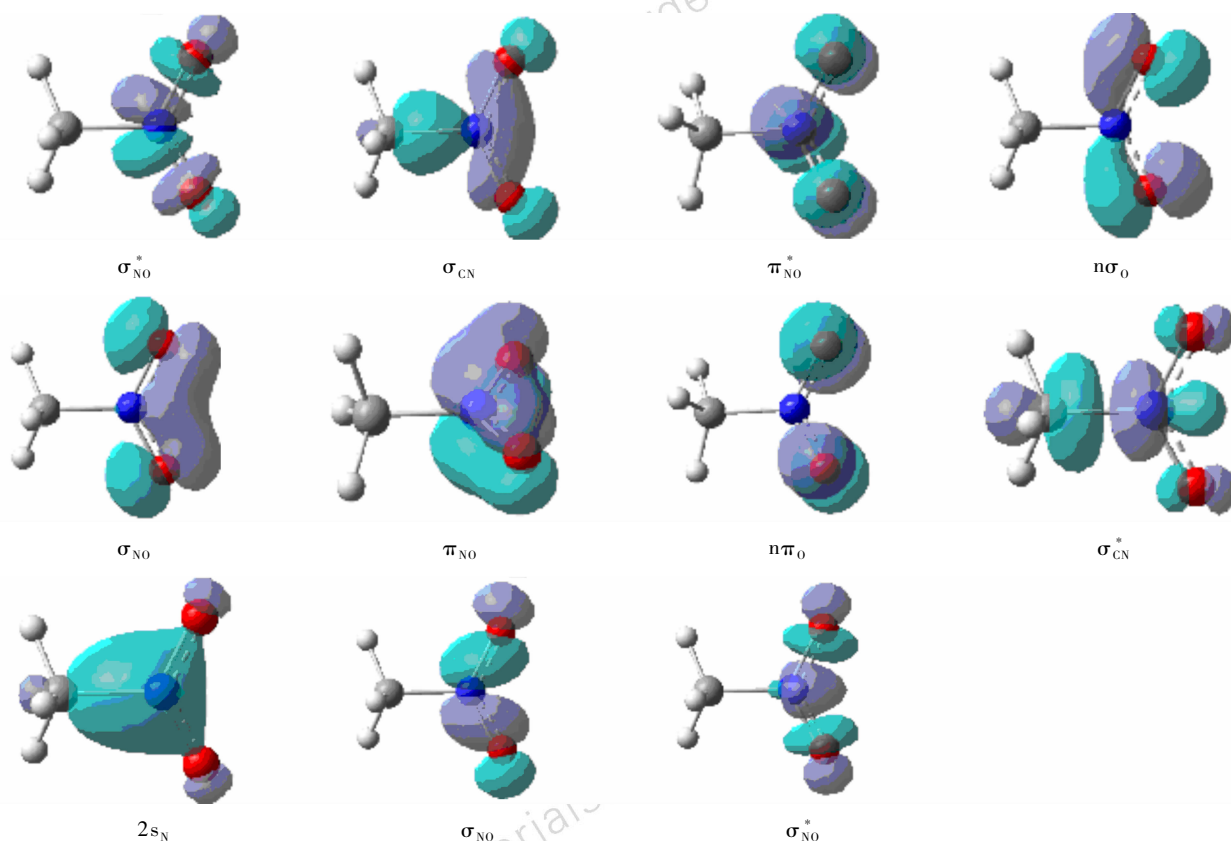


图1 CASSCF计算中选取的硝基甲烷活性轨道

Fig.1 Molecular orbitals of nitromethane included in the active space of CASSCF calculation

3 结果与讨论

3.1 分子结构分析

硝基甲烷有两个异构体(重叠式和交错式),两者能量相同且都具有 C_s 对称性。我们采用CAS(14,11)/6-31G*方法优化得到的硝基甲烷的分子结构与文献[17]报道结果完全一致(见图2)。从图2可以看出,硝基甲烷受限于(5,5)碳纳米管内,其分子结构有一定程度变化。其中,C—N键长缩短了0.0006 nm,ONO键角压缩了1.9°。另一个显著变化是硝基甲烷的 C_s 对称性消失,甲基绕C—N键旋转了约15°。

3.2 硝基甲烷的热解

硝基甲烷的分解和异构化机理已有较充分的研究。一般认为,硝基甲烷的初始反应包括异构化(生成 CH_3ONO)和C—N键断裂生成双自由基($\cdot CH_3 + \cdot NO_2$),两者为竞争性反应。理论计算表明,异构化生成 CH_3ONO 的势垒高于C—N键均裂,硝基甲烷发生C—N键均裂反应的可能较大^[19-21]。

我们采用CAS(14,11)/6-31G*方法,对硝基甲烷发生C—N键断裂的势能曲线进行了扫描,结果如图3所示。从图3可以看出,硝基甲烷的两个异构体(重叠式和交错式)发生C—N键解离的势能曲线几乎完

全一致,解离过程中无过渡态,势能曲线的渐进极限值小于 $220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,与文献[22-23]报道的理论计算结果及实验活化能非常一致。

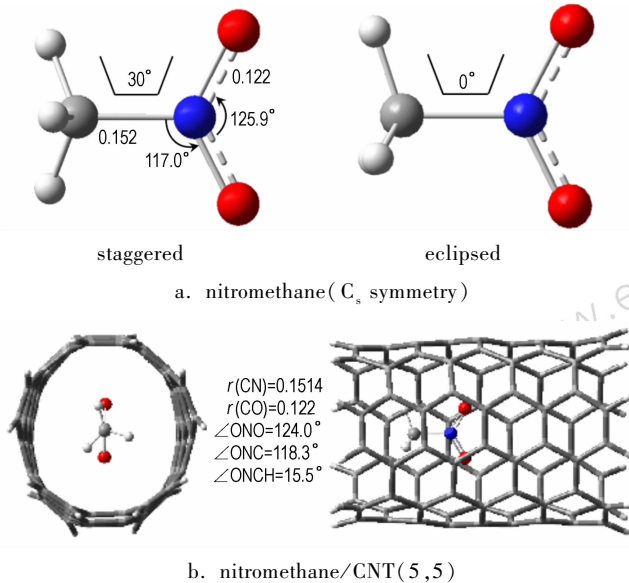


图2 硝基甲烷与硝基甲烷/CNT(5,5)复合物的分子结构
Fig. 2 Molecular structures of nitromethane (C_s symmetry) and nitromethane/CNT(5,5)

采用 ONIOM 方法,对硝基甲烷在(5,5)碳纳米管内的热解势能面进行扫描。与单体的热解势能曲线相比,硝基甲烷在(5,5)碳纳米管内的热解势能曲线明显不同,如图3所示。最典型的差异在于(5,5)碳纳米管使得硝基甲烷的热解势能曲线呈现出能量极大值,也就是说,热解过程中有过渡态存在。通过仔细优

化结构,我们得到了硝基甲烷在(5,5)碳纳米管内热解的过渡态结构,过渡态的振动虚频为 180.7 cm^{-1} ,如图4所示。此外,硝基甲烷在(5,5)碳纳米管内热解所需克服的活化能垒约为 $198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,比单体热解的活化能降低了 $21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右。

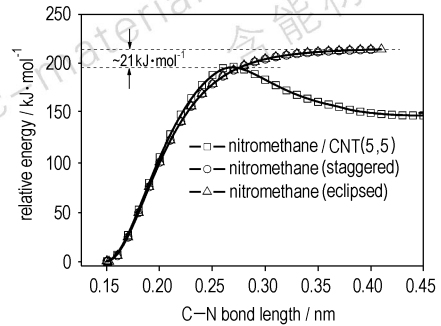


图3 硝基甲烷及其在(5,5)碳纳米管内发生C—N键断裂的势能曲线

Fig. 3 Potential energy curves of nitromethane (C_s symmetry) and nitromethane/CNT(5,5) along C—N bond length

图4还给出了(5,5)碳纳米管内硝基甲烷分解过程中不同C—N键长时的分子构型。可以看出,硝基甲烷发生C—N键断裂的初始阶段($r(\text{CN}) < 0.26 \text{ nm}$),甲基相对于硝基并没有发生显著的旋转;当C—N键长处于 $0.26 \sim 0.29 \text{ nm}$ 时,即在热解反应的过渡态附近,甲基迅速发生旋转;随着C—N键长继续增大,甲基位置进一步调整直至不再发生旋转。上述分子结构变化与硝基甲烷单体发生热解过程中分子结构始终保持了 C_s 对称性显著不同。

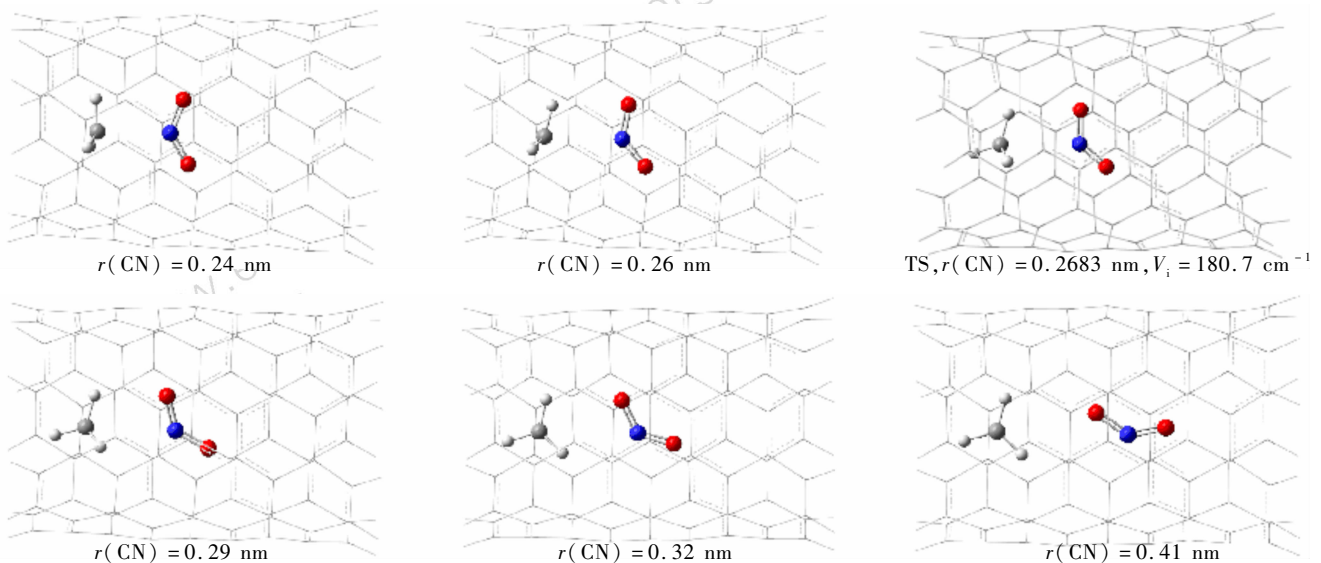


图4 (5,5)碳纳米管内硝基甲烷发生C—N键分解过程中的分子结构

Fig. 4 Molecular structures of nitromethane/CNT(5,5) during the C—N bond rupture of nitromethane

硝基甲烷发生 C—N 键断裂时,对硝基所带电荷的变化进行分析,如图 5 所示。从图 5 可以看出,硝基甲烷受限于碳纳米管内,当 C—N 键长为 0.28 nm 左右时,硝基和甲基所带电荷接近于 0,表明此时硝基甲烷在碳纳米管内已分解生成 NO_2 和 CH_3 两个自由基。而单独的硝基甲烷生成 NO_2 和 CH_3 两个自由基则发生在 C—N 键长约为 0.33 nm 左右。

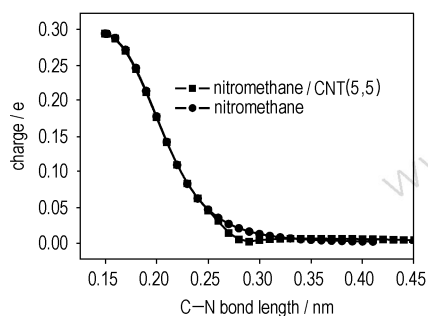


图 5 NO_2 基团电荷随 C—N 键长的变化

Fig.5 Curves of NO_2 group charge vs C—N bond length

通过上述分析可以看出,碳纳米管对硝基甲烷热解过程中的结构变化以及自由基的形成产生了明显影响。众所周知,碳纳米管的直径可以从 0.4 nm 到几百纳米,不同直径和结构(包括缺陷)的碳纳米管性质也有所不同,因此碳纳米管的尺寸和结构对硝基甲烷热解可能会产生不同影响,相关的研究正在进行中。

4 结 论

应用 CASSCF 以及组合的量子化学 ONIOM 方法,对硝基甲烷及其受限于椅式(5,5)单壁碳纳米管内的结构及热解过程进行了计算。通过分子结构分析发现,硝基甲烷受限于椅式(5,5)碳纳米管内,其构型发生扭转,C—N 键长略微缩短, C_s 对称性消失。热解势能面分析发现,硝基甲烷单体沿 C—N 键的断裂为一个无过渡态的解离过程,而硝基甲烷在椅式(5,5)碳纳米管内的 C—N 键解离需经历一个过渡态结构,所需克服的能垒约为 $198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,比硝基甲烷单体的解离能降低了 $21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右,表明椅式(5,5)碳纳米管内的硝基甲烷分子更易发生热解反应。此外,椅式(5,5)碳纳米管对硝基甲烷热解过程中的分子结构、 NO_2 和 CH_3 基团电荷变化也有明显影响。

参考文献:

[1] Loiseau A, Launois P, Petit P, et al. Salvétat J-P Eds. Understanding Carbon Nanotubes[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2006.
[2] 王晗,赵凤起,李上文,等. 碳物质在固体推进剂中的功能及其作

用机理[J]. 火炸药学报, 2006, 29(4): 32-35.

- WANG Han, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, et al. Function of carbon materials used in solid propellants and their action mechanism[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(4): 32-35.
- [3] Wang Y, Malhotra S, Iqbal Z. Nanoscale energetics with carbon nanotubes[J]. *Mat Res Soc Symp Proc*, 2004, 800: AA9.1.1-AA9.1.9.
- [4] Ajayan P M, Terrones M, de la Guardia A, et al. Nanotubes in a flash ignition and reconstruction[J]. *Science*, 2002, 296: 705.
- [5] Assovskiy I G. Metallized SWCNT: Promising way to low sensitive high energetic nanocomposites[J]. *Propell, Explos, Pyrot*, 2008, 33(1): 51-54.
- [6] Abou-Rachid H, Hu A, Timoshevskii V, et al. Nanoscale high energetic materials a polymeric nitrogen chain N_8 confined inside a carbon nanotube[J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 196401.
- [7] 于宪峰. 纳米碳管对 CL-20 热分解的影响[J]. 火炸药学报, 2004, 27(3): 78-80.
YU Xian-feng. The effect of carbon nanotubes on the thermal decomposition of CL-20[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(3): 78-80.
- [8] 张维, 李晓萌, 李杰, 等. 碳纳米管对 7-氨基-6-硝基苯并二氧化咪唑热分解特性的影响[J]. 燃烧科学与技术, 2004, 10(1): 92-95.
ZHANG Wei, LI Xiao-meng, LI Jie, et al. Effect of carbon nanotubes on thermal decomposition of aminonitrobenzodifuroxan[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2004, 10(1): 92-95.
- [9] Sorescu D C, Rice B M, Thompson D L. Molecular dynamics simulations of liquid nitromethane[J]. *J Phys Chem A*, 2001, 105(41): 9336-9346.
- [10] Sorescu D C, Rice B M, Thompson D L. Theoretical studies of solid nitromethane[J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104(35): 8406-8419.
- [11] Itoh K, Iwa A, Urie Y, et al. Infrared absorption spectroscopic and DFT calculation studies on the adsorption structures of nitromethane on the single crystals of Cu and Ag Surface Science[J]. *Surf Sci*, 2008, 602: 2148-2156.
- [12] Manaa M R, Fried L E. DFT and ab initio study of the unimolecular decomposition of the lowest singlet and triplet states of nitromethane[J]. *J Phys Chem A*, 1998, 102(48): 9884-9889.
- [13] Okotrub A V, Bulusheva L G, Tomanek D. X-ray spectroscopic and quantum-chemical study of carbon tubes produced in arc-discharge[J]. *Chem Phys Lett*, 1998, 289: 341-349.
- [14] Ellison M D, Morris S T, Sender M R, et al. Infrared and computational studies of the adsorption of methanol and ethanol on single-walled carbon nanotubes[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(49): 18127-18134.
- [15] Ricca A, C Bauschlicher Jr W, Maiti A. Comparison of the reactivity of O_2 with a (10,0) and a (9,0) carbon nanotube[J]. *Phys Rev B*, 2003, 68: 035433.
- [16] Ricca A, Drocco J A. Interaction of O_2 with a (9,0) carbon nanotube[J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 362: 217-223.
- [17] Arenas J F, Otero J C, Pelaez D, et al. The ground and excited state potential energy surfaces of nitromethane related to its dissociation dynamics after excitation at 193 nm[J]. *J Chem Phys*, 2003, 119

- (15): 7814–7823.
- [18] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H N, et al. Gaussian 03 Revision E. 01 [CP]. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2005.
- [19] Nguyen M T, Le H T, Hajgato B, et al. Nitromethane-methyl nitrite rearrangement: A persistent discrepancy between theory and experiment[J]. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 4286–4291.
- [20] McKee M L. MCSCF study of the rearrangement of nitromethane to methyl nitrite[J]. *J Phys Chem*, 1989, 93: 7365–7369.
- [21] Hu W F, He T J, Chen D M, et al. Theoretical study of the CH_3NO_2 unimolecular decomposition potential energy surface[J]. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 7294–7303.
- [22] Benson S W, O'Neal H E. Kinetic data on gas-phase unimolecular reactions, Washington, DC: National Bureau of Standards, 1970.
- [23] Arenas J F, Centeno S P, Lopez-Tocon I, et al. DFT and CASPT2 study of two thermal reactions of nitromethane: C—N bond cleavage and nitro-to-nitrite isomerization. An example of the inverse symmetry breaking deficiency in density functional calculations of a homolytic dissociation[J]. *J Mol Struct(Theochem)*, 2003, 630: 17–23.

Theoretical Study on Thermal Decomposition of Nitromethane Confined Inside a Armchair (5,5) Single-wall Carbon Nanotube

WANG Luo-xin¹, WU Zhong-bo¹, TUO Xin-lin², ZOU Han-tao¹, XU Jie¹, YI Chang-hai¹, XU Wei-lin¹

(1. Key Laboratory of Green Processing and Functional Textiles of New Textile Materials of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Engineering, Wuhan 430073, China;

2. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The molecular structures and thermal decomposition of nitromethane confined inside a armchair (5,5) single-wall carbon nanotube were studied by using the complete active space self-consistent field (CASSCF) and ONIOM level of theory. Results show that nitromethane confined inside a CNT(5,5) has no Cs symmetry and the C—N bond becomes short slightly. Analysis of the potential energy curves along the C—N bond length shows that a transition state exists for the thermal decomposition of nitromethane/CNT(5,5), which is different from that of nitromethane monomer (no transition state for the C—N bond dissociation). For nitromethane/CNT(5,5), the energy barrier of the transition state is calculated to be about $198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, which is about $21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ lower than that of the C—N bond dissociation energy of nitromethane monomer. In addition, calculated results show that the (5,5) single-wall carbon nanotube has effect on the changing in the molecular structure and electronic charge of NO_2 and CH_3 groups during the thermal decomposition process of nitromethane.

Key words: physical chemistry; carbon nanotube; nitromethane; thermal decomposition; ab initio