

文章编号: 1006-9941(2015)09-0871-06

## 硝基甲烷在石墨烯表面初始反应机理的理论研究

刘英哲, 康莹, 来蔚鹏, 尉涛, 葛忠学

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 为了考察石墨烯对硝基甲烷(NM)反应机理的影响,采用 ONIOM(our Own N-layer Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics)方法研究了硝基甲烷在石墨烯表面的三种初始反应,包括 NM-亚硝酸甲酯(MN)重排反应、氢迁移重排反应及 C—N 键均裂反应。结果表明,石墨烯表面影响了 NM 初始反应过渡态、反应产物的结构及能量。与孤立 NM 相比,NM 在石墨烯表面的三种初始反应活化能依次降低了  $13.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、增加了  $3.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $5.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,活化能的顺序由 C—N 键均裂反应<氢迁移重排反应<NM-MN 重排反应变为 NM-MN 重排反应<C—N 键均裂反应<氢迁移重排反应。由于石墨烯的平面结构,导致反应过渡态与反应产物的结构倾向于形成平面结构或重叠式构型,从而能够最大程度地与石墨烯相互作用。

**关键词:** 势能面; 活化能; 反应过渡态; ONIOM 方法

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.09.007

## 1 引言

基于碳纳米材料掺杂的复合含能材料能够改善传统含能材料的某些性能,如在 HMX 中添加 C60、石墨烯(Graphene, GRA)氧化物等碳纳米材料能够有效降低 HMX 的感度,并增加了热解反应的活化能,从而提高了热分解稳定性<sup>[1-2]</sup>。理论计算<sup>[3-4]</sup>预测通过碳纳米管封装新型高能量密度物质 N<sub>8</sub>等,能够提高其室温常压下的稳定性。除了新型高能量密度材料,典型含能化合物 RDX(hexahydro-1,3,5-trinitro-s-triazine)、HMX(octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine)、FOX-7(1,1-diamino-2,2-dinitroethylene)等封装在碳纳米管空腔、双层 GRA 间隙时,其稳定性也能得到一定程度的提高<sup>[5]</sup>。此外,GRA 及其氧化物还能催化硝基甲烷(Nitromethane, NM)的燃烧<sup>[6-7]</sup>。从微观角度来说,碳纳米材料可能改变了含能材料的结构、能量及反应活化能等,使含能材料的感度、稳定性及反应速率等性质发生了变化,因此研究含能材料在碳纳米材料掺杂时的反应机理及相应的结构与能量变化具有重要的意义。

硝基甲烷(NM)是最简单的含能化合物,常作为

模型广泛用于理论研究中,包括结构性质<sup>[8-13]</sup>、融化与结晶<sup>[14-15]</sup>、热分解<sup>[16-19]</sup>等方面。然而,NM 的反应机理仍十分复杂,在反应过程中会出现许多基元反应以及新的物质。因此,对于含能材料反应机理的研究通常先集中在初始反应上。NM 初始反应包括硝基甲烷-亚硝酸甲酯(methyl nitrite, MN)重排反应、氢迁移重排反应及 C—N 键均裂反应,反应式分别如下<sup>[19]</sup>:



尽管碳纳米材料可作为钝感剂、催化剂、添加剂应用在含能材料领域,并且表现出了良好的效果<sup>[20]</sup>,但是碳纳米材料对含能化合物反应机理的影响仍研究不够完全。因此,本研究选取 GRA 与 NM 作为碳纳米材料与含能化合物的模型,采用组合量子化学 ONIOM方法探索 GRA 对 NM 初始反应、结构与能量的影响。

## 2 计算方法

## 2.1 分子模型

单层 GRA 初始结构由 VMD 软件<sup>[21]</sup>中 Carbon Nanostructure Builder 模块构建,尺寸为  $20\text{\AA} \times 20\text{\AA}$ ,共含有 180 个碳原子,其边缘的悬键用 38 个氢原子进行饱和。NM 有交错式和重叠式两种异构体,

收稿日期: 2014-12-08; 修回日期: 2015-03-05

基金项目: 国家自然科学基金资助(21403162)

作者简介: 刘英哲(1986-),男,博士,助理研究员,主要从事含能材料计算模拟研究。e-mail: liuyz\_204@163.com

H—C—N—O二面角最小值分别为  $30^\circ$  和  $0^\circ$ , 初始结构由 VMD 软件<sup>[21]</sup> 中 Molefactory 模块构建。

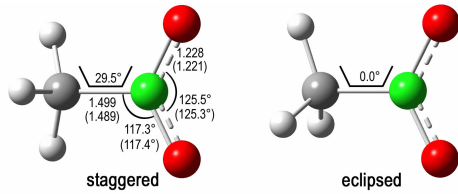


图1 NM 在 B3LYP/6-31+G\*\* 理论水平下的优化结构(括号内数据为实验值<sup>[22]</sup>, 键长单位为 Å)

Fig.1 The optimized geometries of NM at B3LYP/6-31+G\*\* level (data in parentheses are the experimental values<sup>[22]</sup>, the bond length unit is given in Å)

## 2.2 量化计算

考虑到研究体系共含有 225 个原子, 难以完全用高精度的量子化学方法进行计算, 故采用组合量子化学 ONIOM (our Own N-layer Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics) 方法<sup>[23]</sup> 将体系分为不同计算精度的两层进行处理: 内层为 NM, 采用高精度的密度泛函理论 B3LYP/6-31+G\*\*<sup>[24-25]</sup> 进行计算; 外层为 GRA, 采用分子力学方法 UFF 力场<sup>[26]</sup> 进行计算。原子电荷由 Qeq 方法<sup>[27]</sup> 计算, 利用电子内嵌技术<sup>[23]</sup> 描述内层与外层之间的静电相互作用。为了确认最稳定的几何构型与反应过渡态, 在 ONIOM (B3LYP/6-31+G\*\* :UFF) 理论水平下对振动频率进行求解。利用内禀反应坐标法<sup>[28]</sup> 进一步确认反应路径。作为对比, 采用 B3LYP/6-31+G\*\* 对孤立 NM 进行同样的计算。所有理论计算均采用 Gaussian09<sup>[29]</sup> 软件完成。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构分析

采用 B3LYP/6-31+G\*\* 理论水平计算的 NM 最优结构与实验结果<sup>[22]</sup> 吻合较好, 仅 C—N 键比实验值长  $0.01\text{Å}$  (见图 1)。重叠式与交错式 NM 之间的能量差小于  $0.05\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 表明—CH<sub>3</sub> 与—NO<sub>2</sub> 基团几乎能够绕着 C—N 键自由地旋转, 这与文献<sup>[30]</sup> 理论计算结果是一致的。然而, NM 在 GRA 表面的最优结构基本保持交错式的构型, 不论 NM 初始结构为重叠式还是交错式, 此时 NM 能够最大程度地与 GRA 平面结构相互作用 (见图 2)。这与 NM 在另一种碳纳米材料——碳纳米管中的结构有所不同, 量子化学计

算表明 NM 在 (5,5) 碳纳米管空腔内的最优结构接近于重叠式构型<sup>[31]</sup>, 表明碳纳米材料的几何形状对 NM 的最优结构有着直接影响。与孤立交错式结构相比, NM 在 GRA 表面的主要结构变化为 H—C—N—O 二面角从  $29.5^\circ$  (见图 1) 增加到  $30.9^\circ$  (见图 2)。另外, NM 距 GRA 表面约  $3\text{Å}$ , 处于合理的非键作用区域。

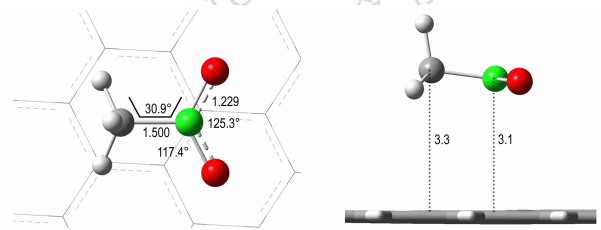


图2 NM@GRA 在 ONIOM (B3LYP/6-31+G\*\* :UFF) 理论水平下的优化结构

Fig.2 The optimized geometries of NM@GRA at ONIOM (B3LYP/6-31+G\*\* :UFF) level

### 3.2 NM-MN 重排反应

对于 NM 和 NM@GRA, 分别在 B3LYP/6-31+G\*\* 和 ONIOM (B3LYP/6-31+G\*\* :UFF) 理论水平下计算了 NM-MN 重排反应中的过渡态, 记为 TS<sub>1</sub> 和 TS<sub>1</sub>@GRA。图 3 为 NM 与 NM@GRA 在 NM-MN 重排反应中过渡态及反应产物的优化结构。表 1 为 NM 与 NM@GRA 体系相关结构的总能量、相对能量及振动频率。由图 3 可以看出, TS<sub>1</sub> 结构中 C—N 键长为  $1.977\text{Å}$ , C—O 键长为  $2.029\text{Å}$ , 与文献<sup>[32]</sup> 的理论计算结果 C—N 键长  $1.9\text{Å}$  和 C—O 键长  $2.0\text{Å}$  相似。相比之下, GRA 对 TS<sub>1</sub> 结构的影响主要体现为: C⋯O 距

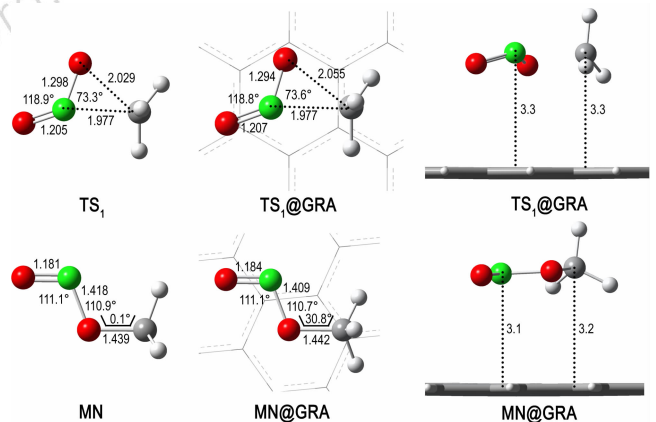


图3 NM 与 NM@GRA 在 NM-MN 重排反应中过渡态及反应产物的优化结构

Fig.3 Optimized structures of the transition states and products for the NM-MN rearrangement reaction of NM and NM@GRA

离由原来的 2.029 Å 增加到 2.055 Å,同时虚频减小了 27.1 cm<sup>-1</sup>(见表 1)。另外,MN 在 GRA 表面构型发生了翻转,—CH<sub>3</sub>基团围绕 C—O 键旋转了约 30°,即

从重叠式转为交错式。究其原因,是由于 GRA 平面结构的特点所致,MN 为交错式时,能够最大程度地与 GRA 作用。

表 1 NM 与 NM@GRA 体系的总能量、相对能量及振动频率

Table 1 Total energies, relative energies and vibrational frequencies of NM and NM@GRA systems

compound	total energy/a. u.	ZPE/kj · mol <sup>-1</sup>	relative energy/kj · mol <sup>-1</sup>	imaginary frequency/cm <sup>-1</sup>
NM	-245.02873	131.0	0.0 <sup>1)</sup>	
MN	-245.02285	126.4	10.9 <sup>1)</sup>	
CH <sub>2</sub> NOOH	-244.99423	126.4	85.8 <sup>1)</sup>	
(·CH <sub>3</sub> +·NO <sub>2</sub> )	-	-	254.8 <sup>1)</sup>	
TS <sub>1</sub>	-244.92111	118.8	270.7 <sup>1)</sup>	-820.34
TS <sub>2</sub>	-244.92446	116.3	259.0 <sup>1)</sup>	-2111.78
NM@GRA	-243.89364	4926.2	0.0 <sup>2)</sup>	
MN@GRA	-243.88663	4921.6	13.8 <sup>2)</sup>	
CH <sub>2</sub> NOOH@GRA	-243.87395	4923.7	49.4 <sup>2)</sup>	
(·CH <sub>3</sub> +·NO <sub>2</sub> )@GRA	-	-	260.2 <sup>2)</sup>	
TS <sub>1</sub> @GRA	-243.79102	4914.5	257.3 <sup>2)</sup>	-793.24
TS <sub>2</sub> @GRA	-243.78779	4911.2	262.8 <sup>2)</sup>	-2136.62

Note: 1) Relative to the NM calculated at the B3LYP/6-31+G\*\* level of theory, 2) Relative to the NM@GRA calculated at the ONIOM(B3LYP/6-31+G\*\* :UFF) level of theory.

由表 1 可以看出,TS<sub>1</sub> 相对于 NM 的能量为 270.7 kj · mol<sup>-1</sup>,这与 B3LYP/6-311++G\*\* 理论水平计算的 271.5 kj · mol<sup>-1</sup> [31] 及 G2MP2 理论水平计算的 270.3 kj · mol<sup>-1</sup> [33] 十分接近,说明 B3LYP/6-31+G\*\* 方法是较为可靠的。TS<sub>1</sub>@GRA 相对于 NM@GRA 的能量为 257.3 kj · mol<sup>-1</sup>,比 TS<sub>1</sub>降低了约 13.4 kj · mol<sup>-1</sup>,说明 NM-MN 重排反应在 GRA 表面更容易发生。另一方面,MN 比 NM 能量高 10.9 kj · mol<sup>-1</sup>,MN@GRA 比 NM@GRA 能量高 13.8 kj · mol<sup>-1</sup>,NM-MN 重排的正、逆反应活化能相差不大,表明 NM-MN 重排反应也能够可逆地发生。

### 3.3 氢迁移重排反应

氢迁移重排反应是 NM-MN 重排反应的一个竞争反应,由 NM 分子内 C 原子上的一个 H 原子迁移到 O 原子上,从而生成 CH<sub>2</sub>NOOH。采用与 NM-MN 重排反应相同的理论水平,计算 NM 及 NM@GRA 氢迁移重排反应的过渡态,记为 TS<sub>2</sub> 和 TS<sub>2</sub>@GRA。如图 4 所示,TS<sub>2</sub> 为四元环过渡态,其中,C···H 距离为 1.478 Å,O···H 距离为 1.245 Å。当 NM 在 GRA 表面发生氢迁移重排反应时,TS<sub>2</sub>@GRA 的结构与 TS<sub>2</sub> 相比无明显变化。相反,GRA 对产物 CH<sub>2</sub>NOOH 的结构有着较大影响,GRA 的平面结构诱导 CH<sub>2</sub>NOOH 分子也呈平面结构,从而更有利于非键相互作用。在孤立 CH<sub>2</sub>NOOH 分子内,与 O 原子相邻的 H 原子并不

处于其他原子所形成的平面内,H—O—N—C 二面角为 38.4°,而在 CH<sub>2</sub>NOOH@GRA 结构中,该二面角为 178.4°。此外,在 GRA 作用下,CH<sub>2</sub>NOOH 分子内 N—O 键长增加了 0.022 Å,N—OH 键长缩短了 0.023 Å。

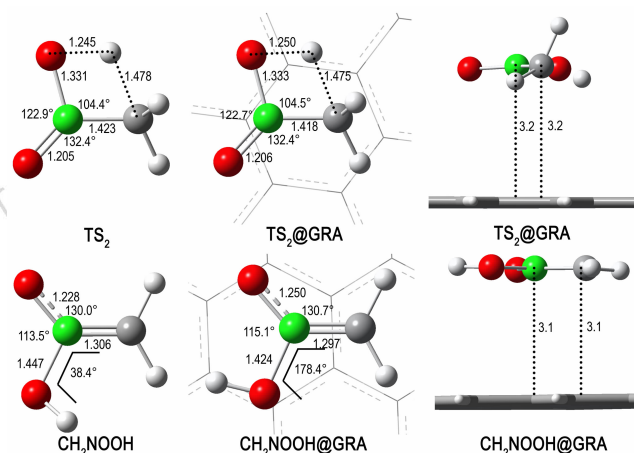


图 4 NM 与 NM@GRA 在氢迁移重排反应中过渡态及反应产物的优化结构

Fig. 4 Optimized structures of the transition states and products for the H-migration rearrangement reaction of NM and NM@GRA

TS<sub>2</sub> 相对于 NM 的能量为 259.0 kj · mol<sup>-1</sup>(见表 1),分别比 B3LYP/6-311++G\*\* 及 G2MP2 理论水平计算的

结果少  $0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [31] 和  $8.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [33]。TS<sub>2</sub>@GRA 相对于 NM@GRA 的能量为  $262.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与 TS<sub>2</sub> 相差不到  $4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 说明 NM 在 GRA 表面发生氢迁移重排反应时反应能垒变化不大。但是, 反应产物 CH<sub>2</sub>NOOH 在 GRA 表面上更加稳定, 其相对能量比孤立状态时下降了  $36.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 这源于 CH<sub>2</sub>NOOH 分子在 GRA 诱导下呈平面结构所致。

### 3.4 C—N 键均裂反应

C—N 键均裂反应被认为是 NM 热解反应的主要过程, 该反应生成一个甲基与一个硝基的自由基。分别在 UB3LYP/6-31+G\*\* 和 ONIOM (UB3LYP/6-31+G\*\* :UFF) 理论水平下扫描了 NM 与 NM@GRA 随 C—N 键变化的势能曲线。为了更好地研究 GRA 对 C—N 键均裂反应的影响, 在扫描过程中, 同时对 NM 结构进行优化。如图 5 所示, 随着 C—N 键长的增加, NM 与 NM@GRA 两个体系的能量均增加, 并且两个体系在能量上只有微小差距。另外, 在 C—N 键断裂过程中, 没有发现过渡态的存在, 这与 NM 在 (5,5) 碳纳米管内发生 C—N 键均裂反应时不同 [31]: NM 在 (5,5) 碳纳米管内时, 由于管内空腔限制, C—N 键均裂存在反应过渡态, 且反应能垒明显降低。由势能曲线可以得出 NM 与 NM@GRA 发生 C—N 键均裂反应的能垒分别为  $254.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  与  $260.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 说明 NM 在 GRA 表面发生该反应时反应能垒略有增加。

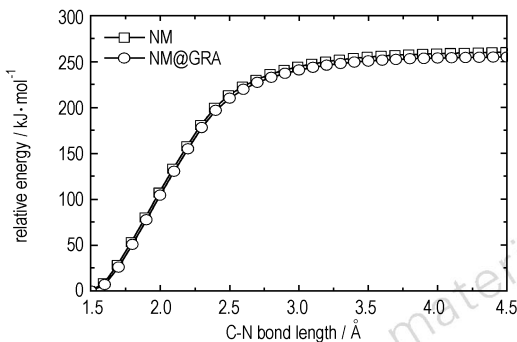


图 5 NM 及 NM@GRA 发生 C—N 键均裂反应的势能曲线  
Fig. 5 Potential energy curves of the C—N homolytic cleavage reaction for NM and NM@GRA

### 3.5 反应势能面

图 6 为 NM 与 NM@GRA 两个体系初始反应的势能面。对于 NM, 三个初始反应的活化能顺序为 C—N 键均裂反应 < 氢迁移重排反应 < NM-MN 重排反应。对于 NM@GRA, 该顺序为 NM-MN 重排反应 < C—N 键均裂反应 < 氢迁移重排反应。由于 GRA 引起

了 NM 初始反应活化能的变化, 且改变了活化能的顺序, 这与 NM 燃烧速率加快的实验现象具有一定的关系 [34]。然而, 需要注意的是, 本文仅从热力学角度对 NM 在 GRA 表面的初始反应进行了研究, 并未考虑动力学因素, 如温度、压力等。对于反应产物而言, MN 在 GRA 表面上能量几乎没有变化, 而 CH<sub>2</sub>NOOH 在 GRA 表面上更加稳定, 其能量由  $85.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  下降至  $49.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 这是因为 CH<sub>2</sub>NOOH 整个分子形成了平面结构, 能够最大程度地与 GRA 平面相互作用。

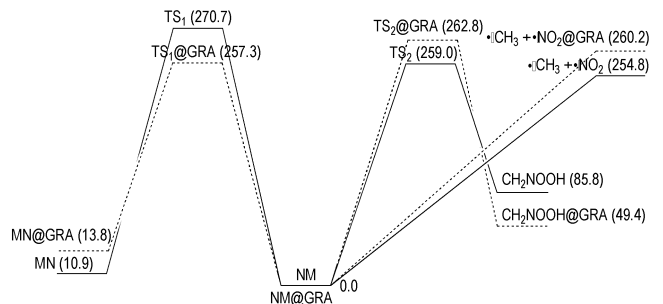


图 6 NM (实线) 与 NM@GRA (虚线) 初始反应的势能面曲线 (单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Fig. 6 Potential energy surface of the initial reaction pathways for NM (solid line) and NM@GRA (dotted line) (relative energies are given in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

## 4 结论

采用组合量子化学 ONIOM 方法研究了 NM 在 GRA 表面的初始反应, 包括 NM-MN 重排反应、氢迁移重排反应及 C—N 键均裂反应。计算结果表明, GRA 对反应过渡态及产物的结构、能量均有不同程度的影响。GRA 表面使 NM 三种初始反应的活化能依次降低了  $13.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、增加了  $3.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  及增加了  $5.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 活化能的顺序由 C—N 键均裂反应 < 氢迁移重排反应 < NM-MN 重排反应变为 NM-MN 重排反应 < C—N 键均裂反应 < 氢迁移重排反应。在 GRA 平面结构的诱导下, 氢迁移重排反应的产物 CH<sub>2</sub>NOOH 也呈平面结构, 从而能够最大限度地与 GRA 相互作用。与孤立 CH<sub>2</sub>NOOH 相比, 其能量下降了  $36.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

### 参考文献:

- [1] Jin B, Peng R, Chu S J, et al. Study of the desensitizing effect of different [60] fullerene crystals on cyclotetramethylenetetranitramine (HMX)[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(6): 454-458.

- [2] Li R, Wang J, Shen J P, et al. Preparation and characterization of insensitive HMX/graphene oxide composites[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(6): 798–804.
- [3] 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]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(19): 196401.
- [4] Ji W, Timoshevskii V, Guo H, et al. Thermal stability and formation barrier of a high-energetic material  $N_8$  polymer nitrogen encapsulated in (5, 5) carbon nanotube[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(2): 021904.
- [5] Smeu M, Zahid F, Ji W, et al. Energetic molecules encapsulated inside carbon nanotubes and between graphene layers: DFT calculations[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(22): 10985–10989.
- [6] Liu L M, Car R, Selloni, A, et al. Enhanced thermal decomposition of nitromethane on functionalized graphene sheets; ab initio molecular dynamics simulations [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(46): 19011–19016.
- [7] Zhang C Y, Wen Y S, Xue X G. Self-enhanced catalytic activities of functionalized graphene sheets in the combustion of nitromethane: molecular dynamic simulations by molecular reactive force field[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(15): 12235–12244.
- [8] Alper H E, Abu-Awwad F, Politzer P. Molecular dynamics simulations of liquid nitromethane[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(44): 9738–9742.
- [9] Sorescu D C, Rice B M, Thompson D L. Theoretical studies of solid nitromethane[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(35): 8406–8419.
- [10] Sorescu D C, Rice B M, Thompson D L. Molecular dynamics simulations of liquid nitromethane [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(41): 9336–9346.
- [11] Alavi S, Thompson D L. A molecular-dynamics study of structural and physical properties of nitromethane nanoparticles [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2004, 120(21): 10231–10239.
- [12] Kabadi V N, Rice B M. Molecular dynamics simulations of normal mode vibrational energy transfer in liquid nitromethane[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(4): 532–540.
- [13] Appalakondaiah S, Vaitheeswaran G, Lebègue S. A DFT study on structural, vibrational properties, and quasiparticle band structure of solid nitromethane[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2013, 138(18): 184705.
- [14] Siavosh-Haghighi A, Thompson D L. Molecular dynamics simulations of surface-initiated melting of nitromethane[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2006, 125(18): 184711.
- [15] Siavosh-Haghighi A, Sewell T D, Thompson D L. Molecular dynamics study of the crystallization of nitromethane from the melt [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2010, 133(19): 194501.
- [16] Chang J, Lian P, Wei D Q, et al. Thermal decomposition of the solid phase of nitromethane: ab initio molecular dynamics simulations[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(18): 188302.
- [17] Han S P, van Duin A C T, Goddard W A, et al. Thermal decomposition of condensed-phase nitromethane from molecular dynamics from ReaxFF dynamics[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(20): 6534–6540.
- [18] Rom N, Zybin S V, van Duin A C T, et al. Density-dependent liquid nitromethane decomposition: molecular dynamics simulations based on ReaxFF [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(36): 10181–10202.
- [19] Guo F, Cheng X L, Zhang H. Reactive molecular dynamics simulation of solid nitromethane impact on (010) surfaces induced and nonimpact thermal decomposition [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 116(14): 3514–3520.
- [20] 兰元飞, 李霄羽, 罗运军. 石墨烯在含能材料中的应用研究进展 [J]. *火炸药学报*, 2015, 38(1): 1–7.  
LAN Yuan-fei, LI Xiao-yu, LUO Yun-jun. Research progress on application of graphene in energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2015, 38(1): 1–7.
- [21] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: visual molecular dynamics [J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33–38.
- [22] NIST Standard Reference Database Number 69, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [23] Vreven T, Byun K S, Komáromi I, et al. Combining quantum mechanics methods with molecular mechanics methods in ONIOM [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2006, 2(3): 815–826.
- [24] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648–5652.
- [25] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Physical Review B*, 1988, 37(2): 785–789.
- [26] Rappé A K, Casewit, C K, Colwell, K S, et al. UFF, a full periodic-table force-field for molecular mechanics and molecular-dynamics simulations [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114(25): 10024–10035.
- [27] Rappé A K, Goddard III W A. Charge equilibration for molecular-dynamics simulations [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95(8): 3358–3363.
- [28] Fukui K. The path of chemical-reactions-The IRC approach [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1984, 14(12): 363–368.
- [29] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 [CP]. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [30] Megyes T, Bálint S, Grósz T, et al. Structure of liquid nitromethane: comparison of simulation and diffraction studies [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 126(16): 164507.
- [31] Wang L X, Yi C H, Zou, H T, et al. Rearrangement and thermal decomposition of nitromethane confined inside an armchair (5, 5) single-walled carbon nanotube [J]. *Chemical Physics*, 2010, 367(2–3): 120–126.
- [32] Nguyen M T, Le H T, Hajgató B, et al. Nitromethane-methyl nitrite rearrangement: a persistent discrepancy between theory and experiment [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107(21): 4286–4291.
- [33] Hu W F, He T J, Chen D M, et al. Theoretical study of the  $CH_3NO_2$  unimolecular decomposition potential energy surface [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2002, 106(32): 7294–7303.
- [34] Sabourin J L, Dabbs D M, Yetter R A, et al. Functionalized graphene sheet colloids for enhanced fuel/propellant combustion [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(12): 3945–3954.

## Reaction Mechanism of Nitromethane on the Graphene Surface: A Theoretical Study

LIU Ying-zhe, KANG Ying, LAI Wei-peng, YU Tao, GE Zhong-xue

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** To explore the effect of graphene on the reaction mechanism of nitromethane (NM), three kinds of initial reactions of NM on grapheme surface including the NM-methyl nitrite (MN) rearrangement reaction, the H-migration rearrangement reaction, and the C—N homolytic cleavage reaction were investigated by the ONIOM (our Own N-layer Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics) method. Results show that the structures and energies of initial reaction transitions states of NM and reaction products are influenced by the graphene surface. The graphene surface makes the activation energy of three kinds of initial reactions decrease  $13.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , increase  $3.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  and  $5.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  in the order. The orders of activation energies change from the C—N homolytic cleavage < the H-migration rearrangement < the NM-MN rearrangement to the NM-MN rearrangement < the C—N homolytic cleavage < the H-migration rearrangement. The reaction transition states and reaction products tend to form planar and eclipsed structures, respectively, leading to the maximization of interactions with graphene surface.

**Key words:** potential energy surface; activation energy; reaction transition states; our Own N-layer Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics (ONIOM) method

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.09.007



### 《含能材料》“观点”征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了“观点”栏目。“观点”栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简介及主要研究工作介绍。

《含能材料》编辑部