文章编号:1006-9941(2016)07-0639-05

硝基甲烷在石墨烯表面的结构排布特征

1、八口, 不厨 鹏, 土 玉, 尉 涛, 任 淦, 葛忠学, 康 莹 (西安近代化学研究所氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065) 摘 要:采用分子动力学模拟研究了硝基甲烷(NM)在石墨烯(CPA) =----行有序地层状排布,在最接近 CPA =---摘 要:采用分子动力学模拟研究了硝基甲烷(NM)在石墨烯(GRA)表面的结构排布特征。结果表明,GRA 表面能够诱导 NM 进 行有序地层状排布,在最接近 GRA 表面的一层,有序化程度最高, NM 具有特定的排布取向,即偶极矩矢量平行于 GRA 表面,导致 NM的排布较为密集,局域密度高于平均密度。为了能够最大程度与 GRA 作用,部分 NM 从重叠式结构转化为交错式结构。随着 NM 与 GRA 距离的增加, GRA 对 NM 结构排布的影响减弱, 从第3 层开始, 结构排布已趋于液体 NM 的无序状态。

关键词:密度分布;偶极矩取向;有序性;分子动力学模拟 中图分类号: TJ55; O64

文献标志码:A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.07.003

1 引 言

石墨烯(GRA)具有优异的结构、物化及力学特 性,在含能材料领域具有广阔的应用前景,如降低机械 感度,提高热分解稳定性,增强能量释放效率等^[1]。 曾有研究表明,功能化的 GRA 对硝基甲烷(NM)的燃 烧反应具有催化作用,能够提高 NM 的燃烧速率^[2]。 随后,基于第一性原理与反应力场的分子动力学模拟 分别揭示出该催化效应的机理源于 NM 与 GRA 表面 官能团发生的原子交换[3-4]。随着反应温度的增加, GRA 也显示出了与功能化 GRA 相似的催化活性^[4]。 另外,量子化学计算结果显示 GRA 表面能够影响 NM 三种初始反应活化能的大小,并改变了活化能的顺序, 也从一定程度上体现了 GRA 的催化作用^[5]。然而, 关于 GRA 对 NM 结构排布的影响研究却较少。

密度泛函理论研究结果表明 NM 分子间相对取 向的改变可以引起 CN 键离解能的变化,导致 NM 在 不同的外界条件刺激下呈现出不同的敏感程度^[6],这 种由结构排布差异所引起的性能变化(如感度、稳定 性等)在炸药晶体中表现尤为明显。因此,在 GRA 平 面结构的诱导下,NM 的结构排布很可能与液体状态 下的特征不同,导致分子间的反应传递过程发生变化, 从而影响最终的反应性能。为此,本研究构建了 NM-

收稿日期: 2015-00-00; 修回日期: 2016-00-00

基金项目:国家自然科学基金资助(21403162,21503160)

作者简介:刘英哲(1986-),男,博士,副研究员,主要从事含能材料计 算模拟研究。e-mail: liuyz 204@163.com

GRA 模型,借助分子动力学模拟方法从分子尺度上模 拟了 NM 在 GRA 表面的动力学行为,通过分析密度 分布、偶极矩取向、有序性等,揭示了 NM 在 GRA 表 面的结构排布特征,旨在为基于结构排布差异理解 GRA 对 NM 燃烧的催化效应提供一个基本前提。

2 计算方法

2.1 结构模型

NM 溶剂的初始结构取自先前的研究工作^[7]。采 用 CHARMM36 分子力场描述 NM 分子,该力场能较 好地重现出液体 NM 的密度^[8]。通过 VMD1.9.1 软 件¹⁹中 Carbon Nanostructure Builder 插件构建单层 理想的扶手椅 GRA 结构,平面尺寸约为 25 Å×25 Å, 并将其法向量沿 z 轴摆放(见图 1)。采用 CHARMM27 分子力场^[10]中的 sp²碳原子参数描述 GRA,原子点电荷设置为0e。整个模拟体系共包含



图1 NM 与 GRA 模拟体系的初始结构

Fig. 1 Initial structure of a GRA sheet immersed in liquid NM solvent for the MD simulation

10351 个原子,对应的模拟盒子尺寸约为 51 Å×51 Å。 为了模拟与数据分析的方便,借助 1.0 kcal/mol/Å² 的弱简谐势将 GRA 限制在初始位置附近。

2.2 分子动力学模拟

采用软件 NAMD2.9^[11]在 NPT(等温等压)系综 中进行分子动力学模拟,在笛卡尔坐标系的三维方向 上施加周期性边界条件。采用 SHAKE/RATTLE 方 法^[12-13]将含有氢原子的共价键长度限制在平衡值。 范德华作用的截断半径取 12 Å,长程静电作用由 PME 算法^[14]计算。通过多步 Verlet r-RESPA 算法^[15]对牛顿方程进行积分,短程作用的积分步长设置为 2 fs,长 程作用的积分步长设置为 4 fs。借助 Langevin 动力学 和 Langevin 控压方法^[16]将温度和压强分别控制在 300 K和 10⁵ Pa。体系在最终模拟前经历了如下的平 衡步骤:(1) 5000 步的能量最小化;(2) 从0 K到 300 K的 50 ps 升温过程;(3) 300 K和 1 bar 条件下 50 ps 的平衡过程。然后,将模拟继续运行 10 ns。轨 迹分析及可视化由 VMD1.9.1 软件^[9]处理。

3 结果与讨论

3.1 相互作用能

为了考察体系在 10 ns 的模拟时间尺度内是否达 到充分平衡,监测了 GRA 与 NM 相互作用能(*E*_{inter}) 随模拟时间的演化情况,其计算公式如式(1):

 $E_{inter} = E_{total} - E_{GRA} - E_{NM}$ (1) 式中, E_{total} , E_{GRA} , E_{NM} 分別为整个体系、GRA、NM 溶剂 的势能, kJ·mol⁻¹。GRA 与 NM 相互作用能随模拟 时间的演化图如图 2 所示, 由图 2 可知, E_{inter} 在整个模 拟过程中平稳地波动, 说明 10 ns 的模拟时间尺度对 于 NM 在 GRA 表面的结构重排过程是足够的。因 此, 选择最后 5 ns 的模拟轨迹进行后续的数据分析。





Fig. 2 Time evolution of interaction energies between GRA and NM

3.2 密度分布与结构

为了考察 GRA 表面对 NM 结构排布的影响,首 先统计了 NM 密度沿 GRA 平面法向量方向的变化情 况,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,随着 NM 与 GRA 平面垂直距离的增加,其密度呈波动式衰减,最 终趋于液体 NM 的平均密度值。根据峰的位置,可以 将 NM 沿 GRA 平面法方向量方向的分布分为 4 个区 域,分别记为 L1 (2.0~5.9 Å)、L2(5.9~9.8 Å)、 L3(9.8~13.7 Å)和 L4(13.7~17.6 Å),这也说明 在 GRA 平面结构的诱导下,NM 呈层状结构分布。其 中,L1 层内的 NM 密度最高,接近 3.0 g·cm⁻³,约为 液体 NM 平均密度的 2.5 倍,说明在 GRA 范德华作 用的驱动下,大量 NM 分子聚集在 GRA 表面。当 NM 与 GRA 平面距离增加时,范德华作用随之减弱,导致 NM 密度降低,从 L3 层开始,NM 密度已逐渐接近平 均密度。



图 3 NM 及其官能团沿 GRA 平面法向量方向的密度分布图, 黑色虚线为液体 NM 的平均密度

Fig. 3 Mass density profiles of NM, methyl group, and nitro group determined along the normal to the GRA surface as a function of distance. The dash line is the average mass density of bulk NM

另外,计算了 NM 中一NO₂ 与一CH₃ 基团的密度 分布,结果如图 3 所示,由图 3 可知,在 L1 层中, 一NO₂基团存在两个分布峰,而一CH₃基团存在一个分 布峰,说明 NM 分子中一NO₂ 基团相对于一CH₃ 基团 存在两种典型的结构取向。由于一NO₂ 和一CH₃ 基团 可以绕 C—N 键进行旋转,导致 NM 有两种不同的异构 体:交错式与重叠式(见图 4),对应的 H—C—N—O 二 面角的最小值分别为 30°和 0°。在真空中,交错式与重 叠式的转化能垒小于 0.05 kJ · mol⁻¹,表明—NO₂ 与—CH₃基团几乎能够绕着 C—N 键自由地旋转^[17]。 在液体 NM 中,分子动力学模拟结果表明两种结构具 有同等的分布概率^[7]。然而,当 NM 在 GRA 表面时, 量化计算显示 NM 基本保持交错式的结构,此时 NM 能够最大程度地与 GRA 平面相互作用^[5]。为此,统 计了不同层中两种 NM 构型出现的概率,这里将 H—C—N—O二面角的最小值处于 0~15°及 15~ 30°的 NM 结构分别定义为重叠式与交错式。图 4c 为不同层中交错式与重叠式结构的概率比。从图 4c 可以看出,在 L1 层内,交错式结构出现的概率约为重 叠式结构的 2 倍,而在其他层中,二者出现的概率基本 相等,这与图 3 中—NO₂ 与—CH₃ 基团的密度分布是 —致的,说明在 GRA 平面结构的诱导下,部分重叠式 结构转化为交错式结构。





a. staggered NM structure

 $\boldsymbol{b.} \text{ eclipsed NM structure}$



图4 NM 两种构型及其相对比例

Fig. 4 Two structures of MN and their relative ratio

3.3 偶极矩取向

由图 3 可知,在 GRA 表面 NM 具有很高的局域 密度,在如此密集的结构排布中,NM 很可能具有某种 特定的取向。为了考察 NM 的排布取向,这里将 NM 偶极矩矢量与 z 轴方向的夹角定义为取向角 θ(°)。 图 5 为不同层内 NM 的 cosθ 分布图。从图 5 中可以 看出,在 L1 层内,取向角在 cosθ 为 0 处具有明显的单 峰分布,表明 NM 具有特定的排布取向,即偶极矩矢 量平行于 GRA 平面。在 L2 层内,NM 也具有该特定 取向,但分布概率远低于 L1 层。对于 L3 和 L4 层, cosθ 分布曲线几乎为一条直线,说明 NM 已不再具有 特定的排布取向,这与液体 NM 内的分布情况是一致 的^[7],同时也表明 GRA 对 L3 和 L4 层内 NM 的结构 排布基本没有影响。



图 5 不同层内 NM 的 cosθ 分布图

Fig. 5 Distributions of $\cos\theta$ for different layers

不同层内 NM 偶极矩大小的分布概率如图 6 所示。由图 6 可知,所有层内的偶极矩分布情况几乎完全一样,说明 GRA 平面主要影响了 NM 的偶极矩取向,并没有改变偶极矩的大小,这可能与 GRA 中碳原子点电荷为 0 有关,导致 GRA 与 NM 之间不存在静电相互作用,从而难以影响偶极矩的大小。



图 6 不同层内 NM 偶极矩大小的分布图

Fig. 6 Distributions of the NM dipole moments for different layers

3.4 有序性

图 5 也体现了 NM 结构排布的有序程度,即 cosθ 分布越集中,则对应的结构排布越有序。因此,采用序 参数(*S*)进一步定量地表示 NM 结构排布的有序程 度^[18],其计算公式如式(2);

$$S = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$
 (2)

由式(2)可知,当序参数分别为1.0,0.0和-0.5 时,NM 偶极矩矢量平行、随机及垂直于 z轴。图7为 不同层内的平均序参数。从图7可以看出,L1层的序

CHINESE JOURNAL OF ENERGETIC MATERIALS

参数接近-0.5,结构排布的有序程度最高,说明大部分的 NM 偶极矩矢量垂直于 z 轴,即平行于 GRA 表面。相比之下,NM 在 L2 层内的排布也具有一定的有序性,但有序化程度不高。至于 L3 和 L4 层,NM 的结构排布则不存在有序性,偶极矩矢量的取向完全随机化。因此,GRA 表面能够诱导 NM 进行有序化的结构排布,但随着与 GRA 表面距离的增加,有序程度逐渐降低。





Fig.7 Average order parameter *S* for different layers

4 结 论

(1) NM 在 GRA 表面呈层状分布,在 L1 层内,交 错式构型出现的概率约为重叠式构型的 2 倍,局域密 度大于平均密度,结构排布较为密集。

(2) NM 在 GRA 表面呈有序化排布,L1 层的有 序性最高,NM 具有特定的偶极矩取向,即偶极矩矢量 平行于 GRA 平面,但偶极矩的大小并没有改变。

(3)随着 NM 与 GRA 距离的增加, GRA 对 NM 结构排布的影响减弱, L3 和 L4 层基本与液体 NM 的 结构排布一致。

参考文献:

- [1] 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 grapheme in energetic materials[J]. Chinese Journal of Explosive & Propellants, 2015, 38(1): 1-7.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.

- [5] 刘英哲,康莹,来蔚鹏,等. 硝基甲烷在石墨烯表面初始反应机 理的理论研究[J]. 含能材料, 2015, 23(9): 871-876.
 LIU Ying-zhe, KANG Ying, LAI Wei-peng, et al. Reaction mechanism of nitromethane on the graphene surface: a theoretical study[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*), 2015, 23(9): 871-876.
- [6] Zhang C Y. Stress-induced activation of decomposition of organic explosives: a simple way to understand[J]. Journal of Molecular Modeling, 2013, 19(1): 477–483.
- [7] Liu Y Z, Lai W P, Yu T, et al. Structural characteristics of liquid nitromethane at the nanoscale confinement in carbon nanotubes
 [J]. Journal of Molecular Modeling, 2014, 20(10): 2459.
- [8] Vanommeslaeghe K, Hatcher E, Acharya C, et al. CHARMM general force field: a force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields
 [J]. Journal of Computational Chemistry, 2010, 31(4): 671 690.
- [9] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: visual molecular dynamics[J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14(1): 33-38.
- [10] MacKerell A D, Bashford D, Bellott M, et al. All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102 (18): 3586-3616.
- [11] Phillips J C, Braun R, Wang W, et al. Scalable molecular dynamics with NAMD [J]. Journal of Computational Chemistry, 2005, 26(16): 1781–1802.
- [12] Ryckaert J P, Ciccotti G, Berendsen H J C. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of *n*-alkanes[J]. *Journal of Computational Physics*, 1977, 23(3): 327–341.
- [13] Andersen H C. Rattle: a "velocity" version of the shake algorithm for molecular dynamics calculations[J]. *Journal of Computational Physics*, 1983, 52(1): 24–34.
- [14] Darden T, York D, Pedersen L, et al. Particle mesh Ewald: an $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(12): 10089–10092.
- [15] Tuckerman M, Berne B J, Martyna G J. Reversible multiple time scale molecular dynamics [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1992, 97(3): 1990–2001.
- [16] Feller S E, Zhang Y, Pastor R W, et al. Constant pressure molecular dynamics simulation: the langevin piston method[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1995, 103(11): 4613–4621.
- [17] 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.
- [18] Fujiwara S, Sato T. Molecular dynamics simulations of structural formation of a single polymer chain: bond-orientational order and conformational defects [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1997, 107(2): 613-622.

Structural Arrangements of Nitromethane on the Graphene Surface

LIU Ying-zhe, LAI Wei-peng, WANG Yu, YU Tao, REN Gan, GE Zhong-xue, KANG Ying

(State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Molecular dynamics simulations were performed to explore structural arrangements of nitromethane (NM) on the graphene (GRA) surface. The simulation results show that ordered and layered structural arrangements of NM are induced by the GRA surface. In the nearest layer to the GRA surface, the structural ordering is highest. The preferred orientation of NM is found, i.e. the dipole vector is parallel with the GRA surface, leading to more concentrated and higher density than bulk NM. To maximize the interactions between NM and GRA, furthermore, some NM molecules change from eclipsed structure to staggered structure. The influence of GRA on structural arrangements of NM is weakened as the distance between NM and GRA surface increases. The structural arrangements of NM trends toward disordered state of bulk NM started with the third layer.

Key words: density distribution; dipole orientation; ordering; molecular dynamics simulation CLC number: TJ55; O64 Document code · A DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.07.003

* 读者・作者・编者 * *****

《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》损伤与点火专栏征稿

含能材料的损伤特征与点火过程有密切的联系,炸药、推进剂的内部损伤及其对力学特性、安全特性和点火行为的影 响规律受到了含能材料学界的高度重视,为推动这一重要研究方向的学术交流,本刊特设立"损伤与点火"专栏。专栏主要 征集炸药、推进剂等含能材料的损伤观测与多尺度表征技术、含损伤的本构方程、准静态与动态损伤演化规律、损伤与破坏 的宏(细)观模式、损伤对起爆、爆炸、爆轰成长以及非冲击起爆行为的影响等方向的原创性研究论文。来稿请注明"损伤与 小いいい、energetic いいいい、energetic

《含能材料》编辑部

643