

208-212

气相中原子分子成簇动力学

0643.1

II. 碳簇形成动力学*

0635.1

史扬 高振¹ 朱起鹤 孔繁敖

(分子反应动力学国家重点实验室, 中国科学院化学研究所, 北京 100080)

A

摘要 在前文所提出的成簇动力学模型的基础上, 对碳的成簇过程进行了模拟. 结果表明碳簇的形成是一个任意加成的过程. 随团簇尺寸增加, 加成反应速度减慢. 原子数目约为 20-48 的中等碳簇具有异常大的反应速率常数, 显示了它们具有最多的碳簇边缘原子, 可能为尚未封口的碗型结构. 团簇形成过程中, 还发生解离反应, 其中小团簇的解离过程更为重要. 在综合考虑各种因素之后, 成功地模拟出了与实验结果一致的团簇分布. 对不同反应常数的分析则揭示出团簇几何构型方面的特点.

关键词: 碳簇, 成簇动力学, 富勒烯

团簇分布

近年以来, 发现了以 C₆₀ 为代表的多种由碳原子形成的团簇, 简称碳簇.

在质谱中的碳簇质量分布往往成平滑的钟罩形^[1]. 但在中等尺寸, 约含 20 个至 48 个碳原子处存有明显的凹陷, 其丰度仅及其相邻丰度的 10⁻². 我们以直接激光烧蚀石墨所获得的质谱(图 1a) 即为此例.

如何形成碳簇化合物是当前一个热门话题, 涉及到各种尺寸碳簇的结构、稳定性、反应性和形成机理等, 情况极为复杂. 已经有过许多种关于形成过程的假设, 例如只通过不断地添加 C₂ 自由基增加碳簇尺寸^[2], 或者每一步先加成 C₃ 基, 再解离掉一个 C 原子^[3], 或者先形成冠烯(coronulene)^[4], 或者由长条型的碳簇卷曲成笼状的碳簇^[5], 还有人认为主要通过由若干个碳环堆积而成^[6], 等等. 这些说法虽然各自论及形成碳簇的某些可能途径, 但是却未能综合地把各种可能形成团簇的通道予以通盘的考虑, 更难以和实验相对照.

在这篇文章里, 我们采用上文^[7]所提出的基本模型和方程, 考虑了各种可能的缔合和分解通道. 在设定了和实验条件相似的参数之后对动力学方程组作了数值计算, 通过对模拟的尺寸分布和实验观察的质谱比较, 遴选了可能的机理. 由于这种成簇机理的推论符合实验的结果, 也就较之其它的臆测更为可信.

1 形成碳簇的动力学方程

实验中质谱显示碳原子簇多含有偶数个碳原子, 因而我们也只考虑偶数原子簇之间的缔合. 如果含有 i 个碳原子对的团簇 C _{i} 浓度为 [C _{i}], 则 [C _{i}] 随时间的变化率为:

$$d[C_i]/dt = \sum_{j=1}^{i/2} {}^a k_{j,i-j} [C_j][C_{i-j}] - \sum_{j=1}^{i_{\max}} {}^a k_{i,j} [C_i][C_j] - \sum_{j=i+1}^{i/2} k_{i,j} [C_i] + \sum_{j=i+1}^{i_{\max}} k_{j,i} [C_j] \quad (1)$$

1995-05-26 收到初稿, 1995-09-11 收到修改稿. 联系人: 孔繁敖. * 国家自然科学基金资助项目

其中第一项是较小的团簇 C_j 和 C_{i-j} 碰撞缩合为 C_i 的速率；第二项为 C_i 和各种其它尺寸的团簇碰撞继续长大的速率；第三项是 C_i 的热解速率；第四项是较大的碳簇解离为 C_i 的速率。

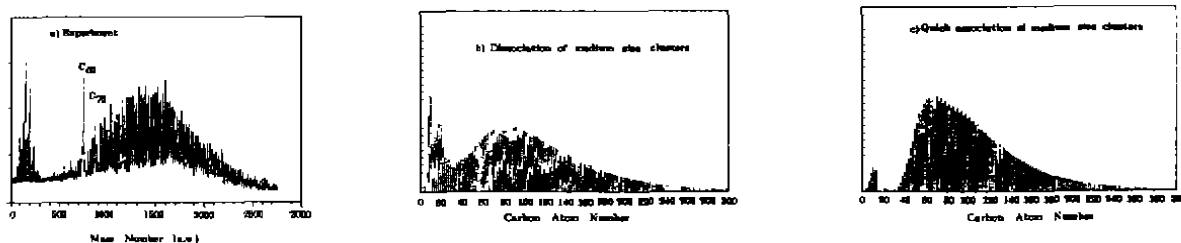


图 1 实验与模拟结果的比较

Fig.1 The comparison between experiment and simulation

解离速率常数采取阿仑尼乌斯公式

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

其中频率因子 A 近似取为 10^{13}s^{-1} 。只考虑解离为 C_2 的通道，因为它的 E 最小，平均只有约 $150 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，于是式 (1) 中的第三、四项就成了

$$-n_i k_{2,j} [C_i] + n_{i+1} k_{i+1,i} [C_{i+1}]$$

只有在碳簇边缘上的原子才会有 C_2 剥落下来， n_i 和 n_{i+1} 分别是碳簇 C_i 和 C_{i+1} 的边缘原子数，也是它们可能剥落 C_2 的方式数。

2 碳簇分布的模拟计算及其讨论

计算的目的是确定在一定总质量的体系中质量分布的演变，即计算在不同 t 时刻各物种的浓度 $[C_i]$ 。计算的步骤是设在时间步长为 δt 之内，各种参数 T 、 V 等不变，解动力学微分方程组 (1)，确定下一步长的浓度变化 $\delta[C_i]$ 。

因为浓度还和温度、体积有关，所以在每一时间步长都需加以修正。在激光烧蚀的情形下，气体膨胀与激波相似，非常复杂。作为一种近似，温度 T 可近似由绝热可逆膨胀的 PV^γ 关系确定， γ 是定压和定容比热的比值。体积的变化 δV 则由气体沿着横截面为 S 的小孔以速度为 v 膨胀而引起， $\delta V = S \cdot v \cdot \delta t$ 。

2.1 大碳簇轮廓分布的计算

(1) 单纯 C_2 基加成方式 令 $k_{i,j} = 1 \times 10^{-4} \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，而其它的 $k_{i,j} = 0$ 。图 2a 显示了激光烧蚀 $t = 10^{-5} \text{s}$ 之后碳簇分布的情形。这种只以增加 C_2 作为团簇生长的唯一方式，在经历了一定时期之后，由于 C_2 的耗尽，各种尺寸的团簇停止了生长。它一方面造成了丰度随尺寸的增加而单调下降的分布，另一方面不能形成较大尺寸的团簇，显然和所观察的不符。

(2) 环堆积模式 近来有以环堆积的模式来描述团簇快速的形成。Achiba^[6] 提出了 C_{60} 的合成只需要经过 $C_{18} \xrightarrow{C_{10}} C_{28} \xrightarrow{C_{10}} \dots \xrightarrow{C_{10}} C_{58} \xrightarrow{C_2} C_{60}$ 的简单几步，此外 C_{10} 、 C_{18} 都是大的单环。Howard 也尝试着由两个 C_{30} 合成一个 C_{60} 的模型^[8]。

对此我们也进行了动力学模拟,如图 2b 所示,此图表明 C_{18} , C_{26} , C_{58} 这几个中间体较之邻近的碳簇有异常分布,但实验质谱中并未观察到,因此说明此类以特殊步骤形成 C_{60} 或富勒烯的方式并非特殊之快,只应是众多任意缔合方式中的一种。

总而言之,通过各种模拟计算碳簇的质量分布表明,任何一种特定的缔合方式都不能导致各种大尺寸团簇的形成,更不会出现实验所观察到的分布,因而都是不完全的描述。

(3) 任意缔合方式 由此可拟合出与实验中所观察到的质谱相接近的尺寸分布,假设任意两种各由偶数 i 和 j 个碳原子组成的碳原子簇可以 ${}^a k_{ij}$ 的速率系数缔合成 $i+j$ 个碳原子的大碳簇,任意缔合方式的化学图象是多种反应通道并存,并不限于某种特定形式的反应,当然,链、环、笼等不同几何形状的碳簇的反应速率常数 ${}^a k$ 会有所不同。

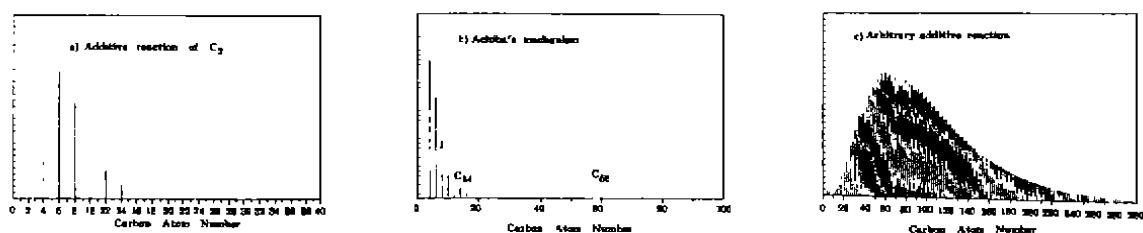


图 2 不同生长模型比较

Fig.2 The comparison between different proposed models

大团簇的解离速率较小,其缔合速率的相对快慢决定了大团簇的质量分布.最佳的拟合表明(图 2c),在很宽的质量范围之内,大团簇的缔合速率常数 ${}^a k_{i,j}$ 近似和 $i^{-2/3}j^{-2/3}$ 成正比.随着 i 和 j 的增加,其递减的趋势稍快于由折合质量 μ 增加而引起的变化,考虑到 ${}^a k_{i,j} = v_{ij} \cdot \sigma_{ij}$ 的关系,其所相差的因子 $i^{-1/3}j^{-1/3}$ 是结构因素造成的,表现于反应截面 σ_{ij} 的差别上. v_{ij} 是相对速度。

大碳簇的缔合截面 σ_{ij} 比中等的碳簇小得多,反映了大团簇有悬键的边缘碳原子数目要比中等团簇的少得多.很容易理解这些碳原子处在碳簇开口的边缘上,较大的团簇继续增加尺寸时碳簇五元环数增加,引起它们逐渐封口,趋于封闭的笼状结构. σ_{ij} 也就随 i, j 而缓慢地减小。

2.2 中等碳簇分布凹陷的计算

碳簇在这个区域分布的特点是丰度很低,约为其它区域的 10^{-2} .造成丰度低的原因可能有两种:解离速率快或者缔合速率快,或者兼而有之.我们分别通过模拟计算来考察这二种可能性。

中等尺寸的碳簇如果热稳定性很差,则有可能造成其丰度出现极小.设将 $20 < i < 48$ 的团簇解离速率常数 k_{ij} 定为 $a(|i-15|+1)^{-0.3}$,其模拟结果显示于图 1b.可以看到,虽然中等尺寸的相对丰度有所降低,但变化并不太大.其原因是剧烈的解离造成了小团簇布居的增加,后者又能缔合成中等尺寸的团簇,在一定程度上形成了循环,因此,即使中等尺寸的碳簇可能分解得异常之快,但不是造成其丰度很小的必要因素。

计算时中等尺寸团簇的缔合速率适当地加快,它们的丰度就会大为降低,较好地计算实例是把中等碳簇的缔合截面 σ_{ij} 中引入因子 $(|i-15|+1)^{-0.3}$,即假设在 $i=15$ 附近有较快的成簇速率.其模拟质量分布示于图 1c,中等尺寸的碳簇丰度明显大幅度下降,直到 10^{-2} .由此肯定,缔合速率异常快是造成其丰度凹陷的主要原因。

中等尺寸的团簇表现了异常快的缔合速率, 要比小团簇和大团簇的缔合速率快得多. 显然这是因为 σ_{ij} 的值很大的缘故. σ_{ij} 值大则是由于有悬键的边缘碳原子数目很多. 可以设想, 当一个碳簇粒子逐渐以增加其稠环数目的方式生长时, 其簇边碳原子数目开始不断增加. 然而, 如果除了六元环之外, 还有一部分五元环形成, 其簇形便由盘形逐渐弯曲成碟形. 由欧拉公式可知, 当有六个五元环形成时, 便成了半球形. 此时具有数目最多的悬键碳原子. 如果考虑到五元环之间不共边, 即符合 IPR 规则 (Isolated Pentagon Rule)^[2], 最小的半球形碳簇只需 $i=15$ 对碳原子. 我们在模拟中便采用了这个数值. 进一步的生长将使碗口逐渐收缩成笼状. 有悬键的碳原子数目又少下来. 缔合反应截面 σ_{ij} 也应当变小. 这就解释了小碳簇和大碳簇的缔合速率比中等碳簇慢的原因.

如果设想碗口接近圆形, 其圆周由 h 个不饱和的 C 原子组成. 若 C-C 键长为 d , 则有 $2\pi r \approx hd$ 的关系, r 是圆周半径. 当具有 h_i 个周边碳原子的 C_i 碳簇粒子和具有 h_j 个周边碳原子的 C_j 碳簇粒子碰撞时, 其发生缔合反应的截面为

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &\propto \pi(r_i + r_j)^2 \\ &= d^2(h_i + h_j)^2/4\pi\end{aligned}$$

为了讨论 σ_{ij} 对尺寸的依赖趋势, 我们不妨设想 C_i 去和具有平均簇边碳原子数是 \bar{h}_j 的 C_j 发生缔合反应. \bar{h}_j 的数值往往变化不大. 对于周边碳原子数少的碳簇, 因 $h_i \ll \bar{h}_j$, 故反应截面 $\sigma_{ij} \propto h_j^2$.

反之, 当 $h_i \gg \bar{h}_j$ 时, $\sigma_{ij} \propto h_i^2$. 因此对于中等碳簇说来, 其反应截面 σ_{ij} 的绝对数值很大. 以 $h_i=10$ 为例, $\sigma_{ij} = d^2 h_i^2 / 4\pi \approx 10^{-13} \text{cm}^2$. 如此大的截面造成了中等尺寸的碳簇有异常快的反应速率, 并因此具有较低的丰度. 反应截面和周边碳原子数与 h_i 的平方成正比的关系使得丰度强烈地依赖碳簇的尺寸.

小团簇具有比较大的运动速度, 从而有利于缔合反应的发生. 但是它们能起反应的边缘碳原子数还不多, σ_{ij} 较小. 因此往往具有中等大小的缔合速率.

小团簇的分解则较为重要. 一般而言, 线形碳簇最容易发生解离, 只需断裂一个 C-C 键; 单环碳簇次之, 需断裂两个 C-C 键. 一旦形成稠环碳簇, 其骨架部分就很难进一步解离, 即使发生解离, 往往只在其直链分支的部分.

小团簇的缔合或解离速率和其几何构型关系很大. 往往在各种尺寸和异构体之间表现了很大的差异. 故造成其丰度分布涨落很大.

3 结论

(1) 建立了形成碳簇的动力学方程组. 对于方程中的各个速率常数的意义作了分析和讨论.

(2) 对几种不同的成簇方式进行了动力学计算. 其中以任意缔合方式所模拟出的大碳簇轮廓分布和实验结果最为接近. 随着碳簇尺寸的增加, 其缔合速率常数逐步减慢, 主要原因是运动速度的降低, 次要原因是碳笼逐渐收口, 造成反应截面变小. 反之, 任何一种特定的缔合方式, 例如只以 C_2 基加成或者只以环加成方式, 都不能造成大团簇的这种分布.

(3) 对中等尺寸碳簇丰度很小这一特有现象也进行了动力学模拟. 主要的原因是它们具有异常快的缔合反应速率. 其原因是中等碳簇具有碗形结构, 簇边未饱和的碳原子数目相对最多, 而易于加成和解离.

参 考 文 献

- 1 Wang Chunru, Huang Rongbin, Liu Zhaoyang, Zheng Lansun. *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, **227**:109
- 2 Kroto H W, Allaf A W, Balm S P. *Chem. Rev.*, **1991**, **91**:1213
- 3 Creasy W R. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **92**:7223
- 4 Gerharde Ph, Loffler S, Homman K H. *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, **137**:306
- 5 Baum Th, Loffler S, Weilmuster P, Homman K H. *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.*, **1991**, **36**:1533
- 6 Wakabayashi T, Achiba Y. *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, **190**:465
- 7 史 扬, 高 振, 朱起鹤, 孔繁放. *物理化学学报*, **1996**, **12**(3):196
- 8 Pope C J, Marr J A, Howard J B. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**:11001

Atomic and Molecular Clustering Kinetics in Gas Phase

II. Formation Kinetics of Carbon Clusters

Shi Yang Gao Zhen Zhu Qihe Kong Fan'ao

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080, P. R. China)

Abstract Based on the kinetic model of clustering processes proposed in the preceding paper, the clustering process for carbon clusters has been simulated. The results indicate that this process is an arbitrary addition process and the reaction rate decreases with the increase of cluster size. The middle size carbon clusters ($20 < n < 50$) have abnormal larger reaction rates, indicating that there are more peripheral carbon atoms in these clusters and they are bowl-like. Having considered the above important factors, the size distribution is successfully simulated. The differences of kinetic parameters are mainly due to the geometrical configuration.

Keywords: Carbon clusters, Clustering kinetics, Fullerene