

碰撞 C_{20} - C_{20} 富勒烯分子的聚合与分裂

沈海军, 史友进

(南京航空航天大学航空宇航学院, 江苏, 南京, 210016)

摘要: 针对碳富勒烯制备过程中普遍存在的碳原子团簇与碳原子团簇的相撞、聚合与生长现象, 采用分子动力学与量子力学相结合的方法, 对 C_{20} 富勒烯分子之间碰撞后的聚合与分裂过程进行了理论模拟。模拟结果表明, (1) 当碰撞速度较小时, 分子间发生弹性碰撞; 当碰撞速度较高时, 分子间发生聚合; 当碰撞速度非常高时, 分子间碰撞后发生分裂。(2) C_{20} 分子碰撞后的聚合与分裂行为, 不仅与分子之间的初始碰撞速度有关, 而且还与分子的碰撞形式有关。

关键词: C_{20} 富勒烯; 碰撞; 分子动力学; 量子力学

中图分类号: O 413.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4160(2005)02-133-137

Coalescence and fragmentation after collision of C_{20} - C_{20} fullerene molecules

SHEN HaiJun and SHI YouJin

(School of Aeronautics and Astronautics, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 210016, Jiangsu, China)

Abstract: By use of the QM (quantum mechanics)/MD (molecular dynamics) method, the coalescence and fragmentation about collision of C_{20} - C_{20} fullerene molecules are simulated. The simulations show that: (1) The behaviors of collision between C_{20} molecules are correlative to not only initial collision velocity V_0 but also collision form. (2) When the initial collision velocity $V_0 <$ the certain V_c , elastic collision between two C_{20} molecules happens. When $V_0 >$ the certain V_c , fragmentation happens after the collision. When $V_c < V_0 < V_c$, two C_{20} molecules combine into a new C_{40} molecule after the collision.

Key words: C_{20} fullerene, collision, quantum mechanics, molecular dynamics

Shen HJ and Shi YJ. Coalescence and fragmentation after collision of C_{20} - C_{20} fullerene molecules. Computers and Applied Chemistry, 2005, 22(2):133-137.

碳富勒烯, 即具有笼状的碳原子团簇, 是一类新的有机化学物种。由于它具有独特的量子效应、几何尺寸效应, 因而表现出了优异的化学活性、催化活性, 以及奇特的光学特性和导电性, 在化工、光电材料等领域具有广阔的应用前景^[1,2]。自 1985 年 Kroto 等人采用激光轰击石墨靶法制备出碳富勒烯以来, 一度掀起了研究碳富勒烯物理性质和微结构的热潮^[3,4], 并发现了许多新的富勒烯分子的制备方法, 如直流电弧放电法等^[5,6]。采用这些方法, 人们制备出诸多幻数的笼状富勒烯分子, 如 20、28、32、50、60、70 等^[7-9]。然而, 遗憾的是, 人们对富勒烯分子的形成与生长过程并不十分清楚。

基于上述原因, 文中采用分子动力学与量子力学相结合的方法, 对富勒烯制备过程中普遍存在的碳原子团簇与碳原子团簇的相撞、聚合与分裂现象进行了理论模拟。本文的工作对揭示富勒烯的制备

生长机理, 以及生长控制具有一定的参考价值。

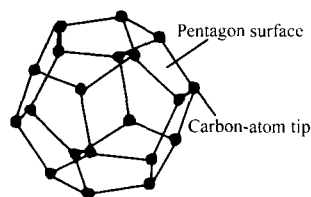
1 研究对象与理论方法

1.1 研究的对象

本文的研究对象为一对正碰的 C_{20} 富勒烯分子。如图 1 所示, 每个球形 C_{20} 分子由 12 个碳原子组成的正五边形面构成。每个碳原子和它相邻的 3 个成键的碳原子构成一个“小金字塔”。模拟时, 假设一个 C_{20} 分子静止, 另一个 C_{20} 分子沿两分子重心连线的方向高速碰撞静止分子。2 个 C_{20} 分子重心的初始距离取 1nm, 相对初始运动速度在 1~20nm/ps 范围内选取。碰撞的形式选取① C_{20} 分子“金字塔”尖正对“金字塔”尖; ②“金字塔”尖正对五边形面中心; ③五边形面正对五边形面等三种典型情况。分别记做 P-P (point to point) 碰撞、P-S (point to surface) 碰撞和 S-S (surface to surface) 碰撞。

收稿日期: 2004-09-21; 修回日期: 2004-11-28

作者简介: 沈海军, (1971—), 博士。

Fig. 1 C₂₀ fullerene molecule.图1 C₂₀富勒烯分子

1.2 理论与方法

本文 C₂₀ 分子相撞的模拟采用分子动力学 (MD) 和量子力学 (QM) 相结合的方法。其中, 系统中的各碳原子速度和位置由 Newton 运动方程来确定; 而碳原子之间的相互作用通过求解薛定鄂方程来确定:

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

式中, \mathbf{H} 为哈密顿算子; E 为系统总能量; Ψ 为系统波函数。

对于多原子系统, 式(1)的薛定鄂方程通常是难以精确求解的。但通过 Born-Oppenheimer 假设, 即忽略电子运动与核运动之间的耦合, 以及 Hartree-Fock 假设, 可以将多电子体系问题可转换成单电子问题。系统单电子问题的 Hartree-Fock 方程为:

$$\mathbf{H}_i\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \quad (2)$$

式中, \mathbf{H}_i 为有效单电子哈密顿算子; Ψ_i 为分子轨道, ε_i 为 Ψ_i 分子轨道电子的能量。根据线性原子轨道组合假设,

$$\Psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (3)$$

式中, Φ_{μ} 为第 i 个原子轨道, $C_{\mu i}$ 为系数。

采用闭壳模型^[10], 式(2)的 Hartree-Fock 方程可以写成如下的矩阵形式^[11]:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (4)$$

式中 \mathbf{F} 为 Fock 矩阵, \mathbf{S} 为重叠矩阵, \mathbf{C} 为系数矩阵, \mathbf{E} 为轨道能量对角矩阵。

采用自恰方法 (SCF) 求解式(4)的 Hartree-Fock 方程, 便可获得系统电子的总能量。同时, 系统的总能量也可以通过电子的能量加上原子核之间的相互作用能获得。

在分子动力学运算的每一步中, 采用上述量子力学方法可以求得系统的总能量。然后根据牛顿定律, 以及系统总能量对每个原子的空间坐标求偏导, 便可获得下一步各个原子的运动参量。

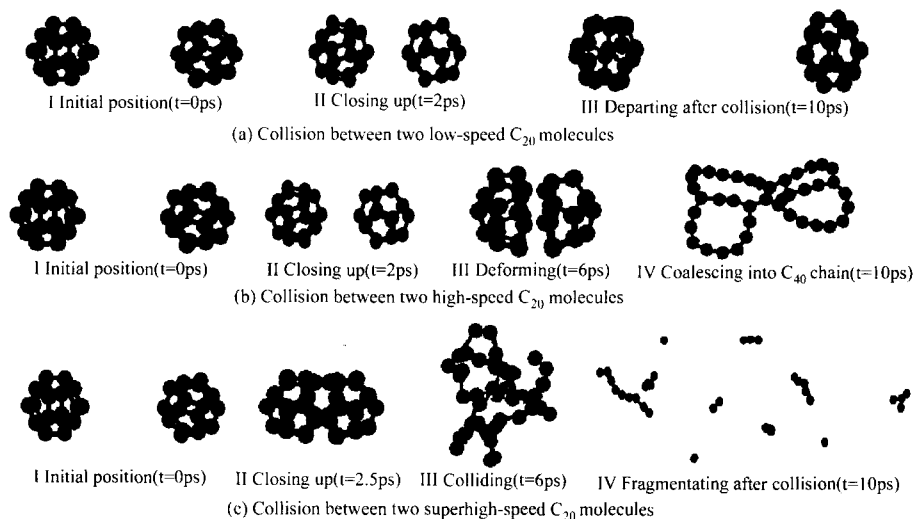
考虑到计算效率, 本文采用的量子力学方法为半经验的 AM1 法^[12], 该方法仅考虑了系统的价电子, 并在求解 Fock 矩阵时忽略了电子的三中心积分和四中心积分。

本文 C₂₀ 富勒烯分子相撞的结构建模、分子动力学与量子力学模拟均由 Hyperchem 7[®] 软件完成。分子动力学计算的时间步长取 0.001 ps; 量子力学 SCF 的能量收敛准则取 0.01 Kcal/mol。

2 C₂₀-C₂₀ 分子碰撞的模拟结果与分析

(1) C₂₀ 富勒烯分子的弹性碰撞、聚合碰撞与分裂碰撞

经过模拟, 图 2(a)、(b)、(c) 分别给出了低速

Fig. 2 Elastic, coalescent and fragmentating collision of C₂₀ molecules.图2 C₂₀分子的弹性、聚合与分裂碰撞

(初始速度 $V_0 = 1.25 \text{ nm/ps}$)、高速 ($V_0 = 10 \text{ nm/ps}$) 以及超高速 ($V_0 = 15 \text{ nm/ps}$) C₂₀ 富勒烯分子 P-P 碰撞的整个过程。图中的 t 表示模拟的时间(时刻)。

从图 2 可以看出,①低速碰撞时,两 C₂₀ 分子发生弹性碰撞。碰撞后两 C₂₀ 分子分开,不发生化学键的断裂或新化学键的形成;②高速碰撞时,2 个分子先是靠近、相互挤压变形,然后 C₂₀ 分子内部部分化学键断裂,同时两分子间的碳原子生成新的化学键,最终形成一个链状的 C₄₀ 分子。本文称这种碰撞为“聚合碰撞”;③超高速碰撞时,静止 C₂₀ 分子受到高速 C₂₀ 分子“轰击”后,两分子先是相互被压扁,然后分子内大量化学键发生断裂,最终各碳原子四散飞去,形成许多单个碳原子,或短的碳原子链。本文称这种碰撞为“分裂碰撞”。

这里,碳原子间是否生成新的化学键,以及是否发生化学键的断裂所采取的判据为:①当两碳原子的间距 < 1.2 倍的单石墨层内相邻碳原子之间的间距 0.14 nm 时,即碳原子间距 $< 0.14 \times 1.2 = 0.168 \text{ nm}$ 时,则认为两碳原子间有化学键存在或生成;②当两碳原子的距离 $> 0.168 \text{ nm}$ 时,则认为两碳原子间的化学键断裂或不存在化学键。

模拟结果还表明,对于 P-P、P-S 和 S-S 三种碰撞形式,当初始速度 V_0 小于某聚合碰撞阈值 V_c 时, C₂₀ 富勒烯分子间发生的均为弹性碰撞;初始速度 V_0 大于某分裂碰撞阈值 V_f 时, C₂₀ 富勒烯分子间发生的均为分裂碰撞;而 V_0 在 $V_c \sim V_f$ 之间时, C₂₀ 富勒烯分子间发生聚合碰撞。

经过计算,表 1 分别给出了 P-P、P-S 和 S-S 三种碰撞形式的聚合碰撞阈值 V_c 以及分裂碰撞阈值 V_f 的计算结果。从表 1 可以看出:①两 C₂₀ 分子 P-P 聚合碰撞在较低的初始速度下就可以发生,而 P-S 碰撞、S-S 碰撞的分子聚合则依次需要较高的初始速度;②三种碰撞产生分裂所需的分裂碰撞阈值速度 V_f 十分相近,均在 $12.1 \sim 12.4 \text{ nm/ps}$ 附近;③初始碰撞速度 V_0 在 $V_c \sim V_f$ 之间时, C₂₀ 富勒烯分子碰撞后发生聚合,因此,在实际的碳原子团簇制备过程中,应精心控制各种工艺参数,如温度、惰性保护气体的浓度等,以使碳原子团簇间的碰撞速度尽量控制在 $V_c \sim V_f$ 之内,这样,制备过程将更有利于原子团簇的聚合与生长。

(2) 碰撞速度对分子聚合、分裂的影响

图 3(a)、(b) 分别给出了初始速度 $V_0 = 2.5$ 、 10 nm/ps 的 C₂₀ 分子 P-P 聚合碰撞后生成的 C₄₀ 分子构型。从图 3 可以看出,不同初始速度 C₂₀ 分子 P-P

碰撞后聚合生成的 C₄₀ 分子的构型有很大差别,一个为类似于纳米碳管分子构型的“花生壳”状,而另一个为“念珠”状。

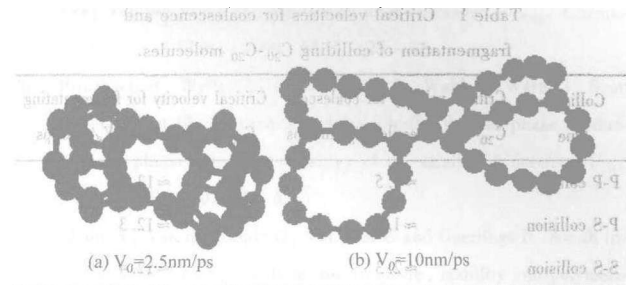


Fig. 3 Coalescing into C₄₀ chain after P-P collision of C₂₀ molecules ($t = 10 \text{ ps}$).

进一步地模拟、分析表明,不同初始速度的 C₂₀ 分子 P-S、S-S 聚合碰撞后生成的 C₄₀ 分子在构型也存在很大差异。

另外,文中还对不同初始速度 V_0 下的 C₂₀ 分子 P-P 分裂碰撞、P-S 分裂碰撞,以及 S-S 分裂碰撞进行了模拟。鉴于篇幅,图 4 仅给出 C₂₀ 分子 P-P 分裂碰撞后的产物。从图 4 可以发现,初始速度较低的分裂碰撞所分裂的产物中常含有较长的碳原子链,而初始速度较高的分裂碰撞所分裂的产物中则含有



Fig. 4 Fragmentating after P-P collision of C₂₀ molecules ($t = 10 \text{ ps}$).

图 4 C₂₀ 分子 P-P 分裂碰撞 ($t = 10 \text{ ps}$) 的产物

更多的短原子链、原子环或单个碳原子。

表 1 三种碰撞形式的聚合碰撞阈值 V_c 与分裂碰撞阈值 V_f

Collision type	Critical velocity for coalescent C_{20} - C_{20} molecules V_c / nm/ps	Critical velocity for fragmentating C_{20} - C_{20} molecules V_f / nm/ps
P-P collision	≈ 1.5	≈ 12.1
P-S collision	≈ 1.9	≈ 12.3
S-S collision	≈ 2.3	≈ 12.4

(3) 碰撞形式对聚合碰撞、分裂碰撞的影响

图 5(a)、(b)、(c) 分别给出了初始速度 $V_0 = 10\text{nm/ps}$ 的 C_{20} 分子 P-P 聚合碰撞、P-S 聚合碰撞以及 S-S 聚合碰撞生成的 C_{40} 分子构型。这三种 C_{40} 分子分别经过几何优化后系统的势能分别为 -4094 、 -3976 ，以及 -3928 Kcal/mol。

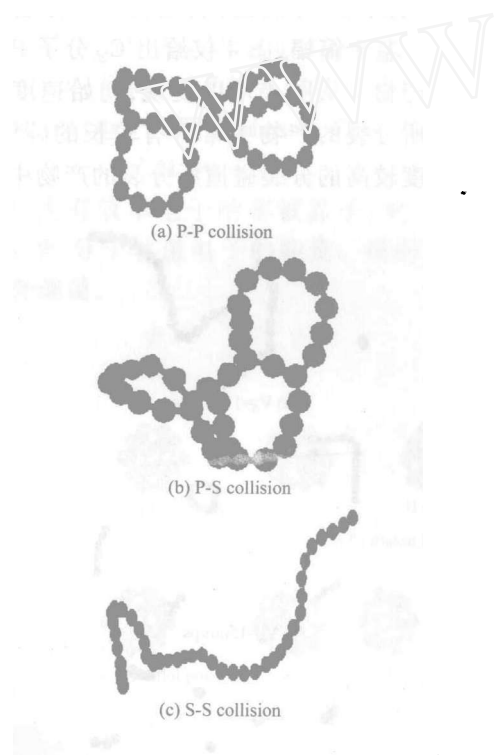


Fig. 5 Coalescing into different C_{40} chains after P-P, P-S and S-S collisions of C_{20} molecules ($V_0 = 10\text{nm/ps}$, $t = 10\text{ps}$).

图 5 $V_0 = 10\text{nm/ps}$, $t = 10\text{ps}$ 时三种碰撞形式聚合生成的 C_{40} 分子

从图 5 可以看出,相同初始速度下不同碰撞形

式 C_{20} 分子聚合碰撞生成的 C_{40} 分子的构型有很大差别,其中,P-P 碰撞、P-S 碰撞生成的 C_{40} 分子均为四环相联的链状结构;而 S-S 碰撞生成的 C_{40} 却为一很长的 C_{40} 原子链。另外,根据 3 个 C_{40} 分子几何构型优化后的势能排序:P-P 碰撞 < P-S 碰撞 < S-S 碰撞,可以推断,这三种 C_{40} 分子的稳定性依次为:P-P 碰撞聚合的 C_{40} 分子最稳定,其次是 P-S 碰撞聚合的 C_{40} ,最后是 S-S 聚合碰撞的分子。

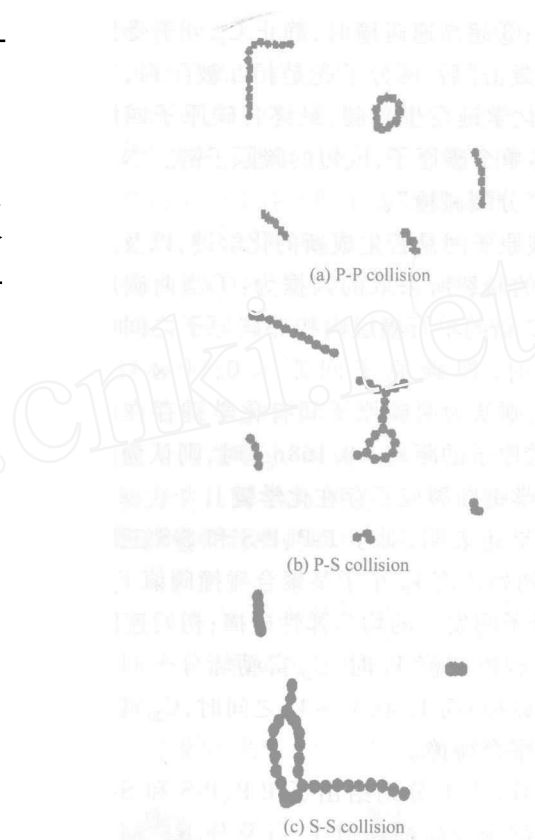


Fig. 6 Fragmentating after P-P, P-S and S-S collisions of C_{20} molecules ($V_0 = 15\text{nm/ps}$, $t = 10\text{ps}$).

图 6 $V_0 = 15\text{nm/ps}$, $t = 10\text{ps}$ 时三种碰撞形式分裂碰撞的产物

图 6(a)、(b)、(c) 还分别给出了初始速度 $V_0 = 15\text{nm/ps}$ 的 C_{20} 分子 P-P 分裂碰撞、P-S 分裂碰撞以及 S-S 分裂碰撞生成的产物。从图 6 可以看出,相同初始速度下不同碰撞形式 C_{20} 分子分裂碰撞的产物大不相同,其中,P-P 碰撞、P-S 碰撞均生成 5 个碳原子链(或环),而 S-S 碰撞生成的碳原子链(或环)个数仅为 3 个。另外,P-P 碰撞生成的 5 个碳原子链(或环)和 P-S 碰撞生成的 5 个碳原子链(或环)也各不相同。

3 结论

采用分子动力学与量子力学方法,对 C_{20} 富勒烯之间相互碰撞后的聚合与分裂行为进行了模拟。研究表明,

(1) 当 C_{20} 分子碰撞速度较小时,分子间发生弹性碰撞;当碰撞速度非常高时,分子间发生分裂碰撞;当碰撞速度介两者之间时,分子间发生聚合碰撞。其中,聚合碰撞有利于碳原子团簇的生长。

(2) C_{20} 分子碰撞后的行为,不仅与分子之间的碰撞速度有关,而且还与分子的碰撞形式有关。

References

- 1 Saricfci NS and Smilowitz L. Photo-induced electron transfer from conduction polymers onto buckminsterfullerene. *Science*, 1992, 258(3):1474 - 1476.
- 2 Lin YF and Cai DF. Current studies on the functionalization of C_{60} fullerene and functional material properties of C_{60} fullerene derivatives. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2002, 19(2):103 - 108.
- 3 Smalley RE. Self-assembly of fullerenes. *Acc Chem Res*, 1992, 25(2):98 - 105.
- 4 Heath JR. Synthesis of C_{60} from small carbon clusters. A model based on experiment and theory. *ACS Symp Ser*, 1991, 481(1):1 - 23.
- 5 Kratschmer W, et al. Solid C_{60} : a new form carbon. *Nature*, 1990,

347:354.

- 6 Weston A. Synthesis of fullerenes from coal. *Fuel Processing Technology*, 1995, 45:203.
- 7 Fang YQ and Wang JX. Studies on photochemistry of C_{60} . *Chemistry Review of China*, 2000, 63(5):25 - 33.
- 8 Prinzbach H, Weiler A, Landenberger P, Wahl F, Würth J, Scott LT, Gelmont M, Olevano D and Issendorff BV. Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene - C_{20} . *Nature*, 2000, 407:60 - 63.
- 9 Choho K, Van de Woude G, Van Lier G and Geerlings P. An ab initio quantumchemical study on the structure, stability and polymerization of C_{28} and its derivatives. *J Mol Struct*, 1997, 417(3):265 - 276.
- 10 Addison Wesley. *Molecular Modeling*. England: Longman Limited, 1996.
- 11 Pople JA and Beveridge DL. *Approximate Molecular Orbital Theory*. New York: McGraw Hill, 1970.
- 12 Kent PRC, Towler MD, Needs RJ and Rajagopal G. Carbon clusters near the crossover to fullerene stability. *Physical Review B*, 2000, 62:15394.

附中文参考文献

- 2 林阳祥,蔡瑞芳. C_{60} 富勒烯的化学修饰及其功能材料性能研究. *应用化学*, 2002, 19(2):103 - 108.
- 7 方渊清,王静霞. 富勒烯 C_{60} 的光化学反应研究. *化学通报*, 2000, 63(5):25 - 33.