

碳结构与反应性的量子化学研究

丁冬雪, 曲红杰, 孙 权

(黑龙江八一农垦大学, 黑龙江 大庆 163000)

摘 要: 为了进一步探究原子位置和结构对化合物反应性的影响, 以期能高效地、针对性地通过理论计算的方式指导化合物合成的选择, 基于前人的工作, 提出了一个基于密度泛函理论(DFT)的方法来解决碳原子结构与反应性之间关系的问题, 同时利用该方法对化合物中不同原子的作用力、原子轨道及电子能级进行分析, 进一步解释了原子结构及其变化规律, 以期对相关科研工作者提供参考。

关键词: 碳结构; 反应性; 量子化学

中图分类号: TQ631

文献标识码: A

文章编号: 1004-7344(2023)17-0166-03

0 引言

在化学中, 碳是一种重要的元素。碳结构和它们之间相互作用对于催化反应至关重要。因此, 需要了解这些问题并且解决它们。目前关于碳的研究主要集中于以下 3 方面: ①碳的氧化物(如 C_2H_6); ②碳氢化合物及其衍生物, 如 H_3CN_4 等; ③含碳有机化合物, 如纤维素、淀粉、蛋白质以及脂肪等。然而, 由于碳原子数很少, 其原子核之间通常只存在较弱的作用力而没有明显的键合或是其他形式的结合, 所以很难将其进行有效的分离。另外一个原因就是碳原子具有一定的电负性, 当其处于高能级时会产生强大的电场势垒, 从而导致电子云向低能态转移, 使得体系中基体效应增强, 进而降低催化剂活性。在这种情况下, 如何利用现有的技术手段来提高某些特定材料的性能已成为该领域内学者关注的重点。随着科学技术的不断发展进步, 各种新材料被开发出来, 其中一些新型材料因具有独特的物理性质和优异性能受到人们广泛应用, 给各行各业带来巨大经济效益。近年来, 以石墨烯为代表的新型复合材料也逐渐进入化学、生物医学等各个领域, 并取得了显著成果。但是由于石墨烯自身存在较多缺陷, 因此还没有得到很好的应用, 而且这些问题对环境造成严重污染, 阻碍了它在各个方面的进一步应用。此外, 作为一种新型功能化材料, 碳纳米材料是当前研究热点, 不仅在能源、化工、冶金以及国防等诸多领域发挥着越来越重要的作用。目前, 关于碳纳米管的合成方法主要有两种类型: ①通过共沉淀法将碳原子连接起来形成二维层状结构; ②将碳纳米管进行表面修饰后再沉积于其上, 从而获得具有不同特性的碳纳米管。虽然前者具有更好

的机械性质和热稳定性能, 同时成本低, 但这种方法需要大量有机溶剂来溶解炭层中所含有的杂质元素, 使得该方法难以实现大规模生产。由于碳纳米管本身具有一定的孔道结构, 因而会受到外界因素如温度变化等方面的影响; 而且碳纳米管的尺寸较小, 因此对环境也存在较大的污染问题, 并且碳纳米管的晶格常数为零(<0.13), 导致其导电性差, 不利于电子传输, 限制了其实际应用。基于上述原因, 近年来人们开始致力于探索一种新型高效的合成方法——多壁碳纳米管阵列技术。本文首先综述了多壁碳纳米管阵列结构多壁碳纳米管阵列在电催化领域的主要进展以及目前面临的挑战。然后介绍了通过改变金属氧化物或石墨烯修饰电极材料的微观结构、提高材料比表面积及增强活性组分之间相互作用从而实现高活性的目的。

1 基本理论和计算方法

1.1 量子化学中的近似问题

在经典化学中, 可以用一个分子来表示另外一种物质。例如, 甲烷分子是由两个氢原子组成的。但是在量子化学中, 这个分子可能不是简单的原子, 而且它们也不一定能被看作是完全相同的。例如, 电子从一个轨道转移到另一个轨道需要能量。如果把这些能量全部转化为光能或者热能, 那么就会使得分子的精确度大大降低。因此, 如何对量子力学中的分子做出更加准确地描述非常重要^[1]。本文采用基于密度泛函方法(DFT)的近似算法来解决这一问题, 即利用分子内的电荷态势进行近似计算。根据分子内的势函数, 可以得到分子结构的一些信息, 如分子内部的电负性、分子构型以及分子之间相互作用等。通过分析势阱函数的变化趋

势及其对应的势垒值,可以得到不同类型的势阱函数,进而求解出分子内势能。在这里,“分子”指的就是分子,而非原子。因为分子内的势能主要来自分子本身的势能,所以只考虑分子自身所带电荷量的改变。由于势能变成了电场力,其大小取决于分子内势能的分布情况^[9]。例如,当分子受到外加磁场作用时,分子内的势能就会发生变化;如果分子处于一个带电体上时,则分子的静电场也将产生相应的势能;如果分子所处有两个或多个电子云重叠的区域且每个电子云都带有相同的负电荷,那么该处的势能是最大值;若该点处在两个或多个电子云重叠的地方并且各电子云具有相反方向,那么该点处的势能为零。由此可见,对于同一个分子而言,它的势能可以随着外界环境条件以及分子内部状态等因素的变化而发生变化,但是这些影响到分子结构及功能特性的物理量却不会因分子本身性质的改变而消失^[9]。在这种情形下,通常把势能看作是由两部分组成——分子间的势能(即分子间的排斥力)和分子内的势能(即分子内的吸引力),其中分子间的排斥力主要来自分子内势垒的存在,而分子内势能则来源于分子间距、键长、键角、共轭体系等^[9]。因此,当一个体系中有两种以上的物质时,其分子间会形成一种特殊的化学键,使得分子间通过各种各样的作用力结合成了一个整体。此时,分子内的势能够被视为是整个体系所拥有的所有能量的总和,也就是说,每个原子都有自己独特的势能函数值,而且这种函数值是唯一确定的。

1.2 分子轨道理论

分子轨道是由两个或多个原子轨道通过共轭作用形成的一类特殊的化学键^[9]。它们之间存在着一定程度上相互作用,但是又不像一般键那样可以直接进行能量传递。因此在分子轨道理论中常把这些轨道看作是独立的体系,而不是作为一个系统来考虑。根据这种观点,每一个分子轨道都有自己独特的能级、电子云分布以及自旋等特征,并且还有其对应的电子密度(Epc)和电荷密度(Ceq),其中Epc为分子轨道的总平均自由程;Ceq为各态密度分量,反映了分子轨道的对称性。对于给定的基组,价电子占据势能最低点,即处于最外层;价带顶位于分子结构内部。

1.3 基组的选择

基组对于反应性的影响有3个方面。首先是基团对于反应活性的作用,其次是基组对于反应速率的影

响,最后是基组对于反应物浓度的影响。其中基组的选择需要考虑到两个方面的问题,一是基组的数目是否合适;二是基组的选择应该尽量使体系处于稳定状态。这里所说的稳定状态指的就是不发生变化、没有新的物质生成或有少量的新物质产生。如果一个基组能够同时满足以上两个条件,那么就可以选用它来作为反应的催化剂或者反应的抑制剂,反之则不能用。但是由于每个基组都会存在一定的缺陷,因此要根据实际情况进行选择。例如,氧原子(O),氮原子(N)以及氢原子(H)等几个原子构成了分子,而且这些元素之间又以共价键结合在一起,所以他们的化学性质也不尽相同。为了更好地解释这些不同的原子结构,将各个原子看成是由不同类型的“点”连接起来的^[9]。

2 碳氧结构与反应性的理论研究

2.1 计算方法

根据上述内容可知,在进行碳氧结构和反应性的相关计算时,主要采用以下10种方法:①利用分子轨道模型对其展开分析。②利用密度泛函理论来对其展开计算。③利用电子密度泛函理论(electronic-intensity functional theory)来对其展开计算。④通过蒙特卡罗模拟法来对其进行计算。⑤使用核外电子排布模型对其展开计算。⑥利用势能面来对其展开计算。⑦利用原子轨道模型对其进行计算。⑧利用自旋波函数对其进行计算。⑨通过能量最低原理来对它们进行计算,从而使得能够更加清楚地看到这个体系中各个原子之间的相互作用关系。⑩通过基态能级来对其进行计算,并且还可以将该结果应用到其他领域当中去,例如,化学反应动力学以及生物在上述这些方法当中,最常用也是最为重要的一个方法就是势能面法。但是由于势能面法只能针对特定的一种分子结构或者是某一类物质的结构而提出的,所以在实际运用时会受到一些限制。为了解决这一问题,人们又开始了各种新的计算方式,其中包括密度泛函理论、电子云密度分布函数等。另外,随着计算技术的发展和进步,很多物理学家都开始关注到碳原子内部的结构特征,并且发现了许多有关碳碳键、碳氢化合物键及氢键等方面性质的规律,因此,人们就会进一步地去探究这些性质所对应的物理量及相应的作用机制。

2.2 结果和讨论

在上述实验基础上对碳-C键进行了理论计算。通

过分析发现,当碳含量为1%时, CO_2 的化学势最大;同时,根据理论计算可以得到,当碳含量为5%时, CO_2 是最稳定的化合物之一。这说明,在一定条件下,碳-C键具有较强的可逆性。因此,将碳原子作为中心对称的点来进行分析,并且利用能斯特方程来进行计算。

3 碳氧结构与反应性的实验研究

3.1 碳氧结构的计算方法

在前面的内容中已经介绍了一些关于碳氢化合物和碳氧化合物之间相互作用的理论。因此,可以利用这些理论对于这个问题进行进一步的讨论。首先是通过计算得到碳氢化合物的电子密度、分子式等数据。然后再根据这些数据来分析碳氧键之间的作用力。最后将这些结果用到实际的碳氢化合物上来验证它们之间是否存在相互作用。例如,当想要知道一个含有C原子的碳氢化合物(如 $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{H}_2\text{O}$)和一个不含C原子但有两个C原子的碳氧化合物(如 $\text{CH}_4\text{COOH}/\text{COOH}$)之间发生 π 键断裂时所需要的能量以及所需电荷密度。下面就以静电势作为例子来说明如何计算得出碳氢化合物的电子密度及其相应的电荷密度。因为在静电势下,所有的电子都处于库仑场中,所以其电荷密度也会随着电场强度而变化。为了方便起见,把每个碳原子看成一个带电粒子。

3.2 碳氧结构的实验研究

(1)电荷分布。由于C-N键是一个非对称结构,因此需要对C-N键的电子云密度进行分析。通常情况下,本文使用Fick第一类分子轨道理论(fullerenes first orbital theory, FAST)作为描述C-N键电子分布的理论模型,它可以用来解释C-N键键能以及价态的不对称现象。

(2)在上述计算过程中,发现了一些有趣的现象,例如,1个C原子和6个O原子形成的六边形区域内存在着两个不同类型的C-N键;2个C原子之间也有明显的C-N键相互连接;另外还有一种特殊情形就是:当 $n=7$ 时,C原子和N原子形成的八面体区域内有两个相同类型的C-N键,但是其键长和值却各不相同,这就说明C原子和N原子之所以会形成这样两种类型的键主要取决于两者之间距离的远近。

3.3 计算结果与讨论

(1)在上述氮杂环戊二烯基碳上分别加入少量水合氢离子后再继续加热至 100°C 并保温30min,得到

了含有 C_3N_4 或 C_3N_5 两种金属离子掺杂的氮化碳纳米片。这种情况下制备出的氮杂环丁二胺分子筛比纯氮化碳更稳定、粒径更大且晶型也较好。同时氮杂环戊二烯基碳表面引入大量的活性物种如 COOH 、苯酚、三甲基硅烷、四氢呋喃、甲苯等溶剂分子,使得该类材料表现出良好的热稳定性。此外,将所得材料应用于核磁共振波谱分析,结果表明所合成材料中的 H^+ 主要来自 $\text{CH}_3\cdot\text{Cl}$ 。

(2)在上述工作基础上,对其进行了表征和测试,发现其具有很强的氧化还原能力以及高比表面积。通过XRD,SEM及TOF-MS等手段对样品进行表征;利用 N_2 物理吸附脱附,考察不同温度下所制得的 $\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_x$ 催化剂的载体稳定性;并以乙炔为原料,采用水热法一步制备得到 $\text{Ce}_{0.78}\text{Co}_{0.57}\text{Fe}_{0.09}\text{O}_4$ 纳米粒子及其复合物。

参考文献

- [1] 王骏,张乾,梁丽彤,等.煤岩显微组分官能团和碳结构特性对低温热解反应性的影响[J].煤炭学报,2021,46(增刊2):1042-1049.
- [2] 闫华青,张先炼,许凯,等.压力对热解煤焦结构及其燃烧反应性的影响[J].洁净煤技术,2021,27(4):68-76.
- [3] 刘新业.基于内嵌铜系金属富勒烯的新型团簇结构及化学反应性研究[D].苏州:苏州大学,2021.
- [4] 王宝俊.煤结构与反应性的量子化学研究[D].太原:太原理工大学,2006.
- [5] 杨英辉,曾荣英,蒋丽平,等.氨基二苯胺的电子结构与反应性的理论研究[J].衡阳师范学院学报,2005(3):77-80.
- [6] 王宝俊,张玉贵,谢克昌.量子化学计算在煤的结构与反应性研究中的应用[J].化工学报,2003(4):477-488.

基金项目:学成引进人才科研启动计划“自由基反应的理论研究与实践”(XDB2021112);2022年度黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目“多酚类抗氧化剂的分子设计及清除自由基机理研究与实践”(ZRCPY202220);大庆市指导性科技计划项目“羟基类抗氧化剂的分子结构设计及清除羟基自由基反应的机理研究”(zd-2021-88)。

作者简介:丁冬雪(1992—),女,汉族,黑龙江齐齐哈尔人,硕士研究生,助教,研究方向为化学材料理论计算。