

# Процессы формирования углеродных замкнутых частиц из фуллереновых ядер

© В.И. Березкин

Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук, 197110 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: VIB@VF4493.spb.edu

(Поступила в Редакцию 26 мая 2000 г.

В окончательной редакции 21 сентября 2000 г.)

Обсуждается предложенная ранее модель формирования углеродных замкнутых частиц из фуллереновых ядер-зародышей. Анализируются экспериментальные данные, которые могут служить обоснованием модели. С микроскопических позиций обсуждаются возможные механизмы формирования частиц, представлены теоретические выражения для скоростей и времен их роста. Сделан ряд количественных оценок. Отмечается, что рост частиц в некоторых чертах подобен кристаллическому росту из газовой фазы. Вместе с тем имеется ряд специфических особенностей, которые также обсуждаются.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 98-03-32684).

В [1] была предложена новая модель структуры углеродных замкнутых частиц, их зарождения и роста. Имеются в виду состоящие всего из нескольких слоев наночастицы, так называемая луковичная форма углерода, сажевые частицы. На наш взгляд, все они отличаются в основном размерами, т.е. количеством слоев, формой, количеством и характером дефектов.

Модель состоит в том, что зародышами частиц являются фуллерены с дефектами, а сами частицы представляют собой многослойные образования с полостью в центре, размер и конфигурация которой соответствуют размеру и конфигурации исходного фуллерена-зародыша. Концентрические слои, нарастающие вокруг центрального ядра в результате фазового перехода газ–твердое тело и расположенные на расстоянии  $\sim 3.4 \text{ \AA}$  друг от друга, составлены искаженными и дефектными углеродными сетками.

В качестве дефектов фуллереновых ядер и последующих углеродных слоев могут выступать вакансии и их агрегаты, примыкающие друг к другу пентагоны  $C_5$ , семичленные кольца  $C_7$ , характерные для графитовые дефекты упаковки типа поворота участков слоев вокруг нормали, незавершенные оболочки, гетероатомы (обычно Н, О, N, S и др.), напряженные связи, которые могут возникать вследствие кривизны растущей поверхности и т.д.

В настоящей работе предпринята попытка дать некоторые оценки для такой модели.

Не касаясь нанотрубок, условимся для определенности различать в основном следующие формы дисперсного твердого углерода: однослойные фуллерены; сажу, состоящую из замкнутых многослойных частиц различных размеров и формы и их агрегатов; углеродную (включая фуллереновую) чернь, состоящую из фрагментов углеродных сеток, одиночных (плоских или изогнутых) или собранных в небольшие пачки.

## 1. Обоснование модели

Известно, что для роста на совершенных кристаллических поверхностях классическая теория предполагает возникновение двумерного зародыша под действием статистических флуктуаций адсорбированных атомов [2]. В этом случае образование зародыша требует очень больших энергий активации ( $\sim 3.6 \cdot 10^3 kT$ , где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура), так что в условиях реальных температур скорости роста должны быть близкими к нулю [3]. В действительности даже при очень низких пересыщениях наблюдаются достаточно высокие скорости роста за счет зародышеобразования на дефектах структуры. Садящиеся на поверхность атомы или молекулы привязываются дополнительной энергией дефекта, и во флуктуационном образовании двумерных зародышей нет необходимости. Аналогично этому совершенные фуллерены в силу своей стабильности, т.е. низкой реакционной способности по сравнению с дефектными фуллеренами, не могут служить зародышами сажевых частиц, поэтому их удастся получать в свободном состоянии. В частности, моделирование бездефектного  $C_{60}$  как первой поверхности многослойной наночастицы привело авторов [4] к выводу, что одиночные атомы углерода и микрокластеры  $C_6$  не могут удержаться на поверхности фуллерена уже при температурах свыше 182 и 30 К соответственно.

С учетом сказанного выше предположение о роли дефектов структуры как источника роста сажевых частиц является, на наш взгляд, оправданным. Электронно-микроскопические изображения, приведенные в [5,6], подтверждают, что в многослойных глобулярных частицах наблюдается множество дефектов структуры как в центральных сфероидах диаметром 8–10  $\text{\AA}$ , так и в окружающих их последующих концентрических оболочках. Имеются также и другие экспериментальные данные, которые можно трактовать как косвенное подтверждение предложенной модели.

В [7] отмечается, что при горении углеводородов в тех областях пламени, где образуется больше фуллеренов, наблюдается формирование большого количества сажевых частиц.

Добавки водорода в гелий блокируют образование фуллеренов при электродуговом испарении графита [8]. В соответствии с этим присутствие избыточного  $H_2$  в пламенах приводит к прекращению роста сажевых частиц [9].

Известно, что сажевые частицы формируются по истечении некоторого предварительного процесса, что подтверждается существованием времени индукции  $t_{ind}$ , т.е. времени от начала сажеобразования до появления первых частиц. При горении углеводородов  $t_{ind} \sim 10^{-4} - 10^{-3}$  с [9], что совпадает с временем образования фуллеренов [7,10].

В работе [11] наблюдалось формирование сферических частиц при нагреве образцов электронным лучом до температур  $800 - 2400^\circ C$ . В качестве образцов использовался аморфный углерод из электродуговой камеры как в виде сажи, так и в виде углеродной черни, состоявшей из фрагментов размером порядка нескольких  $\text{\AA}$ . Частицы возникали в результате структурной перестройки материала путем нарастания дефектных концентрических слоев вокруг образующегося центрального сферического ядра с диаметром  $6 - 10 \text{\AA}$ . Имевшиеся многослойные нанотрубки трансформировались в глобулы с количеством слоев, превышающим эту величину в исходных частицах. Чем длительнее нагрев и выше температура, тем больше размер глобул и тем ближе к шаровидной их форма. По окончании процесса образец превращался в сажу, почти полностью состоявшую из сферических частиц. При длительных отжигах наблюдались частицы диаметром до нескольких  $\mu m$ .

## 2. Зарождение и рост частиц

Теоретическое описание процесса зарождения сажевых частиц представляет пока наибольшую трудность. Это связано с тем, что в настоящее время нет общепринятой микроскопической модели процесса формирования фуллеренов; различные существующие варианты можно найти, например, в [12]. Пока можно лишь утверждать, что, так как необходимое для образования фуллерена количество атомов углерода не может объединиться одновременно, процесс его формирования имеет сложную природу и состоит из ряда последовательных элементарных актов, каждый из которых может протекать очень быстро.

Существуют также трудности общего плана, связанные со следующими обстоятельствами. Для начальных стадий процесса конденсации любого пара многие макроскопические представления не применимы. В частности, неприемлемо понятие поверхностного натяжения, и, когда речь идет о формировании зародышей в несколько десятков атомов, невозможно разделить атомы

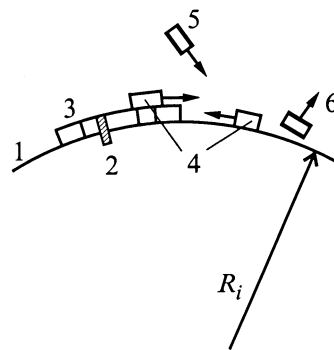


Схема процесса роста углеродной частицы. 1 — поверхность сажевой глобулы с радиусом  $R_i$ , 2 — дефект слоя, 3 — поверхностный зародыш, 4 — адсорбированные частицы, 5 — частица из углеродного пара, 6 — испаряющаяся частица. Частицы 4–6 соответствуют атомам или молекулам (кластерам) углерода.

на поверхностные и объемные, чтобы определить соответствующие свободные энергии. Невозможно также пользоваться понятиями жидкого и твердого состояний. Поэтому, несмотря на многочисленные попытки обойти эти и другие проблемы, строгое статистическое решение задачи конденсации пара отсутствует до сих пор.

Пусть фуллерен-ядро сформировано, и происходит рост углеродной глобулы с текущим радиусом  $R_i$ , где  $1 \leq i \leq N$  — номер углеродного слоя,  $N$  — число слоев. Центры роста слоев (поверхностные зародыши) образуются в тех точках поверхности, где имеются дефекты структуры, которые захватывают углеродные частицы, в данном случае атомы или молекулы с массой  $M$ . Эти зародыши затем растут и сливаются друг с другом, формируя сплошной слой. Вещество для роста поступает либо напрямую из окружающей среды (пересыщенного углеродного пара при давлении  $P$ ), либо в виде адсорбированных частиц, мигрирующих по поверхности до тех пор, пока они не присоединятся к центру роста или не испарятся обратно в среду, как показано на рисунке.

Согласно [3], коэффициент диффузии по поверхности равен

$$D_s = a^2 \nu_1 \exp(-U_s/kT), \quad (1)$$

а среднее время жизни частицы в адсорбированном состоянии  $\tau_s$  можно определить как

$$1/\tau_s = \nu_2 \exp(-W_s/kT). \quad (2)$$

Если принять, что частотные факторы  $\nu_1 \sim \nu_2 \sim \nu$ , и учесть соотношение для среднего перемещения молекулы в адсорбированном состоянии  $\lambda_s^2 = D_s \tau_s$ , то получим

$$\lambda_s \sim a \exp[(W_s - U_s)/2kT], \quad (3)$$

где  $W_s$  — энергия испарения,  $U_s$  — энергия активации перехода между двумя положениями равновесия на поверхности, расстояние между которыми равно  $a$ . Если величину энергии связи между углеродными слоями принять равной  $42 \text{ kJ/mol}$  [13], что в пересчете на один атом

дает 0.435 eV, и учесть тот факт, что обычно  $W_s/U_s > 3$ , то  $\lambda_s$  может достигать значений  $\sim 10^4 a$ , поэтому диффузия по поверхности может вносить основной вклад.

Диффузионный поток по поверхности по направлению к образовавшейся ступеньке высотой  $h$ , соответствующей расстоянию между слоями, равен

$$J_s = -D_s \text{grad } n_s, \quad (4)$$

где  $n_s$  — концентрация адсорбированных частиц, определяющая поверхностное пересыщение  $\sigma_s = n_s/n_{s0} - 1$ . Равновесная концентрация адсорбированных частиц равна

$$n_{s0} = n_0 \exp(-W_s/kT), \quad (5)$$

где  $n_0$  — поверхностная плотность атомов. На единицу поверхности в единицу времени поступает из пара  $n_{sv}/\tau_s = P(2\pi MkT)^{-1/2}$  частиц, а испаряется обратно  $n_s/\tau_s$  частиц. Из условия сохранения числа адсорбированных частиц следует

$$\text{div } J_s = (n_{sv} - n_s)/\tau_s,$$

и уравнение диффузии имеет вид

$$\lambda_s^2 \nabla^2 n_s - (n_s - n_{sv}) = 0. \quad (6)$$

Если количество дефектов в сажевой частице равно  $\Xi$ , то средняя поверхностная плотность дефектов равна

$$\langle \xi \rangle = \Xi/S_\Sigma, \quad (7)$$

где  $S_\Sigma = \sum_i S_i$  — общая площадь слоев, для сферической частицы равная

$$S_\Sigma = 4\pi \sum_{i=1}^N [R_i + (i-1)h]^2 = 2\pi N \{R_1^2 + [R_1 + (N-1)h]^2\}.$$

Предположим, что величина  $\langle \xi \rangle$  достаточно велика, так что участки поверхности сферы между дефектами можно аппроксимировать плоскостями. Используя (4) и граничные условия  $\sigma_s = 0$  вблизи ступени (интенсивный захват адсорбированных частиц) и  $\sigma_s = \sigma$  вдали от нее [3], учитывая (1), (2) и (5), получаем решение уравнения (6) для скорости движения ступени  $v = -J_s/n_0$

$$v = 2\sigma\nu \exp\left(-\frac{3W_s + U_s}{2kT}\right), \quad (8)$$

где  $\sigma = (P - P_0)/P_0$  — относительное пересыщение,  $P_0$  — давление насыщенного углеродного пара для данной температуры. Множитель 2 учитывает потоки с обеих сторон ступени.

Заполнение слоя происходит за среднее время  $t_i$ , когда площадь островка роста достигает величины  $\sim 1/\langle \xi \rangle$ , т.е.  $t_i \sim 1/\langle \xi \rangle^{1/2} \nu$ , и время формирования всей глобулы равно

$$t_\Sigma = N/\langle \xi \rangle^{1/2} \nu. \quad (9)$$

Средняя скорость роста частицы по направлению нормали к поверхности равна

$$V_N = R_N/t_\Sigma. \quad (10)$$

### 3. Особенности роста частиц из углеродного пара

При росте из газовой фазы большую роль играет пересыщение среды, так как оно определяет движущую силу фазового перехода

$$\mu_v - \mu_s = \Delta\mu = kT \ln \sigma,$$

где  $\mu_v$  — химический потенциал пара,  $\mu_s$  — химический потенциал твердой фазы. Давление равновесного углеродного пара в интервале температур 2402–3199 К лежит в пределах  $P_0 = 1.33 \cdot 10^{-3} - 13.3$  Па [13]. При термическом разложении углеводородов эффективное сажеобразование происходит обычно при температурах до 3000 К и давлениях, близких или сравнимых с атмосферным [9,14,15]. Поэтому степень пересыщения газовой среды, как правило, очень велика. На наш взгляд, вполне можно предположить, что и при лазерном или дуговом распылении графита давление неравновесных углеродных паров в локальных областях интенсивного образования сажевых частиц также значительно превышает давление насыщенных паров углерода.

Атомы углерода имеют, как хорошо известно, явную склонность к агрегированию, и при термическом разложении углеродных веществ количество атомарного углерода пренебрежимо мало. Так, в результате лазерного распыления графита образуются кластеры  $C_n$  с  $n \geq 2$  [16]. При зажигании электрической дуги между графитовыми электродами, находящимися в толуоле или бензоле, в растворе обнаруживаются кластеры с  $n \geq 4$  [17]. При горении ацетилена и бензола в наиболее высокотемпературных областях пламени наблюдаются ионы  $C_nH_3^+$  с  $3 \leq n \leq 19$  [7].

Наименьшие углеродные кластеры  $C_{2-19}^+$  очень устойчивы, и энергии их диссоциации лежат в пределах  $\sim 5-7$  eV [18], что во много раз выше средней энергии теплового движения, характерной для температур сажеобразования. Атомный углеродный пар может существовать при повышенных температурах. В частности, в [19] по характеру распределения изотопов  $^{12}C$  и  $^{13}C$  в фуллеренах сделан вывод, что в электрической дуге, где могут развиваться температуры  $\sim 10\,000^\circ C$  [20], происходит полное перемешивание атомов.

Расчеты показывают [21], что если  $n = 2$ , то такой кластер может легко (без энергетического барьера) встраиваться в структуру фуллеренового слоя, лишь увеличивая размеры замкнутой оболочки. Реакции с  $C_3$  уже ведут не к вставке, а к хемосорбции на поверхность. Одиночный атом, садящийся на поверхность, оказывается от нее на расстоянии, в 2 раза меньшем, чем  $d_{002}$  графита. Иными словами, есть основания полагать, что сажеобразование имеет кластерную природу, и эффективный рост сажевой частицы возможен при  $n > 2$ .

Важную роль в процессах формирования замкнутых углеродных частиц играют кластеры  $C_6$ . В [22] продемонстрирована возможность эффективного синтеза фулл-

леренов в результате пиролиза нафталина  $C_{10}H_8$ , когда  $C_{60}$  строятся из кластеров  $C_{10}$ , т.е. из двоянных гексагонов  $C_6$ . Подтверждением кластерной природы сажеобразования могут служить следующие факты. При добавках ароматических или полиароматических углеводородов в метан лишь на уровне  $\sim 1 \text{ vol}\%$  количество возникающих сажевых частиц и выход сажи (отношение ее веса к весу углерода в исходном сырье) увеличиваются в несколько раз. Максимальный выход сажи величиной  $\sim 95\%$  наблюдается при сжигании полиароматических углеводородов [15], а минимальный (не более 4% [23]) при использовании метана. Иными словами, если в качестве исходного сырья используются ароматические соединения, то может происходить образование гораздо большего числа фуллеренов-зародышей, чем в случае простых углеводородов. Сажевые частицы также наиболее "охотно" растут из кластеров гексагонов  $C_6$  и их объединений. Если в результате разложения исходного вещества образуется атомарный углерод, то можно предположить, что процесс в целом проходит этап образования гексагонов  $C_6$  [24], в том числе кратных. С другой стороны, ограничения на рост из таких кластеров  $C_n$ , где  $2 < n < 6$ , обосновать трудно. Рост из  $C_6$  или наиболее близких к ним по размерам кластеров, вероятно, наиболее эффективен. Рост непосредственно из атомного пара маловероятен.

#### 4. Экспериментальные данные и обсуждение

При сажеобразовании пересыщение среды определяет интенсивность потока вещества и, как при обычном (например, эпитаксиальном) росте, количество дефектов  $\Xi$ . Последнему обстоятельству отвечают результаты, представленные в [25]. При лазерном распылении графита по мере снижения температуры печи, куда был помещен исходный образец (что эквивалентно росту  $\sigma$ ), наблюдалось увеличение дефектности образующихся многослойных нанотрубок.

Согласно формуле (10), скорость роста сажевых частиц зависит от уровня дефектности, так как  $\langle \xi \rangle$  определяет плотность поверхностных зародышей. В соответствии с этим в [9] обнаружено, что скорость роста слоев пироуглерода на готовых сажевых частицах в начальный период изменяется. Для ацетиленовой сажи, получаемой при самопроизвольном (взрывном) разложении  $C_2H_2$  при температурах до 3000 К, она в несколько раз увеличивалась, а для канальной, получаемой при сжигании углеводородов в ламинарном потоке при  $T = 1550\text{--}1700 \text{ К}$ , напротив, в несколько раз уменьшалась. Выход на уровень стационарного значения наблюдался после осаждения количества углерода, эквивалентного 0.1–1.5 монослоя в разных экспериментах. Объяснить это можно следующим образом. Канальная сажа отличается повышенной дефектностью слоев, а

ацетиленовая — пониженной, поэтому в начальный период наблюдался выход на уровень дефектности, соответствовавший условиям эксперимента, т.е. конкретному пересыщению.

Что касается пересыщения, то известно, что при больших  $\sigma$  скорость роста кристаллов прямо пропорционально зависит от него при любом механизме роста [26]. Для сажевых частиц такая зависимость наблюдается в широком диапазоне давлений, и в частности для метана при давлениях от 0.1 Torr до 21 atm. Температурные зависимости скоростей роста в координатах Аррениуса представляют собой прямые линии с отрицательным наклоном [9,14]. Иными словами, характер зависимостей от  $\sigma$  и  $T$ , а также  $\langle \xi \rangle$  в выражениях (8) и (10) соответствует экспериментальным данным, поэтому можно считать, что в целом эти формулы правильно отражают основные закономерности процесса роста частиц. Оценим время роста частицы по формуле (9). Пусть  $N = 100$ , что соответствует диаметру  $\sim 700 \text{ \AA}$ . Такая величина характерна для средних размеров частиц ацетиленовой сажи. Пусть уровень дефектности (7) такой, что на каждые 10–100 углеродных колец приходится одно несовершенное. Если считать, что частица строится из кластеров  $C_6$  при температурах  $\sim 3000 \text{ К}$  и  $\sigma \sim 10^4$ , то получается  $t_\Sigma \sim 1\text{--}3 \mu\text{s}$ , что близко к временам формирования частиц ацетиленовой сажи [9,14,15].

Общее время формирования сажевой частицы  $\mathcal{T}$  можно условно разделить на время нестационарности  $t_n$ , время формирования фуллерена-зародыша  $t_f$  и время роста частицы  $t_\Sigma$ , т.е.

$$\mathcal{T} = t_n + t_f + t_\Sigma = t_{\text{ind}} + t_\Sigma.$$

Время  $t_n$  требуется для того, чтобы после "включения" пересыщения в среде установилось распределение кластеров по размерам, отвечающее данным условиям, так что по смыслу  $t_n$  можно считать временем индукции для фуллеренов. Для газовой фазы  $t_n$  можно определить как [26]

$$t_n \sim n_c^{4/3}/w_+ = n_c^{4/3}(2\pi M_c kT)^{1/2}/Pa_c^2, \quad (11)$$

где  $n_c$  — число атомов в кластере массой  $M_c$ ,  $w_+$  — частота присоединения к нему атомов. Для углеродных кластеров с  $n_c = 6\text{--}18$  время нестационарности оказывается примерно одинаковым и в условиях экспериментов, например, в [7] (температура до 2000 К и давление 27 mbar) получается  $t_n \sim 10^{-5} \text{ с}$ . Как уже отмечалось, общее время формирования фуллеренов, измеренное в данной работе (или  $t_{\text{ind}}$  в наших обозначениях), не превышает 1 ms. Иными словами, с учетом оценки по формуле (11) получается  $t_{\text{ind}} \approx t_f$ . Время индукции практически не зависит от концентрации, а определяется температурой и типом исходного вещества. Для процессов горения при 1500°C  $t_{\text{ind}} = 1.9 \text{ ms}$  для ацетилена, 0.9 ms для толуола,  $t_{\text{ind}} < 0.22 \text{ ms}$  для зеленого масла (смеси полициклических углеводородов). С другой стороны, времена  $\mathcal{T}$  имеют практически такой же порядок. Например, если

$t_{\text{ind}} \approx 1 \text{ ms}$ , то  $T \approx 4 \text{ ms}$ . Для ацетиленовой сажи, если  $t_{\text{ind}} \approx 2 \mu\text{s}$ ,  $T \approx 5-7 \mu\text{s}$  [9,14]. Иными словами,  $t_f$  и  $t_{\Sigma}$  также имеют один порядок величины, и сажевая частица растет очень быстро. Известно, что для процессов горения величины нормальных скоростей роста  $V_N$  имеют порядок нескольких  $\mu\text{m/s}$ . Подобные значения характерны также для эпитаксиальных пленок, растущих при сопоставимых, т.е. очень высоких, пересыщениях. Такие пленки получаются аморфными или поликристаллическими из-за "поспешности" их застройки [26].

## 5. О механизмах роста

При росте сажевых частиц реализуется островковый (или Фольмера–Вебера) механизм, так как атомы осаждаемого вещества связаны между собой сильнее, чем с поверхностью, на которую они садятся. Для этого должно выполняться следующее условие [26]:

$$\Delta\alpha = 2\alpha - \alpha_s = (\varepsilon_1 - \varepsilon_s)/a^2 > 0, \quad (12)$$

где  $\alpha$  — свободная поверхностная энергия,  $\alpha_s$  — свободная энергия адгезии,  $\varepsilon_1$  — энергия связи между ближайшими атомами,  $\varepsilon_s$  — энергия связи между адсорбированными атомами и подложкой. Для углерода соотношение (12) выполняется с большим запасом. При островковом механизме связь ориентаций кристалл–подложка выражена слабо и диффузия по поверхности облегчена, поэтому могут двигаться не только отдельные атомы, но и агрегаты. По этой причине тот факт, что оценки по формулам (3), (8)–(10) сделаны по отношению к кластерам  $C_6$ , а не к атомам углерода, представляется нам в первом приближении допустимым.

При кристаллическом росте в условиях больших пересыщений реализуется не послойный (тангенциальный), а нормальный рост. Поэтому есть основания полагать, что и при росте углеродных замкнутых частиц оболочки образуются не последовательно (одна за другой), а одновременно формируется несколько углеродных слоев, причем каждый слой имеет множество центров роста в связи с высокой степенью дефектности. Отжиги способствуют единой ориентации и снижению количества дефектов. Подобно тому, как аморфные или поликристаллические эпитаксиальные пленки при отжигах кристаллизуются, турбостратные углеродные структуры, как хорошо известно, графитируются. Например, пироуглерод превращается в пирографит при температурах  $\sim 3000 \text{ K}$ . Сажевые глобулы при таких температурах полигонизируются [27,28], т.е. у первоначально сферических частиц происходит упорядочение слоев и появляются плоские поверхности в виде кристаллической огранки. В соответствии с этим графитированная сажа подобно графиту химически инертна [29]. Ограниченные частицы в условиях высоких температур могут появляться и в процессе своего роста [5]. При  $T > 3000 \text{ K}$  начинается разрушение глобул вследствие сублимации углерода [30].

Форму ограниченной частицы в виде огибающей семейства плоскостей можно аналитически описать, используя теорему Вульфа [2,26]. В нашем случае ее можно представить как

$$(\mathbf{rn}) = \int_0^{t_{\Sigma}} V(\mathbf{n}, t) dt, \quad (13)$$

где  $\mathbf{n}$  — нормаль к поверхности частицы в точке, определяемой радиус-вектором  $\mathbf{r}$ . Если нормальная скорость роста  $V$  не зависит от времени, а сажевая частица имеет шаровидную форму, то, как легко видеть, выражение (13) эквивалентно (10), и вместо семейства плоскостей имеем сферу.

При сажеобразовании наблюдается морфологическая устойчивость, и дендритных форм, несмотря на большие пересыщения, не образуется. Конфигурация частиц, изначально задаваемая формой фуллеренового ядра, сохраняется. Если формирование ядра происходит в изотропных условиях, то сажевая частица имеет форму, близкую к сфере. Напротив, частицы с пониженной симметрией наблюдаются там, где имеются выделенные направления физических полей, потоков вещества, в том числе, вероятно, достаточно кратковременная (на период формирования ядра) анизотропия. Кроме того, форма ядра может зависеть от характера дефектов.

Изложенное выше позволяет сделать следующие выводы. Предложенная в [1] модель может найти свое теоретическое и экспериментальное подтверждение. Рост углеродной замкнутой частицы можно представить как образование слоев пиролитического углерода на однослойной замкнутой наноподложке в результате фазового перехода пар–твердое тело. Иными словами, формирование сажевых частиц может сводиться к процессу, подобному кристаллическому росту из газовой фазы, с рядом специфических особенностей. В обоих случаях рост в заданном направлении и с достаточно большой скоростью осуществляется лишь в том случае, когда в структуре имеется оборванная цепочка сильных связей. Такие связи имеют место при наличии дефектов.

В настоящее время микроскопической теории сажеобразования не существует. При теоретической интерпретации данного процесса трудности, кроме отмеченных выше, могут возникать также и при анализе процессов на межфазной границе, так как атомарный углерод едва ли вносит существенный вклад, а рост из кластеров теоретически пока слабо исследован. Кроме того, большую роль могут играть сопутствующие нестационарные эффекты, которые мы практически не затронули.

Процесс сажеобразования, по-видимому, един и происходит по одному сценарию вне зависимости от условий. Как в быстропотекающих процессах (горение, взрыв, электрическая дуга), так и при временных масштабах порядка десятков минут (отжиг углеродной черни, получение термической сажи пиролизом углеводородов) результат одинаков — образование замкнутых частиц с концентрическими слоями и с фуллереноподобным ядром в центре.

## Список литературы

- [1] В.И. Березкин. ФТТ **42**, 3, 567 (2000).
- [2] Р. Лодиз, Р. Паркер. Рост монокристаллов. Мир, М. (1974). 540 с.
- [3] В. Бартон, Н. Кабрера, Ф. Франк. В кн.: Элементарные процессы роста кристаллов. ИЛ, М. (1959). С. 11.
- [4] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов. ТВТ **33**, 4, 539 (1995).
- [5] S. Iijima. J. Cryst. Growth **50**, 3, 675 (1980).
- [6] S. Iijima. J. Phys. Chem. **91**, 13, 3466 (1987).
- [7] Ph. Gerhardt, S. Löffler, K.H. Homann. Chem. Phys. Lett. **137**, 4, 306 (1987).
- [8] A. Goeres, E. Sedlmayr. Fullerene Sci. Technol. **1**, 563 (1993).
- [9] П.А. Теснер. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. Химия, М. (1972). 136 с.
- [10] H. Kroto. Science **242**, 1139 (1988).
- [11] D. Ugarte. Nature **359**, 707 (1992).
- [12] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов. УФН **167**, 7, 751 (1997).
- [13] С.В. Шулепов. Физика углеродных материалов. Metallurgia, Челябинск (1990). 336 с.
- [14] Переработка природного газа. / Под ред/ П.А. Теснера. Гостоптехиздат, М. (1961). 224 с.
- [15] В.П. Зуев, В.В. Михайлов. Производство сажи. Химия, М. (1970). 318 с.
- [16] E.A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor. J. Chem. Phys. **81**, 7, 3322 (1984).
- [17] D.K. Modak, S. Mukherjee, B.K. Chaudhuri, S.K. Bhar, R.L. De. Indian J. Phys. **A67**, 4, 307 (1993).
- [18] M.B. Sowa-Resat, P.A. Hintz, S.L. Anderson. J. Phys. Chem. **99**, 27, 10 736 (1995).
- [19] T.W. Ebbesen, J. Tabuchi, K. Tanigaki. Chem. Phys. Lett. **191**, 3/4, 336 (1992).
- [20] L.P.F. Chilante, A. Thess, J.M. Alford, M.D. Diener, R.E. Smalley. J. Phys. Chem. **97**, 34, 8696 (1993).
- [21] J.-Y. Yi, J. Bernholc. Phys. Rev. **B48**, 8, 5724 (1993).
- [22] R. Taylor, G.J. Langley, H.W. Kroto, D.R.M. Walton. Nature **366**, 728 (1993).
- [23] В.Б. Фенелонов. Пористый углерод. Изд-во Ин-га катализа СО РАН, Новосибирск (1995). 518 с.
- [24] J. Lahaye. Carbon **30**, 3, 309 (1992).
- [25] T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D. Tomanek, D.T. Colbert, R.E. Smalley. J. Phys. Chem. **99**, 27, 10 694 (1995).
- [26] А.А. Чернов. В кн.: Современная кристаллография / Под ред. Б.К. Вайнштейна. Наука, М. (1980). Т. 3. С. 7.
- [27] P.L. Walker. Carbon **10**, 4, 369 (1972).
- [28] R.D. Heydenreich, W.M. Hess, L.L. Van. J. Appl. Crystallogr. **1**, 1, 1 (1968).
- [29] А.С. Фиалков. Углеродные материалы. Энергия, М. (1979). 320 с.
- [30] Производство и свойства углеродных саж / Под ред. В.Ф. Суровикина. Зап.-Сиб. кн. изд-во, Омск (1972). 407 с.