

02;03  
©1995

## ДИНАМИКА УГЛЕРОДНЫХ КЛАСТЕРОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФУЛЛЕРЕНА

*О.А.Нерушев, Г.И.Сухинин*

Несмотря на то что со времени экспериментального обнаружения фуллеренов [1] прошло 10 лет, а с открытия синтеза фуллеренов из графитовой дуги [2] — 5 лет, нет кинетического описания синтеза. В данной работе предлагается газодинамическая и кинетическая модель для процесса образования углеродных кластеров из графитовой дуги, горящей в атмосфере гелия или аргона.

### Газодинамика

При термическом испарении электродов образуется турбулентная струя смеси пара с окружающим газом [3]. Скорость течения в такой струе определяется влиянием собственного магнитного поля дуги:  $v_a \sim (I_a^2/S_a\rho)^{1/2}$ , где  $I_a$  — ток дуги,  $S_a$  — площадь сечения дуги,  $\rho$  — плотность буферного газа. В результате взаимодействия струи с катодом формируется веерная (радиальная) турбулентная струя. Предполагая, что скорости струи дозвуковые, считаем течение газа несжимаемым и изобарическим всюду вне щелевого зазора (полушириной  $b_0$  и радиусом  $r_0$ ). Применяя теорию Гёртлера [4], находим автомодельное решение для радиальной скорости  $u$  и числовой плотности углерода  $n_c$  (в координатах  $r$  и  $\varphi = \sigma z/r$ ,  $\sigma$  — постоянная, характеризующая угол расходимости струи):  $u \sim (r/r_0)V_0 f(\varphi)$ ;  $n_c \sim (r/r_0)N_0 f(\varphi)$ , где  $V_0$  и  $N_0$  — скорость струи и плотность углеродных мономеров на выходе из межэлектродного промежутка.

### Кинетика

Вне межэлектродного промежутка эволюцию углеродных кластеров можно описать с помощью системы уравнений неразрывности для кластеров каждого размера, т. е. уравнений Смолуховского. В результате турбулентного перемешивания относительные концентрации  $c_k = n_k/n_c$  ( $n_k$  — числовая плотность  $k$ -меров) зависят только от продольной координаты  $r$ . В этом случае уравнение кинетики с учетом

выражений для скорости  $u$  и плотности углерода  $n_c$  принимает вид

$$\frac{dc_k}{dr/r_0} = A \left( \sum_{j=1}^{k_m} K_{k-j,j} c_{k-j} c_j - \sum_{j=1}^{\infty} K_{kj} c_k c_j - K_{kk} c_k^2 \right) \quad (1)$$

с граничными условиями при  $r = r_0$ :  $c_0^{\circ} = 1$ ,  $c_k^{\circ} = 0$  для  $k > 1$ .  $K_{ij}$  — константа образования  $(i+j)$ -мера при столкновении  $i$ - и  $j$ -меров. Процесс фрагментации кластеров в рассматриваемой области температур (3500–300 К) не учитывался, для заметной фрагментации в столкновении с газом требуются энергии порядка 100 эВ и выше [4].

Параметр  $A$  в уравнении (1) зависит от размеров реактора и электродов  $R$ ,  $r_0$ ,  $b_0$ , тока дуги  $I$ , давления буферного газа  $p$ :

$$A = \frac{Q}{M_c} \frac{v_c \sigma_{11}}{4\pi b_0 V_0^2} \left( \frac{p I_0^2}{p_0 I^2} \right),$$

где  $Q$  — массовый расход углерода,  $V_0$  — начальная скорость струи при давлении буферного газа  $p_0$  и токе дуги  $I_0$ .

Константы  $K_{ij}$  принимались в виде

$$K_{ij} = v_c \sqrt{(i+j)/ij} \sigma_{ij} P_{ij},$$

где  $v_c = (8k_b T / \pi M_c)^{1/2}$  — тепловая скорость углеродных атомов,  $M_c$  — масса атома углерода, а  $P_{ij}$  — вероятность образования кластера размером  $(i+j)$  при столкновении  $i$ -мера с  $j$ -мером.

В соответствии с [5,6] кластеры  $C_k$  представляют собой линейные цепи для  $k < 10$ , моноциклы при  $10 < k < 50$ , двойные циклы при  $k \geq 20$ , тройные циклы при  $k \geq 30$  и фуллерены при  $k > 30$ . Сечения столкновений кластеров  $C_k$  с атомами He и C линейно зависят от  $k$  для каждой из структурных форм [5].

Для столкновений кластеров между собой следует учесть их вращение. За время пролета одного кластера  $C_i$  мимо другого  $C_j$  линейный кластер размера  $i$  успевает повернуться на угол  $\alpha \geq \pi/2$ . Так эффективно для линейного кластера используется сечение свободно ориентированного диска с диаметром, равным длине кластера, а для кольцевых кластеров взяты сечения сфер с таким же радиусом. Сечения фуллеренов остаются в том же виде, что и в [5]. Углеродные кластеры драматически отличаются от компактных

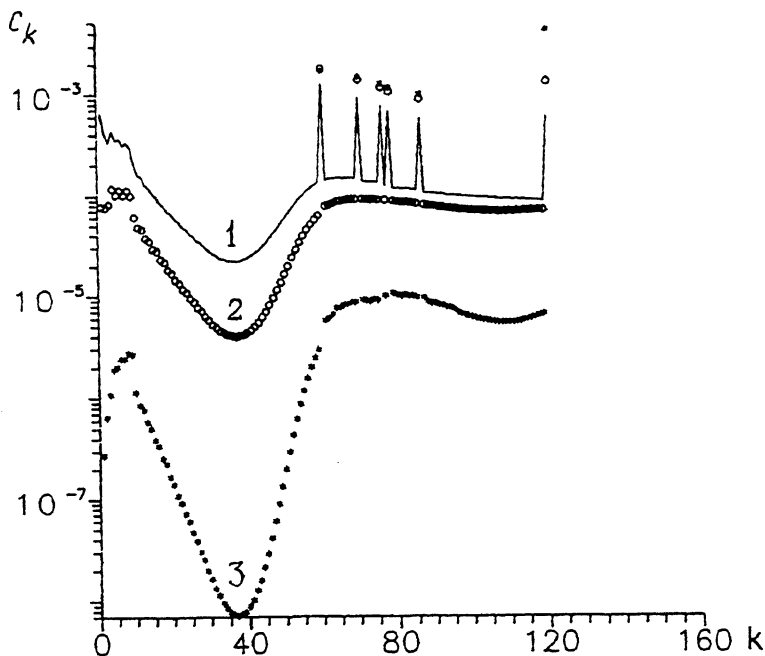


Рис. 1. Функция распределения кластеров по размерам на безразмерных расстояниях: 1 —  $X = 25$ , 2 —  $X = 50$ , 3 —  $X = 100$ .

кластеров, сечения столкновений которых зависят от размера  $k$ , как  $k^{2/3}$ . Для учета различия в изомерном составе введено сечение столкновений, усредненное по относительным распространенностям соответствующих изомеров [5]. Полагалось существование лишь двух типов кластеров — моноколец и фуллеренов в диапазоне выше 30 атомов на кластер.

Вероятности  $P_{ij}$  полагались равными 1 для всех  $i$  и  $j$ , не равных 60, 70, 76, 78, 84. Для выделенных  $i, j$  вероятности задавались постоянными, равными  $P < 1$ .

Динамика изменения функции распределения кластеров по размерам в зависимости от  $X = (R/r_0)A$  приведена на рис. 1. В распределении кластеров возникает характерный провал для чисел  $k$  в интервале от 20 до 40, связанный с большими сечениями столкновений циклических кластеров.

Основной характеристикой “фуллереновой фабрики” является выход фуллеренов  $Y_k = kc_k$  ( $k = 60; 70 \dots$ ). На рис. 2 приведена зависимость  $Y_{60}$  от  $X$  для значения параметра  $P = 0.2$ . В этом случае имеется максимум  $Y_{60}^* = 0.12$  при  $X_{60} \approx 125$  и затем медленный спад. Экспериментальные

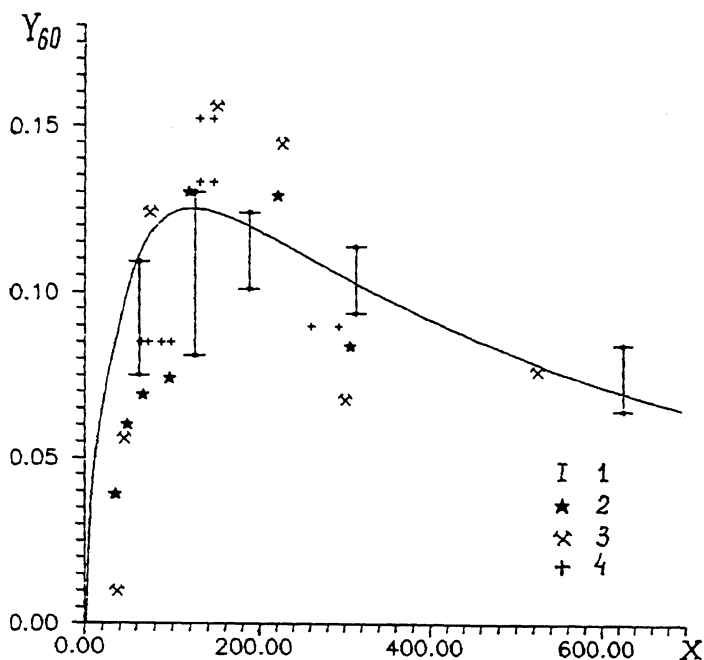


Рис. 2. Выход фуллеренов  $Y_{60}(X)$ . Кривая 1 — расчет с  $P = 0.2$ ; экспериментальные данные: 1 — зависимость от давления гелия [7]; 2 — зависимость от тока дуги [8]; 3 — зависимость от давления гелия [8]; 4 — зависимость от межэлектродного зазора [8].

точки взяты из работ [7], где имеются зависимости выхода Фуллерена  $C_{60}$  от давления и сорта буферного газа, и [8], где получены данные по выходу фуллерена в зависимости от величины тока, давления и межэлектродного расстояния. Единственным существенным отличием результатов работы [8] является минимум  $Y_{60}$  на зависимости от давления, отсутствующий в наших расчетах и в экспериментальных данных [7]. Поскольку результаты нашего метода сильнее всего зависят от газодинамики течения, можно связать наличие минимума на кривой  $Y_{60}(X)$  со сменой режима течения — перехода от веерного растекания из дугового промежутка к конвективному течению. В работах [7] и [8] кроме разницы на порядок в размерах установок имеется и различие в пространственном расположении: в [7] электроды и дуга расположены вертикально, а в [8] — горизонтально, что приводит к более раннему переходу к свободной конвекции. При этом уравнения (1) следует интегрировать

только до границы конвективной области, а не до стенки камеры.

Таким образом, построение самих симметричных молекул происходит из начального хаоса, порожденного при атомизации графита, через перемешивание в турбулентном потоке и формирование структур различной степени упорядоченности и размерности.

Работа стала возможной благодаря частичной поддержке Международного научного фонда (ISF), грант RPNO00.

### Список литературы

- [1] Kroto H., Heath J.R., O'Brien S. et al. // Nature. 1985. V. 318. P. 162-163.
- [2] Kraetschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. et al. // Nature. 1990. V. 347. P. 354-358.
- [3] Ramakrishnan S., Stokes A.D., Lowke J.J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1978. V. 11. N 16. P. 2267-2280.
- [4] Теория турбулентных струй / Под ред. Г.Н. Абрамовича. М.: Наука, 1984. 716 с.
- [5] Von Helden G., Hsu Ming-Teh, Gotts N., Bowers M.T. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 8182-8192.
- [6] Hunter J.M., Fye J.L., Roskamp E.J. et al. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1810-1818.
- [7] Saito Y., Inagaki M., Shinohara H. et al. // Chem. Phys. Let. 1992. V. 200. N 6. P. 643-648.
- [8] Афанасьев Д., Блинов И., Богданов А. и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64. В. 10. С. 76-90.

Институт теплофизики  
СО РАН  
Новосибирск

Поступило в Редакцию  
6 апреля 1995 г.