

04:05

Кинетика образования фуллеренов при электродуговом испарении графита

© О.А. Нерушев, Г.И. Сухинин

Институт теплофизики СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия
Новосибирский государственный университет,
630090 Новосибирск, Россия

(Поступило в Редакцию 3 мая 1995 г. В окончательной редакции 4 ноября 1995 г.)

Введение

Со времени обнаружения новой экзотической формы углеродных молекул — фуллеренов (C_{60} , C_{70} и др.) [1] при лазерном испарении графита они стали объектом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований. Внедрение нового метода синтеза фуллеренов при дуговом испарении графита в атмосфере гелия или аргона позволило получать их в макроскопических количествах [2] и существенно интенсифицировало экспериментальные исследования физико-химических свойств этих необычных углеродных образований. Этот метод был реализован во многих исследовательских группах с типичными производительностями C_{60} , C_{70} на уровне 5–15% [3–5], а в работе [6] был измерен суммарный выход всех фуллеренов — от C_{60} до C_{240} , он составил 44% от всего осажденного на холодных стенках реактора материала — смеси сажи и фуллеренов.

Метод лазерного испарения графита, совмещенный с дальнейшим расширением смеси гелия с углеродными кластерами в вакуум, оказался наиболее удобным для исследований масс-спектров и изомерного состава углеродных кластеров [1,7,8]. Распределению малых кластеров углерода C_n для $n < 25$ (нейтральным, положительным и отрицательным ионам) по размерам посвящено достаточно большое количество работ в еще дофуллереновый период [9–11]. В частности, и для кластеров других элементов (металлов или благородных газов [12–14]) были обнаружены магические числа — концентрации некоторых углеродных кластеров в наблюдаемых масс-спектрах значительно превышали средний уровень. Практически не наблюдались кластеры с размерами $n = 26–32$; линии в масс-спектре кластеров с нечетными массовыми числами либо вообще не наблюдаются, либо значительно слабее четных линий при $n > 32$. В этой достаточно широкой области спектра обнаруживается значительное превышение интенсивностей для "магических" кластеров с $n = 60, 70$ и ряда других [1,7,8].

Результаты, полученные в работе [8], показывают, что для углеродных кластеров (положительных ионов) линейные структуры (цепи) существуют до

C_{10}^+ . Несколько семейств изомеров имеют структуру плоских колец (циклов): моноциклы начинаются при C_7^+ и простираются до C_{40}^+ ; двойные циклы впервые наблюдаются при C_{21}^+ и простираются до C_{40}^+ , за ними следуют тройные циклы, начиная с C_{30}^+ , и крайне ограниченное количество четверных циклов, начиная с C_{40}^+ . Фуллерены, т.е. сферические полые частицы, впервые наблюдаются при C_{30}^+ и становятся доминирующими выше C_{50}^+ .

По современным представлениям [8], путь роста углеродных кластеров можно представить следующим образом: атомы углерода → линейные цепи → моноциклы → полициклы → фуллерены. Структурный анализ кластеров и опубликованные данные по их "отжигу" показывают, что фуллерены формируются при слиянии и изомеризации горячих плоских колец (циклов) [7].

В то же время значительно меньшие успехи были достигнуты в кинетическом описании этого процесса. Отметим работы [15,16], где делались попытки описать наблюдаемые в экспериментах особенности распределения по размерам углеродных кластеров с помощью набора феноменологических констант скоростей в диффузионном [15] или баллистическом [16] приближении (только для малых кластеров). В работе [15], кроме того, делалась попытка учесть термическую стабилизацию промежуточных комплексов C_{i+j}^* в столкновениях с буферным газом. В работе [16] учитывалась реакционная способность различных кластеров на базе модели Поланьи–Бронстеда с целью описать наличие в распределении магических чисел для малых кластеров. В работе [17] была сделана попытка описать наблюдаемые масс-спектры с использованием статистического анализа образования кластеров. Разложение функции распределения на сумму ряда логонормальных распределений косвенно подтверждает результаты [7,8] о наличии нескольких семейств изомеров, но не дает почти ничего для выяснения механизмов конденсации или ее кинетики. В ряде работ [18–20] предприняты попытки прямого численного моделирования методом молекулярной динамики процесса конденсации атомарного углерода в молекулы фуллерена и обратного процесса — развала, в работе [21] моделировался процесс перестройки

(изомеризации) 60-мера углерода в устойчивое фуллереноподобное состояние.

В этих работах, однако, не учтены сложные газодинамические процессы разлета лазерной или дуговой плазмы. Помимо этого, следует учитывать ионизационно-рекомбинационные процессы, происходящие в графитовой дуге, конвективный и диффузионный тепло- и массоперенос в реакторе от дуги к охлаждаемым стенкам. Кроме того, сечения газодинамических столкновений (или коэффициенты диффузии) выбирались без учета пространственной структуры углеродных кластеров. На сложную взаимосвязь различных параметров указывают и экспериментальные данные по зависимостям выхода фуллеренов от давления и сорта буферного газа в реакторе, тока графитовой дуги, ширины межэлектродного зазора и т. д. [4,22]. Эти зависимости оказались немонотонными, достаточно неожиданными, указывающими на наличие оптимума в процессе образования фуллеренов.

Все это стимулирует построение адекватной модели рассматриваемого явления. Ниже изложена кинетическая модель для процесса образования углеродных кластеров из углеродного пара, истекающего из щелевого зазора между графитовыми электродами в атмосферу гелия в виде турбулентной струи.

Постановка задачи

Типичная схема реактора для получения фуллеренов в макроскопических количествах основана на использовании "контактной графитовой дуги" [2]. Дуга горит между двумя графитовыми электродами в атмосфере инертного газа. Различными группами используются установки с отличающимися параметрами: диаметры анода 3–10 мм, катода 3–50 мм, камеры 50–500 мм, давление 20–500 Тор, рабочие газы He и Ar, токи 50–300 А.

Во время горения дуги температура графитовых электродов в результате интенсивного испарения графита поддерживается на уровне 3500 К, в то время как температура в дуге может достигать 11 000 К [23]. Часть испаренного графита переносится с анода на более широкий катод. Однако большая часть испаренного графита в виде струи углеродного пара в смеси с гелием поступает в рабочую камеру с массовым расходом порядка 0.01 г/с.

Газодинамическая модель течения в реакторе

Течение в струе смеси окружающего газа с продуктами эрозии электродов в сильноточечной дуге в значительной степени определяется влиянием собственного магнитного поля. Для свободно горящей дуги, согласно приближенной теории [24], на оси анодной струи

достаточно быстро достигается предельная скорость

$$V_a = \left(\frac{\mu_0 I_a^2}{4\pi S_a \rho} \right)^{0.5}, \quad (1)$$

где I_a — ток дуги, S_a — площадь сечения дуги, ρ — плотность окружающего дугу газа, μ_0 — магнитная проницаемость вакуума.

Для контактной дуги картина течения существенно усложняется взаимодействием струи с электродами. Газ в струе не успевает набрать предельную скорость (1) вследствие узости межэлектродного промежутка, линии тока разворачиваются параллельно плоскости торцов электродов (перпендикулярно оси дуги). Тем не менее для определения режима течения можно использовать значение скорости (1), для течения смеси гелия с углеродом при давлении выше 10 Тор, токе 100 А и характерных размеров электродов 1 см получено значение числа Рейнольдса $Re \geq 50$. Таким образом, формируется веерная турбулентная струя газа, несущая материал эрозии электродов. Качественная картина течения из щелевого зазора представлена на рис. 1. Начальная концентрация углерода в струе определяется давлением насыщенных паров при температуре графитовых электродов. При $T = 3000$ К, например, давление насыщенных паров углерода над графитом равно 1 Тор, [25]. Температура кипения графита примерно равна 4000 К, однако при токах дуги до 200 А температура электродов имеет величину на уровне 3400–3600 К.

В работе использовано предположение о том, что концентрация углерода является малой, так что не влияет на структуру течения в струе. Теоретические модели турбулентных струй в настоящее время достаточно хорошо разработаны [26,27]. Далее мы следовали теории Гёртлера в применении ее к задаче о радиальной (веерной) струе.

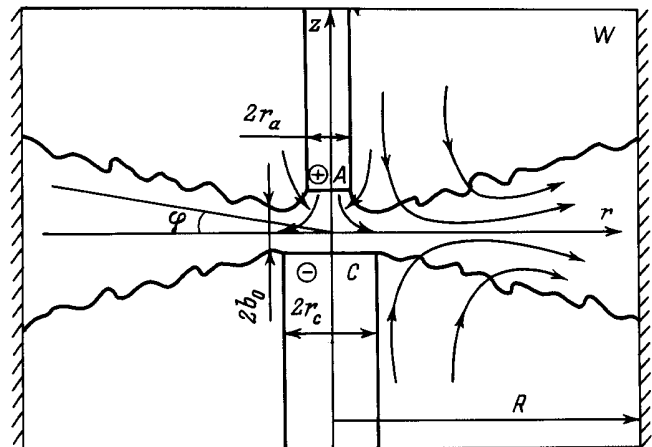


Рис. 1. Газодинамическая картина течения в реакторе (He, 10–500 Тор).

В результате найдены автомодельные решения для поля продольной скорости u в струе и концентрации углерода n_c (координаты соответствуют обозначениям рис. 1)

$$u(r, \varphi) = \frac{u_0 r_0}{r} (1 - \text{th}^2 \varphi), \quad (2)$$

$$n_c(r, \varphi) = \frac{N_0 r_0}{r} (1 - \text{th}^2 \varphi), \quad (3)$$

где u_0 связана со скоростью струи V на выходе из щели выражением

$$u_0 = V \sqrt{3b_0 \sigma / 2r_0},$$

N_0 связано с N_c — концентрацией углерода на срезе щелевого сопла

$$N_0 = N_c \sqrt{\frac{3b_0 \sigma}{2r_0}},$$

где r_0, b_0 — радиус и полуширина щелевого зазора; σ — эмпирическая постоянная теории.

Таким образом, в турбулентной вверной струе профиль концентрации малой добавки ведет себя аналогично радиальной скорости потока.

Кинетика углеродных кластеров в вверной струе

Обратимся теперь к движению кластеров в потоке газа. В результате эрозии электродов в газовую струю, истекающую из межэлектродного промежутка, поставляется некоторое количество углеродных атомов и ионов. Уже в межэлектродном промежутке начинается процесс слияния атомных частиц с образованием молекул C_2, C_3 и т.д., т.е. идет процесс образования углеродных кластеров. Введем относительные концентрации кластеров c_k по размерам, связанные с локальными концентрациями n_k кластеров размера k ,

$$c_k = n_k / n_c, \quad \sum_k k c_k = 1. \quad (4)$$

Вне электродного промежутка процесс конденсации можно описать с помощью системы уравнений неразрывности для кластеров каждого размера, т.е. уравнения кинетики (уравнения Смолуховского). Путем несложных преобразований их можно привести к следующему виду с учетом выражений для скорости u и плотности углерода n_c (2), (3):

$$\frac{dc_k}{dr/r_0} = \frac{N_c r_0}{V} \left(\sum_{j=i}^{k_m} K_{k-j, j} c_{k-j} c_j - \sum_{j=1}^{\infty} K_{kj} c_k c_j - K_{kk} c_k^2 \right), \quad (5)$$

где K_{ij} — константа образования $(i+j)$ -мера при столкновении i -мера и j -мера.

Величина $k_m = k/2$ для четных k и $k_m = (k-1)/2$ для нечетных k . Первый член в правой части уравнения (6) описывает образование k -мера из кластеров более мелких размеров, вторая сумма — уход k -меров в большие размеры при их столкновениях с кластерами размером j , последний член учитывает тот факт, что при столкновении k -мера с k -мером "гибнут" два k -мера и образуется один $2k$ -мер. Процесс фрагментации кластеров в рассматриваемой области температур ($T = 3500-300$ К) не учитывался, поскольку для заметной фрагментации в столкновениях с газом, согласно работе [8], требуются энергии порядка 100 эВ и выше. Кроме этого, при выводе уравнения было использовано достаточно сильное, но разумное предположение: ввиду турбулентного перемешивания поперек струи относительные концентрации зависят только от продольной координаты r . В дальнейшем это уравнение решалось с начальными условиями $c_k = c_k^0$ при $r = r_0$. Ниже, как правило, мы будем принимать $c_1^0 = 1$ и $c_k^0 = 0$ для всех остальных k .

Константы скоростей образования кластеров углерода

Для решения системы уравнений кинетики (5) необходимы константы K_{ij} . Необходимо отметить, что в настоящее время не только отсутствуют теоретически обоснованные константы скоростей, но и не до конца понят механизм образования кластеров.

В наиболее общем виде константы скоростей реакций K_{ij} между кластерами могут быть выражены через сечения столкновений σ_{ij}

$$K_{ij} = v_c \sqrt{(i+j)/ij} \sigma_{ij} P_{ij}, \quad (6)$$

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

В результате работ [7,8] в настоящее время четко установлено, что углеродные кластеры существуют в виде нескольких структурных групп (пространственных изомеров), представляющих собой линейные цепи, моно- и поликольцевые плоские структуры, сферические полые фуллерены. На рис. 2 приведена качественная структура этих образований. При одном и том же размере k сосуществует несколько таких изомерных форм [8]. Более того, каждая структурная группа может состоять из большого числа изомеров, несколько отличающихся по форме, числу межатомных связей, числу оборванных связей, степени колебательного возбуждения многочисленных колебательных состояний и т.д. все это существенно влияет на сечения столкновений кластеров между собой и с атомами окружающего газа, их реакционную способность, скорости внутримолекулярных переходов

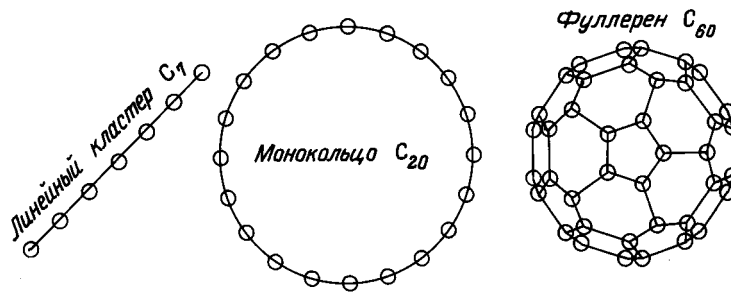


Рис. 2. Пространственная структура различных кластеров углерода.

или скорости развала кластеров при столкновениях между собой и с окружающим газом.

В данной работе будет принята следующая простая модель столкновений углеродных кластеров между собой. В соответствии с [7,8] 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 их столкновений будут рассмотрены в классическом подходе. Принято, что "диаметр" атома углерода $d_0 = 1.55 \text{ \AA}$, а длина связи $C-C l_c = 1.4 \text{ \AA}$. Газокинетическое сечение столкновения углеродных мономеров при этом будет равно $\sigma_{11} = \pi d_c^2 = 7.54 \text{ \AA}^2$.

В газовой фазе кластеры движутся с тепловой скоростью, испытывая столкновения с атомами окружающего газа (гелия или аргона) и между собой. При этом кластеры находятся во вращательном движении (предполагается, что вращательные степени свободы кластеров находятся в равновесии с поступательными степенями свободы кластеров и несущего газа). Столкновения кластеров C_k с атомами He определяются сечениями, вычисленными методом Монте-Карло или определенными по измерениям подвижностей [8] (рис. 3). При вычислении предполагалось, что атомы гелия и углерода представляют собой твердые шары, и проводилось усреднение по различным ориентациям кластеров различной формы относительно движения атомов гелия. Необходимо отметить, что для атомов возможен бесстолкновительный пролет сквозь циклические кластеры. Атомы гелия "видят" небольшую окрестность периметра линейных и циклических кластеров углерода. Этим объясняется линейный характер изменения сечений столкновений $He + C_k$ в зависимости от номера углеродного кластера. Линейность сечения столкновения He со сферическими полыми фуллеренами связана с тем, что атомы углерода расположены только на поверхности фуллерена, так что его сечение растет с номером k линейно. Ясно, что сечения столкновений для углеродных кластеров с мономерами углерода C будут незначительно отличаться от сечений столкновения с атомами гелия, а именно будут изменяться линейно с увеличением номера кластера. Соответствующий пересчет для столкновений $C + C_{60}$ приведен на рис. 4.

Достаточно просто определить сечения столкновения для фуллеренов — полых сферических частиц. Например, для фуллерена C_{60} радиус, на котором расположены атомы углерода, равен $r_{60} = 3.55 \text{ \AA}$. Следовательно, газокинетическое сечение будет равно

$$\pi R_{60}^2 = \pi(r_{60} + d_c/2)^2 = 7.79 \sigma_{11} = 58.77 \text{ \AA}^2.$$

Для других фуллеренов на основании результатов работы [8] можно получить зависимость

$$\pi R_k^2 = \pi(r_k + d_c/2)^2 = (3.71 + 0.101 \cdot k) \sigma_{11},$$

т. е. газокинетическое сечение для фуллеренов меняется линейно с изменением его номера. Наличие свободного члена в этом выражении отражает тот факт, что с уменьшением номера k увеличивается кривизна поверхности, а вместе с тем длина и напряженность связей и площадь, приходящаяся на одну грань.

Значительно более сложная картина имеет место для столкновений линейных кластеров (цепей) и циклов. Линейные и плоские кластеры находятся во вращательном движении. За время пролета τ одного кластера (C_i) мимо другого (C_j) линейный кластер

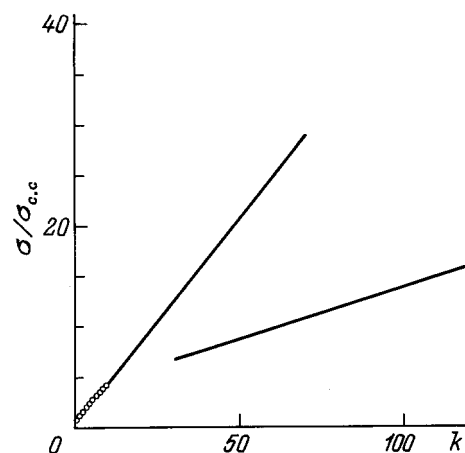


Рис. 3. Сечения столкновения $\sigma/\sigma_{c,c}$ кластеров углерода различной структуры, восстановленные из измеренной подвижности [8] различных изомеров углеродных кластеров в гелии (k — размер кластера).

размера i успевает повернуться на угол α_i . Оценки показывают, что

$$\tau = 2(R_i + R_j)/\langle v_{ij} \rangle = 2 \left((R_i + R_j)/\langle v_c \rangle \right) (ij/(i+j))^{1/2},$$

$$\alpha_i = \tau \omega_i,$$

где ω_i — угловая частота вращения i -го кластера; $\langle v_{ij} \rangle$ — средняя относительная скорость кластеров; R_i — радиусы кластеров углерода, зависящие от массового числа и изомерной структуры кластера,

$$\omega_i = (2\langle E_r \rangle / J_i)^{1/2},$$

$\langle E_r \rangle \sim kT$ — средняя вращательная энергия кластера, J_i — характерный момент инерции кластера

$$J_i \approx M_c l_c^2 i^3 / 12.$$

В результате получаем для линейных и циклических кластеров $\alpha \geq \pi/2$. Таким образом, для вычисления столкновений для линейного кластера в работе используется эффективное сечение свободно ориентированного диска или, по меньшей мере, сектора с углом α . Аналогичное рассмотрение для кольцевых кластеров приводит к выводу о том, что в результате вращения через моноциклический (а тем более через полициклический) кластер не могут пройти без столкновения практически любые кластеры C_j , кроме, может быть, мономеров. В результате такие кластеры сталкиваются так, как будто бы были "сферическими" частицами с тем же радиусом.

В данной работе для парных столкновений i -мера углерода с j -мером принимались сечения

$$\sigma_{ij} = \pi(R_i + R_j)^2,$$

нормированные на сечения столкновения мономеров σ_{11} . На рис. 4 для иллюстрации приведен ряд сечений столкновения углеродных кластеров.

Приведенные выше оценки в значительной степени являются качественными. Для точного определения сечений столкновений углеродных кластеров между собой необходимо проводить расчет методом Монте-Карло с усреднением по ориентациям вращающихся кластеров с учетом изомерной структуры полициклов и отличия их формы от правильных окружностей. Однако это не изменит основного вывода, который можно сделать из приведенного выше рассмотрения: а) эффективные сечения столкновения атомов C с кластерами C_k любого размера меняются линейно с ростом номера k , но по-разному для линейных, плоских и сферических кластеров; б) эффективные сечения столкновения линейных и плоских кластеров C_k квадратично зависят от k ; в) эффективные сечения столкновения сферических полых фуллеренов C_k вновь зависят линейно от k .

В этом смысле углеродные кластеры драматически отличаются от кластеров металлов или благородных газов, которые представляют собой компактные

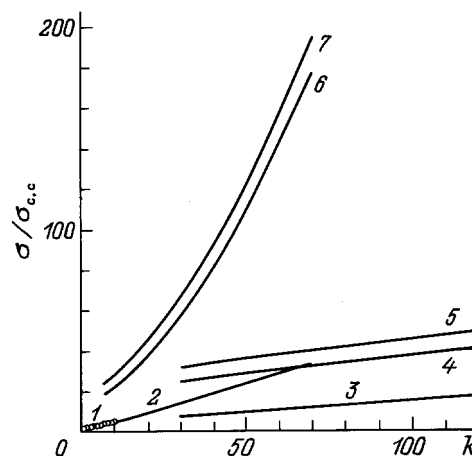


Рис. 4. Сечения столкновения кластеров углерода различной структуры с мономером C, монокольцом C_{20} , фуллереном C_{60} , нормированные на сечение столкновений мономеров углерода. 1 — $C + C_k$, линейные; 2 — $C + C_k$, монокольца; 3 — $C + C_k$, фуллерены; 4 — $C_{60} + C_k$, фуллерены; 5 — $C_{20} + C_k$, фуллерены; 6 — $C_{60} + C_k$, кольца; 7 — $C_{20} + C_k$, кольца.

структуры, сечения столкновений которых зависят от размера k монотонно, как $k^{-2/3}$. Как будет показано в следующем разделе, именно немонотонная сложная зависимость сечений столкновения углеродных кластеров между собой определяет наблюдаемые в экспериментах распределения кластеров по размерам.

Реакционные способности P_{ij} требуют особого рассмотрения методами квантовой химии с учетом изомерной структуры сталкивающихся кластеров, числа насыщенных и оборванных связей, колебательного и электронного состояния кластеров, образования промежуточного комплекса, его стабилизации в столкновениях с несущим газом (снимающим теплоту реакции), внутримолекулярных переходов, приводящих к образованию новых связей, и т.д. Решение такой задачи не является целью данной работы (см. работу [15], где реакционные способности для малых кластеров рассматривались в приближении Поляньи-Бронстеда, и работу [16], в которой делалась попытка учесть стабилизирующие столкновения с несущим газом). Ниже мы ограничимся самыми простыми предположениями.

Столкновение двух кластеров C_i и C_j не приводит к автоматическому образованию нового кластера (к коагуляции) C_{i+j} . С некоторой вероятностью $P_{ij}(T)$, возможно зависящей от температуры газа, происходит образование промежуточного комплекса, энергия в котором перераспределяется в соответствии с образованием новых связей между атомами углерода и по многочисленным колебательным степеням свободы кластеров. В результате столкновений с атомами He, окружающими кластеры углерода в струе, происходит их "отжи", изомеризация в наиболее устойчивое

состояние для данного $(i + j)$ [7] и термализация к условиям окружающего газа.

В данной работе мы будем предполагать, что $P_{ij} = 1$ для всех i и j , не равных 60, 70, и некоторых других устойчивых фуллеренов. Для этих выделенных i или j вероятности задавались постоянными, равными $P_{ij} = P < 1$. В ряде случаев для малых неустойчивых фуллеренов вероятности P_{ij} задавались постоянными, но различными для четных и нечетных чисел i и j , что приводило к возникновению чередования четных и нечетных кластеров C_k для $k \geq 30$, наблюдаемому в экспериментах.

Решения уравнений кинетики

Представим уравнения кинетики (5) в следующем виде:

$$\frac{dc_k}{dx} = \frac{A^\eta}{x^\eta} \left(\sum_{j=i}^{k_m} \tilde{K}_{k-j,j} c_{k-j} c_j - \sum_{j=1}^{\infty} \tilde{K}_{kj} c_k c_j - \tilde{K}_{kk} c_k^2 \right), \quad (7)$$

где введены безразмерная переменная $x = (r/r_0)A$ и параметр A , равный

$$A = \frac{n_0 v_c \sigma_{11} r_0}{u_0}, \quad (8)$$

а также множитель $x^{-\eta}$, позволяющий обобщить развиваемую модель при $\eta \neq 0$ на другие типы течений; $\tilde{K}_{ij} = K_{ij}/v_c \sigma_{11}$ — нормированные константы столкновения кластеров с учетом "реакционных" способностей.

В уравнениях (5) не учтен изомерный состав кластеров. Концентрации c_k представляют суммарную

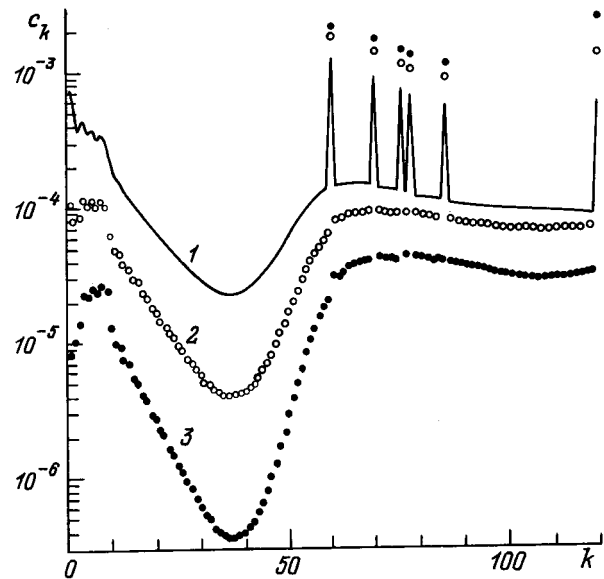


Рис. 6. Функция распределения углеродных по размерам на безразмерных расстояниях. $x = 25$ (1), 50 (2), 100 (3).

по всем изомерам долю кластеров из k атомов. Для качественного учета различия в изомерном составе введем в диапазоне совместного существования моноклоец и фуллеренов сечение столкновений, усредненное по относительным распространенностям соответствующих изомеров [8]. Для простоты расчета мы предположили существование лишь двух типов кластеров: моноклоец и фуллеренов в диапазоне выше 30 атомов на кластер.

В таком виде уравнение кинетики полностью эквивалентно нестационарному кинетическому уравнению с безразмерным временем x . Для решения была выбрана неявная схема, когда часть членов в правой части кинетического уравнения бралась с предыдущего "временного" слоя. Решение искалось для массовых чисел k от 1 до 120, так что заселенность c_{120} по существу представляла собой суммарную заселенность кластеров всех размеров, равных и больших 120.

На рис. 5 представлено распределение кластеров по размерам на расстоянии $x = 50$ для двух различных начальных распределений: $c_1^0 = 1, c_k^0 = 0$ при $k > 1$ и $c_1^0 = 0.5, c_2^0 = 0.25, c_k^0 = 0$ при $k > 2$. Первому распределению соответствует случай, когда из межэлектродного промежутка истекают только мономеры углерода, второму — половина атомов углерода первоначально находится в виде димеров C_2 . Видно, что от начального распределения масс-спектры существенно зависят лишь до размеров кластеров $k \approx 10-15$. Для более высоких размеров k распределения практически совпадают. Это свидетельствует о том, что начальное распределение относительно несущественно для распределения больших кластеров по размерам.

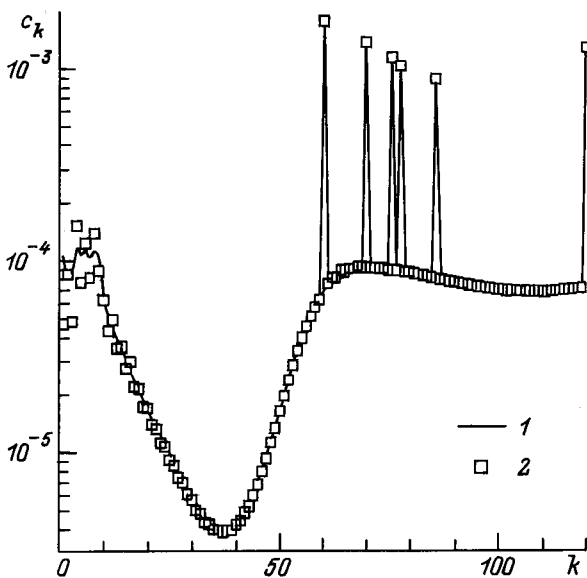


Рис. 5. Функция распределения углеродных по размерам на безразмерных расстояниях $x = 50$ при различных начальных условиях. 1 — $c_1^0 = 1, c_k^0 = 0$ при $k > 1$; 2 — $c_1^0 = 0.5, c_2^0 = 0.25, c_k^0 = 0$ при $k > 2$.

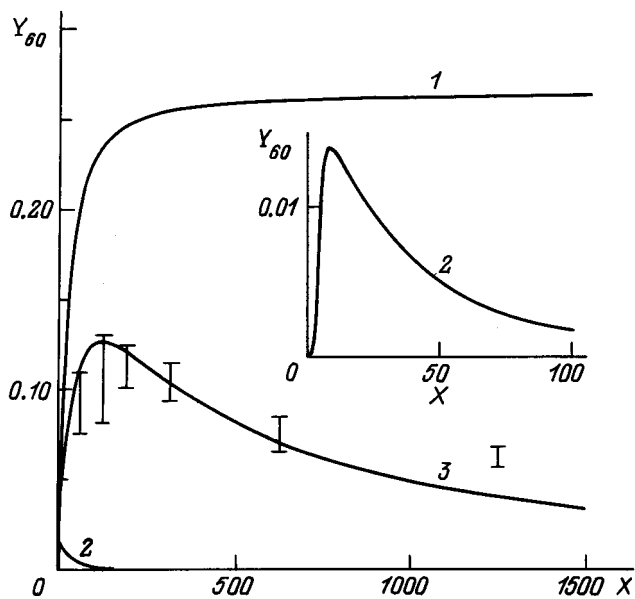


Рис. 7. Выход фуллеренов $Y_{60}(X)$ при реакционных способностях $P = 0$ (1), 1 (2), 0.2 (3). Экспериментальные данные — зависимость от давления гелия [7].

Динамика изменения функции распределения кластеров по размерам приведена на рис. 6, где показаны результаты для трех расстояний $x = 25, 50$ и 100 . Видно, что в распределении кластеров по размерам возникает характерный провал для чисел k в интервале от 20 до 40, связанный с большими сечениями столкновений циклических кластеров. Малые кластеры, попадая в эту область размеров, быстро ее проходят, пополняя распределение кластеров в фуллереновой области. Функция распределения становится немонокотной. На фоне этой немонокотной функции распределения появляются ярко выраженные пики для относительно устойчивых фуллеренов $C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{78}$ и других, растущие по мере удаления от источника.

Основной целью работы "фуллереновой фабрики" является производство фуллеренов C_{60}, C_{70} и др. Поэтому важнейшей характеристикой является выход фуллеренов $Y_k(X)$

$$Y_k(X) = kc_k(X), \quad X = AR_c/r_0,$$

где R_c — радиус реактора.

На рис. 7 приведена зависимость Y_{60} от расстояний для различных значений параметра $P_{60,i} = P$. При $P = 0$ (кривая 1) наблюдается монотонный рост выхода фуллеренов C_{60} с увеличением расстояния x . Случай $P = 0$ соответствует тому, что кластеры данного размера при столкновении с другими кластерами не вступают в реакцию образования кластеров большего размера. Выход фуллеренов C_{60} при этом асимптотически стремится к значению 0.25. Аналогичным образом ведут себя пики, соответствующие

другим устойчивым фуллеренам. В то же время интенсивность линий для кластеров C_k , для которых параметр $P = 1$, на некотором расстоянии x_k достигает максимального значения Y_k^* , а затем монотонно убывает. Зависимость для C_{60} при $P = 1$ показана кривой 2. Кривая 3 представляет собой выход фуллеренов C_{60} для значения параметра $P = 0.2$. В этом случае имеется максимум $Y_{60}^* = 0.12$ при $x_{60} \approx 125$ и затем медленный спад за счет ухода части неустойчивых кластеров C_{60} в большие размеры.

Обсуждение результатов и выводы

Полученные в предыдущем разделе результаты показывают, что выбранная газодинамическая модель течения смеси буферного газа с парами углерода из контактной графитовой дуги (турбулентная радиальная струя) и кинетическая модель образования углеродных кластеров в столкновениях между собой качественно верно описывают распределение кластеров по размерам. На относительно небольших расстояниях от источника ($x = 5-25$) вырабатывается немонотонная функция распределения. Для размеров кластеров $k \sim 20-40$ наблюдается характерный провал, связанный с аномально высокими значениями эффективных газокинетических сечений циклических кластеров. Именно величина эффективных газокинетических сечений, определяемая большим поперечным сечением циклических кластеров, находящихся во вращательном движении, приводит к высокой частоте столкновений кластеров относительно больших размеров между собой. Реакционная способность этих кластеров при этом может не иметь существенных особенностей.

В области справедливости сделанных предположений безразмерная координата x связана с радиальной координатой через параметр A (выражение (8)). Ввиду того что для реальных установок граничная радиальная координата определена расположением стенки камеры или сажесобирающего охлаждаемого экрана, изменение верхней границы интегрирования X по координате x связано с изменением других параметров.

Перепишем выражение для граничной координаты X в виде

$$X = \frac{n_0 v_c \sigma_{11} R_c}{u_0} = \frac{Q}{m_c} \frac{1}{\mu_0} \frac{v_c \sigma_{11}}{\chi^2} \frac{p \mu_g}{RTI^2} \frac{\pi R_c r_0}{b_0}, \quad (9)$$

где Q — массовый расход углерода, v_c — тепловая скорость углеродных атомов, σ_{11} — сечение столкновений мономеров, p — давление буферного газа, μ_g — молярная масса буферного газа, R — универсальная газовая постоянная.

Скорость газовой струи на выходе из межэлектродного зазора полагается пропорциональной осевой скорости в анодной дуге: $u_0 = \chi v_a$. Таким образом,

величина X является моделирующим параметром. Как будет видно из дальнейшего рассмотрения, величина неопределенного параметра χ оказывается близкой к единице.

На рис. 7 приведены зависимости доли фуллеренов от X . Представленные там же экспериментальные данные (значки) взяты из работы [4], где приведены зависимости выхода фуллерена C_{60} от давления и сорта буферного газа. Качественно эти данные удовлетворяют решению уравнения (7) с $P = 0.2$. Более детальные результаты приведены в работе [22], где получены данные по выходу фуллерена от величины тока, давления и межэлектродного расстояния. Результаты сравнения приведены на рис. 8, где различные значки соответствуют экспериментальным циклам, приведенным в [22] на различных рисунках. Налицо качественное согласие с приведенными расчетами. Единственным существенным отличием является наличие двух максимумов на зависимости от давления. Здесь следует заметить отсутствие такого максимума как в наших расчетах, так и в данных [4]. Поскольку результаты нашего метода зависят от газодинамики течения, то можно попытаться связать наличие минимума на кривой $Y_{60}(p)$ со сменой режима течения — перехода от веерного растекания из дугового промежутка к конвективному течению и соответственно замораживанию функции распределения s_k при переходе к более быстрому расширению. Кроме существенной разницы в размерах установок в [4] и [22], присутствует различие в пространственном расположении: в [4] электроды и дуга расположены вертикально, а в [22] — горизонтально, что и обеспечивает переход к свободной конвекции при более низких давлениях. При этом в выражение для верхней границы интегрирования X должен входить не радиус камеры, а граница конвективной области. Для более точного решения следует искать полное трехмерное поле скоростей и концентраций.

В представленной работе развита модель для образования кластеров в веерной (радиальной) струе. Однако ее можно обобщить для достаточно широкого класса квазиодномерных течений, если вместо постоянного для случая веерной турбулентной струи параметра N_c/V в уравнении (5) ввести переменное вдоль "трубки" тока отношение локальной плотности углерода $n_c(r)$ к локальной скорости несущего газа $u(r)$. Это отношение для широкого класса течений можно представить в виде

$$\frac{n_c(r)}{u(r)} = \frac{n_c(r_0)}{u(r_0)} \left(\frac{r}{r_0} \right)^{-\eta},$$

где η — некоторый параметр, зависящий от типа течения.

1) $\eta = 0$ — турбулентные струйные течения (веерная, осесимметричная, плоская струи). Во всех

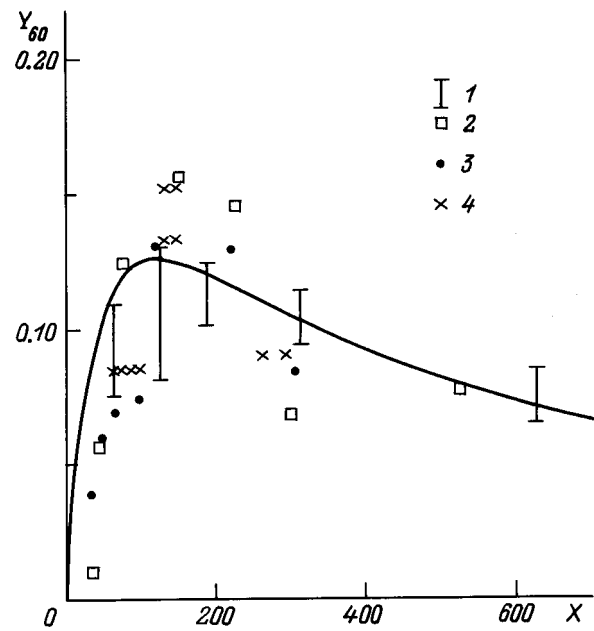


Рис. 8. Выход фуллеренов $Y_{60}(X)$. Кривая — расчет с $P = 0.2$; экспериментальные данные: 1 — зависимость от давления гелия [7], 2 — та же зависимость [8], 3 — зависимость от тока дуги [8], 4 — зависимость от межэлектродного зазора [8].

турбулентных струях на основном участке струи вдоль ее оси плотность примеси и скорость меняются одинаковым образом.

2) $\eta = 1$ — турбулентная струя в спутном потоке, турбулентные пламена. Плотность примеси из-за турбулентного перемешивания продолжает падать как $1/r$, а скорость газа в струе достаточно быстро выходит на постоянную скорость спутного потока. Так может происходить и в описанном реакторе на достаточном удалении от среза щели, где скорость струи становится сравнимой со скоростью конвективных потоков, вызванных большой разницей температур графитовых электродов (≈ 3000 К) и охлаждаемых стенок (≈ 300 К).

3) $\eta = 2$ — сверхзвуковая струя ("сферическое" расширение). Плотность газа падает как $1/r^2$, а скорость течения быстро выходит на предельную, не зависящую от расстояния от сопла величину. Такое решение описывает течение от точечного источника в вакуум, что моделирует работу дугового испарителя в отсутствие буферного газа или даже процессы в атмосфере звезд углеродного цикла [28].

4) $\eta = 3$ — импульсное расширение типа сильного точечного взрыва (моделирует начальную стадию лазерной абляции).

В описанных расчетах не рассматриваются процессы, протекающие после столкновений кластеров между собой, — стабилизация образовавшихся кластеров с их структурной перестройкой, отжигом и

снятием возбуждения через столкновения с буферным газом. Также не включено в рассмотрение различие в реакционных способностях кластеров. Процессы столкновительной стабилизации, отжига и снятия возбуждения неявно учтены в предложенной модели тем предположением, что в рассматриваемом диапазоне параметров времени жизни метастабильных конгломератов углерода достаточно велики (из-за большого числа внутренних степеней свободы), также велики сечения и соответственно частоты столкновений с буферным газом.

Несмотря на общую феноменологичность подхода, получен близкий к экспериментально наблюдаемым общий вид масс-спектров и конечный выход C_{60} . Зависимость реакционных способностей от размера кластера в первую очередь необходима для объяснения чередования концентраций четных и нечетных кластеров. Качественное объяснение такого чередования связано с наличием оборванных или слабых связей в структуре с нечетным количеством связей. Но введение этих реакционных способностей должно опираться либо на дополнительные экспериментальные данные, либо на их расчет для всех типов изомеров четных и нечетных кластеров. Включение в уравнения (5)–(7) реакционных способностей в случае их появления в литературе несильно усложнит вычисления. Это касается зависимости реакционных способностей, интегральных по изомерному составу (не требующих детального знания изомерного состава). Более строгий учет изомерного состава требует рассмотрения уравнений кинетики для всех изомеров и знания гораздо большего числа параметров столкновений.

Работа стала возможной благодаря частичной поддержке Международного научного фонда (ISF), грант № RPN000 и совместному гранту Российского правительства и ISP, № RPN300, а также Российскому фонду фундаментальных исследований, грант № 96-03-33770а. Благодарим С.А. Новопашина за плодотворное обсуждение постановки задачи, Н.И. Яворского за обсуждение газодинамических аспектов задачи.

Список литературы

- [1] Kroto H., Heath J.R., O'Brien S. et al. // Nature. 1985. Vol. 318. P. 162–163.
- [2] Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. et al. // Nature. 1990. Vol. 347. P. 354–358.
- [3] Ajie H., Alvarez M.M., Anz S.J. et al. // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. P. 8630–8633.
- [4] Saito Y., Inagaki M., Shinohara Y. et al. // Chem. Phys. Lett. 1992. Vol. 200. P. 643–648.
- [5] Haufler R.E., Concencao J., Chibante P. et al. // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. P. 8634–8636.
- [6] Parker D.H., Wurz P., Chatterjee K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. P. 7499–7503.
- [7] Hunter J.M., Fye J.L., Roskamp E.J. et al. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 1810–1818.
- [8] Von Helden G., Ming-Teh Hsu, Gotts N. et al. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. P. 8182–8192.
- [9] Rohlfing E.A., Cox D.M., Kaldor A. // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81. P. 3322–3330.
- [10] Bloomfield L.A., Geusic N.E., Freeman A.A. et al. // Chem. Phys. Lett. 1985. Vol. 121. P. 33–38.
- [11] Pitzer K.S., Clementi E. // J. Am. Chem. Soc. 1959. Vol. 81. P. 4477–4485.
- [12] Echt O., Sattler K., Recknagel E. // Phys. Rev. Lett. 1981. Vol. 47. N 16. P. 1121–1124.
- [13] Soller J.M., Garsia N., Echt O. et al. // Phys. Rev. Lett. 1982. Vol. 49. N 25. P. 1857–1860.
- [14] Geusic M.E., McIlrath T.J., Jarrold M.F. et al. // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 84. N 4. P. 2421–2422.
- [15] Bernholc J., Phillips J.C. // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 85. P. 3258–3267.
- [16] Creasy W.R. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92. P. 7223–7233.
- [17] Wang C.-R., Huang R.-B., Liu Z.-Y. et al. // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 227. P. 103–108.
- [18] Wang C.Z., Xu C.H., Chan C.T. et al. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 96. P. 3563–3565.
- [19] Chelikowsky J.Q. // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 67. P. 2970–2973.
- [20] Schweigert V.A., Aleksandrov A.L., Morokov Yu.N., Bedanov V.M. // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 235. P. 221–229.
- [21] Schweigert V.A., Aleksandrov A.L., Morokov Yu.N., Bedanov V.M. // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 238. P. 110–115.
- [22] Афанасьев Д., Блинов И., Богданов Ф. и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 10. С. 76–90.
- [23] Finkelburg W., Maecker H. // Elektrische Boeden und Thermisches Plasma. Handbuch der Physik. 1956. Bd XXII. S. 254–444.
- [24] Ramakrishnan S., Stokes A.D., Lowke J.J. // J. Phys. D. 1978. Vol. 11. P. 2267–2280.
- [25] Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. М.: Мир, 1964. 716 с.
- [26] Теория турбулентных струй / Под ред. Г.Е. Абрамовича. М.: Наука, 1984.
- [27] Von Schichting H. // Grenzschicht-Theorie. Karlsruhe: Verlag, 1964.
- [28] Hare J.P., Kroto H.W. // Acc. Chem. Res. 1992. Vol. 25. N 3. P. 106–111.