

01;02;06

О механизме образования углеродных нанотрубок.

I. Термодинамика образования капель расплава углерода в металлическом катализаторе

© Н.И. Алексеев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: g.dyuzhev@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 22 сентября 2003 г. В окончательной редакции 5 января 2004 г.)

Известно, что капли расплава углерода в металлическом катализаторе являются зародышами роста углеродных нанотрубок. Поставлена задача рассмотрения кинетики конденсации таких капель в широком диапазоне изменения концентраций углеродного и металлического паров. Получено равновесное распределение зародышевых капель по размеру и мольной доле компонент. Основным результатом является расчет квазистационарной скорости конденсации капель расплава в пересыщенном углеродном паре. Этот результат является базовым при расчете характеристик взрывной и быстрой конденсации пара в результате его охлаждения. Такой расчет проводится в следующей части работы.

Введение

Известно, что, несмотря на широкие перспективы использования углеродных нанотрубок (НТ), ни один из существующих в настоящее время методов производства НТ не позволяет применять их в коммерческих масштабах. В наиболее развитых модификациях методов химического разложения углеводородов (CVD) удается получить ориентированные многостенные НТ достаточно высокого качества („заросли“ [1]), но качество одностенных НТ в CVD-методах остается невысоким (по-видимому, наиболее качественные одностенные CVD-трубки получены при каталитическом разложении спирта [2]). Во многих случаях это может оказаться достаточным для массовых применений, но для ряда других задач (прежде всего электроники) важно освоение производства одностенных НТ высокого качества. Кроме того, методы CVD связаны с чрезвычайно длительной и трудоемкой подготовкой подложки. Поэтому интерес к дуговым и лазерным методам производства НТ сохраняется, несмотря на их высокую энергозатратность [3].

Недостатки обоих методов связаны с неуправляемостью конденсации пара, состоящего вначале из атомов углерода и атомов металла, по мере удаления от источника пара и охлаждения в атмосфере буферного газа. В ходе конденсации формируются зародыши НТ, т.е. капли металлического катализатора или расплава углерода в катализаторе. Дальнейший рост НТ как в случае дуги, так и лазерного испарения графитовой мишени происходит на этих каплях, продолжающих двигаться в потоке газа по мере пересыщения капель углеродом [4–6]. Неуправляемость конденсации влечет неуправляемость роста хаотически ориентированных НТ. В данной работе и ее продолжении [7] рассматривается конденсация бинарного пара углерод–металл по мере его охлаждения в зависимости от соотношения концентраций паров. Обсуждаются возможность управляемого разделения фаз роста НТ: конденсация капель

и их осаждение на подложку—рост НТ из этих капель. Для определенности речь далее идет о дуговом методе производства углеродных нанотрубок.

1. Качественное рассмотрение

В дуговом способе производства НТ металлический катализатор вводится в испаряемый электрод (анод). При этом оптимальное содержание металла составляет доли процента. С ростом содержания металла выше этой величины количество производимых НТ падает. Учитывая, однако, что в нынешнем виде дуговой метод вряд ли может быть основой промышленного производства, важно рассмотреть изменение хода конденсации при разном соотношении компонент.

При малом содержании металла в толще анода (проценты и доли процента) температура испарения анода должна быть такой же, как в фуллереновой дуге с графитовым электродом (около 4000 К) [8]. В этих условиях концентрация углеродного пара над поверхностью может достигать 10^{17} см^{-3} , а металлического — $10^{15}–10^{16} \text{ см}^{-3}$. Это концентрация соответствует температуре насыщения металлического пара 1700–1900 К (рис. 1).

Напротив, при большом содержании металла температура анода близка к температуре плавления легкоплавкого каталитического металла — 1600–1700 К. При этом количество испаряемого металла может оказаться даже ниже, чем в случае почти чисто графитового электрода.

Температура над поверхностью испаряемого анода позволяет оценить температуру конденсации, т.е. температуру в некоторой области вне дуги, где фактическая концентрация металлического пара сравнивается с концентрацией насыщенного пара.

1) При очень малой относительной концентрации металла кластеры углерода развиваются по „фуллереновому“ пути [9,10]. Процесс „конденсации“ состоит

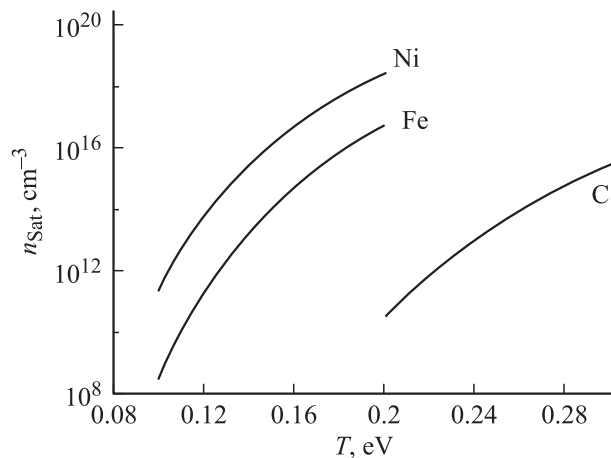


Рис. 1. Концентрация насыщенных паров над поверхностью железа, никеля и графита.

при этом в образовании димеров—цепочек—колец—фуллеренов. Отсутствие более сложных объектов обеспечивается тем, что отжиг кластеров, образующихся при коагуляции, успевает произойти за время между столкновениями. Дополнительное рассмотрение показывает при этом, что атомы металла, захваченные кластерами типа кольца-цепочки, оказываются на их периферии, и могут свободно испаряться. Это обуславливает достаточно высокий уровень концентрации свободного металлического пара и температуры конденсации. Запас времени для того, чтобы сконденсировавшиеся капли, движущиеся в потоке газа, стали зародышами НТ, также оказывается достаточным, и наблюдается значительный выход НТ.

2) С ростом содержания металла в аноде такое направление эволюции кластеров углерода все более затрудняется. Частые столкновения углеродных кластеров с атомами металла ведут к хаотизации структуры кластеров. Такие кластеры эффективно удерживают внутри себя атомы металла. За счет этого концентрация несвязанных металлических атомов, способных затем конденсироваться в капли, снижается. Снижается и температура конденсации. В этих условиях растворимость сложных углеродных структур в образовавшихся каплях также невысока. В результате не образуется ни фуллеренов, ни нанотрубок, зато формируется большое количество аморфного углерода.

Количественная оценка перехода от случая 1 к случаю 2 затруднена, так как а) расчет дуги с испаряющимся углеродно-металлическим анодом в парах буферного газа, насколько известно из литературы, не проводился; б) расчет термодинамики кластеров с небольшим количеством атомов углерода и металла чрезвычайно сложен.

3) При дальнейшем росте концентрации металла „фуллереновый путь“ оказывается перекрыт. Поэтому малые железо-углеродные кластеры должны иметь топологию, сходную с топологией металлических кластеров, а по мере роста числа атомов приобретать свойства металлических капель. Учитывая, что давление

насыщенных паров металла выше на 4–5 порядков (рис. 1), а теплота испарения примерно вдвое меньше, можно ожидать такого развития событий. По мере удаления от разряда температура падает, а фактические концентрации паров металла и углерода уменьшаются по примерно одинаковому закону. Поэтому углеродный пар достигнет насыщения, когда металлический пар еще сильно недосыщен. Конденсация в этом случае является „задержанной“. Она подготавливается пересыщением углерода, но начинается лишь в тот момент, когда уровня насыщения достигает металлический пар. Конденсация не является при этом ни гомогенной, ни гетерогенной в классическом смысле, так как характеристики каждой из компонент конденсирующегося вещества меняются при изменении внешних условий.

Сформировавшаяся в результате конденсации капля стремительно насыщается углеродом и может стать зародышем НТ, если только температура капли в момент конденсации еще достаточно высока и для роста НТ есть запас времени.

Задержанный характер конденсации должен сохраняться до столь малой относительной концентрации углерода, что гетерогенная конденсация перестает играть роль. Действительно, если концентрация и размер капелек, возникших при такой конденсации, малы, они не в состоянии остановить рост пересыщения металлического пара и через некоторое время наступает „вторичная“ конденсация, сходная с гомогенной конденсацией металлического пара.

Из приведенных рассуждений вытекает следующее: в полном соответствии с экспериментом существует некоторая оптимальная величина относительного содержания металла в электроде (менее процента), превышение которой лишь ухудшает образование НТ.

Однако возможен и другой путь повысить эффективность выращивания нанотрубок: испарять вначале электрод с большим содержанием металла (например, электрод из обычной нержавеющей стали). Дуга выступает в этом случае лишь как средство для формирования металлических зародышей в течение заданного времени. На них можно выращивать НТ, но в иных условиях. Такой подход принципиально схож с тем, что происходит при подготовке подложки в CVD-методах, но может быть проще в реализации.

В связи с данным подходом возникает задача конденсации бинарной газовой смеси углерод—металл с относительно высоким содержанием металла и малым содержанием углерода. Целью такой задачи является ответ на вопрос, может ли бинарность газа дать какие-либо преимущества или, напротив, усложнить ситуацию с точки зрения дальнейшего роста НТ. Кроме того, рассмотрение конденсации газовой смеси с различными свойствами компонент представляет самостоятельный интерес.

Первым этапом решения является получение термодинамических соотношений для двухкомпонентного кластера-зародыша жидкой фазы.

2. Термодинамика капель раствора металл–углерод

В классической френкелевской теории конденсации [11] кластер из $g \gg 1$ атомов рассматривается как капля с постоянным поверхностным натяжением σ_0 и его химический потенциал в случае чистого вещества определяется соотношением

$$\mu_g = T \ln(N_g \cdot \lambda_g^3) + (g - 1)\mu_L + \ln Z_{\text{rot}}^{(g)} + 4\pi\sigma_0 R_g^2, \quad (1)$$

где N_g и R_g — концентрация и радиус кластеров, $\lambda = (h^2/2\pi mgT)^{1/2}$ — тепловая длина волны кластера, λ_1 — аналогичная величина для отдельного атома в газовой фазе, m — масса атома металла, $Z_{\text{rot}}^{(g)} = (8\pi^2 I_g T/h^2)^{3/2}$ — вращательная статсумма кластера, $I_g = 2gmR_g^2/5$ — момент инерции кластера, $\mu_L = T \ln(N_S \lambda_1^3)$ — химический потенциал атома в жидкой фазе, N_S — концентрация насыщенного пара.

Из закона действующих масс в реакции образования кластера $\mu_g = g\mu_1 = (g - 1)\mu_1 + \mu_1$, и функция распределения кластеров по числу атомов приобретает вид [11]

$$N_g = N_1 g^4 \cdot S^{g-1} A_{\text{rot}} \exp(-4\pi\sigma_0 R_g^2/T), \quad (2)$$

где $S = N_1/N_S$ — пересыщение пара; $A_{\text{rot}} = (16\pi^2 m r_L^2 T/5h^2)^{3/2}$; ρ_L — плотность жидкой фазы; $r_L = (3m/4\pi\rho_L)^{1/3}$ имеет смысл размера ячейки, приходящейся на одну частицу, при этом радиус капли составляет $R_g = r_L \cdot g^{1/3}$.

Соотношения (1), (2) нетрудно обобщить на случай сплава. Свободная энергия объема расплава, содержащего g атомов (здесь и далее имеется в виду свободная энергия Гиббса), определяется соотношением [12]

$$G_g = G_{\text{mix}} + XG_C^{(0)} + (1 - X) \cdot G_K^{(0)}, \quad (3)$$

где G_{mix} — свободная энергия смешения; $X = c/(k + c)$ — мольная доля углерода; c, k — числа атомов углерода и металла в капле, так что $g = c + k$; $G_C^{(0)}, G_K^{(0)}$ — свободные энергии, отвечающие чистому углероду (индекс C) и чистому металлу (индекс K) в жидкой фазе.

В случае углерода имеется в виду энергия гипотетического переохлажденного вещества, как это обычно делается в теории сплавов [12]. Эффектом „расслоения“ компонент бинарной смеси в соотношении (3) пренебрегается, он переносится на изменение поверхностного натяжения. Подробнее этот вопрос рассматривается ниже.

Из закона действующих масс химический потенциал атома расплава $\mu_g = G_g/g$ равен $\mu_g = k\mu_{K,1} + c\mu_{C,1}$, где $\mu_{K,1}, \mu_{C,1}$ — химические потенциалы металлического и углеродного пара.

Введя свободную энергию смешения в расчете на один атом $\mu_{\text{mix}} = G_{\text{mix}}/g$ и повторив проведенные выше рассуждения, нетрудно получить

$$N_g = A_{\text{rot}} N_K^{1-X} N_C^X g^{9/2} A_{KC} (S_C^X S_K^{1-X})^{g-1} \times \exp\left(-\frac{(g-1)\mu_{\text{mix}}}{T} - \frac{4\pi\sigma_0 r_L^2 g^{2/3}}{T}\right), \quad (4)$$

где

$$A_{KC} = \left[\frac{A_C X + A_K (1 - X)}{A_C^X A_K^{1-X}} \right]^{3/2},$$

$N_K^{(S)}$ и $N_C^{(S)}$ — концентрации насыщенных паров металла и углерода, A_K и $A_C = 12$ — атомные массы металла и углерода.

Помимо множителя A_{KC} , выражение (4) нетрудно записать по аналогии с (2) только из соображений размерности и симметрии растворителя и растворяемого вещества.

Таким образом, отличие в распределении капель бинарного состава по размерам от аналогичного распределения в случае чистого вещества проявляется в энергии смешения μ_{mix} и поверхностном натяжении σ_0 , которое является нетривиальной величиной даже для больших капель. Это связано с тем, что распределение компонент в капле неоднородно. Однако скудные экспериментальные данные по расплавам [13] показывают, что, например, для жидкого железа σ_0 меняется от ~ 1800 Erg/cm² для чистого железа до ~ 1650 Erg/cm² для насыщенного расплава ($T = 1600^\circ\text{C}$), т.е. не более чем на 10%. Поэтому зависимость σ_0 от мольной доли можно считать несущественной по сравнению с размерными эффектами, принципиально важными при конденсации малых капель.

Входящая в (4) зависимость $\mu_{\text{mix}}(X)$ для почти всех сплавов углерода с металлами неизвестна. Это связано с тем, что исследование сплавов проводилось главным образом в интересах металлургии, где важна теплота образования, а не свободная энергия. По сути для широкого диапазона изменения содержания углерода в расплаве в литературе удалось найти данные лишь по никелю [14], где эта зависимость близка к идеальной

$$\mu_{\text{mix}} = T(X \ln X + (1 - X) \ln(1 - X)) \quad (5)$$

вплоть до $X \sim (0.7-0.8) \cdot X_{\text{Sat}}$.

Для остальных веществ данные о поправке к (5) имеются лишь в случае малой концентрации углерода, этот случай описывается теорией регулярных растворов [12]. Регулярная поправка имеет вид $(1 - X) \cdot Q_{12}$, однако данные по энергии взаимообмена Q_{12} противоречивы. Наиболее полная подборка Q_{12} для разных сплавов дана в давней работе [15]. В настоящей работе регулярная поправка учитывалась, однако для простоты все формулы записаны так, как если бы капля была идеальным раствором, по крайней мере при $X \leq (0.7-0.8) \cdot X_{\text{Sat}}$. С другой стороны, при $X > X_{\text{Sat}}$

$$\mu_{\text{mix}} = T \ln(X/X_{\text{Sat}}). \quad (6)$$

Кривые, отвечающие зависимостям (5) и (6), пересекаются при $X \sim 0.75 X_{\text{Sat}}$ (кривые 1 и 3 на рис. 2). Поэтому, учитывая, что точная зависимость $\mu_{\text{mix}}(X)$ неизвестна, считалось, что потенциал смешения имеет минимум при $X_m = \gamma X_{\text{Sat}}$, $\gamma = 0.75$, определяется при

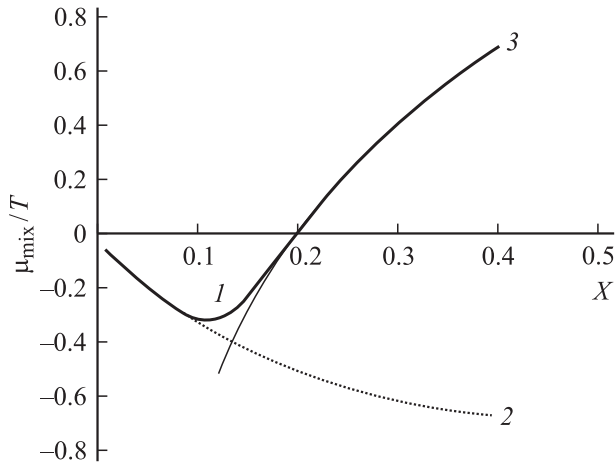


Рис. 2. Свободная энергия смешения в расчете на один атом расплава углерода в металле как функции мольной доли углерода: 1 — зависимость, используемая в расчете (жирная линия); 2 — случай идеального раствора (пунктир); 3 — зависимость при $X > X_{\text{Sat}}$.

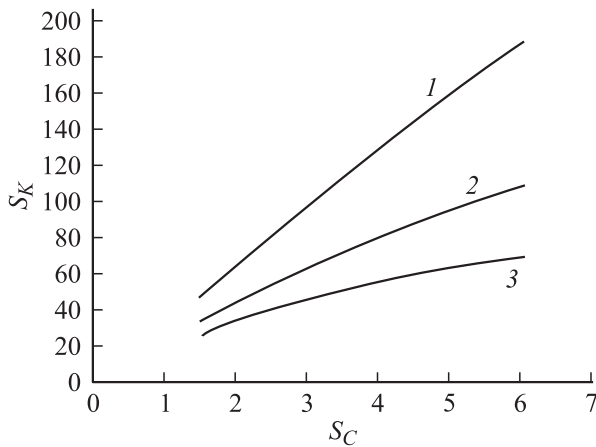


Рис. 3. „Линии раздела“ областей с преимущественно металлическими каплями и каплями с большим содержанием углерода в зависимости от температуры (T): 1 — 0.12, 2 — 0.16, 3 — 0.20 eV.

$X < X_m$ по формуле (5) и не рассматривается правее точки X_m .

Зависимости $X_{\text{Sat}}(T)$ для металлов группы железа известны из литературы [16]. В данной работе использовалась зависимость $X_{\text{Sat}}(T)$ для железа $X_{\text{Sat}} = \exp(-0.112/T - 0.8635)$, где температура T выражена в eV.

Критический размер капли g_* , необходимый для начала конденсации, зависит от X и определяется из условия $\partial N_g / \partial g = 0$

$$g_*^{1/3} = \frac{8}{3} \frac{\pi \cdot r_L^2 \sigma}{T} \times \frac{1}{X \ln S_C + (1 - X) \ln S_K - \mu_{\text{mix}}/T + 9/2g}, \quad (7)$$

что аналогично результату для чистого вещества

$$g_*^{1/3} = \frac{8}{3T} \frac{\pi \cdot r_L^2 \sigma}{\ln S + 4/g_*} \quad [11].$$

Поведение функции распределения капель $N_g(X)$ нетрудно проанализировать численно, задавая сначала μ_{mix}/T в виде (5) вплоть до точки X_{Sat} , а затем в виде (6) при $X > X_{\text{Sat}}$.

Результат оказывается следующим. При большом пересыщении углеродного пара $S_C \gg S_K$ термодинамически выгодными являются насыщение углеродом капли с $X = X^{(1)} \sim \gamma X_{\text{Sat}}$. В противоположном случае $S_K \gg S_C$ оптимальными являются капли с небольшим содержанием углерода $X = X^{(2)} \neq 0$. Отличие $X^{(2)}$ от нуля связано с тем, что при $X \rightarrow 0$ производная $d\mu_{\text{mix}}/dX$ имеет логарифмическую особенность. Поэтому растворение в капле некоторого очень малого количества углерода всегда выгодно даже в случае пара, предельно обедненного углеродной составляющей.

„Линии раздела“ первого и второго случаев в зависимости от температуры построены на рис. 3 в осях S_C , S_K . К оси S_C прилегает область, где оптимальными являются капли с $X = X^{(1)}$, к оси S_K — с $X = X^{(2)}$. Вдоль линий раздела $N_g(X)$ почти не зависит от X , т. е. распределение капель по размерам характеризуется большой дисперсностью.

В случае гетерогенной конденсации $S_C \gg S_K$. Это связано с тем, что как уже говорилось во Введении, теплота испарения углерода $q_C \sim 7.2$ eV почти вдвое больше теплоты испарения металлов q_K . Поэтому по мере расширения газовой смеси из области, где углерод и металл существуют только в виде пара, концентрация насыщенного пара углерода

$$N_C^{(S)} = N_C^{(S)}(T_0) \exp\left[-\frac{q_C}{T} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (8)$$

падает гораздо быстрее аналогичной функции металлического пара и парциальное пересыщение углеродного пара растет гораздо быстрее.

3. Учет размерных эффектов

Как показало дальнейшее рассмотрение [7], критический размер кластера, необходимый для начала конденсации в типичных условиях дуги, может составлять лишь десятки атомов. В этих условиях теория Френкеля формально неприменима и необходимо оценить, насколько размерные эффекты влияют на интересующие нас результаты.

Наиболее эффективный, на наш взгляд, вариант описания малых кластеров чистого вещества ($g \leq 30$) предложен в [17,18]. Для малых кластеров из атомов, взаимодействующих посредством парного и аддитивного потенциала, статсумма по внутренним степеням свободы

связывалась в [17,18] с константой равновесия K_2 для реакции образования димера

$$Z_g = (\lambda_1^3 K_2)^{g-1}, \quad (9)$$

так что $\mu_g = T \ln(N_g \cdot \lambda_g^3) + (g-1)T \ln(\lambda_1^3 K_2) + T \ln Z_{\text{rot}}^{(g)}$.

Для кластеров, промежуточных между малыми кластерами и каплями, в [17] использовалась экстраполяция

$$\begin{aligned} \mu_g = T \ln(N_g \cdot \lambda_g^3) + (g-1)\mu_L \\ + \ln Z_{\text{rot}}^{(g)} + (g-1)[T \ln(K_2 \lambda_1^3) - \mu_L] \end{aligned} \quad (10)$$

— аналог соотношения (1), где введено число поверхностных атомов g_0 . Связь g_0 с числом „объемных“ атомов $g_1 = g - g_0$ имеет вид

$$g_0 = 3\omega g_1^{2/3} + 3\omega \Lambda g_1^{1/3} + \omega \Lambda^2. \quad (11)$$

Безразмерный параметр ω связывает макроскопическую характеристику капли — поверхностное натяжение и микроскопическую — константу равновесия K_2

$$\omega = \frac{4\pi}{3} \frac{\sigma_0 r_L^2}{T \ln(K_2 N_1^{(s)})}, \quad (12)$$

безразмерная длина Λ имеет смысл толщины поверхностного слоя атомов в единицах r_L .

При таком подходе равновесная функция распределения кластеров с небольшим числом атомов приобретает вид

$$N_g = A_{\text{rot}} g^4 N_1 S^{g-1} \exp\left(-\frac{4\pi\sigma \cdot r_L^2}{3\omega} (g_0 - 1)\right). \quad (13)$$

Для исследованной в [18] группы металлов $\omega \sim 0.8$, $\Lambda \approx \omega/2 \approx 1.6$. Однако разность $\delta = \Lambda - 2\omega$, позволяющая учесть размерные эффекты в предложенном подходе, является малой разностью больших чисел и не может быть оценена из общих соображений даже в случае чистого вещества. Поэтому величина δ для расплава варьировалась.

В двухкомпонентном случае обобщение статсумы (9) должно учитывать варианты расположения атомов разных сортов в пределах данной виртуальной цепи. Такой расчет аналогичен расчету конфигурационного интеграла в решеточных моделях [19] и его результат можно написать сразу

$$\begin{aligned} \ln Z_g = \ln \frac{g!}{k!c!} + (g-1) \cdot \left((1-X)^2 \ln \frac{K_{KK}}{\lambda_K^3} \right. \\ \left. + X^2 \ln \frac{K_{CC}}{\lambda_C^3} + 2X(1-X) \ln \frac{K_{KC}}{(\lambda_K \lambda_C)^{3/2}} \right), \end{aligned} \quad (14)$$

где K_{KK} , K_{CC} , K_{KC} — константы равновесия димеров, составленных из атомов катализатор—катализатор, углерод—углерод и углерод—катализатор.

При $g = c$ ($X = 1$) или $g = k$ ($X = 0$) (однокомпонентная капля) выражение (14) переходит в (9).

Выражение для химического потенциала имеет теперь вид

$$\begin{aligned} \mu_g = T \ln(N_g \lambda_g^3) + (g-1)\mu_L + \ln Z_{\text{rot}} + (g_0-1) \\ + (g_0-1) \left((1-X)^2 \ln \frac{K_{KK}}{\lambda_K^3} + X^2 \ln \frac{K_{CC}}{\lambda_C^2} \right. \\ \left. + 2X(1-X) \ln \frac{K_{KC}}{(\lambda_K \lambda_C)^{3/2}} + \frac{1}{g_0-1} \ln \frac{(g_0-1)!}{k!c!} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

Постоянные K_{KK} , K_{KC} необходимо рассчитывать из межатомных потенциалов взаимодействия с участием атомов переходных металлов. Эти потенциалы чрезвычайно сложны и результат расчета не может быть достаточно достоверным. С другой стороны, если предположить, что универсальность параметров ω , Λ сохраняется при переходе к сплавам, обобщение выражения (4) как функции распределения капель имеет вид

$$\begin{aligned} N_g = A_{\text{rot}} N_K^{1-X} N_C^X g^{9/2} A_{KC} (S_K^X S_C^{1-X})^{g-1} \\ \times \exp\left(- (g-1) \frac{\mu_{\text{mix}}}{T} - (g_0-1) \frac{4\pi\sigma_0 \cdot r_L^2}{3\omega T}\right). \end{aligned} \quad (16)$$

Выражение (16) наряду с более простой формулой (4) использовалось при расчете скорости взрывной конденсации капель расплава в [7].

4. Стационарная скорость конденсации

Выражения (4), (16) позволяют рассчитать стационарную скорость конденсации капель. Скорость конденсации естественно определять как поток капель через узкое место процесса конденсации — окрестность точки (c^*, k^*) критического размера кластера в пространстве числа атомов (c, k) . При этом молярная доля углерода в докритической области пространства числа атомов остается оптимальной и составляет единицы или даже десятки процентов в зависимости от температуры. В случае конденсации капель на нейтральных атомах поток зарождающихся капель через узкое место (максимум энергии Гиббса) определяется, как и в случае чистого вещества, соотношением

$$J(g) = N_g^{(0)} \Omega V_T N_1 \left| \frac{\partial y}{\partial g} \right|, \quad (17)$$

где $\Omega = \pi r_L^2 g^{2/3}$ — сечение реакции присоединения атома к кластеру, y — относительная заселенность кластеров с числом атомов катализатора k .

Если рассматривать g как непрерывную величину, y и J определяются из стационарного уравнения диффузии

$$\frac{\partial}{\partial g} \left(N_1 N_g^{(0)} \frac{\partial y}{\partial g} \right) = 0$$

и имеют вид

$$y_g = \int_g^\infty \frac{dg'}{\Omega N_{g'}^{(0)}} \left(\int_1^\infty \frac{dg'}{\Omega N_{g'}^{(0)}} \right)^{-1},$$

$$J = V_T N_1 \left(\int_1^\infty \frac{dg}{\Omega N_g^{(0)}} \right)^{-1}. \quad (18)$$

Если не учитывать размерные эффекты, то после подстановки (4) этот результат приводится к виду

$$J = \frac{N_C}{N_L} g_*^{9/2} B \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m}} \times \frac{(N_C X)^X (N_K (1-X))^{1-X}}{S_C^X S_K^{1-X}} \exp\left(-\frac{G_m}{T}\right), \quad (19)$$

$$B = A_{\text{rot}} \left(\frac{A_C X + A_K (1-X)}{A_C^X A_K^{1-X}} \right)^{3/2}, \quad (20)$$

$$G_m = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3(x)}{n_L^2 T^3} \frac{1}{\left(X \ln \frac{s_c}{X} + (1-X) \ln \frac{s_k}{1-X} \right)^2}. \quad (21)$$

Множитель $(S_C^X S_K^{1-X})^{-1}$ в (19) аналогичен поправке Кортни S^{-1} к классическому результату расчета скорости конденсации [20].

При учете размерных эффектов в (19)–(21) необходимо сделать замену

$$\sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m}} \rightarrow \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m} \frac{1 - \delta/g_*^{2/3}}{1 + \delta/g_*^{2/3}}}, \quad g_*^{9/2} \rightarrow \frac{g_*^{9/2}}{1 + \delta/g_*^{2/3}},$$

$$G_{\text{max}} \rightarrow \frac{G_{\text{max}}}{(1 + \delta/g_*^{2/3})^3} \left(1 - \frac{6\delta}{g_*^{1/3}} + \frac{3\delta}{g_*^{2/3}} - \frac{1}{\omega g_*^{2/3}} \right).$$

Выводы

Основным результатом работы можно считать получение выражений для стационарной скорости конденсации капель расплава в пересыщенном углеродном паре. Этот результат является базовым при расчете характеристик взрывной и быстрой конденсации в следующей части работы.

Список литературы

- [1] Tu Y., Huang Z.P., Wang D.Z., Wen J.G., Ren Z.F. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. N 21. P. 4018–4020.
- [2] Maruyama S., Kojima R., Miyauchi Y., Chiashi S. // Chem. Phys. Lett. 2002. Vol. 360. N 3–4. P. 229–234.
- [3] Colbert D.T., Smalley R.E. // Perspectives of Fullerene Nanotechnology / Ed. E. Osawa. London: Kluger Academic Publishers, 2002. P. 3–10.
- [4] Saito Y., Koyama T., Kawalata K. // Z. Phys. D. 1997. Vol. 40. P. 421–424.
- [5] Alvarez L., Guillard T., Savajol J.L. et al. // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 342. P. 7–14.
- [6] Scott C.D., Arepalli S., Nicolaev P., Smalley R.E. // Appl. Phys. A. 2001. Vol. 72A. P. 573–580.
- [7] Алексеев Н.И. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 51–57.
- [8] Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 10. С. 41–50.
- [9] Hunter J.M., Fye J.L., Jarrold M.F. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 3. P.1785–1795.
- [10] Hunter J.M., Fye J.L., Roskamp E.J., Jarrold M.F. // J. Phys. Chem. 1998. Vol. 3. P. 1810–1818.
- [11] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
- [12] Вагнер К. Термодинамика сплавов. М.: Гос. науч.-техн. изд-во литературы по черной металлургии, 1957. 180 с.
- [13] Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1981. 1232 с.
- [14] Витусевич В.Т., Билецкий А.К. // Изв. АН СССР. Металлы. 1988. № 4. С. 61–64.
- [15] Бурyleв Б.П. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1963. № 2. С. 5–8.
- [16] Кузнецов И.С. // Изв. АН СССР. Металлы. 1977. № 1. С. 89–93.
- [17] Жуховицкий Д.И. // ЖФХ. 1993. № 10. С. 1962–1967.
- [18] Zhukhovitskii D.I. // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 101. N 6. P. 5076–5080.
- [19] Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М., 1963. 292 с.
- [20] Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. Вып. 11–12. С. 525.