

01;03

Расчет газоплазменной струи, формируемой дугой в дуговом методе производства фуллеренов

© Н.И. Алексеев, Г.А. Дюжев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Nlalekseyev@ilip.itc.etu.ru, aleks@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 3 августа 2004 г.)

Проведен расчет двухкомпонентной веерной газовой струи, формируемой в разрядном зазоре камеры для производства фуллеренов. Показано, что при типичных для производства фуллеренов условиях достаточную точность определения усредненных характеристик струи можно получить, используя известное решение для струи несжимаемой жидкости. На основе проведенного расчета, простой модели перехода от зазора к струе и разработанной ранее кинетики образования фуллеренов построены зависимости выхода фуллеренов от непосредственно наблюдаемых экспериментальных параметров: тока, давления гелия, ширины зазора и радиуса электродов. Рассчитанные зависимости хорошо согласуются с экспериментом. Проведенный расчет является базой рассмотрения кинетики образования фуллеренов в реальной камере конечных размеров и заданной геометрии.

Введение

Как известно, фуллерены являются одним из перспективных материалов для ряда современных технологий и их применение сдерживается лишь высокой ценой производства. Несмотря на информацию о возможности получения фуллеренов в промышленных количествах путем сжигания углеводородов [1], основная масса производимых в мире фуллеренов извлекается из фуллереносодержащей сажи, образующейся в дуговом разряде с графитовыми электродами в буферном газе [2,3]. Недостатком этого метода с коммерческой точки зрения является его высокая энергозатратность [1], однако возможности метода явно не исчерпаны. В частности, его развитие может быть связано с совершенствованием газодинамики разрядной камеры.

Такой подход, однако, требует серьезной теоретической проработки, связанной с одновременным рассмотрением газодинамики конкретной камеры и кинетики образования фуллеренов. Основой для решения газодинамической задачи может быть квазиодномерный расчет параметров плазмы в разрядном зазоре, проведенный в [4]. Расчет кинетики образования фуллеренов может базироваться на квантово-химическом моделировании сборки фуллереновых молекул из многокольцевых углеродных кластеров, проведенном в [5], и обобщения его результатов для описания всего процесса эволюции углерода от атомов к фуллеренам при охлаждении пара [6]. Однако совместное рассмотрение кинетики сборки фуллеренов и газодинамики конкретной камеры требует предварительного рассмотрения ряда задач, которые и являются темой настоящего сообщения. К таким задачам относятся следующие.

1) Отработка расчета газодинамики свободной газовой струи, учитывающего ее двухкомпонентность (углерод и буферный газ — гелий), неизотермичность и веерную (или радиально-щелевую [7,8]) геометрию. Необходи-

мость решения этой задачи связана с двумя причинами: а) поле скоростей в струе определяет течение газа во внешней по отношению к струе области пространства, б) в нашей ранней работе [6] эволюция углеродного пара от атомов к фуллеренам анализировалась как эволюция малой примеси в свободной струе несжимаемой жидкости. Использование столь сильного упрощения в [6] никак не обосновывалось и было связано лишь с тем, что теория свободных турбулентных струй несжимаемой жидкости достаточно проста и подробно разработана [7–9].

2) Получение на базе сделанного расчета зависимостей абсолютного и процентного выхода фуллеренов от начальных характеристик струи: начальной скорости V_0 на срезе межэлектродного зазора, начальной температуры T_0 и начальной концентрации углеродного пара $n_C^{(0)}$, аналогичных зависимостям, полученным в [6].

3) Построение зависимости выхода фуллеренов от наблюдаемых параметров дуги — тока, давления и геометрических характеристик зазора. Для решения такой задачи необходимо предложить адекватный метод перехода от результатов квазиодномерного расчета дуги, проведенного в [4], к параметрам V_0 , T_0 , $n_C^{(0)}$, не определяемым из такой модели.

Напомним основные характеристики дугового метода производства фуллеренов. Разряд горит в парах гелия (в дальнейшем — газа) при давлении 100–300 Торр, причем давление в 100 Торр считается оптимальным [3]. Плазмообразующим веществом является углерод, испаряющийся с поверхности анода. В наших лабораторных установках диаметр графитовых электродов обычно составлял $2r_0 \approx 6$ мм; примерно такую же величину имеет оптимальный межэлектродный зазор $2b_0$. В полупромышленной установке [10] нами использовались электроды большего диаметра $2r_0 \approx 10–12$ мм при ширине зазора в $2b_0 = 2–3$ мм, а рабочее давление было увеличено до 300 Торр.

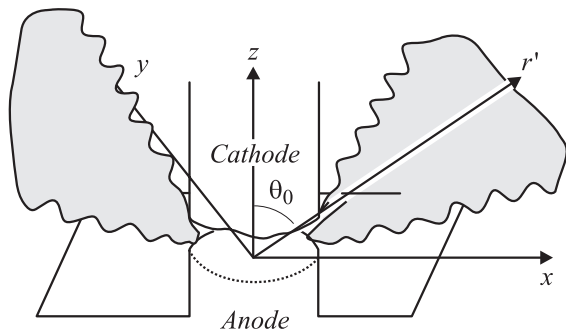


Рис. 1. Разрядный зазор, направление струи (ось r), обозначенной заливкой, и выбор осей координат.

Как следует из расчета [4], плазма в разряде близка к локальному термодинамическому равновесию и имеет температуру в центре зазора $T_0 \sim 0.8-1.0 \text{ eV}$. В этих условиях углерод существует лишь в виде атомов и ионов. По мере удаления от области дуги углеродный пар охлаждается, и можно с долей условности говорить о его конденсации, которая завершается образованием фуллеренов [6] и других компонентов фуллереносодержащей сажи. Непосредственное образование фуллеренов происходит на расстоянии $x \sim 2.0-3.5 \text{ cm}$ от оси дуги [11] (здесь и ниже буквой x обозначается радиальная координата в цилиндрической системе координат, ориентированной вдоль оси разряда, буквой r — в сферической (рис. 1), ось разряда z направлена от анода к катоду, координата z называется поперечной).

Расчет, сделанный в [4], позволяет рассчитать ход концентрации углерода и температуры поперек зазора при любом заданном токе, давлении и ширине зазора. На его основе можно перейти к приближенному рассмотрению радиального газоплазменного потока, в котором и протекает конденсация углеродного пара. Визуальное наблюдение, теоретические оценки начальной скорости потока [6] и эксперименты по осаждению углерода на зонды [11] указывают, что поток является турбулентной газовой струей, однако в оптимальных для производства фуллеренов условиях число Рейнольдса Re не превосходит 20–50. Поэтому при анализе широкого диапазона условий интерес представляет рассмотрение как вязкого, так и турбулентного вариантов струи.

Будем считать, что струя формируется в области источника в результате диффузии углерода от источника к периферии и конвективного течения буферного газа. Визуальное наблюдение показывает, кроме того, что струя образует угол $\theta_0 < \pi/2$ с осью z (рис. 1). Струя является по крайней мере двухкомпонентной (углерод и газ), причем начальные концентрации углерода и газа совпадают по порядку величины. Роли газа и углерода в формировании струи различны. Для углерода область дуги является источником, а любые поверхности — поглотителем. Что касается газа, то его поток в отсутствие внешней прокачки должен быть замкнут в пределах разрядной камеры. Поэтому, учитывая узость разрядного зазора, можно без ограничения общности считать, что

в области $x \sim r_0$ радиальная скорость выноса газа из зазора много меньше скорости углеродного пара. Если считать, кроме того, что полное давление P постоянно, разность скоростей компонент в двухкомпонентной системе [9] в пренебрежении термодиффузией составляет

$$\mathbf{v}_C - \mathbf{v}_g = \frac{DP}{P - n_C T} \left(\frac{\nabla n_C}{n_C} + \frac{\nabla T}{T} \right) \quad (1)$$

и определяет начальную скорость углерода $V_C^{(0)}$, практически совпадающую с начальной массовой скоростью струи V_0 . Индексы C, g в (1) относятся к углероду и газу, концентрация углерода n_C определена как число частиц в единице объема, D — коэффициент взаимодиффузии. Нижний индекс 0 или верхний 0 отвечает значениям величин при $x = r_0$. Дальнейший расчет по (1) подтверждает, что в режимах, оптимальных для производства фуллеренов, скорость $V_C^{(0)} \approx V_0$ действительно составляет 20–50 m/s, что совпадает с оценками, сделанными ранее в [12] из совершенно других соображений.

Изменение параметров газа в турбулентной и вязкой газовой струе

а) Методика расчета турбулентной двухкомпонентной газовой струи при известной начальной скорости струи описана в [7,8] и может быть применена к геометрии веерной струи. Значения радиальной массовой скорости u на оси струи (u_{\max}), относительной массовой концентрации углерода $\xi = n_C m_C / \rho$ на оси (ξ_{\max}), осевой температуры T (T_{\max}) и полуширины струи $\delta(x)$ (здесь и далее индекс t означает осевые значения параметров, индекс ∞ — значения параметров за пределами струи) могут быть рассчитаны на основном участке струи (рис. 2) по методу интегральных соотношений, т.е. из условий сохранения потока импульса, потока

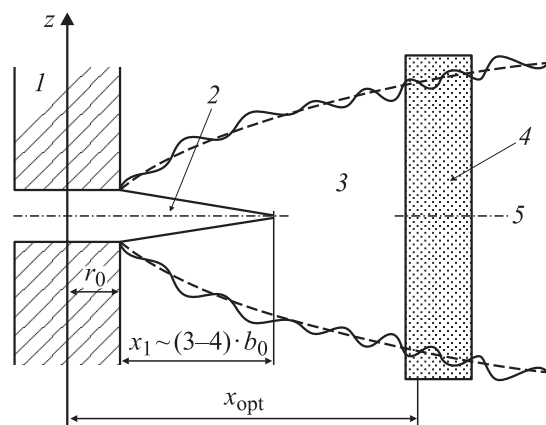


Рис. 2. Структура радиально-щелевой струи в предположении о перпендикулярности направления ее распространения по отношению к оси разряда: 1 — ось разряда, 2 — потенциальное ядро струи, 3 — основной участок струи, 4 — область образования фуллеренов, 5 — осевая плоскость струи.

избыточной энтальпии $i - i_\infty$, потока углерода

$$2\pi \int_0^{\delta(x)} dz \rho x u^2 = 2\pi r_0 b_0 \rho_0 u_0^2, \quad (2)$$

$$2\pi \int_0^{\delta(x)} dz \rho x u (i - i_\infty) = 2\pi r_0 b_0 \rho_0 u_0 (i_0 - i_\infty), \quad (3)$$

$$2\pi \int_0^{\delta(x)} dz \rho x u \xi = 2\pi r_0 b_0 \rho_0 u_0 \xi_0 \quad (4)$$

(где ρ — плотность газовой смеси), и интегрального соотношения энергии [7]

$$2\pi \frac{d}{dx} \int_0^{\delta(x)} dz \rho x u^3 = 2\pi x \int_0^{\delta(x)} dz \rho \langle u'V' \rangle \frac{\partial u}{\partial y}, \quad (4')$$

дополненных предположением о поперечной форме кривых скорости $f_u = u/u_{\max}$, концентрации $f_\xi = \xi/\xi_{\max}$, избыточной энтальпии и корреляционной функции $\langle u'V' \rangle$ турбулентных пульсаций радиальной скорости u и поперечной скорости V . Температура T_{\max} за пределами струи считалась нами постоянной во всей камере. Это возможно в силу того, что источником струи является не только межэлектродный зазор, но и прилегающая к нему очень узкая часть боковой поверхности анода, разогретая до температуры 2000–3000 К. За пределами этой части температура анода, как показывает расчет [4], резко падает до 1500–1200 К, и относительное изменение этой величины за пределами струи несоизмеримо с относительным изменением температуры вдоль оси струи.

Если использовать вместо интегрального соотношения (4') более простое условие

$$q d\delta/dx = 2/(1 + \rho_\infty/\rho_{\max}) \quad (5)$$

с эмпирической константой $q = 0.26$ [9], считать профили избыточной энтальпии и концентрации f_ξ идентичными, задача сводится к решению трех уравнений с тремя неизвестными функциями от x : полуширина струи δ , безразмерная скорость $U_{\max} = u_{\max}/u_0$ и безразмерная концентрация углерода $\gamma_{\max} = \xi_{\max}/\xi_0$:

$$x\delta(x)U_{\max}^2 \int_0^1 d\Lambda f_u^2(\Lambda) \frac{1 - f_\xi(1 - \mu)}{1 - f_\xi(1 - \mu\tau)} \frac{1}{1 - \xi_0 f_\xi \gamma_{\max}(1 - \mu)} = \frac{r_0 b_0}{\tau} \frac{1}{1 - \xi_0(1 - \mu)},$$

$$x\delta(x)U_{\max}\gamma_{\max} \int_0^1 d\Lambda f_u f_\xi \frac{1 - f_\xi(1 - \mu)}{1 - f_\xi(1 - \mu\tau)} \frac{1}{1 - \xi_0 f_\xi \gamma_{\max}(1 - \mu)} = \frac{r_0 b_0}{\tau} \frac{1}{1 - \xi_0(1 - \mu)},$$

$$q \frac{d\delta}{dx} = \frac{2}{1 + \tau(1 - \xi_0 \gamma_{\max}(1 - \mu))}. \quad (6)$$

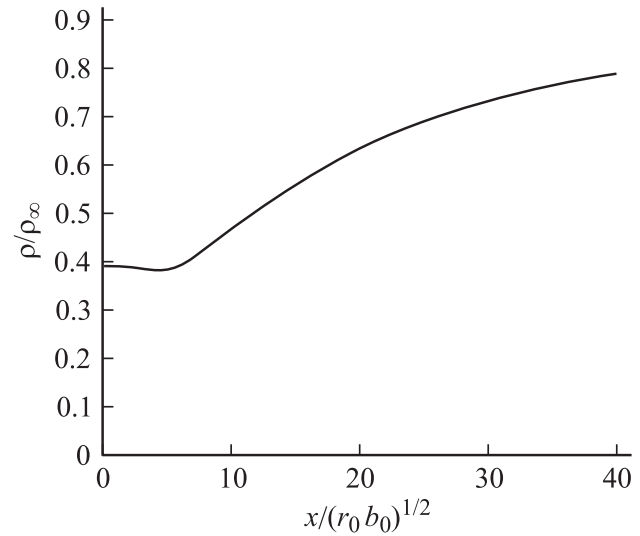


Рис. 3. Изменение плотности газовой смеси углерод–буферный газ (гелий) вдоль оси струи. Параметр „перегрева“ струи $\tau = 6$, относительное парциальное давление углерода на срезе разрядного зазора $n_C^{(0)}T_0/P = 2/3$, $T_0 = 0.6$ eV, $T_\infty = 0.1$ eV.

В (6) отношение массы атома газа к массе атома углерода $\mu = m_g/m_C = 1/3$, параметр $\tau = T_0/T_\infty$ характеризует начальный „разогрев“ струи. В качестве профиля скорости в поперечном сечении струи использовался профиль Гиневского $f_u(\Lambda) = 1 - 8\Lambda^2 + 6\Lambda^3 - 3\Lambda^4$ [8]. Для профиля концентрации и избыточной энтальпии использовалось экспериментальное соотношение $f_\xi(\Lambda) = f_u(\Lambda \cdot Pr)$, $Pr = 0.6$ [8], предполагающее, что тепловая граница струи является внешней по отношению к границе скорости. При переходе от профиля энтальпии к профилю температуры в (3) и третьей формуле в (6) полагалось, что углерод, как и гелий, остается все время одноатомным.

Система (6) решалась методом итераций при каждом x . В частном случае нагретой струи тяжелого углеродного пара, бьющей в легкий буферный газ, решение резко упрощается в силу того, что плотность бинарной газовой смеси вдоль оси струи меняется незначительно. Так, на рис. 3 показано изменение относительной плотности смеси ρ/ρ_∞ , рассчитанное при $\tau = 6$, $P/n_C^{(0)}T_0 = 3/2$. Такое соотношение параметров вполне типично для режимов, интересных с точки зрения производства фуллеренов. В этом случае отношение ρ_0/ρ_∞ составляет $\rho_0/\rho_\infty \sim 1/2$ (т.е. сравнительно мало отличается от 1), и это позволяет использовать в качестве начальной итерации известное решение задачи об основном участке верной струи, полученное для несжимаемой жидкости [8],

$$\frac{u_{\max}}{u_0} = \frac{1}{\sqrt{A_2}} \sqrt{\frac{b_0}{12kr_0}} \frac{1}{\sqrt{(x^2/r_0^2) - 1}}, \quad (7)$$

$$\frac{n_{\max}}{n_0} = \frac{\xi_{\max}}{\xi_0} = \frac{T_{\max} - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} = \frac{\sqrt{A_2}}{A_{u\xi}} \sqrt{\frac{b_0}{12\kappa r_0}} \frac{1}{\sqrt{(x^2/r_0^2) - 1}}, \quad (8)$$

$$\delta = 12\kappa r_0 \left(\frac{x}{r_0} - \frac{r_0}{x} \right), \quad (9)$$

где

$$A_p = \int_0^1 d\Lambda f_u^p(\Lambda), \quad A_{u\xi} = \int_0^1 d\Lambda f_u(\Lambda) f_{\xi}(\Lambda),$$

$\kappa \approx 0.01$ — феноменологический параметр турбулентной теории [8] (он соотносится с параметром a , используемым в [7] примерно как $\kappa \approx a/10$).

Расчет показывает, что относительное отличие кривой скорости от нулевой итерации даже в начальной части основного участка струи не превосходит 15% и по мере удаления от источника еще более уменьшается. Этот результат ожидаем, так как в приведенном в [9] расчете струи, разогретой до $\tau = 6$ (правда, в плоской геометрии), относительное уменьшение скорости по сравнению с $\tau = 1$ не превосходит 2 даже в случае струи того же газа, когда компенсирующее влияние более тяжелой компоненты отсутствует. Из дальнейшего рассмотрения следует, что в режимах, интересных с точки зрения получения фуллеренов, начальная концентрация углерода и начальная температура газовой смеси настолько высоки, что плотность смеси можно вообще считать постоянной на всем протяжении струи.

Формулы (6) относятся к случаю веерного источника, т.е. предполагают наличие в задаче плоскости симметрии. Случай струи, направленной под углом к поперечному сечению камеры, реализуемый в геометрии фуллереновой дуги, сводится к уравнениям симметричной струи заменой $x \rightarrow r$, $z \rightarrow y$, $u \rightarrow V_r$, $V \rightarrow V_{\theta} + uy/r$ ([13], обозначения координат даны на рис. 1, угол θ отсчитывается от положительного направления оси z).

Решение (7)–(9) относится к основному участку струи. Техника расчета изменения толщины слоя смешения на начальном участке струи (рис. 2) и длины этого участка (где продольная скорость почти не меняется) изложена в [8]. Радиус начального участка x_1 определяется соотношением

$$\kappa \frac{(x_1/b_0)^2 - (r_0/b_0)^2}{2x_0/b_0} = \frac{A_2 - A_3}{2A_2A_4} \quad (10)$$

и составляет примерно $3-4b_0$. Как показывает дальнейший расчет, влияние учета начального участка струи на конечный результат крайне незначительно.

б) При малых начальной концентрации углерода и начальной скорости струи число Рейнольдса может составлять всего несколько единиц и методический интерес представляет расчет задачи о вязкой струе

газа. Углерод может рассматриваться в этом случае как малая примесь. Такой расчет выполнен в [14] для плоскопараллельной геометрии с помощью преобразования Дородницына [9]. Аналогичное рассмотрение нетрудно выполнить и для веерной геометрии. В приближении пограничного слоя [13,15] полная система уравнений, описывающих вязкую веерную струю, включает уравнение непрерывности, уравнения Навье–Стокса, уравнение баланса энергии и уравнение состояния газа, имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho x u) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho x V) = 0, \quad (11)$$

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho V \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\eta \frac{\partial u}{\partial z} \right), \quad (12)$$

$$\rho u \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{5}{2} T \right) + \rho V \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{5}{2} T \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\chi \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \sigma'_{ik} \frac{\partial V_i}{\partial x_k}, \quad (13)$$

$$P = \frac{\rho T}{m_g} = \text{const},$$

где член $\sigma'_{ik}(\partial V_i/\partial x_k)$ описывает вязкие потери энергии; ρ , η и χ — плотность, вязкости и теплопроводность газа.

При большом градиенте температуры и малых скоростях газа вязкими потерями в балансе энергии (14) можно пренебречь. Тогда из сравнения (12) и (13) видно, что

$$T \left(\frac{5\eta}{2\chi} \mathbf{r} \right) \sim V(\mathbf{r}).$$

Отношение χ/η составляет $\chi/\eta = 3/2$ в элементарной и $\chi/\eta \geq 15/4$ в строгой кинетической теории газов [16]. Для инертных газов $\chi/\eta = 15/4$ с точностью 5%, так что $T(\mathbf{r}) \sim V(0.7 \cdot \mathbf{r})$. Если $\chi/\eta = 5/2$, профили радиальной скорости u и T полностью соответствуют друг другу

$$T = T_0 \frac{u}{u_0} + T_{\infty} \quad (15)$$

и этот результат справедлив как для основного, так и для начального участков струи.

В предположении (15) система (11)–(14) допускает решение в двух случаях: $\eta = \eta_0 = \text{const}$ и $\eta \sim T$. Так как реально вязкость ведет себя как $\eta \sim T^{0.6}$ [17], полезно получить оба точных решения и сравнить следующие из них результаты.

При $\eta = \text{const}$ решение уравнения непрерывности в области $T \gg T_{\delta}$ тривиально $V/u = -z/x$ и уравнение Навье–Стокса $x(\partial u/\partial x) - z(\partial u/\partial z) = \xi \cdot x(\partial^2 u/\partial z^2)$ (где $\xi = T_0 \eta / m P u_0$) после перехода к переменным $\Omega = xz$, $\xi = x^3/3$ превращается в уравнение диффузии на бесконечной оси. Его решение при $2b_0 \ll r_0$ и $x \gg b_0$ имеет вид

$$u = \frac{6b_0 r_0 u_0}{\xi \sqrt{\pi(x^3 - r_0^3)}} \exp \left(-\frac{3x^2 z^2}{4\xi \cdot (x^3 - r_0^3)} \right), \quad (16)$$

так что при $x \gg r_0$ и одновременно $T \gg T_{\max}$ ширина струи ведет себя $\delta \sim \sqrt{x}$, а $u_{\max} \sim 1/x^{3/2}$.

При $\eta \sim T$ система (11)–(14) сводится к уравнениям несжимаемой вязкой жидкости преобразованием Дородницына $V \rightarrow \bar{V} = (\rho/\rho_0)V + u(\partial Y/\partial x)$, $z \rightarrow Y = \int_0^z dy'(\rho/\rho_0)$ и достаточно воспользоваться известным решением, задав лишь дополнительно связь между u и T .

Для веерного источника в несжимаемой жидкости [13] асимптотика скорости u составляет

$$u = (\omega^2/2\nu x)/\text{ch}^2 \frac{\omega(z/x)}{2\nu}, \quad (17)$$

где $\nu = \eta_0/\rho_0$, постоянная ω определяется из условия сохранения потока импульса в струе.

В случае газа (17) (с учетом (15)) превращается в интегральное уравнение относительно u , решение которого не вызывает затруднений

$$\begin{aligned} & \frac{2u_0}{\sqrt{2\nu}} \left(\frac{T_0}{T_0 - T_\infty} \right) \cdot |z| \\ &= \sqrt{\frac{\omega^2}{2\nu} - ux} + \frac{\varepsilon \cdot u_0 x}{\sqrt{\omega^2/2\nu}} \ln \frac{\sqrt{\omega^2/2\nu} + \sqrt{\omega^2/2\nu - ux}}{\sqrt{\omega^2/2\nu} - \sqrt{\omega^2/2\nu - ux}}, \end{aligned} \quad (18)$$

где $\varepsilon = T_\infty/(T_0 - T_\infty)$.

Учитывая, что $\varepsilon \sim 0.1 \ll 1$, последнее слагаемое в (18) можно отбросить и записать решение при $|z| < \omega/u_0$ в виде

$$ux = \frac{\omega^2}{2\nu} \left(1 - \frac{u_0^2 z^2}{\omega^2} \right), \quad (19)$$

т.е. $u_{\max} \sim 1/x$, что несколько отлично от зависимости $u_{\max} \sim 1/x^{3/2}$ в (16). Из (19) видно, что параметр ω/u_0 имеет смысл эффективной ширины струи δ в области $T \gg T_\infty$, составляет несколько см и почти не зависит от x . Постоянная ω , рассчитанная из (18), равна $\omega = (3u_0^2 \eta_0 r_0 d/\rho_0)^{1/3}$.

Из определения массовой скорости $\langle V \rangle$, формулы (1) и уравнения непрерывности для углерода нетрудно получить для концентрации углеродной компоненты n_C

$$\text{div} \left(n_C \langle \mathbf{V} \rangle - D \frac{m_g P}{\rho T} n_C \left(\frac{\nabla n_C}{n_C} + \frac{\nabla T}{T} \right) \right) = 0, \quad (20)$$

где $\langle \mathbf{V} \rangle_x = u$, $\langle \mathbf{V} \rangle_z = V$.

Если концентрация n_C мала и меняется в продольном направлении гораздо медленнее, чем в поперечном (как и скорость u в приближении пограничного слоя), (20) приводится к виду

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} (un_C) - \frac{z}{x} \frac{\partial}{\partial z} (un_C) \\ & - \frac{\partial}{\partial z} \left(D n_C \left(\frac{\partial \ln n_C}{\partial z} + \frac{\partial \ln u}{\partial z} \right) \right) = 0. \end{aligned} \quad (21)$$

Зависимость $D(T)$ при постоянном давлении хорошо описывается формулой Фуллера–Шлеттера $D(T) \sim$

$\sim T^{1.7}$ [16]. Поэтому для простоты, как и ранее, были рассмотрены два случая: $D(T) \sim T$ и $D(T) \sim T^2$. Если $D(T) \sim T$, (21) преобразуется к уравнению

$$\frac{\partial}{\partial x} (un_C) - \frac{z}{x} \frac{\partial}{\partial z} (un_C) - \frac{D_0}{u_0} \frac{\partial^2}{\partial z^2} (un_C) = 0,$$

совпадающему с точностью до замены ξ на $\lambda = D_0/u_0$ с уравнением для скорости u . Отсюда

$$un_C \sim \frac{1}{x^{3/2}} \exp \left(-\frac{3z^2}{4\lambda \cdot x} \right). \quad (22)$$

Скорость углерода при малой плотности углерода определяется соотношением $\mathbf{V}_C = \mathbf{V} - D \cdot \nabla \ln(un_C)$, так что при $D \sim T$ $(\mathbf{V}_C)_z = uz/2x$, $(\mathbf{V}_C)_x \approx u$.

На основе этих зависимостей нетрудно показать далее, что область наиболее интенсивной генерации фуллеренов лежит не на оси струи (что и наблюдается в эксперименте). Действительно, как было установлено в [6], непосредственная сборка молекулы фуллерена происходит в узком интервале около температуры $T_{\text{opt}} \approx 0.25 \text{ eV}$ как трансформация в фуллерен его непосредственного предшественника — двух- или трехкольцевого углеродного кластера в среде буферного газа. В случае $\nu = \text{const}$, $\eta = \rho\nu \sim T$ это место, как следует из (15), (19), отвечает поверхности вращения параболы

$$T_{\text{opt}} = \frac{T_0}{u_0} \frac{\omega^2}{2\nu x} \left(1 - \frac{u_0^2 z^2}{\omega^2} \right). \quad (23)$$

С другой стороны, сам процесс трансформации может происходить лишь в том случае, что углерод уже прошел необходимые этапы эволюции от атомов до многокольцевых кластеров [5,6]. Эти этапы включают собирание углеродных атомов в цепочки, скручивание цепочек в кольцевые кластеры и соединение кольцевых кластеров между собой. Все эти преобразования, рассматриваемые как химические реакции, имеют весьма малые энергии активации (в пределах 1 eV, как показано в [5,6]) и протекают при сравнительно высокой температуре. Поэтому можно для простоты полагать, что общее время прохождения этих этапов t' не слишком сильно зависит от температуры в отличие от непосредственной сборки фуллеренов из многокольцевых кластеров, которая имеет большую энергию активации и критическим образом зависит от температуры [6]. Поэтому „степень готовности“ к сборке, т.е. наличие достаточного для сборки фуллеренов количества многокольцевых кластеров, можно грубо оценить из условия $t' = t$, где t — характерное время движения вдоль линии тока примеси, проходящей через данную конечную точку с координатами (x, z) . При $\eta \sim T$ эти координаты связаны с начальными координатами (x_S, z_S) соотношением $z = z_S \cdot (x/x_S)^{1/2}$, а время движения вдоль линии тока составляет

$$t = \frac{2\nu \cdot x^2}{\omega^2} \frac{\omega^2}{u_0^2 z^2} \left(\frac{\omega^2}{u_0^2 z^2} \ln \frac{1}{1 - u_0^2 z^2/\omega^2} - 1 \right). \quad (24)$$

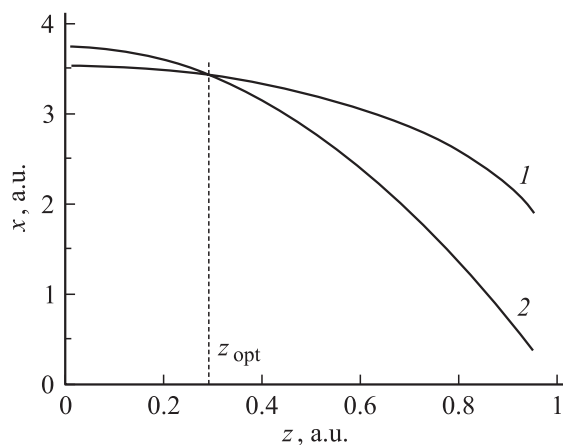


Рис. 4. Линия готовности (1) и линия оптимального производства фуллеренов (2).

Поверхность вращения, определяемую соотношением (24) при $t = t'$, можно называть поверхностью готовности. Хотя величина t' достаточно условна, очевидно, что поверхность готовности должна пересекать ось $z = 0$ раньше достижения оптимальной температуры, т.е. оптимальная координата трансформации в фуллерен x_{opt} больше величины $(T_0/u_0) \cdot (\omega^2/2\nu T_{\text{opt}})$ в (23). Численный анализ показывает, что при реальных параметрах расчета „поверхность готовности“ (линия 1 на рис. 4) пересекает кривую (23) (линия 2) при $z = z_{\text{opt}} < \omega/u_0$, а при $|z| > z_{\text{opt}}$ идет выше нее. Таким образом, при $|z| > z_{\text{opt}}$ кластеры еще не готовы к образованию фуллеренов. С другой стороны, именно вблизи точки z_{opt} скорость потока углерода меньше, чем на оси струи, и образование фуллеренов должно идти с максимальной интенсивностью.

Тот же результат, хотя и несколько более громоздким расчетом, получается и в турбулентном расчете в приближении постоянной плотности струи.

Зависимость выхода фуллеренов от параметров разряда

Относительная малость изменения плотности вещества в струе приводит к тому, что зависимости выхода фуллеренов от начальных параметров струи, т.е. от начальной концентрации углерода $n_C^{(0)}$, температуры T_0 и начальной скорости струи $V_C^{(0)}$, практически не отличаются от приведенных в [6]: количество произведенных фуллеренов резко падает с увеличением $V_C^{(0)}$ и уменьшением $n_C^{(0)}$, причем влияние $n_C^{(0)}$ оказывается несколько более сильным.

Техника получения значений этих начальных параметров струи при данном токе и давлении газа была следующей. По разработанному в [4] алгоритму определялся ход концентрации углерода и температуры поперек

межэлектродного зазора (т.е. вдоль координаты z на рис. 1). Средние по зазору от рассчитанных кривых принимались в качестве исходных значений концентрации углерода и температуры при $x = 0$. При вычислении средней концентрации углерода кривые, отвечающие углеродным атомам и ионам, просто суммировались в каждой точке.

Радиальный ход температуры и концентрации до начала основного участка струи $x = x_1$ полагался далее степенным, а показатель степени определялся из условия сшивки по значению в точке x_1 с (8). Отсюда определялась начальная скорость струи при $x = r_0$. Изменение толщины струи при $r_0 < x < x_1$ считалось линейным, а изменение скорости определялась из условия сохранения потока углерода $2\pi x \delta(x) V_C n_C$.

Расчитанные зависимости процента выхода фуллеренов α от тока, давления, зазора и радиуса электродов построены на рис. 5.

По причинам, изложенным в [6], абсолютный выход фуллеренов не поддается точному расчету. Это связано с тем, что величина барьера энергии Гиббса, преодолеваемого при рождении фуллереновой молекулы, не может быть с достаточной точностью рассчитана на основе имеющихся методов квантовой химии. Поэтому процент выхода фуллеренов дан как отношение этой величины к абсолютному максимуму, полученному в результате расчетов.

Зависимость α от плотности тока (рис. 5, а) имеет характерный максимум при плотности тока около 300 А/см^2 , и положение этого максимума весьма слабо зависит от всех остальных параметров. Зависимость α от радиуса электродов r_0 при прочих неизвестных параметрах дуги обнаруживает незначительный рост процент фуллеренов с ростом r_0 (рис. 5, б). Это связано со следующими конкурирующими факторами, отраженными в рамках предложенной модели: а) с ростом r_0 начальная скорость углеродной струи практически не меняется, но несколько увеличивается пространственный масштаб „консервации“ этой скорости в потенциальном ядре, что ведет к уменьшению α ; б) с ростом r_0 в том же потенциальном ядре струи убыстрятся уменьшение концентрации углеродного пара, что также ведет к уменьшению α ; в) разряд оказывается несколько более „горячим“, так как излучение уходит теперь наружу только с периферических областей дуги, которые занимают относительно все меньшую площадь. Это приводит к увеличению как концентрации углерода, так и начальной скорости струи, но влияние первого фактора на увеличение α более сильно [11].

Зависимость α от зазора показана на рис. 5, с и является немонотонной. Снижение α при малом зазоре связано с тем, что за счет сокращения области локального термодинамического равновесия уменьшается концентрация углерода и температура. Другие факторы (относительное уменьшение потерь на излучение, уве-

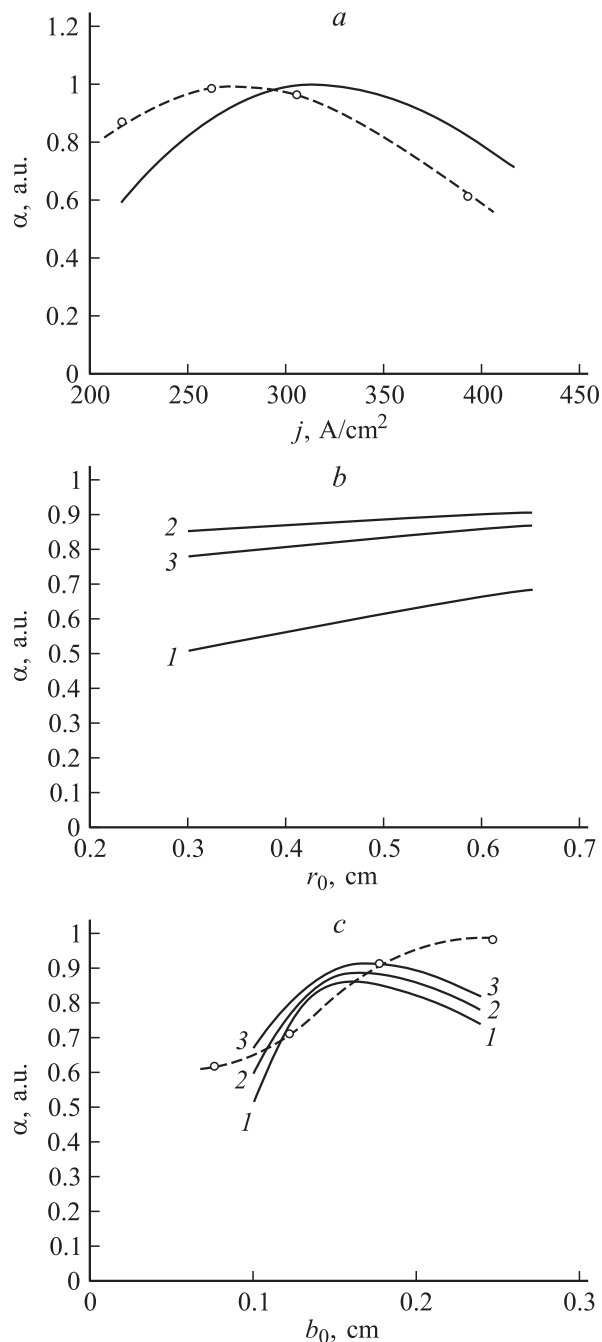


Рис. 5. *a* — зависимость процента фуллеренов в саже α (в а.е.) от плотности тока в дуге. Радиус электродов $r_0 = 0.5$ см, $2b_0 = 0.32$ см, $P = 100$ Торр. Штриховая линия — результат эксперимента. *b* — та же зависимость от радиуса электродов r_0 . Межэлектродный зазор $2b_0$ (см): 1 — 0.20, 2 — 0.32, 3 — 0.45. *c* — та же зависимость от половины межэлектродного зазора b_0 при оптимальном токе. r_0 (см): 1 — 0.30, 2 — 0.45, 3 — 0.6. Пунктир — результат эксперимента.

личение фактора $DP/(P - n_C T)$ в (1) и вместе с ним скорости $V_C^{(0)}$ оказываются менее существенными.

Зависимости, показанные на рис. 5, *a*, *c*, хорошо отвечают нашим экспериментальным результатам, изложен-

ным в [3] (пунктир). Детальное экспериментальное исследование зависимости процента выхода фуллеренов от r_0 (рис. 5, *b*) нами не проводилось. Однако наблюдаемые закономерности качественно соответствуют результатам работы [18].

Выводы

Таким образом, основные результаты данной работы можно сформулировать следующим образом.

1. Наличие горячей области разряда с высокой плотностью углерода и пониженной плотностью газа формируют двухкомпонентную газовую струю.

2. Расчет газовой струи не представляет большой сложности в силу того, что в режимах, интересных для образования фуллеренов, начальный участок струи формируется тяжелой компонентой — углеродом, что обеспечивает незначительность изменения плотности бинарной газовой смеси вдоль оси струи. Это позволяет использовать известное решение для струи несжимаемой жидкости по крайней мере в первом приближении.

3. Образование фуллеренов протекает наиболее интенсивно на периферии струи, а не вдоль ее осевой плоскости. Этот результат справедлив как для турбулентной, так и для вязкой струи.

4. Сочетание одномерной модели разрядного зазора, расчета веерной газовой струи, простой модели перехода от зазора к струе и весьма простой кинетики образования фуллеренов приводит к получению зависимостей выхода фуллеренов от ширины и радиуса межэлектродного зазора, хорошо согласующихся с экспериментом.

Проведенный расчет является базой рассмотрения кинетики образования фуллеренов в реальной камере конечных размеров и заданной геометрии.

Список литературы

- [1] Murayama H., Tomonoh S., Alford J.M., Karpuk M.E. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2004. Vol. 14. N 1–2. P. 1–9.
- [2] Kratschar W., Lalb L.D., Fostiroupolos K., Huffman D.R. // Nature. 1990. Vol. 347. P. 354–360.
- [3] Афанасьев Д.В., Богданов А.А., Дюжев Г.А., Кругликов А.А. // ЖТФ. 1994. Т. 74. Вып. 10. С. 76–84. Там же. 1997. Т. 67. Вып. 2. С. 125–130.
- [4] Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 10. С. 41–50.
- [5] Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 71–76.
- [6] Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. // ЖТФ. Т. 72. Вып. 5. С. 121–129.
- [7] Абрамович Г.Н. Теория турбулентных струй. М.: Наука, 1984. 718 с.
- [8] Гиневский А.С. Теория турбулентных струй и следов. М.: Машиностроение, 1969. 299 с.
- [9] Абрамович Г.Н. Прикладная газовая динамика. М.: Наука, 1969. 824 с.

- [10] *Dyuzhev G.A., Basargin I.V., Filippov B.M., Alekseyev N.I.* et al. Method for Producing Fullerenes-containing Carbon and Device for Carrying out Said Method. Int. Appl. Publ. Under PCT, WO 02/096800, PCT/RU02/00083.
- [11] *Дюжев Г.А., Каратаев В.И.* // ФТТ. 1995. Т. 36. Вып. 9. С. 2795–2799.
- [12] *Алексеев Н.И., Chibante F., Дюжев Г.А.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 6. С. 122–130.
- [13] *Лойцянский Л.Г.* // Тр. ЛПИ. 1953. № 5. С. 5–14.
- [14] *Резниченко Ю.Т.* // Тр. ЛПИ. 1953. № 5. С. 33–45.
- [15] *Слезкин Н.А.* Динамика вязкой несжимаемой жидкости. М.: ГИТТЛ, 1955. 519 с.
- [16] *Чепмен С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов. МИИЛ, 1960. 510 с.
- [17] *Рид Р.* Свойства газов и жидкостей. Справочник. М., 1982. 216 с.
- [18] *Dubrovsky R., Bezmelnitsyn V.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2004. Vol. 14. N 1–2. P. 17–24.