

02;04

## Влияние электронной плотности на кинетику образования фуллеренов в углеродной плазме

© К.Л. Степанов, Ю.А. Станкевич, Л.К. Станчиц, Г.Н. Чурилов,  
А.С. Федоров, П.В. Новиков

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН, Минск, Беларусь

E-mail: kls@hmti.ac.by

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: churilov@iph.krasn.ru

Поступило в Редакцию 5 мая 2003 г.

Исследуется влияние заряда углеродных кластеров на кинетику их коагуляции. Решение уравнений кинетики показало, что при одних и тех же условиях скорость образования фуллеренов существенно выше, если учитываются заряды кластеров. В связи с этим выясняется роль малых примесей с низким потенциалом ионизации в углеродсодержащей плазме.

Существует большое число моделей образования фуллеренов [1], в которых рассмотрены различные кластеры-предшественники и различные пути их трансформации в фуллерен. Однако в большинстве моделей никак не учитывается, что все эффективные методы синтеза фуллеренов — плазменные [2–4]. Это означает, что углеродные кластеры несут заряд, который оказывает влияние на образование фуллеренов. Это влияние было показано экспериментально в [5] и теоретически в [6]. Величина и знак заряда углеродных кластеров зависят от параметров плазмы — концентрации электронов и температуры. Поэтому нами было проведено исследование влияния концентрации электронов на эффективность образования фуллеренов в углеродной плазме.

С этой целью рассматривалась полуэмпирическая кинетическая модель роста углеродных кластеров, основные предположения которой состоят в следующем. Всякое столкновение кластеров  $C_i$  и  $C_k$  с некоторой вероятностью  $W_{ik}$  приводит к образованию кластера  $C_{i+k}$ . Обратные процессы не учитываются, так как в интервале температур, где происходит рост кластеров, скорость их фрагментации мала из-за

достаточно большой энергии связи [7]. Зарядовый состав кластеров определяется уравнениями Саха при заданной температуре и электронной концентрации [6]. Последняя зависит главным образом от присутствия в плазме добавок легко ионизируемых металлов. Скорости столкновений вычисляются в соответствии с классической теорией. Влияние зарядов кластеров на скорости коагуляции сводится к поправкам на кулоновское взаимодействие в сечениях [6]. Уравнения кинетики при стационарном течении имеют вид

$$\frac{dc_i}{dx} = \sum_{k=1}^{i/2} c_k c_{i-k} I_{k,i-k} - c_i \sum_k c_k I_{ik}, \quad \sum_i i \cdot c_i = 1. \quad (1)$$

В (1)  $c_i = n_i/N_C(r)$  — относительная концентрация кластеров сорта  $i$ ,  $x$  — безразмерная пространственная координата, а безразмерная частота коагуляции  $I_{ik}$  равна

$$I_{ik} = W_{ik} \sqrt{\frac{i+k}{i \cdot k}} \frac{(R_i + R_k)^2}{D_1^2} \sum_{q_i} P_i(q_i) \sum_{q_k} P_k(q_k) \left[ 1 - \frac{q_i q_k}{(R_i + R_k) 3kT/2} \right]. \quad (2)$$

Здесь  $R_i$  — эффективный размер кластера  $i$ ,  $D_1$  — „диаметр“ мономера,  $q_i$  — возможный заряд кластера, а  $P_i(q_i)$  — вероятность того, что  $i$ -кластер несет на себе этот заряд. Предполагалось, что кластеры могут быть нейтральными, однократно ионизованными и также в силу большого сродства к электрону иметь однократный и двухкратный отрицательный заряд. Вероятности различных зарядовых состояний кластера  $C_i$  задаются соотношениями

$$\frac{P_i(q+1)c_e}{P_i(q)} = \frac{AT^{3/2}}{N_c(r)} \frac{Z_k^{q+1}}{Z_k^q} \exp\left(-\frac{E_i^q}{kT}\right),$$

$$A = 2 \left( \frac{2\pi m_e k}{h^2} \right)^{3/2}, \quad \sum_{q=-2}^1 P_i(q) = 1, \quad (3)$$

в которых  $c_e = n_e/N_C(r)$ ,  $Z_i^q$  — электронная статсумма кластера с зарядом  $q$ ,  $E_i^q$  — его энергия ионизации. В (3) предполагается, что отношение колебательных и вращательных статсумм кластеров одного типа с разными зарядами равно 1. Необходимые для расчетов

сведения об энергетической структуре кластеров, энергиях ионизации и сродства к электрону были получены с использованием пакета VASP [8]. Наконец, отметим, что в квазиодномерном приближении безразмерная координата  $x$  связана с расстоянием до области дугового источника  $r$  выражением  $dx = N_C(r)v_C(r)\sigma_{11}dr/U(r)$ , где  $v_C$  — тепловая скорость атомов углерода,  $\sigma_{11}$  — газокинетическое сечение столкновения мономеров,  $U(r)$  — массовая скорость потока. Если считать процесс движения газоплазменной смеси близким к адиабатическому ( $T \sim \rho^{\gamma-1}$ ) и представить изменение концентрации углерода и скорости течения в виде  $N_C(r) = N_{C0}(r_0/r)^\delta$  и  $U(r) = U_0(r_0/r)^\beta$  (где  $N_{C0}$  и  $U_0$  — концентрация углерода и скорость струи на выходе из зоны разряда,  $r_0$  — радиус электродов), то связь величин  $r$  и  $x$  примет вид

$$r = r_0 \times \begin{cases} (1 + \alpha Lx/r_0)^{1/\alpha}, & \alpha \neq 0, \\ \exp(Lx/r_0), & \alpha = 0. \end{cases} \quad (4)$$

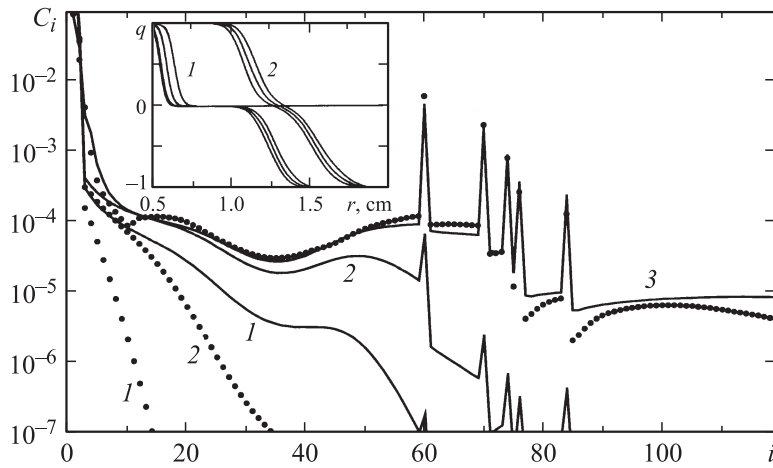
Здесь  $L = U_0/(N_{C0}v_{C0}\sigma_{11})$  — путь, проходимый в потоке массовой частицей за время между двумя столкновениями мономеров при начальных параметрах плазмы,  $\alpha = \beta + 1 - \delta(\gamma + 1)/2$ . Когда  $\beta = \delta = 1$  и  $\gamma = 2$ , распределение газодинамических характеристик соответствует плоской турбулентной струе [7,9]. В этом случае  $\alpha = 1/2$  и  $(N_C, U, T) = (N_{C0}, U_0, T_0)(r_0/r)$  уменьшаются обратно пропорционально расстоянию.

Концентрации электронов  $c_e$ , атомов  $c_M$  и ионов  $c_M^+$  примеси описываются уравнениями

$$\frac{dc_e}{dx} = \frac{N_C V_R}{v_C \sigma_{11}} c_e \left[ c_M \frac{AT^{3/2}}{N_C} \frac{Z_M^+}{Z_M} \exp\left(-\frac{J_M}{kT}\right) - c_M^+ c_e \right],$$

$$\frac{dc_M}{dx} = -\frac{dc_e}{dx} = -\frac{dc_M^+}{dx}, \quad (5)$$

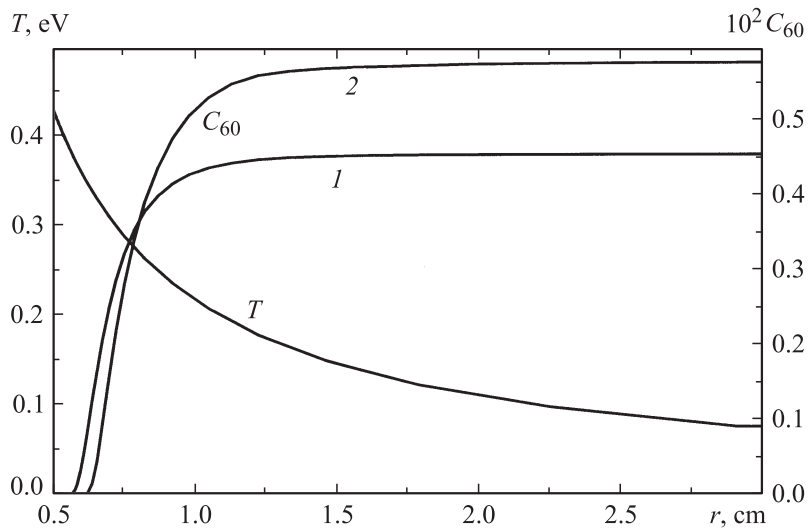
где  $V_R$  — скорость рекомбинации атома примеси [10]. Отметим, что в электронном балансе не учтены заряды кластеров, а использование равновесного приближения для их вычисления является вынужденным из-за отсутствия достоверной информации о скоростях процессов ионизации и рекомбинации. Тем не менее и в такой не вполне согласованной постановке можно рассмотреть влияние электрического заряда на динамику коагуляции кластеров.



**Рис. 1.** Распределение углеродных кластеров по размерам на различных расстояниях от источника. На врезке: изменение среднего заряда малых ( $C_1-C_4$ , кривые 1) и больших ( $C_{40}, C_{50}, C_{60}$ , кривые 2) кластеров.

При решении уравнений кинетики зависимость  $R_i$  от числа атомов углерода задавалась эмпирическим образом с учетом экспериментальных данных по размерам кластеров. Эта функция немонотонна и учитывает увеличение  $R_i$  в области существования цепей, плоских одинарных и двойных колец ( $10 \leq i \leq 40$ ). Вероятности коагуляции рассчитывались согласно [9], при этом для малых кластеров ( $i, k \leq 2$ )  $W_{ik} \sim N_{\text{He}} a^3$  ( $a = 1.4 \text{ \AA}$  — длина связи,  $N_{\text{He}}$  — концентрация буферного гелия), а для больших  $W_{ik} \approx \exp(-5800/kT)$ . Как и в [7], для ряда выделенных фуллеренов с  $i = 60, 70, 74$  и некоторых других вероятности коагуляции была уменьшена, чтобы отразить факт их устойчивости.

Ниже рассмотрены результаты решения уравнений (1)–(5) для следующих значений параметров течения в плоской турбулентной струе:  $N_{C_0} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $U_0 = 10^4 \text{ cm/s}$ ,  $T_0 = 5000 \text{ K}$ ,  $r_0 = 0.5 \text{ cm}$ . Начальный состав задавался в виде мономеров углерода, что примерно отвечает равновесному составу при начальной температуре. Заметим, что при  $r \geq 3 \text{ cm}$  параметры течения считаются постоянными, их величины ниже исходных в 6 раз. В качестве примесного металла выбирался скандий, обладающий низким потенциалом ионизации. Его добавки обес-



**Рис. 2.** Профиль температуры в струе и динамика роста фуллерена  $C_{60}$  без учета (1) и с учетом (2) заряда кластеров.

печивали концентрацию электронов  $N_e = 10^8 - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  в зависимости от мольной доли и температуры. Эволюция распределения кластеров по размерам представлена на рис. 1 для трех значений  $x = 8.9, 14.1$  и  $891$ , которым отвечают расстояния  $r = 0.54, 0.57$  и  $9.2 \text{ cm}$ . Сплошными кривыми показана функция распределения, полученная без учета зарядов кластеров, точками — с учетом заряда. Видно, что в начальной фазе течения скорость коагуляции незаряженных кластеров заметно выше, в дальнейшем тенденция изменяется на противоположную. Это связано с динамикой изменения заряда кластеров. Как можно видеть на врезке рис. 1, из-за высокой температуры имеющиеся здесь малые кластеры в основном заряжены положительно (ионизованы). В процессе разлета происходит их перезарядка, при  $r > 0.75 \text{ cm}$  малые кластеры несут отрицательный заряд. Изменение знака заряда происходит тем позднее, чем больше размер кластера. Поэтому в интервале  $r \approx 0.8 - 1.25 \text{ cm}$  темп роста заряженных кластеров резко возрастает. На рис. 2 представлены динамика изменения концентрации  $C_{60}$  в рассмотренных двух

случаях и распределение температуры в струе. Проведенный анализ подтверждает вывод [6] о том, что существует оптимальная плотность свободных электронов, обеспечивающая максимум выхода фуллеренов (в данном случае  $\sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ). Вместе с тем он указывает лишь на тенденцию процессов, детальное рассмотрение которых возможно при описании кинетики зарядов на кластерах. В заключение заметим, что абсолютные величины выхода фуллеренов чрезвычайно сильно зависят от реакционных способностей кластеров  $W_{ik}$  и профиля гидродинамических параметров течения.

Работа выполнена при поддержке ИНТАС (проект 2399).

## Список литературы

- [1] Лозовик Ю.Е., Попов А.М. // УФН. 1997. Т. 167. В. 7. С. 751–774.
- [2] Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 170. P. 167–170.
- [3] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature. 1985. V. 318. P. 162–163.
- [4] Чурилов Г.Н. // ПТЭ. 2000. № 1. С. 1–10.
- [5] Афанасьев Д.В., Дюжев Г.А., Каратаев В.И. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 5. С. 35–40.
- [6] Churilov G.N., Fedorov A.S., Novikov P.V. // Carbon. 2003. V. 41. N 1. P. 173–178.
- [7] Нерушев О.А., Сухинин Г.И. // ЖТФ. 1997. Т. 67. В. 2. С. 41–49.
- [8] Kresse G., Furthmuller J. // Comput. Mat. Sci. 1996. V. 6. P. 15–50.
- [9] Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 5. С. 121–129.
- [10] Романов Г.С., Степанов К.Л., Станциц Л.К. // Журнал прикладной спектроскопии. 1995. Т. 62. № 1. С. 181–197.