

03;04;12

Кинетика углеродных кластеров в дуговом разряде от атомов к фуллеренам

© Н.И. Алексеев, Г.А. Дюжев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: dgan@hm.csa.ru

(Поступило в Редакцию 21 сентября 2001 г.)

Дано описание процесса образования фуллеренов из углеродного пара в условиях турбулентной струи, формируемой дугой. Анализируются как прямые, так и обратные моно- и бимолекулярные реакции. Исходными параметрами задачи являются начальные характеристики струи. Полученные зависимости выхода фуллеренов от начальной скорости струи и концентрации углеродного пара объясняют экспериментальные зависимости эффективности производства фуллеренов от тока, давления и сорта буферного газа.

Данная работа заключает цикл статей [1–5], посвященных удивительной трансформации хаотического углеродного пара в фуллерен в условиях дугового разряда. Не вызывает сомнения, что в самом канале дугового разряда углерод находится в виде атомов и ионов. Это следует как из экспериментов с изотопом углерода ^{13}C , проведенных в [6], так и из расчетов фуллереновой дуги [4], результаты которых по напряжению дуги и скорости эрозии анода хорошо согласуются с экспериментом [7].

Можно предположить, что дальнейшая эволюция углерода по мере удаления от канала дуги схожа с тем, что наблюдается в экспериментах с дрейфовыми трубками [8]: по мере охлаждения газа последовательно формируются цепочки (при размере кластера меньше 10 атомов), кольца при большем числе атомов и, наконец, более сложные объекты, являющиеся непосредственными предшественниками фуллеренов. На разумность такого предположения для условий дугового разряда указывают результаты экспериментов [9] и их теоретической обработки [10]: объяснить величину массы углерода, высадившегося на зонды, расположенные на различных расстояниях от оси дуги, можно в предположении, что при малых расстояниях от оси разряда углерод попадает на зонд в виде атомов и ионов (и то только при вполне определенных значениях скорости потока и температуры), а при больших расстояниях — в виде ассоциатов фуллеренов и сажевых частиц [11].

В работе [2] методами квантовой химии было показано, что наиболее вероятными предшественниками фуллеренов являются двухкольцевые кластеры с одной связью между кольцами. В работе [1] была предложена, а в [3] реализована схема описания трансформации многокольцевых кластеров в фуллерен с учетом всех возможных путей такой трансформации. Следующим шагом должен быть расчет кинетики предшествующих превращений углеродного пара и определение реальной концентрации двухкольцевых кластеров.

Все превращения углеродного пара происходят в веерной газоплазменной струе, распространяющейся из

области дугового источника [12]. Экспериментальным подтверждением существования такой струи, кроме экспериментов с зондами, собирающими массу углерода [9], являются и эксперименты с добавлением в гелий $^{13}\text{CO}_2$ [13]: простая физическая модель, основанная на циркуляции газа в области дуги, позволила объяснить экспериментальные масс-спектры с включением в фуллерен изотопа углерода ^{13}C .

Расчет конденсации углерода в струе проводился в [12]: учитывались бинарные реакции при столкновении кластеров и мономолекулярные реакции трансформации в фуллерен, задававшиеся весьма произвольно. Обратные реакции развала уже сформированных кластеров не рассматривались. В [14] сечения и вероятности реакций рассчитывались численно методами молекулярной динамики, однако авторы ограничились временной имитацией реальной пространственной задачи. Как и в [12], обратные реакции не учитывались. Между тем условия в струе меняются от почти равновесных в начале струи до совершенно неравновесных в области формирования фуллеренов, которая имеет к тому же весьма малую протяженность [10,15].

Целью настоящей работы является построение приближенной аналитической модели конденсации углерода в газоплазменной струе с учетом обратных реакций и определение зависимости выхода фуллеренов от трех основных параметров струи на выходе источника: скорости потока, концентрации углерода и температуры.

Равновесная концентрация кластеров

Необходимость учета обратных реакций потребовала расчета равновесных концентраций углеродных кластеров при различных температурах и суммарных концентрациях углерода.

При наличии равновесия между всеми углеродными кластерами удобно выражать концентрацию различных кластеров через концентрацию атомов N_1 . Тогда равновесные концентрации молекул C_2 , C_3 и кластеров C_n

из n атомов имеют вид

$$N_n^{(0)} = \frac{Z_n}{Z_1^n} N_1^n, \quad (1)$$

где Z_n — статсумма кластера из n атомов, включающая поступательную, вращательную и колебательную компоненты.

После подстановки полных статсумм цепочек, колец и двухкольцевых кластеров в (1) выражения для равновесных концентраций кластеров приобретают вид: цепочки

$$N_n^{(c)} = A^{\frac{5-3n}{2}} \frac{\pi q_n n^{3/2}}{g_1^n} \left(\frac{T}{h\nu_n} \right)^{3n-5} \exp\left(\frac{E_n^{(c)}}{T}\right) a^{3n-3} N_1^n, \quad (2)$$

кольца с четным n

$$N_n^{(r)} = A^{\frac{6-3n}{2}} \frac{n^5}{2\pi g_1^n} \left(\frac{T}{h\nu_n} \right)^{3n-6} \exp\left(\frac{E_n^{(r)}}{T}\right) a^{3n-3} N_1^n, \quad (3)$$

кольца с нечетным n

$$N_n^{(r)} = A^{\frac{6-3n}{2}} \frac{n^6}{4\pi g_1^n} \left(\frac{T}{h\nu_n} \right)^{3n-6} \exp\left(\frac{E_n^{(r)}}{T}\right) a^{3n-3} N_1^n, \quad (4)$$

двухкольцевые кластеры

$$B_n^{(0)} \cong A^{\frac{6-3n}{2}} \frac{n^6}{4\pi g_1^n} \left(\frac{T}{h\nu_n} \right)^{3n-6} \exp\left(\frac{E_n^{(0)}}{T}\right) a^{3n-3} \times \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + \left(1 + \frac{2\pi}{n}\right)^2 \right) \left(1 + \left(1 + \frac{2\pi}{n}\right)^2 \right) N_1^n. \quad (5)$$

Здесь $q_n = I_n/I_2$, I_2 и I_n — моменты инерции двухатомной молекулы и n -атомной цепочки относительно центральной оси; $I_2 = (ma^2)/2$, m — масса атома углерода, $a \approx 1.4 \text{ \AA}$ — длина связи в углеродной молекуле, полагаемая в дальнейшем неизменной величиной; $E_n^{(c)}$, $E_n^{(r)}$ — абсолютные величины энергии связи;

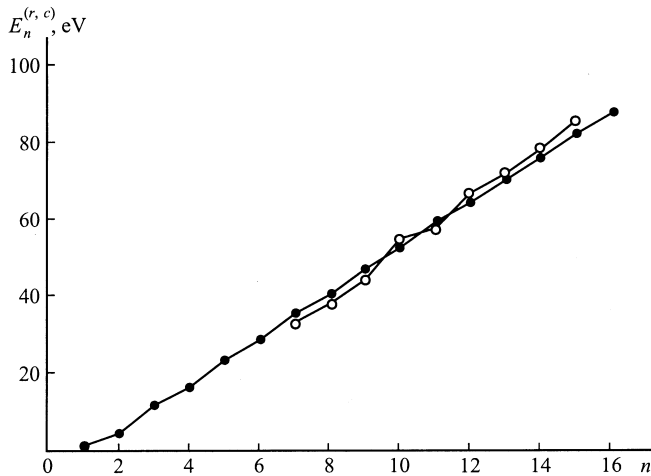


Рис. 1. Энергия связи цепочек (●) и колец (○) в зависимости от числа атомов в кластере n . Метод АМ1.

ν_n — средняя геометрическая частота осцилляторов, входящих в данный кластер ($3n - 5$ — для цепочек, $3n - 6$ — для колец и двухкольцевых кластеров) — величина, характеризующая колебательную статсумму при выполнении условия $h\nu_i/T \ll 1$ для всех осцилляторов;

$$A = \frac{2\pi m T}{h^2} a^2;$$

g_1 — орбитальный момент ядра атома. Энергии связи кластеров, рассчитанные с помощью квантовохимического метода АМ1, приведены на рис. 1. Видно, что энергия связи цепочек почти линейно растет с размером цепочки $E_n^{(c)} \approx (n - 1)\varepsilon_0$, так же как и энергия связи колец при $n > 10$. Величина ε_0 составляет примерно $\varepsilon_0 \approx 5.5 - 6 \text{ eV}$.

Средняя частота колебаний цепочек, как показал расчет, несколько снижается с ростом длины цепочки (с точностью до колебаний четный-нечетный) и выходит при $n \sim 10$ на практически постоянный уровень $\nu_n \approx 2.7 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Примерно такую же среднюю частоту имеют и колебания в кольцах.

Турбулентная газовая струя

Эволюция углеродных кластеров происходит в турбулентной газовой струе, истекающей из области дугового источника. Пространственное изменение параметров струи в условиях развитой турбулентности известно. Так, полная концентрация атомов углеродной примеси во всех кластерах N и скорость струи V меняются по закону [16]

$$(N, V) \cong \frac{(N_0, V_0)\vartheta r_0}{x}. \quad (6)$$

По аналогичному закону меняется и разность между газовой температурой в струе T и за ее пределами T_∞ , причем $T \gg T_\infty$,

$$T - T_\infty \cong \frac{(T_0 - T_\infty)\vartheta r_0}{x}. \quad (7)$$

Здесь x — расстояние от оси источника; r_0 — радиус электродов; $2d$ — ширина межэлектродного зазора; ϑ — модельная турбулентная константа, зависящая от r_0 и d . В нашей геометрии $r_0 = 0.3 \text{ cm}$, $2d = 0.6 \text{ cm}$, $\vartheta \approx 3.5$. Формулы (6) и (7) применимы при $x \geq x_1 = \vartheta \cdot r_0 = 1.05 \text{ cm}$, т.е. на расстояниях, где становятся справедливыми представления об автоматическом характере поведения параметров плазмы в струе [16]. В точке x_1 и задаются начальные параметры струи N_0 , V_0 , T_0 — концентрация углерода, скорость струи и температура.

На рис. 2 приведен типичный вид спектра размеров цепочек на разных расстояниях от источника, рассчитанный в предположении, что суммарная концентрация атомов, молекул C_2 и C_3 , цепочек, колец и двухкольцевых кластеров определяется формулой (6), а температура меняется по (7).

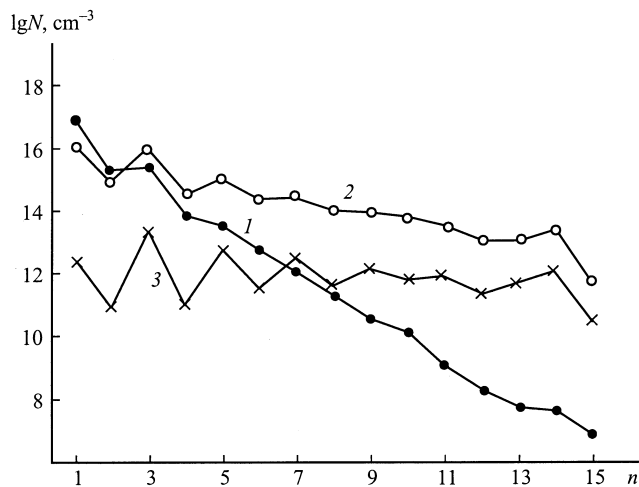


Рис. 2. Изменение вида равновесного спектра размеров цепочек на различных расстояниях от источника. x , см: 1 — 1.3, 2 — 1.7, 3 — 2.9.

Видно, что на малом расстоянии от источника, т. е. при высокой температуре газа (кривая 1), спектр спадает во всем диапазоне размеров, начиная с атомов. При более низких температурах молекулы C_3 доминируют по сравнению с C_2 и даже C_1 (кривая 3), а при $n > 3$ спектр монотонно спадает.

Изменение степени равновесия между углеродными кластерами в разных областях разряда. Качественное рассмотрение

При проведении расчетов эволюции углеродных кластеров необходимо знать возможности установления равновесия между кластерами на различных масштабах длин. Равновесие устанавливается через реакции коагуляции при столкновениях кластеров и реакции распада кластеров. При этом коагуляция атомов и малых молекул и реакция присоединения малых молекул к большим кластерам имеют существенно разные вероятности при столкновениях.

В первом случае вероятность реакции при столкновении частиц почти не зависит от температуры и определяется третьим телом — атомом буферного газа (например, гелия). Она оценивается как вероятность того, что атом гелия окажется в зоне столкновения двух атомов углерода, и составляет численно

$$P_1 \approx 10^{-8} \frac{P_{\text{He}}}{T}, \quad (8)$$

(где P_{He} — давление гелия, Торг), т. е. величину порядка $10^{-4} - 10^{-5}$ (T , в eV).

Во втором случае вероятность слияния кластеров характеризуется экспоненциальным множителем

$P \sim \exp(-\Delta E/T)$, где $\Delta E \sim 0.4 - 0.6$ eV [17]. Численно $P \sim 0.1$.

Было сделано предположение, что переход от первого типа столкновений ко второму происходит именно при $n = 3$, так как при переходе от C_2 к C_3 резко растет число колебательных мод (от 1 до 4), способных возбуждаться, и необходимость в третьем теле, уносящем избыток энергии, отпадает.

В этом случае есть несколько масштабов, определяющих уровень равновесия между различными группами углеродных кластеров: 1) масштаб установления равновесия между малыми кластерами

$$\lambda_1 = \frac{V}{\sigma_0 V_T N_\Sigma P_1}, \quad (9)$$

где $N_\Sigma \approx N_1 + \sqrt{2}N_2 + \sqrt{3}N_3$ — суммарная эффективная концентрация малых молекул и атомов; σ_0 — сечение столкновений атом-атом, полагающееся равным $\sigma_0 = 5.3 \cdot 10^{-16}$ см² [12,14]; $V_T = \sqrt{2T/m}$ — тепловая скорость атомов углерода; 2) масштаб установления равновесия в области больших кластеров (начиная с C_3)

$$\lambda = \frac{V}{\sigma_0 V_T N_\Sigma P}; \quad (10)$$

3) масштаб, на котором начинается отклонение от равновесия в области больших размеров из-за уменьшения числа столкновений, т. е. уменьшения количества малых кластеров.

При концентрациях углерода, соответствующих начальному участку струи, λ имеет порядок десятых долей мм, т. е. большие кластеры практически мгновенно приходят в равновесие. Величина λ_1 составляет 1–10 см или даже больше. Поэтому не исключено, что в пределах камеры дугового реактора атомы и молекулы C_2 , C_3 вообще не приходят в равновесие между собой, и весь спектр больших размеров, начиная с C_3 , оказывается обеднен как целое [5]. С другой стороны, выражение (8) для P_1 является нижней оценкой вероятности [5], предполагающей, что время взаимодействия углеродных атомов по порядку не превышает $2a/V_T$. В действительности это время определяется временем жизни метастабильного комплекса C_2^* и может быть существенно выше, а величина λ_1 — ниже.

В данной работе длина λ_1 предполагалась настолько малой, что малые кластеры успевают прийти в равновесие по крайней мере в той области, где образуются предшественники фуллеренов и сами фуллерены.

Система уравнений, описывающая эволюцию кластеров

Кривые, построенные на рис. 1 и 2, формулы (1)–(5) и приведенные соображения являются основой для рассмотрения спектра кластеров в пространственной задаче. Расчет был выполнен при следующих предположениях.

1. В балансе каждого типа кластеров (цепочки, кольца, двухкольцевые кластеры, фуллерены) существенны лишь кластеры предыдущего типа, но не последующего, а именно образование двухкольцевых кластеров и их распад на отдельные кольца мало влияют на кинетику колец, а распад фуллеренов мало влияет на кинетику двухкольцевых кластеров.

2. Увеличение размера цепочек и колец за счет присоединения атомов и молекул C_2 и C_3 можно описывать как диффузию в пространстве размеров. Кластеры, образующиеся при очередном захвате малых молекул, успевают изомеризоваться до топологии цепочек и колец к моменту следующего столкновения.

3. До начала нарушения равновесия в спектре больших размеров кластеров, атомы и молекулы C_2 и C_3 успевают прийти в равновесие между собой.

4. Изменение свойств достаточно малых цепочек и колец при изменении числа атомов на 1 (смена четности) несущественны для больших кластеров.

5. Цепочки мало различаются по своим свойствам от колец и плавно переходят в кольца при $n \sim 10$. Это позволяет говорить о едином спектре цепочек-колец.

Некоторые из этих предположений требуют комментариев. Первое предположение полностью оправдано в ситуации, когда лишь небольшая доля колец преобразуется в двухкольцевые кластеры и небольшая доля двухкольцевых кластеров преобразуется в фуллерены. В случае, когда конечный выход фуллеренов велик, такой подход может претендовать только на качественные результаты. Второе предположение основано на том, что даже в равновесном случае доминирующей компонентой углерода являются либо атомы (при температуре ≥ 0.3 eV), либо молекулы C_3 при меньших температурах (рис. 2). При $n > 3$, как было уже сказано, никаких особенностей в спектре не наблюдается.

На первом этапе работы решалась система уравнений баланса для числа цепочек и колец, записанная в дифференциальном виде как одно уравнение

$$V \left[\gamma \left(\frac{\partial N_n^{(0)}}{\partial x} + \frac{N_n^{(0)}}{x} \right) + N_n^{(0)} \frac{\partial \gamma}{\partial x} \right] = \frac{\partial}{\partial n} \left(w_n N_n^{(0)} \frac{\partial \gamma}{\partial n} \right) \quad (11)$$

и уравнение для изменения концентрации атомов

$$V \left(\frac{\partial N_1}{\partial x} + \frac{N_1}{x} \right) = \sigma_0 V_T P N_1 \int_3^\infty dn N_n^{(0)} n \frac{\partial \gamma}{\partial n}. \quad (12)$$

Здесь введены следующие обозначения: $N_n^{(0)}$ — равновесная концентрация кластеров при данной концентрации атомов N_1 (при данной концентрации углерода N_1 отлична от равновесной); $\gamma = N_n/N_n^{(0)}$; w_n — эффективная вероятность роста кластера за счет коагуляции с атомами и молекулами C_2 и C_3 . Учитывая, что сечение коагуляции кластеров с любым числом атомов n и k приблизительно равно $\sigma_{nk} \approx (n+k+\eta) \cdot \sigma_0 P$ [12,14]

($\eta \sim 1$), а относительная тепловая скорость кластеров

$$V_T^{(n,k)} = \sqrt{\frac{n+k}{nk}} V_T,$$

выражение для w_n при достаточно большом n имеет вид $w_n \approx \sigma_0 P n N_\Sigma V_T$, где N_Σ — определена выше. Вторые слагаемые в левых частях (11) и (12) имеют турбулентное происхождение. Они обеспечивают правильное поведение концентрации частиц данного сорта углеродной примеси при нулевой правой части в уравнениях, т.е. в отсутствие превращений частиц.

Образование двухкольцевых кластеров описывается уравнением

$$V \frac{dB_n}{dx} = \sigma_0 V_T P \frac{n^{3/2}}{\sqrt{n_1 n_2}} \sum_{n_1+n_2=n} \left(N_{n_1} N_{n_2} - N_{n_1}^{(0)} N_{n_2}^{(0)} \frac{B_n}{B_n^{(0)}} \right), \quad (13)$$

где B_n и $B_n^{(0)}$ — фактическая и равновесная концентрации двухкольцевых кластеров размером n .

Уравнение (13) отражает тот факт, что для образования двухкольцевого кластера важен факт коагуляции двух колец, так как двухкольцевой кластер нельзя получить за счет присоединения малых молекул. В (13) диффузионный член отброшен. Не учитывается также исчезновение двухкольцевых кластеров при их превращении в фуллерен. Это допущение оправдывается последующими результатами: к моменту достижения оптимальной температуры трансформации практически все возможные двухкольцевые кластеры уже сформированы.

При расчете трансформации двухкольцевых кластеров в фуллерен считалось, что образование фуллеренов происходит в фиксированном диапазоне изменения температуры δT около оптимального значения, равного 0.25 eV [5,14,18]. Тогда при вычислении общего выхода фуллеренов

$$F = \int_0^\infty \frac{dx}{V} \frac{dF}{dt} \quad (14)$$

естественно перейти к интегрированию по температуре. Результат имеет вид

$$\begin{aligned} F &\sim \int_0^\infty x(T) \frac{dT}{T} \frac{1}{V} \frac{dF}{dt} \sim \frac{x_F}{V} \frac{\delta T}{T_F} (w_{\text{spont}} + \Phi W_0 \varepsilon^2) B \\ &\sim \frac{1}{V_0} (w_{\text{spont}} + \Phi W_0 \varepsilon^2) B. \end{aligned} \quad (15)$$

В (15) считается, что скорость образования фуллеренов при оптимальной температуре складывается из „спонтанной“ части и компоненты, связанной с захватом малых кластеров (преимущественно C_3) извне. Как показано в [5], эта компонента выражается в виде $\Phi W_0 \varepsilon^2$, где $W_0 = \sigma V_T N_\Sigma P$, ε имеет порядок относительного изменения статсуммы при образовании

одного нового многоугольника в растущем кластере, Φ — численный коэффициент порядка 1. Сечение σ составляет примерно $\sigma \approx 5\sigma_0$ [1], а вероятность w_{spont} образования фуллеренов при оптимальной температуре в соответствии с [3] полагалась равной 10^4 s^{-1} .

Решение системы уравнений для цепочек-колец

Выражения для равновесных концентраций цепочек-колец (2)–(4) указывают на ряд особенностей, упрощающих решение (11).

1. Производная

$$\frac{\partial}{\partial n} \ln N_n^{(0)}$$

почти не зависит от n , а определяется только координатой x (рис. 2). Действительно, перепишем (2)–(4) в виде

$$N_n^{(0)} = \Psi \pi \frac{n^{4.5}}{6a^3} \times \exp n \left(\frac{\varepsilon_0}{T} - 1.5 \ln A + \ln(a^3 N_1) + 3 \ln \left(\frac{T}{hv_n} \right) \right), \quad (16)$$

где

$$\Psi = A^{5/2} \left(\frac{T}{hv} \right)^{-5} = \left(\frac{2\pi m a^2 v_n^2}{T} \right)^{5/2}.$$

Тогда положительная величина

$$\Theta = -\frac{\partial}{\partial n} \ln N_n^{(0)} \quad (17)$$

равна

$$\begin{aligned} \Theta &= \frac{\varepsilon_0}{T} - 1.5 \ln A + \ln(a^3 N_1) + 3 \ln \left(\frac{T}{hv_n} \right) \\ &= \frac{\varepsilon_0}{T} - 1.5 \ln \left(\frac{2\pi m a^2 v_n^2}{T} \right) + \ln(a^3 N_1) \end{aligned}$$

и численно составляет (N_1 в cm^{-3} , T в eV)

$$\Theta \approx - \left(\frac{\varepsilon_0}{T} - 13.5 + \ln \frac{N_1}{10^{16}} + 1.5 \ln T \right). \quad (18)$$

2. Сечение коагуляции больших кластеров с малыми почти пропорционально n .

3. Производная

$$\frac{\partial}{\partial x} \ln N_n^{(0)} \approx nD$$

пропорциональна n , т.е. коэффициент пропорциональности

$$D = \frac{d \ln N_1}{dx} + \left(1.5 - \frac{\varepsilon_0}{T} \right) \frac{d \ln T}{dx} \quad (19)$$

зависит только от x . Величина D , как выяснилось из расчета, составляет $D \sim 3-4$. Так как уравнения использовались при достаточно больших n и x , величину $1/x$ по сравнению с nD можно отбросить.

4. При концентрации углерода $\geq 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ длина λ очень мала. Кроме того, как выяснилось из построенного приближенного решения, из двух слагаемых, пропорциональных этому параметру, всегда доминирует то, куда входит γ . Действительно, правая часть уравнений мала по сравнению с последними слагаемыми левой части, если

$$Dn \gg \frac{\partial B}{\partial x} \sim \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda D}{\Theta} \right) \sim \frac{\lambda D}{\Theta x}, \quad (20)$$

где $x \sim 1 \text{ cm}$ — характерный масштаб расстояния.

В равновесном решении $\Theta \sim 2$ и условие (20) даже при $n = 3$ имеет вид $n \gg \lambda/2x$, т.е. параметр λ должен быть < 6 . Это справедливо даже при суммарной концентрации малых кластеров на уровне 10^{13} cm^{-3} .

Таким образом, уравнение (11) приобретает вид

$$n \frac{\partial^2 \gamma}{\partial n^2} - \Theta n \frac{\partial \gamma}{\partial n} - \lambda D n \gamma = \lambda \frac{\partial \gamma}{\partial x}, \quad (21)$$

причем правая часть значительно меньше последнего слагаемого в левой части. В этом случае уравнение превращается в обыкновенное и его решение

$$\gamma^{(0)} = \exp(-B(n-3)), \quad (22)$$

где

$$B = -\frac{1}{2} \left(\Theta \pm \sqrt{\Theta^2 + 4\lambda D} \right). \quad (23)$$

Исходя из того, что спектр должен переходить при $\lambda \rightarrow 0$ в равновесный, в (23) необходимо выбрать знак „-“.

При $x = \vartheta r_0$ $\gamma^{(0)} \approx 1$ при всех n , однако сами уравнения для определения γ справедливы лишь на больших масштабах.

В следующем приближении необходимо искать частное решение неоднородного уравнения

$$n \frac{\partial^2 \gamma}{\partial n^2} - \Theta n \frac{\partial \gamma}{\partial n} - \lambda D n \gamma = \lambda \frac{\partial \gamma^{(0)}}{\partial x}.$$

Оно имеет вид

$$\begin{aligned} \gamma^{(1)} &= \frac{1}{2k} \lambda \frac{dB}{dx} \exp(-3B) \int_n^{n_1} \frac{bn'}{n'} \\ &\times \exp \left(n \left(\frac{\Theta}{2} - k \right) \right) \left(\exp(2k(n-n')) - 1 \right), \end{aligned}$$

где

$$k = \sqrt{\frac{\Theta^2}{4} + \lambda D},$$

а верхний предел интегрирования произволен.

Громоздкость данной поправки серьезно затрудняет дальнейшее решение и она была отброшена в силу условия (18).

Строгое решение уравнения (21) как уравнения в частных производных с использованием стандартных методов математической физики возможно, однако некорректно принципиально, поскольку неизвестно, на каком расстоянии надо задавать начальный вид спектра ($y = 1$).

Поэтому при рассмотрении кинетики образования фуллеренов использовалось простейшее решение (22). Подставляя его в баланс атомов (12), получаем

$$\frac{dy}{dx} + \frac{1}{x} = \frac{\sigma_0 V_T P}{V} \int_3^{\infty} dn N_3^{(0)} \times \exp\left(-(\Theta + B)(n - 3)\right) \left(\frac{n}{3}\right)^{4.5} n^{-B}, \quad (24)$$

где $y = \ln N_1$.

В данном выражении для $N_n^{(0)}$ при всех n использовалось выражение (16), справедливое для цепочек и отличное для колец предэкспоненциальным множителем. И хотя в действительности при $n > 10$ доминируют кольца, относительная ошибка в определении правой части оказывается незначительной в силу быстрого спада подинтегральной функции. Нетрудно видеть, что величина интеграла

$$S = -\frac{1}{3^{4.5}} \int_3^{\infty} dn \exp\left(-(\Theta + B)(n - 3)\right) n^{5.5} \quad (25)$$

при достаточно большом $B + \Theta$ равна

$$S \approx \frac{3}{B + \Theta} + \frac{5.5}{(B + \Theta)^2} + \frac{6}{(B + \Theta)^3} + \frac{4}{(B + \Theta)^4} + \frac{3}{(B + \Theta)^5} + \frac{2}{(B + \Theta)^6}. \quad (26)$$

Если в величине B выделить ее предельное значение $B_{\text{lim}} = (\lambda D)/\Theta$ при $(\lambda D)/\Theta \ll 1$, то уравнение (24) можно записать в виде

$$\frac{dy}{dx} + \frac{1}{x} = -\frac{B}{B_{\text{lim}}} \frac{DS}{\Theta} \frac{N_3^{(0)}}{N_{\Sigma}}. \quad (27)$$

Формально уравнение выглядит как обыкновенное дифференциальное уравнение, однако его правая часть сама зависит от dy/dx . Поэтому в любой точке интегрирования уравнение сначала решалось численно как алгебраическое относительно dy/dx .

Результаты решения для цепочек и колец

На рис. 3 показано изменение концентрации атомов в пределе нулевой скорости потока (кривая 1) и равновесный ход этой величины (кривая 2). В случае „идеального“ решения системы уравнений баланса эти кривые

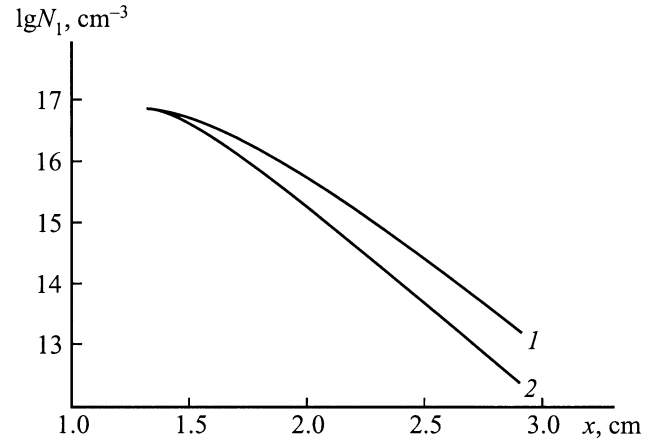


Рис. 3. Радиальное распределение концентрации атомов углерода для случая нулевой скорости газового потока (1) и при наличии равновесного распределения (2).

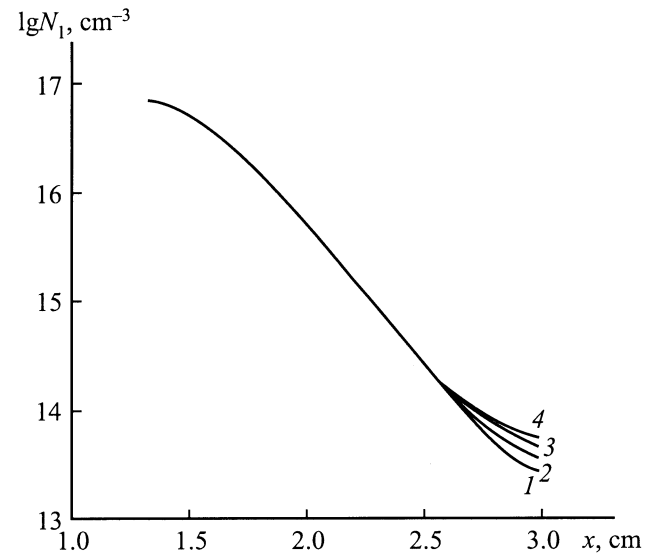


Рис. 4. Радиальное распределение концентрации атомов при различных скоростях газового потока. $N_0 = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; $T_0 = 0.7 \text{ eV}$; $V_0, \text{ cm/s}$: 1 — $2 \cdot 10^3$, 2 — $4 \cdot 10^3$, 3 — $6 \cdot 10^3$, 4 — $8 \cdot 10^3$.

должны совпадать. Различие между ними иллюстрирует несовершенство диффузионного подхода. Тем не менее все кривые, показанные на следующих иллюстрациях, получены без проведения какой-либо корректировки решения. Попытки такой корректировки показали, что результаты в том виде, как они представлены, практически не меняются.

На рис. 4 показано изменение концентрации атомов в зависимости от скорости потока. Видно, что до $x \sim 2.6 \text{ cm}$ кривые практически не отличаются от равновесной. На больших расстояниях по мере уменьшения концентрации малых кластеров и спада температуры снос кластеров потоком становится все более суще-

ственным. Концентрации больших кластеров, которые являются почти исключительно кольцами, оказываются существенно меньше равновесных. Соответственно обедненным оказывается также спектр двухкольцевых кластеров и фуллеренов.

Образование двухкольцевых кластеров и фуллеренов

Решение уравнения (13) имеет вид

$$B_n = \int_{x_0}^x d\xi P \frac{n^{3/2}}{\sqrt{n_1 n_2}} \frac{\sigma_0 V_T}{V} N_{n_1} N_{n_2} \exp\left(-\int_{\xi}^x d\xi' L\right), \quad (28)$$

где

$$L = \sum \frac{n^{3/2}}{\sqrt{n_1 n_2}} \frac{\sigma_0 V_T}{V} P \frac{N_{n_1}^{(0)} N_{n_2}^{(0)}}{B_n^{(0)}}. \quad (29)$$

Очевидно, что вклад в концентрацию двухкольцевых кластеров данного размера дают лишь те значения x , где L не слишком велико. Поэтому с достаточной при данном подходе точностью можно полагать

$$\exp\left(-\int_{\xi}^x d\xi' L\right) = 1,$$

а интегрирование по ξ вести до точки ξ_B , в которой $\ln L = 0$. Так как величина L не зависит от концентрации углерода, а является функцией лишь начальной скорости и начальной температуры, достаточно определить ξ_B для одной пары значений этих параметров ($V_0^{(0)}, T_0^{(0)}$). Нетрудно показать, что тогда для любой другой пары

$$L(x, V_0, T_0) = \frac{V_0^{(0)}}{V_0} L\left(x \frac{T_0^{(0)}}{T_0}, V_0, T_0\right). \quad (30)$$

Аналогично, если положение точки ξ_B известно для пары ($V_0^{(0)}, T_0^{(0)}$): $x_B = \xi_B(V_0^{(0)}, T_0^{(0)})$, то

$$\xi_B = \left(x_B + \frac{1}{\alpha} \ln \frac{V_0^{(0)}}{V_0}\right) \frac{T_0}{T_0^{(0)}}, \quad (31)$$

где α определяется из соотношения $\ln S(x, V_0^{(0)}, T_0^{(0)}) = -\alpha(x - x_B)$, справедливого в достаточно широкой области значений x .

В качестве базовой пары значений были приняты $T_0^{(0)} = 0.8$ eV, $V_0^{(0)} = 5 \cdot 10^3$ cm/s. Тогда $\alpha = -14.81$, $x_B = 2.222$. Подставляя (22) в (28), получим

$$B_n(x_F) \sim \frac{\sigma_0 V_{T_0}}{V_0} \sum \frac{n^{3/2}}{\sqrt{n_1 n_2}} \left(\frac{n_1 n_2}{3}\right)^{4.5} \int_{\xi_B}^{x_F} dx' (N_3^{(0)})^2 \times \sqrt{\frac{x'}{\vartheta r_0}} P \exp(-(\Theta + B)(n - 3)), \quad (32)$$

причем ни одна из величин под знаком интеграла не зависит порознь от n_1 и n_2 .

Если ограничиться рассмотрением достаточно больших кластеров с $n \sim 60$, то можно отбросить постоянные множители, связанные с n_1 с n_2 ,

$$B_n(x_F) \sim \frac{\sigma_0 V_{T_0}}{V_0} \int_{\xi_B}^{x_F} dx' (N_3^{(0)})^2 \times \sqrt{\frac{x'}{\vartheta r_0}} P \exp(-(\Theta + B)(n - 3)). \quad (33)$$

Отсюда концентрация фуллеренов

$$F \sim \frac{\sigma_0 V_{T_0} (w_{\text{spont}} + \Phi \varepsilon^2 W_0)}{V_0^2} \int_{\xi_B}^{x_F} dx' (N_3^{(0)})^2 \times \sqrt{\frac{x'}{\vartheta r_0}} P \exp(-(\Theta + B)(n - 3)), \quad (34)$$

где V_{T_0} и V_0 — начальные значения тепловой скорости и скорости потока.

Результаты интегрирования этого выражения приведены на рис. 5–7. Концентрация фуллеренов F дана в относительных единицах. Видно, что выход фуллеренов (а также процентное содержание фуллеренов в саже α) наиболее сильно зависит от начальной скорости и концентрации углерода. С изменением тока обе эти величины растут, но при этом влияют на α противоположным образом. Поэтому зависимость $\alpha(I)$ имеет максимум, который наблюдается в эксперименте [7]. К сожалению, детальное сравнение теории с экспериментом затруднено, так как расчетная эрозия анода сложным образом распределяется между потоком на стенки камеры $N_0 V_0$ и потоком на катод, а для скорости V_0 имеется лишь оценка скорости переноса плазмы в свободно горящей

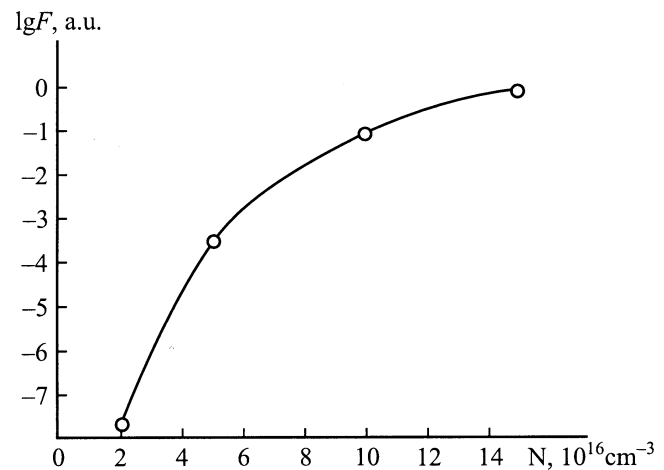


Рис. 5. Зависимость „выхода фуллеренов“ от концентрации углерода на входе струи. $T = 0.7$ eV, $V_0 = 4 \cdot 10^3$ cm/s.

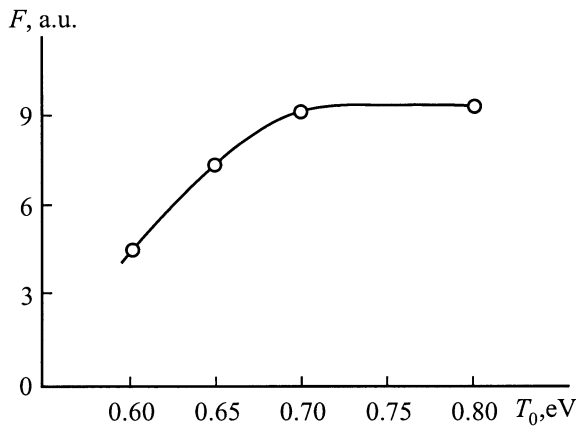


Рис. 6. Зависимость „выхода фуллеренов“ от температуры газа (гелия) на входе струи. $N_0 = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $V_0 = 4 \cdot 10^3 \text{ cm/s}$.

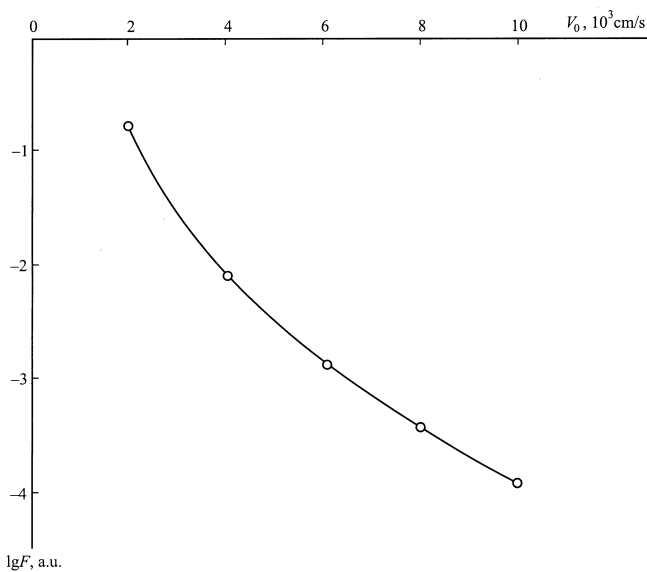


Рис. 7. Зависимость „выхода фуллеренов“ от начальной скорости потока. $T = 0.7 \text{ eV}$, $N_0 = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

сильноточной дуге [19], истекающей из источника малого диаметра $2r_0$,

$$V_0 = (I/cr_0) \sqrt{1/\pi\rho}, \quad (35)$$

где ρ — общая плотность компонент.

Из рис. 5, 7 видна причина уменьшения α при переходе от гелия к тяжелым буферным газам. При заданном токе и давлении буферного газа P_B скорость V_0 , обратно пропорциональная корню из плотности, весьма слабо зависит от рода газа, хотя массы атомов самих буферных газов резко различны. Для легкого гелия общая плотность повышена за счет даже небольшой примеси более тяжелого углерода, а в тяжелом буферном газе понижена за счет выдавливания газа из зазора более легкими атомарным углеродом и сильноионизованной углеродной плазмой. Поэтому, хотя массы гелия и,

например, аргона отличаются в 20 раз, отношение скоростей составляет не $\sqrt{20}$, а не более 2.5–3. С другой стороны, уровни эрозии отличны более, чем на порядок, так что отношение концентрации $N_0 \sim q/V_0$ в случае гелия к концентрации N_0 в случае аргона больше отношения скоростей. Так как зависимость α от N_0 сильнее, чем от V_0 , выход фуллеренов в случае гелия намного выше. Рост тока позволяет поднять эрозию в случае тяжелого газа до того же уровня, что и в гелии, но за счет роста скорости и уменьшения концентрации N_0 , а не наоборот. Это вызвано тем, что в тяжелом газе скорость в (35) растет с током сильнее, чем в прямой пропорциональности, так как по мере выдавливания тяжелого газа более легким углеродом общая плотность падает. Поэтому, несмотря на большую массу атома, скорость оказывается выше, чем при той же эрозии в гелии, а концентрация углерода ниже. Оба фактора приводят к уменьшению α .

Изменение α с ростом давления P_B , наблюдаемое экспериментально, не удается проследить столь же отчетливо. Скорость в (35) меняется примерно как $1/\sqrt{P_B}$, расчетная эрозия q спадает несколько быстрее, чем $1/\sqrt{P_B}$, [4, рис. 5, b], и соответственно концентрация $N_0 \sim q/V_0$ также спадает с ростом давления, но в меньшее число раз, чем скорость. Однако зависимость от N_0 сильнее, и α может вести себя немонотонно, что и подтверждается наличием главного максимума на зависимости α от давления [7]. Второй максимум связан с аналогичной немонотонной зависимостью для эрозии анода, удовлетворительно объяснить которую пока не удалось.

Работа выполнена в рамках Российской программы „Фуллерены и атомные кластеры“ при финансовой поддержке РФФИ (грант № 00-02-16928).

Список литературы

- [1] Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 9. С. 104–109.
- [2] Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 67–70.
- [3] Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 71–77.
- [4] Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 10. С. 41–49.
- [5] Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 5. С. 130–134.
- [6] Ebbesen T.W., Tabuchi J., Tanigaki K. // Chem. Phys. Lett. 1993. Vol. 191. N 3. P. 336–338.
- [7] Афанасьев Д., Блинов И., Богданов А. и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 10. С. 76–89.
- [8] Hunter J.M., Fye J.L., Jarrold M.F. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 3. P. 1785–1795. Hunter J.M., Fye J.L., Roskamp E.J., Jarrold M.F. // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 98. P. 1810–1818.
- [9] Афанасьев Д.В., Дюжев Г.А., Кругликов А.А. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 134–135.
- [10] Алексеев Н.И., Чибанте Ф., Дюжев Г.А. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 6. С. 122–126.

- [11] Горелик О.П., Дюжнев Г.А., Новиков Д.В. и др. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 11. С. 118–125.
- [12] Нерушев О., Сухинин Г.И. // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 2. С. 41–49.
- [13] Афанасьев Д.В., Баранов Г.А., Дюжнев Г.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 18. С. 12–18.
- [14] Schweigert V.A., Alexandrov A.L., Morokov Y.N., Bedanov V.I. // Chem. Phys. Letters. 1995. Vol. 235. P. 221–229.
- [15] Дюжнев Г.А., Каратаев В.И. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 9. С. 2795–2798.
- [16] Абрамович Г.Н. Теория турбулентных струй. М.: Наука, 1984. 716 с.
- [17] Александров А.Л., Беданов В.М., Мороков Ю.Н., Швейгерт В.А. // Журнал структурной химии. 1995. Т. 36. Вып. 6. С. 991–997.
- [18] Jing L., Chelikowsky J.R. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. N 23. P. 1550–1557.
- [19] Ramakrishnan S., Stokes A., Lowke J. // J. Phys. D. 1978. Vol. 11. P. 2267–2280.