

## МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ В УГЛЕРОДНОМ ПАРЕ

УДК 532.517.4+533.92+546.26

Г. И. Сухинин, О. А. Нерушев

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск

**Введение.** Открытие полых молекул  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и других фуллеренов [1] (новой формы существования углерода) вызвало интерес к изучению их свойств. Создание в 1990 г. метода получения фуллеренов в макроскопических количествах при горении графитовой дуги в атмосфере благородных газов (так называемая фуллереновая фабрика) [2] значительно расширило возможности проведения экспериментов с фуллеренами. Было показано, что фуллерены могут быть перспективны для получения сверхпроводящих материалов [3], алмазов и алмазоподобных покрытий [4]; их изучение важно в экологических и медицинских приложениях [5].

С другой стороны, сам процесс образования фуллеренов (молекул, обладающих чрезвычайно высокой симметрией) из высокотемпературного хаоса в электродуговой плазме в настоящее время кажется достаточно загадочным. Высокая производительность «фуллереновых фабрик» (выход фуллеренов —  $10 \div 15$  % от полного количества испаренного углерода) требует осмысления. Установлено, что выход фуллеренов существенным образом зависит от геометрических параметров реактора, электродов, тока дуги, состава и давления окружающего газа. Для определения оптимальных условий образования фуллеренов необходимо построение модели, учитывающей процессы в дуге, газодинамику течения углеродного пара и буферного газа, кинетику столкновительных процессов при образовании углеродных кластеров.

Кинетике образования углеродных кластеров посвящено большое количество работ [6–10]. Установлено [9, 10], что углеродные кластеры  $C_k$  имеют различные пространственные структуры. Однако при моделировании процесса образования углеродных кластеров на основе уравнений Смолуховского в [6–8] изомерный состав кластеров и их структура не учитывались.

В данной работе предлагается газодинамическая и кинетическая модель образования углеродных кластеров из графитовой дуги (фуллереновой фабрики Кречмера — Хоффмана), горящей в атмосфере гелия или аргона. Показано, что углеродный пар, истекая из щелевого зазора между графитовыми электродами в атмосферу гелия (аргона), образует турбулентную веерную струю. Кинетическое уравнение образования кластеров в такой струе описывает нестационарный процесс кластеризации конечной массы углеродного пара в тепловой бане инертного газа (Ar или He).

В работе использованы уравнения Смолуховского, учитывающие столкновения кластеров различных пространственных структур между собой, приводящие к их слиянию. Предложен способ, позволяющий качественно определять эффективность сечений столкновений кластеров, учитывающий в первом приближении пространственную структуру и вращение кластеров.

Предложенная модель образования углеродных кластеров описывает их распределение по размерам, наблюдаемое в экспериментах, зависимость выхода фуллеренов от основных определяющих параметров реактора с графитовой дугой.

**1. Течение углеродного пара из графитовой дуги.** На рис. 1 представлена схема «фуллереновой фабрики» с использованием контактной графитовой дуги [11]. Установка такого типа впервые использована в работе [2], затем в [12, 13]. Внутри вакуумной камеры

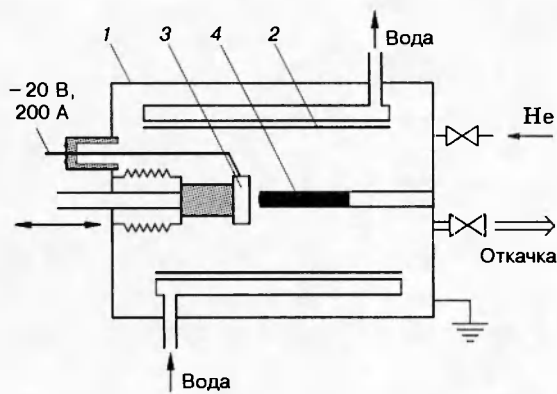


Рис. 1

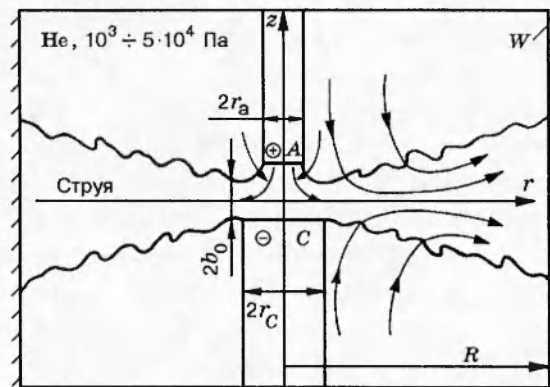


Рис. 2

1, откачиваемой форвакуумным насосом до 10 Па, находится водоохлаждаемый цилиндр 2 диаметром 100 мм и длиной 150 мм. По оси цилиндра расположены два электрода: подвижный сменный анод 3 диаметром 6 мм и расходоуемый катод 4 диаметром от 10 до 20 мм. Электроды выполнены из чистого пироэлектрического графита. Катод электрически изолирован от корпуса и оснащен механическим вводом поступательного движения вдоль оси, анод электрически связан с камерой.

После предварительной откачки камера заполняется инертным газом (обычно He) до давления порядка  $10^3 \div 5 \cdot 10^4$  Па. На электроды, первоначально плотно замкнутые между собой, подается напряжение  $U = 18 \div 25$  В и ток  $I = 100$  А. По мере выгорания анода осуществляется продольное перемещение катода со скоростью около 1 см/мин.

Большая часть испаренного графита в виде струи углеродного пара в смеси с гелием поступает в рабочую камеру с массовым расходом порядка 0,01 г/с, другая его часть переносится с анода на более широкий катод. После отключения напряжения камера охлаждается, разгерметизируется, со стенок внутреннего цилиндра удаляется сажа и производится замена анода.

Во время горения дуги температура электродов в результате интенсивного испарения графита поддерживается на уровне 3500 К, в то время как температура в дуге может достигать 11000 К [14].

Физика горения в сильноточной дуге чрезвычайно сложна, включает в себя плазменные, газодинамические и радиационные процессы [13, 14]. Количественное описание этих процессов в настоящее время отсутствует. Однако известно, что термическое испарение электродов приводит к образованию турбулентной струи пара, взаимодействующей с окружающим газом [15, 16]. Течение газа в сильноточной дуге определяется влиянием собственного магнитного поля. Для протяженной дуги, согласно приближенной теории [16], на оси анодной струи достаточно быстро достигается предельная скорость

$$v_a = \left( \frac{\mu_0 I^2}{4\pi S \rho} \right)^{0,5}, \quad (1.1)$$

где  $I$  — ток дуги;  $S$  — площадь сечения дуги;  $\rho$  — плотность газа, окружающего дугу;  $\mu_0$  — магнитная проницаемость вакуума. Для контактной дуги картина течения существенно усложняется взаимодействием струи с электродами. Газ в струе не успевает набрать предельную скорость вследствие узости межэлектродного промежутка, линии тока разворачиваются перпендикулярно оси дуги. Для определения режима течения можно оценить характерные числа Рейнольдса, приняв выражение (1.1) для скорости. Для течения смеси гелия с углеродом при давлении выше  $10^3$  Па, токе 100 А и диаметре электродов порядка 1 см получено число Рейнольдса более 50. В результате можно сделать вывод о том,

что формируется веерная турбулентная струя газа, несущая материал эрозии электродов.

Качественная картина течения из щелевого зазора представлена на рис. 2 ( $A$  — анод,  $C$  — катод,  $W$  — водоохлаждаемая стенка). Концентрация углерода в струе определяется давлением насыщенных паров и температурой электродов. При  $T = 3000$  К, например, давление насыщенных паров углерода над графитом равно 100 Па [17]. Температура кипения графита примерно 4000 К, однако при токе дуги до 200 А температура электродов имеет значение от 3400 до 3600 К.

Течение газа в веерной струе из контактной дуги. Рассмотрим упрощенную модель течения паров углерода в турбулентной веерной струе несущего газа (Не или Ar) в предположении, что примесь не влияет на структуру течения ввиду малости концентрации углерода. Теория турбулентных струй [18, 19] в значительной степени является полуэмпирической, основанной на различных гипотезах о турбулентном перемешивании или турбулентной вязкости. Мы следуем теории Гёртлера и применяем ее к задаче о радиальной (веерной) струе.

Рассмотрим щелевой зазор, имеющий полуширину  $b_0$  и радиус  $r_0$ . Положим, что течение газа всюду вне щелевого зазора изобарическое. Это подтверждается оценками скорости по формуле (1.1) — величина ее оказывается дозвуковой для данного состава и температуры газа. Тогда течение газа в струе можно описать уравнениями неразрывности и движения в приближении пограничного слоя:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho ur) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v) = 0; \quad (1.2)$$

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial r} + \rho v \frac{\partial u}{\partial z} = \rho \nu_t \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}. \quad (1.3)$$

Здесь  $u, v$  — радиальная и аксиальная скорости;  $\nu_t$  — турбулентная кинематическая вязкость, при использовании теории Гёртлера предполагаемая постоянной в каждом поперечном сечении струи:  $\nu_t = \alpha_t b(r)(u_m - u_\infty)$ ;  $b(r) = k_t r$  — толщина зоны смешения струи;  $u_m$  — максимальная скорость потока на оси струи;  $u_\infty$  — минимальная скорость на границе струи или скорость спутного потока (для затопленной струи  $u_\infty = 0$ );  $\alpha_t, k_t$  — эмпирические постоянные.

Предположим, что течение газа несжимаемо (ограниченность этого предположения рассмотрена ниже). Тогда система уравнений (1.2), (1.3) может быть решена введением функции тока  $\Psi$ :

$$ur = u_0 r_0 \frac{\partial \Psi}{\partial z}, \quad vr = -u_0 r_0 \frac{\partial \Psi}{\partial r}. \quad (1.4)$$

При этом уравнение неразрывности (1.2) выполняется автоматически. Решение уравнения (1.3) будем искать в автомодельном виде, вводя координаты  $r$  и  $\varphi = \sigma z/r$  ( $\sigma$  — константа, характеризующая расходимость струи). Введение автомодельных переменных эквивалентно рассмотрению эффективного точечного источника с заданным потоком импульса в плоскости распространения струи. Для радиальной скорости положим, как это делается обычно [19],

$$ur = u_0 r_0 F'(\varphi), \quad F'(0) = 1 \quad (1.5)$$

(штрих означает дифференцирование по автомодельной переменной  $\varphi$ ). Отсюда

$$\Psi = \int_0^\infty ur dz = \frac{u_0 r_0 r}{\sigma} F(\varphi). \quad (1.6)$$

Тогда для аксиальной скорости  $v$  имеем

$$vr = \frac{u_0 r_0}{\sigma} (F'(\varphi) - F), \quad F(0) = 1. \quad (1.7)$$

Из постоянства расхода импульса через поперечное сечение струи, включая начальное сечение на срезе щели, где  $V = v(r_a)$  — радиальная скорость газа:

$$2\pi\rho \int_0^\infty u^2 r dz = 2\pi \frac{(u_0 r_0)^2}{\sigma} \rho \int_0^\infty (F'(\varphi))^2 d\varphi = 2\pi b_0 r_0 \rho V^2,$$

получим, что величина  $u_0$  не зависит от  $r$ , а радиальная скорость веерной струи в плоскости  $z = 0$

$$u_m(r) = \frac{u_0 r_0}{r} \quad \left( u_0 = V \sqrt{\frac{3b_0\sigma}{2r_0}} \right). \quad (1.8)$$

Таким образом, максимальная по сечению скорость веерной струи меняется обратно пропорционально расстоянию от источника.

Подставляя (1.5), (1.7) в уравнение движения (1.3), запишем

$$F'^2 + FF'' + (\alpha_t k_t \sigma^2) F''' = 0. \quad (1.9)$$

Выбирая неизвестную константу  $\sigma$  из условия  $\sigma^2 = 1/(2\alpha_t k_t)$  и проводя интегрирование (1.9) с граничным условием  $F''(\varphi = 0) = 0$ , находим уравнение

$$2FF' = F'', \quad (1.9')$$

имеющее решение

$$F(\varphi) = \text{th } \varphi. \quad (1.10)$$

Окончательно для скоростей  $u$  и  $v$  из соотношений (1.5), (1.7), (1.10) получим автономное решение:

$$u = \frac{u_0 r_0}{r} (1 - \text{th}^2 \varphi); \quad (1.11)$$

$$v = \frac{u_0 r_0}{r\sigma} ((1 - \text{th}^2 \varphi)\varphi - \text{th } \varphi). \quad (1.12)$$

Согласно экспериментальным данным, единственная эмпирическая постоянная теории  $\sigma \approx 8,3$ , что соответствует значению угла, равного  $6^\circ$ , для которого радиальная скорость достигает половины его максимального значения на оси.

Уравнение кинетики для углеродных кластеров в веерной струе. Обратимся к движению кластеров в потоке газа. В результате эрозии электродов в газовую струю, истекающую из межэлектродного промежутка, поставляется некоторое количество атомов и ионов углерода. При температурах, соответствующих температурам электродов, степень ионизации достаточно мала и по мере удаления от оси дуги все более уменьшается вследствие рекомбинации. Уже в межэлектродном промежутке начинается процесс ассоциации атомных частиц с образованием молекул углерода  $C_2$ ,  $C_3$  и т. д., идет процесс образования углеродных кластеров. Вне электродного промежутка для стационарного течения этот процесс можно описать системой уравнений неразрывности для кластеров любого размера:

$$\text{div} (n_k V_k) = \sum_j^{k_m} K_{k-j,j} n_{k-j} n_j - \sum_j K_{kj} n_k n_j - K_{kk} n_k^2 = \tilde{G}_k. \quad (1.13)$$

Здесь  $n_k$  — числовая плотность  $k$ -меров;  $V_k$  — их скорость, включающая в себя осредненную скорость потока газа и диффузионную скорость  $k$ -меров;  $K_{ij}$  — константа образования

$(i+j)$ -мера при столкновении  $i$ -мера и  $j$ -мера;  $k_m = k/2$  для четных  $k$  и  $k_m = (k-1)/2$  для нечетных; первый член в правой части уравнения описывает образование  $k$ -мера из кластеров более мелких размеров; вторая сумма — уход  $k$ -меров в большие размеры при их столкновениях с кластерами размером  $j$ ; последний член учитывает тот факт, что столкновение двух  $k$ -меров приводит к гибели каждого из них и образованию одного  $2k$ -мера. В выражении (1.13) отсутствуют члены, отвечающие за мономолекулярный развал образовавшихся кластеров. Это соответствует тому, что при наличии значительного количества внутренних степеней свободы энергия связи, выделенная при коагуляции кластеров, размазывается по различным модам, а затем кластер термализуется в столкновениях с буферным газом. Более того, в экспериментах [9] показано, что кластеры углерода самой различной структуры не разваливаются при рассеянии на газовых мишенях даже при относительных энергиях порядка  $100 \div 150$  эВ.

Кинетический оператор  $\tilde{G}_k$  удовлетворяет очевидному соотношению

$$\sum_k k \tilde{G}_k = 0, \quad (1.14)$$

отражающему сохранение суммарной массы углеродных кластеров. Полное число атомов углерода в некоторой точке струи  $r, z$

$$n_C(r, z) = \sum_k k n_k(r, z). \quad (1.15)$$

Рассмотрим левую часть уравнения (1.13). Для турбулентной струи молекулярной диффузией можно пренебречь. Для радиальной струи в приближении пограничного слоя, когда турбулентная диффузия поперек струи много больше продольной диффузии, уравнение (1.13) имеет вид

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (n_k u r) + \frac{\partial}{\partial z} (n_k v) = \tilde{G}_k + \nu_D \frac{\partial^2 n_k}{\partial z^2}, \quad (1.16)$$

где коэффициент турбулентной диффузии  $\nu_D = \alpha_D b(r) u_m$ ; коэффициент  $b(r) = k_t r$ , как и  $u_t$ , постоянен поперек струи. Умножив уравнение (1.16) на  $k$  и просуммировав по всем  $k$ , с учетом уравнения неразрывности (1.2) получим

$$u \frac{\partial}{\partial r} (n_C) + v \frac{\partial}{\partial z} (n_C) = \nu_D \frac{\partial^2 n_C}{\partial z^2}. \quad (1.17)$$

Как и для скоростей потока  $u$  и  $v$ , будем искать решение уравнения для поля концентраций (1.17) в автомодельном виде

$$n_C(r, z) = n_C(r, \varphi) = \frac{N_0 r_0}{r} \Theta(\varphi), \quad \varphi = \frac{\sigma r}{z}. \quad (1.18)$$

Подставляя это выражение в (1.17) и используя выражения (1.5) и (1.7) для скоростей  $u$  и  $v$ , для  $\Theta(\varphi)$  запишем

$$2\Theta F + \delta \Theta' = 0, \quad \delta = \frac{\alpha_D}{\alpha_t} \quad (1.19)$$

( $\delta$  — турбулентное число Шмидта, зависящее от вида течения; примем, что  $\delta = 1$  (для осесимметричной газовой струи  $\delta \approx 0,75$ )). Тогда с учетом соотношения (1.9') уравнение (1.19) преобразуется:

$$\delta(\Theta'/\Theta) = F''/F', \quad \Theta(\varphi) = (F'(\varphi))^{1/\delta}. \quad (1.20)$$

Таким образом, в турбулентной веерной струе профиль распределения малой добавки ведет себя аналогично профилю радиальной скорости потока. Из условия сохранения

потока массы углерода следует

$$2\pi \int_0^{\infty} u n_C r dz = 2\pi \frac{N_0 u_0 r_0^2}{\sigma} \int_0^{\infty} (F'(\varphi))^2 d\varphi = 2\pi b_0 r_0 N_C V$$

( $N_C$  — числовая плотность атомов углерода на выходе из щели,  $N_0 = N_C \sqrt{3b_0 \sigma / (2r_0)}$ ).

Отметим, что для избыточной температуры ( $T - T_{\infty}$ ) в веерной струе можно получить решение, аналогичное решению для концентрации примеси углерода (1.18):

$$\frac{T - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} \approx \frac{r_0}{r}. \quad (1.18')$$

Для дальнейшего рассмотрения уравнения кинетики (1.16) введем относительные концентрации кластеров по размерам:

$$c_k = \frac{n_k}{n_C}, \quad \sum_k k c_k = 1. \quad (1.21)$$

Сделаем достаточно сильное, но разумное предположение: ввиду турбулентного перемешивания поперек струи относительные концентрации зависят только от продольной координаты  $r$ . Уравнение кинетики (1.16) с учетом выражений для скоростей  $u$ ,  $v$  и плотности углерода  $n_C$  принимает простой вид для безразмерной концентрации с граничными условиями  $c_k = c_k^0$  при  $r = r_0$ :

$$\frac{dc_k}{dr/r_0} = \frac{N_C r_0}{V} \left( \sum_{j=1}^{km} K_{k-j,j} c_{k-j} c_j - \sum_{j=1}^{\infty} K_{kj} c_k c_j - K_{kk} c_k^2 \right). \quad (1.22)$$

Ниже будем принимать  $c_1^0 = 1$  и  $c_k^0 = 0$  для всех остальных  $k$ .

Уравнение (1.22) описывает образование кластеров в веерной струе. Однако его можно обобщить на достаточно широкий класс квазиодномерных течений:

$$\frac{dc_k}{dr/r_0} = \frac{n_C(r) r_0 v}{u(r)} \left( \sum_{j=1}^{km} K_{k-j,j} c_{k-j} c_j - \sum_{j=1}^{\infty} K_{kj} c_k c_j - K_{kk} c_k^2 \right). \quad (1.22')$$

Здесь вместо постоянного для веерной турбулентной струи параметра  $N_C/V$  введено переменное вдоль трубки тока отношение локальной плотности углерода  $n_C(r)$  к скорости несущего газа  $u(r)$ . Это отношение для широкого класса течений имеет вид

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

( $\eta$  — эмпирический параметр, зависящий от типа течения).

**2. Выбор констант скоростей образования кластеров углерода.** Для решения уравнений кинетики (1.22) или (1.22') нужно знать константы скоростей процесса образования кластеров  $K_{ij}$ . Необходимо отметить, что в настоящее время не только отсутствуют теоретически обоснованные константы скоростей, но и не понят до конца механизм образования кластеров. Одна из распространенных гипотез о формировании фуллеренов путем испарения больших фрагментов графитовых плоскостей с последующим их сворачиванием в многогранник опровергнута экспериментально [20]. Было показано, что при испарении электрода, выполненного из графитовых секций из чистого углерода  $C^{12}$  и  $C^{13}$ , образующиеся фуллерены имели смешанный изотопный состав, соответствующий полному перемешиванию атомов в электродном зазоре. Это возможно лишь при условии начального одноатомного состояния конденсирующегося пара.



Рис. 3

Установлено [10], что углеродные кластеры существуют в виде нескольких групп пространственных (структурных) изомеров, представляющих собой линейные цепи, моно- и поликольца (плоские структуры), сферические полые фуллерены. На рис. 3 приведена качественная структура некоторых подобных образований. При одном и том же количестве атомов кластеры  $k$  могут принимать различную форму, т. е. разбиваться на группы структурных изомеров [10]. Кроме того, каждая структурная группа может состоять из большого количества изомеров, несколько отличающихся по форме, числу межатомных связей, числу оборванных связей, степени колебательного возбуждения многочисленных колебательных состояний и т. д. Все эти параметры влияют на сечения столкновений кластеров между собой и с атомами окружающего газа, их реакционную способность, скорости внутримолекулярных переходов или скорости развала кластеров при столкновениях.

Необходима достаточно простая и ясная модель процесса образования углеродных кластеров. По нашему мнению, в основе такой модели должны лежать особенности структуры кластеров, позволяющие правильно описывать процесс их столкновения между собой, а также реакционную способность кластеров, которая сильно зависит от их структуры, степени возбуждения, температуры газа и т. д. Именно реакционная способность в конечном итоге определяет тонкую структуру (магические числа) распределения кластеров по размерам.

В данной работе предложена простая модель столкновений углеродных кластеров между собой. Согласно [9, 10], кластеры  $C_k$  представляют собой линейные цепи при  $k < 10$ , моноциклы при  $10 < k < 50$ , двойные циклы при  $k \geq 20$ , тройные циклы при  $k \geq 30$  и фуллерены при  $k > 30$ . Сечения их столкновений рассмотрены в классическом подходе. Примем, что диаметр атома углерода  $d_C = 0,155$  нм, а длина связи C-C  $l_C = 0,14$  нм. Газокинетическое сечение столкновения углеродных мономеров при этом  $\sigma_{11} = \pi d_C^2 = 0,0754$  нм<sup>2</sup>.

В газовой фазе кластеры движутся с тепловой скоростью, сталкиваясь с атомами окружающего газа и между собой, при этом они вращаются. Предположим, что вращательные степени свободы кластеров находятся в равновесии с поступательными степенями свободы кластеров и несущего газа.

Сечения столкновений кластеров  $C_k$  с атомами He определены в [10] по измерениям подвижностей и они хорошо согласуются с результатами, полученными методом Монте-Карло. При вычислении полагалось, что атомы гелия и углерода представляют собой твердые шары. Проведено усреднение по ориентациям кластеров различной формы относительно движения атомов гелия. Сечения столкновения атомов гелия с линейными и кольцевыми кластерами, а также полыми фуллеренами представлены на рис. 4 кривыми 1–3 согласно [10]. Здесь же приведены данные наших расчетов для гипотетических компактных кластеров с плотной упаковкой (кривая 4) и для столкновений кольцевых кластеров (кривая 5) и фуллеренов с мономерами C (кривая 6). Для атомов и малых кластеров возможен бесстолкновительный пролет сквозь циклические кластеры. Атомы гелия

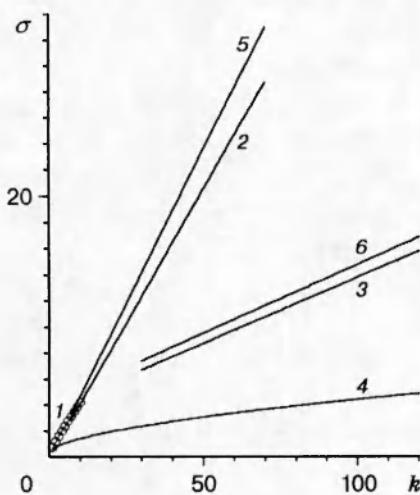


Рис. 4

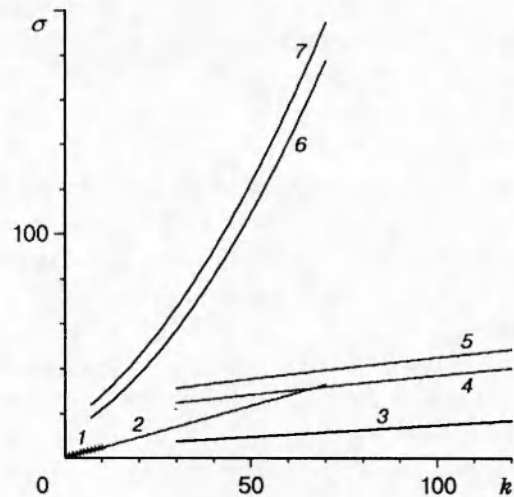


Рис. 5

«видят» небольшую окрестность периметра линейных и циклических кластеров углерода. Этим объясняется линейный характер зависимости сечений столкновений  $\text{He} + \text{C}_k$  от  $k$ . Линейность сечения столкновения  $\text{He}$  со сферическими полыми фуллеренами объясняется тем, что атомы углерода расположены только на поверхности фуллерена, так что его сечение линейно растет с увеличением  $k$ . Сечения столкновений углеродных кластеров с мономерами углерода  $\text{C}$  незначительно отличаются от сечений столкновения с атомами гелия и изменяются линейно с увеличением  $k$ .

Для описания взаимодействия кластеров между собой требуется дополнительное рассмотрение процесса столкновения некомпактных структур между собой. Достаточно просто определяются сечения столкновения для фуллеренов — полых сферических частиц. Для фуллерена  $\text{C}_{60}$  радиус, на котором расположены атомы углерода,  $r_{60} = 0,355$  нм. Следовательно, газокинетическое сечение

$$\pi R_{60}^2 = \pi(r_{60} + d_{\text{C}}/2)^2 = 7,79\sigma_{11} = 0,5877 \text{ нм}^2.$$

Для других фуллеренов, пользуясь результатами [10], можно получить эмпирическую зависимость

$$\pi R_k^2 = \pi(r_k + d_{\text{C}}/2)^2 = (3,71 + 0,101k)\sigma_{11},$$

т. е. газокинетическое сечение для фуллеренов меняется линейно с изменением его номера.

Значительно более сложная картина имеет место для столкновений линейных кластеров (цепей) и циклов. Линейные и плоские кластеры находятся во вращательном движении. За время пролета  $\tau$  одного кластера  $\text{C}_i$  мимо другого  $\text{C}_j$  линейный кластер размера  $i$  успевает повернуться на угол  $\alpha_i$ . Оценки показывают, что

$$\tau = 2(R_i + R_j)/\langle v_{ij} \rangle = 2((R_i + R_j)/\langle v_{\text{C}} \rangle)(ij/(i + j))^{1/2}, \quad \alpha_i = \tau\omega_i,$$

где  $\omega_i = (2\langle E_{\text{r}} \rangle/J_i)^{1/2}$  — угловая частота вращения  $i$ -го кластера;  $\langle v_{ij} \rangle$  — средняя относительная скорость кластеров;  $R_i$  — радиусы кластеров углерода, зависящие от массового числа и изомерной структуры кластера;  $\langle E_{\text{r}} \rangle \sim kT$  — средняя вращательная энергия кластера;  $J_i \approx M_{\text{C}}l_{\text{C}}^2 i^3/12$  — характерный момент инерции кластера. В результате для линейных и циклических кластеров получим  $\alpha \geq \pi/2$ .

Таким образом, для вычисления столкновений линейного кластера используется эффективное сечение свободно ориентированного диска или сектора с углом  $\alpha$  и радиусом, определенным линейным размером цепи. В результате аналогичного рассмотрения коль-



цевых и полициклических кластеров установлено, что вследствие вращения через них без столкновения не могут пройти любые кластеры, кроме мономеров. Поэтому кольцевые и полициклические кластеры сталкиваются подобно сферическим частицам.

В данной работе для парных столкновений  $i$ -мера углерода с  $j$ -мером принимались сечения  $\sigma_{ij} = \pi(R_i + R_j)^2$ , отнесенные к сечению столкновения мономеров  $\sigma_{11}$ . На рис. 5 представлены некоторые сечения столкновения углеродных кластеров различной структуры с мономером С (линии 1–3), монокольцом  $C_{20}$  (линии 5, 7), фуллереном  $C_{60}$  (линии 4, 6), отнесенные к сечению столкновений мономеров углерода: 1 — С +  $C_k$  (линейные кластеры); 2 — С +  $C_k$  (монокольца); 3 — С +  $C_k$  (фуллерены); 4 —  $C_{60}$  +  $C_k$  (фуллерены); 5 —  $C_{20}$  +  $C_k$  (фуллерены); 6 —  $C_{60}$  +  $C_k$  (кольца); 7 —  $C_{20}$  +  $C_k$  (кольца).

Приведенные выше результаты являются приближенными. Для более точного определения сечений столкновений углеродных кластеров следует проводить расчет столкновений методом Монте-Карло с усреднением по ориентациям и скоростям вращения кластеров с учетом изомерной структуры полициклов, отличия их формы от правильных окружностей и колебательного возбуждения. Однако это не изменит основных выводов:

а) эффективные сечения столкновения атомов углерода с кластерами  $C_k$  любого размера меняются линейно с ростом  $k$ , но с различной скоростью для линейных, плоских и сферических кластеров;

б) эффективные сечения столкновения линейных и плоских кластеров  $C_k$  между собой квадратично зависят от  $k$ ;

в) эффективные сечения столкновения фуллеренов  $C_k$  зависят линейно от  $k$ .

Таким образом, углеродные кластеры существенно отличаются от кластеров металлов или благородных газов, имеющих компактную структуру, сечения столкновений которых зависят от  $k$  как  $k^{2/3}$  (линия 4 на рис. 4). Как показано ниже, именно немонотонная сложная зависимость сечений столкновения углеродных кластеров между собой определяет экспериментально наблюдаемые особенности распределения кластеров по размерам.

Константы скоростей столкновений  $K_{ij}$  имеют вид

$$K_{ij} = v_C \sqrt{(i+j)/ij} \sigma_{ij} P_{ij}, \quad (2.1)$$

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

Реакционные способности  $P_{ij}$  требуют особого рассмотрения методами квантовой химии. Необходимо принимать во внимание изомерную структуру кластеров, число насыщенных и оборванных связей, колебательное и электронное состояние, образование промежуточного комплекса, его стабилизацию в столкновениях с несущим газом (снимающим теплоту реакции), внутримолекулярные переходы, приводящие к образованию новых связей, и т. д. Решение такой задачи в настоящее время не осуществимо и не является целью данной работы (в [6] рассматривались реакционные способности для малых кластеров в приближении Поланьи — Бронстеда, в [7] — феноменологический учет стабилизирующих столкновений с несущим газом). Ниже ограничимся самыми простыми предположениями.

По-видимому, при высоких температурах ( $T \geq 3000$  К) в достаточно плотном газе вероятности  $P_{ij}(T)$  достаточно малы и уменьшаются с дальнейшим ростом температуры. Это утверждение непосредственно следует из закона действующих масс, так как равновесие в данном случае сдвигается в сторону продуктов диссоциации [21]. В области температур  $T \sim 3000 \div 1000$  К вероятности  $P_{ij}(T)$ , медленно меняясь, достигают своего максимального значения и при дальнейшем понижении температуры вновь уменьшаются.

В настоящей работе полагаем, что  $P_{ij} = 1$  для всех  $i$  и  $j$ , не равных 60, 70, и некоторых других устойчивых фуллеренов. Для выделенных  $i$  или  $j$  вероятности заданы постоянными ( $P_{ij} < 1$ ). Сравнение с экспериментальными данными позволило найти эмпирическое

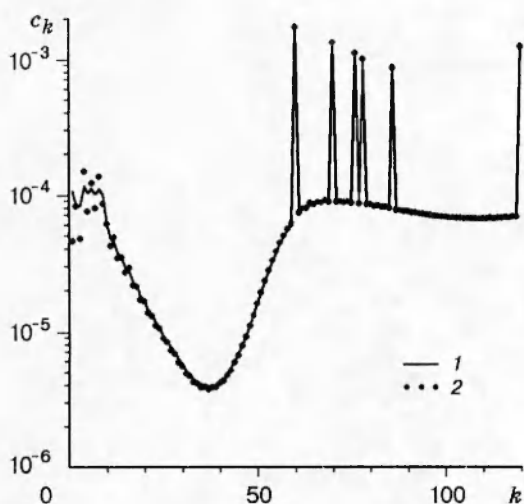


Рис. 6

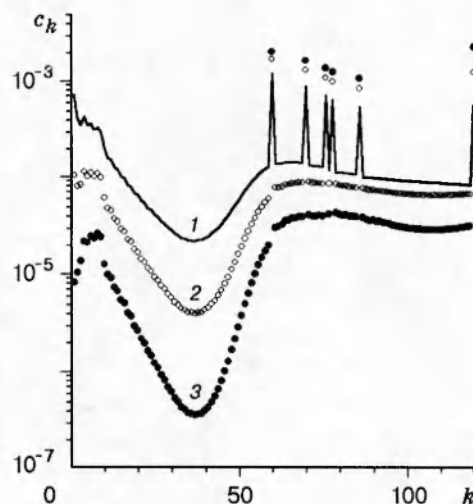


Рис. 7

значение  $P_{i,60}$ . В ряде случаев для малых неустойчивых фуллеренов вероятности  $P_{ij}$  задавались различными для четных и нечетных чисел  $i$  и  $j$ , что приводило к чередованию четных и нечетных кластеров  $C_k$  для  $k \geq 30$ , наблюдаемому в экспериментах.

**3. Уравнения кинетики.** В уравнениях (1.22) не учтен изомерный состав кластеров. Концентрации  $c_k$  представляют суммарную по всем изомерам долю кластеров из  $k$  атомов. Для простоты расчета предполагалось существование лишь двух типов кластеров — моноколец и фуллеренов в количестве более 30 атомов на кластер, сечение столкновений выбиралось в соответствии с экспериментальными данными [10].

В таком виде стационарное уравнение неразрывности (1.22) полностью эквивалентно нестационарному кинетическому уравнению с безразмерным временем  $x$ . Численное решение уравнений (1.22) не представляет особого труда. Была выбрана неявная схема решения, когда некоторые члены в правой части кинетических уравнений брались с предыдущего «временного» слоя. Расчеты проводились в интервале  $1 < x < 2500$  с шагом  $\Delta x = 0,05$  или  $0,1$ . Проверка на каждом шаге отличия суммы  $\sum_k k c_k$  от единицы с последующей корректировкой всех заселенностей  $c_k$  показала, что выбранная схема устойчива и ошибка вычислений не превышает долей процента для любого  $k$ . Решение искалось для массовых чисел  $k$  от 1 до 120, так что заселенность  $c_{120}$ , по существу, представляла собой суммарную заселенность кластеров всех размеров, равных и больших 120. Тестовое решение системы с сечениями для компактных кластеров стремится к известным логонормальным зависимостям [22].

На рис. 6 представлены два начальных распределения кластеров по размерам на расстоянии  $x = 50$ . Первому распределению соответствует случай, когда из межэлектродного промежутка истекают только мономеры углерода ( $c_1^0 = 1$ ,  $c_k^0 = 0$  при  $k > 1$ ), второму — случай, когда половина атомов углерода первоначально находится в виде димеров  $C_2$  ( $c_1^0 = 0,5$ ,  $c_2^0 = 0,25$ ,  $c_k^0 = 0$  при  $k > 2$ ). Видно, что от начального распределения масс-спектры существенно зависят лишь для значений  $k$  порядка  $10 \div 15$ . Для более высоких размеров  $k$  распределения практически совпадают. Это свидетельствует о том, что в данной постановке начальное распределение относительно незначительно для распределения больших кластеров по размерам.

Динамика изменения функции распределения кластеров по размерам приведена на рис. 7 (кривые 1–3 отвечают безразмерным расстояниям:  $X = 25, 50$  и  $100$  соответственно). Видно, что в интервале от 20 до 40 возникает характерный провал, связанный с

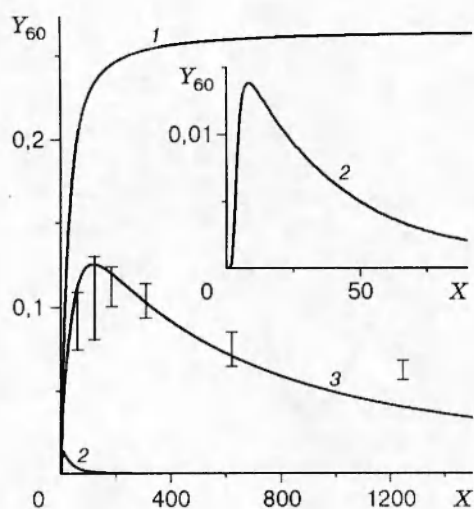


Рис. 8

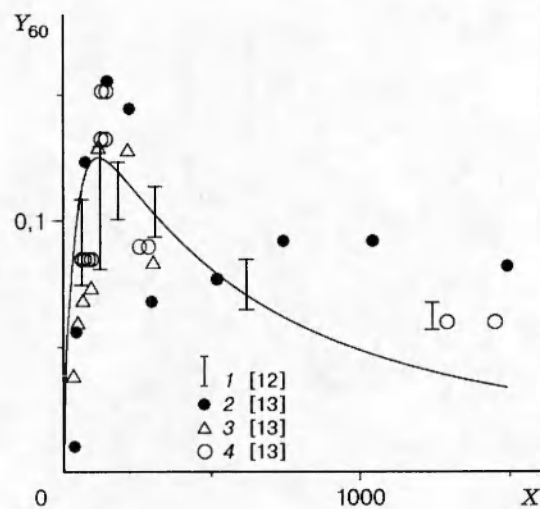


Рис. 9

большими сечениями столкновений циклических кластеров. Малые кластеры, попадая в эту область размеров, быстро ее проходят, пополняя распределение кластеров в фуллереновой области. Функция распределения становится немонотонной. С увеличением расстояния доля малых кластеров уменьшается, а возрастает доля кластеров во втором широком максимуме, расположенном после провала. На фоне этой немонотонной функции распределения для относительно устойчивых фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  и др. появляются ярко выраженные пики, растущие по мере удаления от источника.

Основной целью работы «фуллереновой фабрики» является производство фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и др. Поэтому важной характеристикой является  $Y_k(X) = kc_k(X)$  — выход кластеров заданного размера  $k$  ( $X = AR_C/r_0$ ,  $R_C$  — радиус реактора).

На рис. 8 приведена зависимость  $Y_{60}$  выхода фуллеренов  $C_{60}$  от расстояний  $X$  при различных значениях параметра  $P = P_{60,i}$ . При  $P = 0$  (кривая 1) наблюдается монотонный рост выхода фуллеренов с увеличением  $X$ . Кластеры данного размера при столкновении с другими кластерами не вступают в реакцию. Выход фуллеренов при этом асимптотически стремится к значению  $\sim 0,26$ . Аналогичным образом ведут себя пики, отвечающие другим устойчивым фуллеренам. Кривая 1 показывает, что максимальное значение достижимого выхода фуллеренов  $C_{60}$  при заданном изомерном распределении кластеров  $Y_{60}^{\max} \approx 0,26$ . Более тщательный учет изомерной структуры и некоторая вариация сечений столкновений кластеров между собой не приводят к заметному изменению величины  $Y_{60}^{\max}$ , которая не зависит от типа течения и является следствием только столкновительных констант  $K_{ij}$ . Даже наличие мономолекулярных реакций развала образовавшихся кластеров влияет не на  $Y_{60}^{\max}$ , а лишь на скорость выхода на асимптотическое значение.

Зависимость для  $Y_{60}$  при  $P = 1$  показана кривой 2. Выход  $k$ -меров на расстоянии  $X_k$  достигает максимального значения  $Y_k^{\max}$ , а затем монотонно убывает. Значение  $Y_{60}^{\max}$  при этом существенно меньше экспериментальных значений.

Кривая 3 иллюстрирует выход фуллеренов  $C_{60}$  для промежуточного значения параметра  $P = 0,2$ . В этом случае  $Y_{60}^{\max} = 0,12$  при  $X_{60} \approx 125$  и затем наблюдается медленный спад за счет роста неустойчивых кластеров  $C_{60}$  до больших размеров. Полученные значения по выходу фуллеренов лежат в области оптимальных результатов большинства установок такого типа. Вертикальные линии на этом графике соответствуют экспериментальным данным [12].

При сделанных предположениях безразмерная координата  $x$  связана с радиальной координатой через начальные координаты, скорость и концентрации. Для реальных уста-

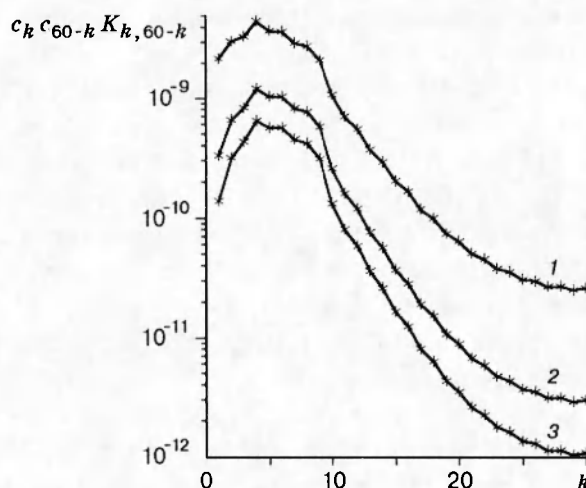


Рис. 10

новок граничная радиальная координата  $R_C$  определена положением стенки камеры или сажесобирающего экрана, и изменение верхней границы интегрирования  $X$  по координате  $x$  связано с изменением режимных параметров.

Запишем выражение для граничной координаты  $X$  в виде

$$X = \frac{n_0 v_C \sigma_{11} R_C}{u_0} = \frac{Q}{m_C} \frac{\langle P \rangle}{\chi^2} \frac{v_C \sigma_{11}}{\mu_0 I^2} \frac{p \mu_g}{RT} \frac{\pi R_C r_0}{b_0},$$

где  $Q$  — массовый расход углерода;  $\sigma_{11}$  — сечение столкновений мономеров;  $p$  — давление буферного газа;  $\mu_g$  — молярная масса буферного газа;  $R$  — универсальная газовая постоянная. Скорость газовой струи на выходе из межэлектродного зазора полагается пропорциональной осевой скорости в анодной дуге:  $u_0 = \chi v_a$  ( $\chi$  — моделирующий параметр). Как будет видно ниже, значение параметра  $\langle P \rangle / \chi^2$  оказывается близким к единице.

Показанные на рис. 8 экспериментальные результаты [12] по зависимости выхода фуллеренов  $C_{60}$  от давления и сорта буферного газа качественно удовлетворяют решению (1.22) с  $P_{i,60} = 0,2$  (кривая 3). На рис. 9 приведена зависимость выхода фуллеренов при  $P_{i,60} = 0,2$  от давления гелия (точки 1 и 2), тока дуги (точки 3) и межэлектродного зазора (точки 4). Результаты расчета (кривая) хорошо согласуются с экспериментальными данными (вертикальные линии).

**4. Выводы.** Полученные в п. 3 результаты показывают, что предложенная газодинамическая модель течения смеси буферного газа с парами углерода из контактной графитовой дуги (турбулентная радиальная струя) и кинетическая модель образования углеродных кластеров в столкновениях между собой качественно описывают распределение кластеров по размерам. На относительно небольших расстояниях от источника ( $x = 5 \div 25$ ) вырабатывается немонотонная функция распределения. Для кластеров с  $k \sim 20 \div 40$  наблюдается характерный провал, связанный с аномально высокими значениями эффективных газокинетических сечений линейных и циклических кластеров. Именно эффективные газокинетические сечения, определяемые большим поперечным сечением циклических кластеров, находящихся во вращательном движении, приводят к высокой частоте столкновений кластеров относительно больших размеров между собой. Модель учитывает рождение кластеров определенных размеров при коагуляции меньших кластеров и позволяет сравнить локальное производство заданных частиц, например фуллерена  $C_{60}$ , по различным бимолекулярным каналам. Зависимость вероятности коагуляции от размеров кластеров при этом не столь существенна.

Рассмотрим более детально процессы, ведущие к образованию  $C_{60}$ . Первая сумма в правой части (1.22) для производства  $C_{60}$  содержит 30 членов, описывающих частоты столкновений  $C_i + C_{60-i}$ . На рис. 10 приведены данные о скоростях этой реакции в трех различных точках течения для тех же условий, что и спектры размеров на рис. 7. Существенное различие сечений (см. рис. 4, 5) является причиной немонотонности функции распределения (см. рис. 6, 7) и резкого различия в частотах столкновительных реакций. Следует отметить значительное преобладание реакций коагуляции малых кластеров по сравнению с реакциями слияния близких по размерам «половинок». Это обусловлено как резким падением их концентрации (см. рис. 7), так и наличием в выражении (2.1) для констант реакции относительной скорости частиц, которая мала для столкновений двух больших кластеров. Таким образом, даже без учета большей реакционной способности для линейных кластеров по сравнению с кольцами и фуллеренами получаем преобладание каналов реакций, происходящих за счет прибавления малых (< 10) кластеров. Различия в относительных реакционных способностях, найденные в [6, 8], приведут к некоторым особенностям функции распределения на фоне зависимостей, следующих из характеристик столкновения молекул.

На экспериментальной зависимости выхода фуллеренов от давления газа [13] наблюдается минимум, который отсутствует как на теоретической зависимости, так и в экспериментальных данных работы [12]. Это может быть объяснено изменением гидродинамики течения — переходом от веерного растекания к восходящему конвективному течению, что не учитывается в модели. Различие в экспериментальных данных [12, 13] может быть связано с существенной разницей в размерах установок и различным пространственным расположением электродов в реакторах.

Приведем оценку области, в которой необходимо учитывать конвективные процессы. Запишем уравнение для вертикальной компоненты скорости в турбулентной струе:

$$\rho u \frac{\partial v}{\partial r} + \rho v \frac{\partial v}{\partial z} = \rho \nu \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} - \rho g \frac{T - T_\infty}{T_\infty}. \quad (4.1)$$

Здесь  $T$  — температура газа в струе;  $T_\infty$  — температура газа, окружающего струю. Систему уравнений (1.2), (1.3), (4.1) необходимо дополнить уравнением для температуры с граничными условиями на электродах и водоохлаждаемых поверхностях реактора. Избыточная температура ( $T - T_\infty$ ) медленно меняется вдоль струи вследствие турбулентного перемешивания (1.18'). Рассмотрим уравнение (4.1) на оси радиальной струи и сравним первый член в левой его части с последним правой части с учетом выражений (1.8) и (1.18') для избыточной температуры и радиальной скорости. Введя «конвективный» радиус  $r_C$ , при котором радиальная скорость  $u(r_C)$  сравнивается с поперечной скоростью  $v(r_C)$ , получим

$$r_C = u_0 \left( \frac{T_\infty r_0}{(T_0 - T_\infty) g} \right)^{1/2}.$$

На расстояниях, больших  $r_C$ , линии тока радиальной струи искривляются, струя начинает всплывать с некоторой конвективной скоростью, в то время как процесс турбулентной диффузии продолжается. Кинетика образования кластеров при этом по-прежнему описывается уравнением (1.22'), но с параметром  $\eta = 1$ . Таким образом, в области  $r > r_0$  все процессы образования кластеров зависят от  $\ln(x)$ , а не самого расстояния  $x$ . Значение  $r_C$  зависит от конкретных условий реактора (главным образом, от геометрических размеров). При смене режимов течения в струе выход фуллеренов будет определяться конвективным радиусом, а не радиусом стенки.

Рассматриваемый в данной работе тип веерного течения вследствие турбулентных и конвективных процессов и нестационарности начальных условий может стать неустой-

чивым и разбиться на ряд отдельных струек. Каждую из струй можно представить как осесимметричное турбулентное течение. Интегральный расход углерода из источника при этом остается неизменным. Начальные скорости струй определяются соотношением (1.1). Решение для осевой скорости и плотности пара в зависимости от координаты вдоль оси такой струи совпадает с аналогичными зависимостями от радиальной координаты в веерном течении (1.11) и (1.18). Не изменятся и кинетические уравнения (1.22). Представленные на рис. 6–10 результаты верны и для такого течения.

В описанных расчетах не рассматриваются различие в реакционных способностях кластеров, а также процессы, протекающие после столкновений кластеров между собой (стабилизация образовавшихся кластеров с их структурной перестройкой, отжиг и снятие возбуждения буферным газом). Эти процессы неявно учтены в модели предположением, что в исследуемом диапазоне параметров время жизни метастабильных конгломератов углерода достаточно велико (из-за большого числа внутренних степеней свободы), а также велики сечения и частоты столкновений с буферным газом.

Представленная феноменологическая модель хорошо описывает общий вид масс-спектров и выход фуллеренов, но не объясняет чередования четных и нечетных кластеров в масс-спектрах. Такое чередование может быть объяснено при учете реакционных способностей кластеров, который должен опираться либо на дополнительные экспериментальные данные, либо на их расчет для всех типов изомеров четных и нечетных кластеров. Включение в уравнения (1.22), (1.22') реакционных способностей не усложнит вычислений.

Авторы выражают благодарность С. А. Новопащину за плодотворное обсуждение постановки задачи и Н. И. Яворскому за обсуждение газодинамических аспектов задачи.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Международного научного фонда (грант RPN000), Международного научного фонда и Российского правительства (грант RPN300), Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33770а).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., et al. C<sub>60</sub>-buckminsterfullerene // Nature. 1985. V. 318. P. 162–163.
2. Krätschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., et al. Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon // Nature. 1990. V. 347. P. 354–358.
3. Локтев В. М. Легированный фуллерит — первый трехмерный органический сверхпроводник // Физика низких температур. 1992. Т. 18, № 3. С. 217–233.
4. Sekine T. Diamond recovered from shocked fullerites // Proc. Japan. Acad. Ser. B. 1992. V. 68. P. 95–99.
5. Dagani R. Biological studies of unsubstituted C<sub>60</sub> launched // Chem. Eng. News. 1994. V. 72, N 24. P. 7–8.
6. Bernholc J., Phillips J. C. Kinetics of cluster formation in the laser vaporization source: carbon clusters // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 3258–3267.
7. Creasy W. R. Some model calculations of carbon cluster growth kinetics // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 7223–7233.
8. Schweigert V. A., Aleksandrov A. L., Morokov Yu. N., Bedanov V. M. MINDO/3 study of the interactions of small carbon clusters // Chem. Phys. Letters. 1995. V. 235. P. 221–229.
9. Hunter J. M., Fye J. L., Roskamp E. J., et al. Annealing carbon cluster ions: a mechanism for fullerene synthesis // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1810–1818.
10. Von Helden G., Ming-Teh Hsu, Kemper P. R., Bowers M. T. Structures of carbon cluster ions from 3 to 60 atoms: linear to rings to fullerenes // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 3835–3837.
11. Мальцев В. А., Нерушев О. А., Новопащин С. А. и др. Поляризуемость фуллерена // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57, № 10. С. 634–637.
12. Saito Y., Inagaki M., Shinohara Y., et al. Yield of fullerenes generated by contact arc method under He and Ar: dependence on gas pressure // Chem. Phys. Letters. 1992. V. 200. P. 643–648.
13. Афанасьев Д., Блинов И., Богданов Ф. и др. Образование фуллеренов в дуговом разряде // ЖТФ. 1994. Т. 64, вып. 10. С. 76–90.

14. Finkelburg W., Maecker H. Elektrische boeden und thermisches plasma // Handbuch der Physik. 1956. Bd 22. S. 254-444.
15. Jones G. R., Fang M. T. C. The physics of high power arc // Rep. Prog. Phys. 1980. V. 43. P. 1415-1464.
16. Ramakrishnan S., Stokes A. D., Lowke J. J. An approximate model for high-current free-burning arc // J. Phys. D: Appl. Phys. 1978. V. 11. P. 2267-2280.
17. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. М.: Мир, 1964.
18. Теория турбулентных струй / Под ред. Г. Н. Абрамовича. М.: Наука, 1984.
19. Von Schlichting Dr. H. Grenzschicht-Theorie. Karlsruhe: Verlag G. Braun, 1964.
20. Meijer G., Bethune D. S. Laser deposition of carbon clusters on surfaces: A new approach to study of fullerenes // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 7800.
21. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
22. Villarica M., Casey M. J., Goodisman J., Chaiken J. Application of fractals and kinetic equations to cluster formation // J. Phys. Chem. 1993. V. 98. P. 4610-4625.

*Поступила в редакцию 30/X 1995 г.,  
в окончательном варианте — 5/VII 1996 г.*

---