

# ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ НА СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ, НАНОТРУБОК И НАНОЧАСТИЦ

**Осипова И.В., Чурилов Г.Н., Новиков П.В.**

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Академгородок, 50, стр. 38, Красноярск, 660036 Россия  
\*Факс: (391)243-89-23 E-mail: churilov@iph.krasn.ru

## Введение

Усовершенствована предложенная ранее [1,2,3] модель образования фуллеренов с учетом зарядов углеродных кластеров в плазме. В улучшенной модели рассчитывается распределение концентрации каждого углеродного кластера  $C_n$  из  $n$  атомов по количеству ненасыщенных связей  $I_n$  и колебательной температуре  $T_n$ :  $c_n(I_n, T_n)$ . Это позволило учесть охлаждение углеродных кластеров атомами буферного газа в классическом приближении, а также учесть охлаждение и нагрев кластеров при разрыве и образовании новых связей.

## Результаты и обсуждение

При построении улучшенной модели все углеродные кластеры трактовались в рамках схемы сокращенного описания, впервые предложенной в работах [4,5]. Схема сокращенного описания позволяет различать кластеры разной формы благодаря различному количеству радикальных связей в них, и проследить процессы трансформации кластеров, которые обычно ведут к уменьшению количества радикальных связей в процессе отжига кластера. В то же время эта схема достаточно проста для ее применения в интенсивных расчетах кинетики кластеров.

В этой схеме распределение углеродных кластеров  $c(n, I, T, t)$  является функцией от четырех параметров: от времени  $t$ , от количества атомов  $n$  в кластере, от количества радикальных (неспаренных) связей  $I$  в нем и от его колебательной температуры  $T$ .

При конденсации углерода в плазме он образует кластеры с  $sp$  или  $sp^2$  гибридизацией атомов: цепочки, кольца, куски графеновых плоскостей и их комбинации. Поэтому в модели на каждый атом приходится не более двух радикальных связей. Очевидно, что тогда молекулы фуллеренов будут иметь  $I=0$ , моноциклические кластеры будут иметь одну радикальную связь на атом ( $I=n$ ), цепочки так же будут иметь одну радикальную связь на атом плюс еще по одной на концевых атомах:  $I=n+2$ . Все другие кластеры (би-, трех-

циклические кластеры, незавершенные фрагменты фуллеренов) будут иметь промежуточное значение количества радикальных связей на атом.

В модели учитывалось, что в процессе отжига углеродного кластера в буферном газе, количество его радикальных связей может уменьшаться за счет соединения друг с другом, а может и увеличиваться, за счет разрыва внутренних связей. Образование каждой новой связи в кластере, или между кластерами, освобождает энергию  $4.5\div 6$  эВ, в зависимости от типа химической связи C-C. Эта энергия перераспределяется между всеми атомами кластера за счет нелинейности колебаний, значительно повышая его колебательную температуру  $T$ .

В модели было учтено охлаждение углеродных кластеров буферным газом, в классическом приближении. Если колебательная температура  $T$  кластера выше температуры буферного газа  $T_{gas}$ , то кластер будет охлаждаться за счет столкновений с атомами газа, в обратном случае, при  $T < T_{gas}$ , он будет нагреваться. При столкновении учитывалась не только колебательная температура кластера, но и поступательная  $T_{kin}$ . Учет охлаждения кластеров буферным газом в процессе их коагуляции был проведен впервые.

Решение кинетических уравнений для концентраций всех изомеров кластеров (порядка 4000), обладающих разными колебательными температурами, требует очень большого количества операций. Поэтому были приняты следующие упрощения.

В расчетах рассматривались только кластеры с четным числом атомов, т.к. по данным масс-спектроскопического анализа в плазме дугового разряда количество углеродных кластеров с четным числом атомов намного превышает количество кластеров с нечетным числом атомов [6].

Кроме того, расчет проводился для бесконечно малого элемента объема, т.е. распределение кластеров  $c(n, I, T, t)$  не включало зависимость от пространственных координат. Кроме того, для сохранения

устойчивости решения при большом количестве различных кластеров (порядка 4000), температура плазмы и ее электронная концентрация задавались фиксированными, и не менялись в процессе расчета. Это позволило провести расчет образования фуллеренов для разных соотношений параметров плазмы, которые могут быть достигнуты путем ввода легкоионизируемых добавок в плазму.

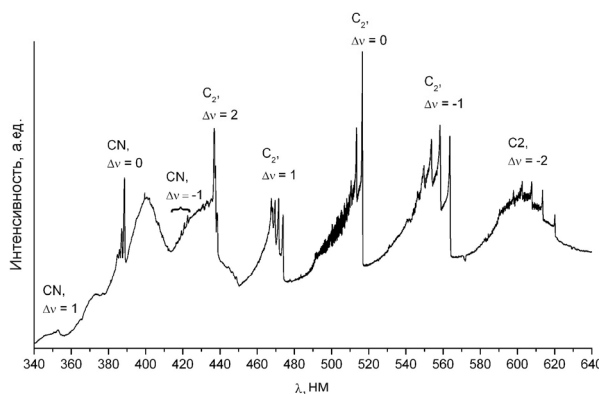


Рис. 1. Спектр излучения температурной области 3000–4000К фуллереновой плазмы ВЧ дуги атмосферного давления в диапазоне 340-640 нм.

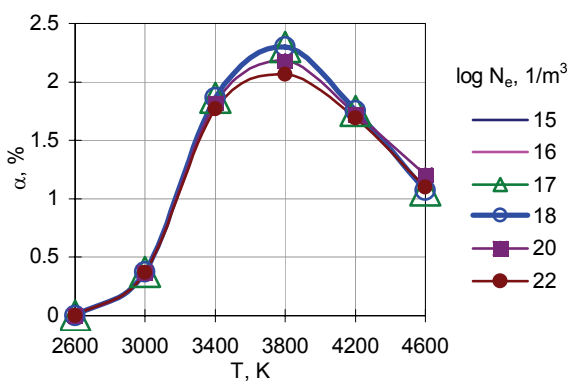


Рис.2. Рассчитанный выход фуллеренов в зависимости от температуры плазмы и концентрации электронов.

Так как в соответствии с [7,8,9], а также результатами проведенных нами недавно исследований фуллереновой ВЧ дуги атмосферного давления (рис. 1), начальная стадия формирования молекул соответствует высокой концентрации кластеров  $C_2$ , и отсутствием других кластеров. Поэтому, в начале расчета (при  $t=0$ ) единственными кластерами являлись только молекулы димеров  $C_2$ , т.е. в начальный момент времени  $c(n, l, T, t) \neq 0$  только для  $n = 2$  и  $l = 4$ .

На рис. 2 приведены температурные зависимости выхода фуллеренов ( $C_{60}+C_{70}$ ) за

модельное время  $5 \cdot 10^{-5}$  с, рассчитанные для различных концентраций электронов. Максимальный выход фуллеренов наблюдается при температуре буферного газа 3800К, т.к. при меньших температурах снижается вероятность преодоления барьеров изомеризации, а при более высоких высока вероятность разрыва связей. Полученное значение согласуется с оценками температуры образования фуллеренов около 3000 – 3500 К. Влияние же электронной концентрации заметно только при максимальном выходе фуллеренов и не превышает 10% от выхода.

## Выводы

В результате проведения модельного и реального экспериментов получены более точные величины скоростей образования фуллеренов, и показано, что для ВЧ дуги атмосферного давления, как и для дуги постоянного тока при давлении 100 торр, кластер  $C_2$  является основным углеродным кластером, присутствующим в начальной стадии фуллереновой плазмы, соответствующей температуре 3000 – 4000 К.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (проект РФФИ 08-08-00521-а, РФФИ 09-03-00383-а).

## Литература

1. Fedorov AS, Novikov PV, Churilov GN. Chem Phys 2003;293(2):253-261.
2. Степанов КЛ, Станкевич ЮА, Станциц ЛК, Чурилов ГН, Федоров АС, Новиков ПВ. ПЖТФ 2003; 29(22):10-15.
3. Churilov GN, Fedorov AS, Novikov PV, Martinez YuS. Ukr J Phys 2005;50(2):126-129.
4. Алексеев НИ, Дюжев ГА. ЖТФ 1999; 69(9): 104-109.
5. Алексеев НИ, Дюжев ГА. ЖТФ 2001; 71(5): 67-70.
6. Cox DM, Reichmann KC, Kaldor A. J Chem Phys 1988; 88: 1588.
7. Афанасьев Д, Блинов И, Богданов А, Дюжев Г, Каратаев В, Кругликов А. ЖТФ 1994;64(10):76-90.
8. Ebbesen TW, Tabuchi J, Tanigaki K. Chem Phys Lett 1992;191:336.
9. Strout DL, Scuceria GE. J Phys Chem 1996; 100:6492.