

Образование фуллерена C_{60} в частично ионизованном углеродном паре

Г. Н. Чурилов¹⁾, А. С. Федоров, П. В. Новиков

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН
660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 24 июля 2002 г.

После переработки 23 сентября 2002 г.

Теоретически исследована зависимость скорости сборки молекулы фуллерена C_{60} от концентрации электронов и температуры в частично ионизованном углеродном паре. На примере образования молекулы C_{60} в одну и две промежуточные стадии столкновений различных кластеров показано, что существует область параметров плазмы (температура и электронная концентрация), в которой фуллерен C_{60} образуется более эффективно. Установлено, что зависимость скорости образования C_{60} от температуры и электронной концентрации связана с зависимостью от этих параметров сечения столкновений углеродных кластеров.

PACS: 52.20.Hv, 82.20.Pm

Существует множество работ, посвященных образованию фуллеренов при конденсации углеродного пара, но механизм их образования еще недостаточно ясен [1]. При этом обычно в работах рассматривался процесс образования фуллеренов в электронейтральной плазме, а не в углерод-содержащей плазме. Поэтому роль заряда углеродных кластеров в процессе их коагуляции не учитывалась, хотя из экспериментов известно, что заряженные частицы влияют на образование фуллеренов [2]. Исследование влияния зарядов кластеров углерода на формирование углеродных структур было рассмотрено в работе [3]. Авторы работы сделали вывод, что параметры плазмы влияют на пространственное распределение зарядов углеродных кластеров в плазменной струе и на формирование параметров и условий ее истечения. Однако вопросы влияния зарядов кластеров на скорость формирования фуллеренов в статье не рассматривались.

Целью нашей работы явилось проведение расчетов для оценки влияния заряда углеродных кластеров на скорость образования фуллерена C_{60} в зависимости от концентрации электронов и температуры углеродно-гелиевой плазмы. Было показано, что при рассмотрении процесса образования фуллеренов необходимо учитывать заряд углеродных кластеров, который существенно изменяет сечение их столкновений, и, соответственно, скорость образования фуллеренов. При этом величина заряда кластеров зависит от величины электронной концентрации n_e и темпе-

ратуры T в плазме. В работе параметры n_e и T при расчетах углеродной подсистемы считались независимыми. Хотя параметры плазмы должны вычисляться самосогласованно, но путем введения в плазму доноров (акцепторов) электронов в малых дозах можно эффективно изменять электронную концентрацию при заданной температуре и таким образом сделать эти параметры практически не зависимыми друг от друга. В рамки работы не входило исследование конкретных путей сборки молекулы C_{60} и ее изомеризации в фуллерен, чему уже было посвящено множество работ.

Одним из главных используемых в работе положений, применяемых также в большинстве работ, посвященных вопросам образования фуллеренов при плазменно-дуговом синтезе, является рассмотрение плазмы в состоянии частичного локального термодинамического равновесия. Это дает возможность применения уравнений Саха для определения распределения зарядов различных углеродных кластеров в частично ионизованном углеродном паре при различных значениях электронной концентрации n_e и температуры T . Расчеты были применены для углеродно-гелиевой плазмы при атмосферном давлении (с парциальным давлением углерода 10^2 Па) для интервала температур 1500–5000 К, который включает в себя интервал температур, при которых образуются фуллерены [4]. При этом в наших расчетах мы не учитывали фактор снижения скорости образования фуллеренов при более низких температурах за счет уменьшения скорости испарения углерода и скорости изомеризации кластеров, что должно реду-

¹⁾e-mail: churilov@iph.krasn.ru

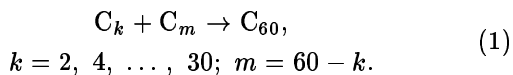
цировать полученную зависимость скорости возникновения фуллера (см. ниже рис.2 и 3) при низких температурах $T < 2000$ К.

В работе предполагалось, что выход фуллера C_{60} пропорционален скорости образования его молекул. Это может быть доказано тем, что молекулы фуллера являются устойчивыми молекулами, обладающими большой энергией связи, и процессы их трансформации в другие кластеры (с другой массой) не являются существенными по отношению к процессу их образования. Для нахождения частоты столкновения кластеров использовались сечения рассеяния, определенные из классической теории столкновений. Использование классической теории для нахождения сечений рассеяния возможно благодаря большой массе углеродных кластеров по сравнению с массой электрона. Для нахождения же потенциалов ионизации и сродства к электрону углеродных кластеров использовались результаты первопринципных квантовохимических расчетов.

В расчетах предполагался нулевой активационный барьер реакции слияния любых кластеров, то есть столкновение любых двух кластеров C_k и C_m приводило к образованию кластера C_{k+m} . Основанием для этого служила общность химической природы сталкивающихся кластеров, ведущая к небольшим вариациям активационного барьера, и то, что при усреднении по различной форме сталкивающихся кластеров и по их взаимному относительному положению барьеры реакции слияния должны стремиться к постоянной величине. Любой же постоянный барьер реакций слияния для всех кластеров не может изменить результаты вычислений, кроме введения общего нормировочного коэффициента, который для простоты не учитывался.

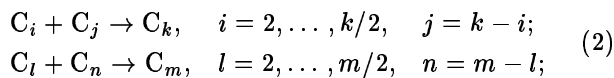
В расчетах учитывались только реакции между кластерами с четным числом атомов, так как в экспериментах [5] масс-спектрометрический анализ углеродных кластеров при образовании фуллеренов показывал, что четных кластеров в плазме образуется на несколько порядков больше, чем нечетных.

Мы рассмотрели заключительный процесс сборки молекулы C_{60} в одну и в две стадии реакций. В одностадийном процессе были рассмотрены реакции между всеми возможными парами углеродных кластеров, приводящие к образованию молекулы C_{60} . Очевидно, при этом сумма масс сталкивающихся кластеров должна равняться массе молекулы C_{60} :

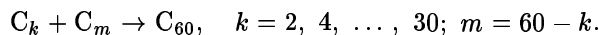


В двухстадийном процессе, кроме всех реакций образования молекулы C_{60} из кластеров C_k и C_m , рассматривались все реакции, ведущие к образованию этих кластеров C_k и C_m :

1-я стадия реакций:



2-я стадия реакций:



В расчетах важным параметром являлось введение функции распределения кластеров по размерам. Были использованы несколько функций распределения. Основное распределение, которое мы использовали, соответствовало распределению кластеров по массам из работы [6]. Два других распределения были выбраны из [7]. Для всех используемых распределений форма зависимости скорости образования C_{60} от электронной концентрации и температуры была практически одинакова. Это позволяет сделать вывод о применимости полученных данных в эксперименте, где функция распределения кластеров является нестационарной.

Центральным пунктом нашего подхода является вычисление из теории газов [9] скорости $R_{km}(q_k, q_m)$ столкновения (ведущего к слиянию) двух кластеров C_k и C_m с зарядами q_k и q_m , соответственно:

$$R_{km}(q_k, q_m) = n_m(q_m) \cdot n_k(q_k) \cdot v_{km} \sigma_{km}(q_k, q_m), \quad (3)$$

где $n_m(q_m)$ и $n_k(q_k)$ – концентрации кластеров C_k и C_m , имеющих заряды q_k и q_m , $v_{km} = \sqrt{8k_B T / \pi m_{km}}$ – средняя скорость их относительного движения, $m_{km} = m_k m_m / (m_k + m_m)$ – приведенная масса кластеров, $\sigma_{km}(q_k, q_m)$ – сечение столкновения этих частиц.

Из классической теории столкновений эффективное сечение столкновения заряженных частиц [10] определяется следующим образом:

$$\sigma_{km}(q_k, q_m) = \sigma_{km}^0 \left(1 - \frac{q_k q_m e^2}{r_{km} \varepsilon_{kin}} \right), \quad (4)$$

где $\sigma_{km}^0 = \pi r_{km}^2$ – сечение столкновения нейтральных кластеров C_k и C_m , $r_{km} = r_k + r_m$ – минимальное расстояние между двумя кластерами, $q_k q_m e^2 / r_{km} \varepsilon_{kin}$ – отношение электростатической и средней кинетической энергии $\varepsilon_{kin} = 3/2 \cdot k_B T$ относительного движения кластеров.

Везде в расчетах за эффективный радиус r_k кластера C_k принималась величина $r_k = 1/2 \cdot (d_x d_y d_z)^{1/3}$, равная половине кубического корня из произведения максимальных размеров d_x , d_y и d_z кластера по трем

измерениям. Это расстояние рассчитывалось для базового набора кластеров различного размера и формы: C_2 , C_4 – цепочки, C_{10} – кольцо, C_{14} , C_{18} – плоские кластеры из шестиугольников, C_{20} – “чашка” в виде молекулы коранулена, C_{32} – “чашка” из пятиугольников и шестиугольников, C_{40} – “чашка”, фуллерен и фуллерен с семиугольником, C_{60} – фуллерен и фуллерен с семиугольником [7, 11]. Кластеры, содержащие семиугольники, были включены в расчет, так как они играют важную роль в процессе образования фуллеренов [8]. Для остальных кластеров C_k , $k = 2, \dots, 60$, радиусы r_k рассчитывались с помощью интерполяции по r_k базового набора.

Из вышеприведенной формулы видно, что для случая зарядов противоположного знака ($q_1 q_2 < 0$) существует дополнительное притяжение между кластерами: $\sigma_{12} > \sigma_0$, но в случае одноименных зарядов ($q_1 q_2 > 0$) сечение столкновения уменьшается: $\sigma_{12} < \sigma_0$. Если кулоновское отталкивание двух кластеров больше кинетической энергии обоих кластеров ($q_k q_m e^2 / r_{km} \varepsilon_{kin} > 1$), столкновения не происходит, в этом случае $\sigma_{12} = 0$.

Следует отметить, что ввиду большой энергии С–С-связи ($E_{C-C} = 6.24 \text{ эВ}$) частота процессов распада кластеров ν_{diss} является незначительной по отношению к частоте процессов их слияния ν_{join} . Оценка частоты процессов слияния кластеров в наших расчетах дает значение $\nu_{join} \approx 10^5 \text{ с}^{-1}$. Частоту же процессов диссоциации можно оценить по формуле $\nu_{diss} = \nu_{vib} f(T) \exp(-E/k_B T)$ [12], где ν_{vib} – характерная частота колебаний кластера ($10^{11} - 10^{12} \text{ с}^{-1}$), $E = N \cdot E_{C-C}$ – активационный барьер разрыва кластера (N – число разрывающихся связей), параметр $f(T)$ для молекул составляет $10^2 - 10^3$. Например, при разрыве двух С–С-связей частота диссоциации кластеров составляет $\nu_{diss} \approx 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Исходя из полученных данных, процессы распада кластеров в расчетах не учитывались.

Полная скорость образования кластера C_{k+m} из кластеров C_k и C_m определялась как сумма скоростей реакций между данными кластерами со всеми возможными зарядами:

$$R_{km} = \sum_{q_m=-2}^{+1} \sum_{q_k=-2}^{+1} R_{km}(q_m, q_k). \quad (5)$$

В вычислениях для всех рассматриваемых кластеров использовались заряды $q_i = \{-2, -1, 0, 1\}$, так как расчеты показали, что для всех кластеров из базового набора сродство к третьему электрону отрицательно, а второй ионизационный потенциал слишком велик. Например, для кольцевого кластера C_{10} , кластера типа коранулена C_{20} и молекулы фуллерена C_{60}

второй потенциал ионизации составил 19.85, 19.60 и 17.06 эВ, соответственно. Поэтому вероятность существования в плазме разряда кластеров с зарядом выше +1 и ниже –2 ничтожна.

Распределения зарядов $p_k(q)$ для каждого кластера C_k , показывающие вероятность существования кластера C_k с зарядом q , определялись из уравнений Саха:

$$\frac{p_k(q+1) \cdot n_e}{p_k(q)} = 2a(T) \cdot \frac{Z_k^{q+1}}{Z_k^q} \exp\left(-\frac{E_k^q}{k_B T}\right), \quad (6)$$

где $a(T) = (m_e k_B T / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$, n_e – концентрация электронов в плазме, E_i^q – потенциал ионизации кластера C_{k+m}^q ,

$$Z_k^q(T) = \sum_{n=1}^{n_{max}} g_n \exp\{-(\varepsilon_n - \varepsilon_1)/k_B T\}$$

– электронная статсумма для кластера C_k с зарядом q при температуре T , g_n – кратность вырождения электронного уровня ε_n кластера C_k .

Введя условие нормировки $p_k(-2) + p_k(-1) + p_k(0) + p_k(+1) = 1$, можно определить равновесные концентрации кластера C_k с различными зарядами:

$$n_k(q) = n_k \cdot p_k(q), \quad q = -2, -1, 0, +1. \quad (7)$$

Средний заряд кластера C_k в плазме с электронной концентрацией n_e и температурой T определялся следующим образом:

$$\langle q_k \rangle = \frac{1}{n_k} \sum_{q=-2}^{+1} q n_k(q) = \sum_{q=-2}^{+1} q p_k(q). \quad (8)$$

При этом суммарную скорость образования R_{km} (5) кластера C_{k+m} при слиянии двух других C_k и C_m можно выразить в виде произведения величин, одна из которых зависит от зарядов кластеров, а другая не зависит: $R_{km} = R_{km}^0 \cdot P_{km}$, где $R_{km}^0 = n_m n_k v_{km} \sigma_{km}^0$ – скорость реакции в случае, если бы все кластеры были электронейтральны, а коэффициент

$$P_{km} = \sum_{q_m=-2}^{+1} \sum_{q_k=-2}^{+1} p_m(q_m) p_k(q_k) \left(1 - \frac{q_k q_m e^2}{r_{km} \varepsilon}\right). \quad (9)$$

Существующие неизвестные величины потенциалов ионизации E_k^0 , сродства к электрону $-E_k^{-1}$ и сродства аниона к электрону $-E_k^{-2}$ для каждого кластера C_k от C_2 до C_{58} были вычислены при помощи интерполяции энергий E_k^q для базового набора кластеров (рис.1). При этом энергии E_k^q для кластеров C_{40} и C_{60} из базисного набора вычислялись путем усреднения по их изомерам.

Расчеты этих энергий E_k^q были сделаны с помощью пакета VASP [13, 14]. В этом *ab-initio* пакете в рамках формализма функционала плотности (DFT)

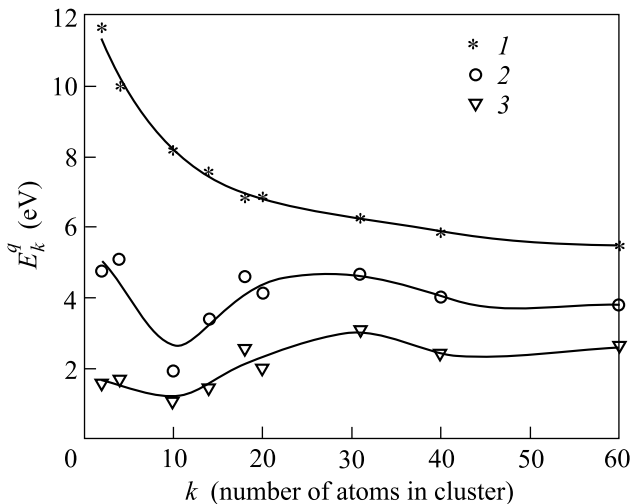


Рис.1. Потенциал ионизации E_k^0 (1), средство к электрону $-E_k^{-1}$ (2) и средство аниона к электрону $-E_k^{-2}$ (3) углеродных кластеров, использованные в расчетах

используется разложение волновых функций по плоским волнам и псевдопотенциал Вандербиля [15] для каждого атома, что позволяет резко увеличить скорость вычисления полной энергии системы.

Из вышеприведенных формул можно вычислить скорость сборки молекулы фуллера C₆₀. Скорость одностадийного процесса (1) образования фуллера C₆₀ определялась как сумма скоростей (5) по всем k и m :

$$R_{60}^I = \sum_{k=2}^{30} R_{k,60-k} \quad (10)$$

Скорость сборки молекулы C₆₀ в одну стадию при различных электронных плотностях и температурах показана на рис.2, поверхность 1. На этом же рисунке поверхность 2 соответствует случаю односта-

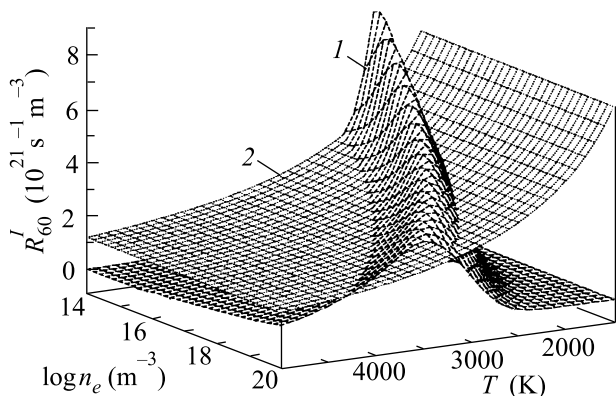


Рис.2. Скорость образования фуллера C₆₀ в одну стадию (1); скорость образования C₆₀ в одну стадию из нейтральных кластеров (2)

дийного процесса без учета зарядов кластеров. Из рисунка видно, что существует кардинальное отличие в скорости сборки из нейтральных и заряженных кластеров.

На рис.3 показана скорость сборки C₆₀, проходящей в две стадии (2). При этом учитывалось на-

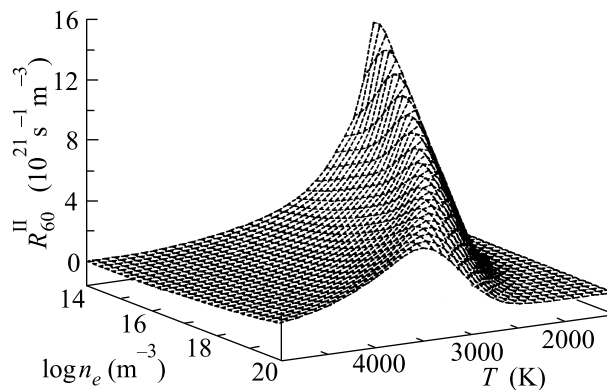


Рис.3. Скорость образования фуллера C₆₀ в две стадии

копление в течение времени $\tau = 10^{-5}$ с (выбранным равным среднему времени столкновения углеродных кластеров между собой) дополнительных концентраций различных кластеров C_k:

$$\Delta n_k = \sum_{i+j=k} R_{ij} \cdot \tau.$$

Тогда в первом порядке по Δn_m , пренебрегая членами $\Delta n_m \cdot \Delta n_k$, можно вычислить общую скорость сборки C₆₀ в две стадии:

$$R_{60}^{II} = R_{60}^I + \sum_{m+k=60} (\Delta n_m n_k + n_m \Delta n_k) \cdot v_{km} \sigma_{km}^0 P_{km}. \quad (11)$$

Из сходства зависимостей для скорости сборки в одну стадию (рис.2, поверхность 1) и в две стадии (рис.3) нам представляется верным предположение о схожей зависимости сборки C₆₀ для многих (более двух) стадий коагуляции. Поэтому можно предполагать, что общая зависимость скорости сборки молекулы C₆₀ от параметров плазмы будет похожа на рис.2 и рис.3.

Из рис.2 и рис.3 видно, что при различных температурах максимум скорости образования фуллера C₆₀ наблюдается при различной концентрации электронов, например при температуре $T \sim 2000$ К максимум наблюдается при $n_e \sim 10^{14} \text{ м}^{-3}$, температуре $T \sim 2500$ К соответствует $n_e \sim 10^{17} \text{ м}^{-3}$ и т.д.

В работе из условия самосогласования электронной концентрации и зарядов углеродных кластеров также была рассчитана электронная концентрация $n_e(T)$ в углеродно-гелиевой плазме при различных

температурах (рис.4), то есть при отсутствии каких-либо источников где $n_m(q_m)$ – концентрация углерод-

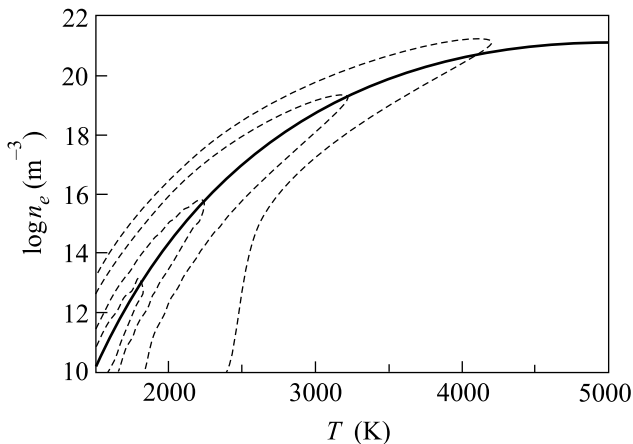


Рис.4. Зависимость концентрации электронов от температуры для чистой углеродно-гелиевой плазмы $n_e(T)$ и контурный график скорости образования C_{60} в одну стадию

ных кластеров C_m , несущих заряд q_m , которая зависит от n_e и T .

Кроме графика самосогласованной концентрации электронов, на рис.4 приведены изолинии, соответствующие скорости сборки молекулы C_{60} в одну стадию (поверхность 1, рис.2). Из рис.4 видно, что максимум скорости сборки C_{60} при некоторой температуре соответствует электронной концентрации в беспримесной углеродно-гелиевой плазме при этой температуре. Из этого соответствия можно сделать важный вывод о том, что максимальный выход фуллеренов в плазме дугового разряда реализуется именно в чистой углеродно-гелиевой плазме без каких-либо доноров или акцепторов электронов.

Существование оптимальных параметров плазмы для синтеза C_{60} может быть объяснено сильной зависимостью среднего заряда углеродных кластеров от температуры. Эта зависимость для C_2 и C_{58} показана на рис.5. электронов и ионов, кроме углеродных кластеров:

$$n_e(T) = \sum_m \sum_{q_m=-2}^{+1} n_m(q_m), \quad (12)$$

Для значений температуры и электронной концентрации, соответствующих максимальной скорости сборки C_{60} , заряды кластеров C_2 и C_{58} достаточно велики и противоположны по знаку (-0.5 и $+0.6$, соответственно для $T \sim 2000$ К и $n_e \sim 10^{14} \text{ м}^{-3}$), что ведет к увеличению скорости столкновения этих кластеров по сравнению с соседними областями

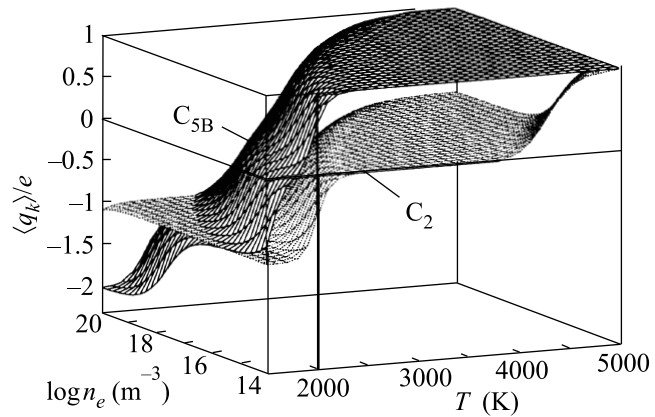


Рис.5. Заряды кластеров C_2 и C_{58}

в несколько раз и, следовательно, к увеличению скорости сборки фуллерена C_{60} .

Работа была выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант # 01-2399), Государственной научно-технической программы “Актуальные направления в физике конденсированных сред” (грант # 5-3-00) и научно-технической программы Министерства образования РФ “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники” (проект # 05.01.001).

1. Ю. Е. Лозовик, А. М. Попов, УФН **167**, 751 (1997).
2. Д. В. Афанасьев, Г. А. Дюжев, В. И. Каратаев, Письма в ЖТФ **25**, 35 (1999).
3. Н. И. Алексеев, Г. А. Дюжев, ЖТФ **69**, 42 (1999).
4. Н. А. Ватолин, Е. А. Кибанова, В. А. Полухин, ДАН **356**, 57 (1997).
5. D. M. Cox, K. C. Reichmann, and A. Kaldor, J. Chem. Phys. **88**, 1588 (1988).
6. О. А. Нерушев, Г. И. Сухинин, ЖТФ **67**, 41 (1997).
7. G. N. Churilov, A. S. Fedorov, and P. V. Novikov, Carbon, in press.
8. E. Hernandez, P. Ordejon, and H. Terrones, Phys. Rev. **B63**, 193403 (2001).
9. М. Митчнер, Ч. Кругер, Частично ионизованные газы, М.: Мир, 1976, с. 41.
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика, М.: Наука, 1973.
11. G. N. Churilov, P. V. Novikov, V. E. Taraban'ko et al., Carbon **40**, 891 (2002).
12. P. A. Redhead, Vacuum **12**, 203 (1962).
13. G. Kresse and J. Furthmuller, Comput. Mat. Sci. **6**, 15 (1996).
14. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. **B54**, 11169 (1996).
15. D. Vanderbilt, Phys. Rev. **B41**, 7892 (1990).