

03;04;12

Влияние малых кластеров на процесс преобразования двухкольцевого кластера в фуллерен

© 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.)

Рассмотрены возможные реакции присоединения малых углеродных молекул C_2 и C_3 к кластеру, находящемуся на промежуточном этапе сборки от двухкольцевого изомера к фуллерену. Для анализа отдельных реакций такого типа использованы методы квантовой химии. Затем обобщенные вероятности реакций включены в общую схему описания кинетики сборки наряду с мономолекулярными реакциями. Показано, что при концентрации малых кластеров на уровне 10^{14} cm^{-3} время сборки уменьшается в несколько раз. Приводятся также обобщающие результаты по влиянию фактора множественности путей сборки фуллерена из двухкольцевого кластера на время сборки.

Данная работа является продолжением цикла работ [1–5], посвященных преобразованию углеродного пара в фуллерен в условиях дугового разряда. Непосредственными предшественниками фуллеренов на этом пути, как было показано в [3], являются почти плоские двухкольцевые кластеры с одной связью между кольцами. В [4] считалось, что трансформация таких кластеров в фуллерен совершается только за счет мономолекулярных реакций при наличии буферного газа, обеспечивающего термостатирование. Важный результат, полученный в [4], состоит в том, что положение $N_{\Sigma}^{(0)}$ максимума энергии связи в зависимости от числа многоугольников собранного остова фуллереновой поверхности (числа шагов) N_{Σ} смещается для больших кластеров в сторону меньшего $N_{\Sigma}^{(0)}$. Для кластеров с $n \geq 62$ –65 $N_{\Sigma}^{(0)} = 5$, затем энергия связи кластера неуклонно понижается. Поэтому при рассмотрении процесса возможен весьма подробный уровень сокращенного описания — все остовы кластеров с $N_{\Sigma} \leq 6$, приемлемых по энергетическим соображениям, нетрудно перебрать вручную, считая, что разные варианты присоединения кольцевых фрагментов к этим остовам реализуются и уравновешены между собой. Колебательные статсуммы таких вариантов в пределах данного остова можно считать равными. В [4] считалось, что „малые кластеры“ (атомы и молекулы C_2 , C_3) в процессе трансформации участия не принимают. В данной работе приводятся результаты расчета кинетики трансформации в фуллерен (называемой далее для краткости просто сборкой) в зависимости от концентрации малых кластеров.

Трансформация в фуллерен двухкольцевого кластера с большим числом атомов (60 и более)

Прежде чем выяснять влияние малых кластеров на кинетику сборки фуллеренов, был выполнен расчет кинетики сборки кластеров размером $n = 60$ атомов и

более. Как и в [4], расчет проводился с учетом всех возможных путей сборки и одних лишь мономолекулярных реакций.

При расчете кинетики сборки вероятности прямых реакций для каждой промежуточной конфигурации определялись суммированием по всем возможным вариантам μ этой конфигурации со своим относительным статвесом каждый и для каждого варианта по всем возможным для него реакциям

$$w_{n_1 \rightarrow n_2} = \sum_{\mu} \frac{\Omega_{n_1, \mu}}{\Omega_{n_1}} \sum_k w_{n_1, \mu}^{(k)}. \quad (1)$$

Здесь n_1 и n_2 — номера конфигураций остова, причем $N_{\Sigma}(n_1) + 1 = N_{\Sigma}(n_2)$, а верхний значок k нумерует реакции, $\Omega_{n_1, \mu}$ и Ω_{n_1} — отношения статсумм варианта μ и полной статсуммы данной конфигурации к статсумме исходного двухкольцевого кластера. Для определения вероятности реакций необходимо задать некоторый набор параметров кластера. Этот набор задает среднее число фрагментов кромки остова, допускающих данную реакцию [1]. Последняя величина определяется чисто комбинаторными соотношениями и связана с тем, что даже при полном заданном наборе параметров остова кольцевые фрагменты могут быть присоединены к этому остову по-разному.

Расчет скорости эволюции проводился в квазистационарном приближении. Как и в [4], решение получалось из системы уравнений баланса всех учтенных конфигураций остова

$$-q y_n \Omega_n = \sum_{N_{\Sigma}(k)=N_{\Sigma}(n)-1} w_{kn} \Omega_k (y_k - y_n) + \Omega_n \sum_{N_{\Sigma}(k)=N_{\Sigma}(n)-1} w_{kn} (y_k - y_n) \quad (2)$$

при $N_{\Sigma}^{(0)} - 1 \geq N_{\Sigma}(n) \geq 2$,

$$-q y_n \Omega_n = \sum_{N_{\Sigma}^{(k)}=N_{\Sigma}^{(n)}-1} w_{kn} \Omega_k (y_k - y_n) - \Omega_n w_{N_{\Sigma} \rightarrow F} y_n \quad (3)$$

при $N_{\Sigma}(n) = N_{\Sigma}^{(0)}$,

$$-q = \sum_{N_{\Sigma}(k)=2} w_{1k}(1 - y_k) \quad (4)$$

для стартовой конфигурации. В формулах (2)–(4) $y_n = N_n/N_n^{(0)}$ — отношение концентрации кластеров данного типа к равновесной при заданной концентрации N_1 исходных двухкольцевых кластеров, q — скорость распада исходного состояния в предположении экспоненциального закона этого распада $N_1 = N_1^{(0)} \exp(-qt)$.

Зависимость времени трансформации $\tau_F = q^{-1}$ от температуры T , полученная в ходе решения, показана на рис. 1. Отметим, что при $T = 0.28 \text{ eV}$ τ_F примерно совпадает с результатами расчета [4], где схема расчета была несколько иной: значки (n, k) отвечали не конкретной конфигурации остова, а некоторой средней конфигурации с заданными числами (N_5, N_6) , а внутреннее суммирование в (1) велось по числам радикалов R_5, R_6, ρ_5, ρ_6 .

Роль фактора множественности путей в определении τ_F можно показать следующим образом. Для отдельного выбранного пути суммарное время сборки определяется в квазистационарном приближении выражением

$$\tau_F = 1/w_{12} + \sum_{i=1}^{N_{\Sigma}^{(0)}-1} 1/\Omega_i w_{i \rightarrow i+1} + \frac{n_F^{(0)}}{n_1^{(0)}} \sum_{i=N_{\Sigma}^{(0)}}^{F-1} \Omega_{i+1}/\Omega_i w_{i \rightarrow i+1}. \quad (5)$$

Из (5) видно, что вклад спадающей ветви диаграммы энергии в общее время сборки несуществен.

При учете всех путей τ_F получается из решения линейной системы уравнений баланса всех кластеров, но может быть оценено и по формуле (5); для этого достаточно заменить каждое произведение $w_i \Omega_i$ в (5)

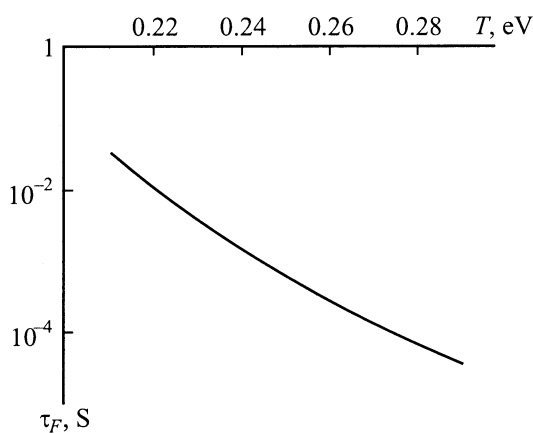


Рис. 1. Зависимость времени трансформации двухкольцевого кластера с числом атомов $n = 60$ в фуллерен от температуры T .

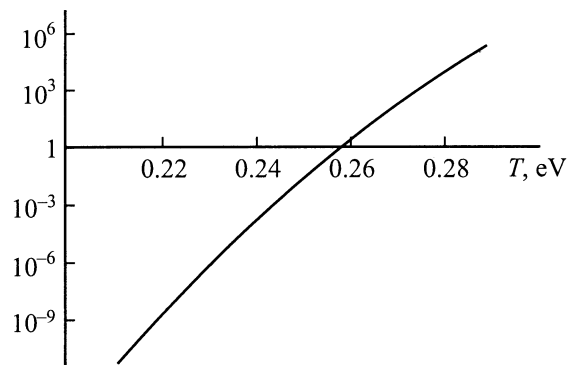


Рис. 2. Отношение равновесной концентрации двухкольцевых кластеров ($n = 60$) к концентрации фуллеренов в зависимости от температуры (при расчете по методу AM1).

на сумму по всем возможным реакциям и по всем вариантам μ конфигурации i , допускающим данную реакцию. В рамках оценки можно положить, что такая сумма $\sum_k w_i^{(k)} \sum_{\mu(k)} \Omega_{i,\mu} \approx \sum_k w_i^{(k)} \times \sum_{\mu} \Omega_{i,\mu}$.

Таким образом, увеличение каждого из слагаемых в (5) за счет множественности путей определяется двумя факторами отношением $\Omega_{\text{sum}}/\Omega_{\text{max}}$ общей статсуммы $\Omega_{\text{sum}}(N_{\Sigma})$ кластеров с данным N_{Σ} к максимально возможной статсумме некоторой конфигурации $\Omega_{\text{max}}(N_{\Sigma})$ (как правило, эта конфигурация характеризуется и наименьшей энергией связи); отношением суммарной вероятности всех реакций, возможных для данного кластера, к максимальной вероятности. Так как при оценке обоих этих отношений конфигурация с максимальной статсуммой не обязательно совпадает с конфигурацией на наиболее вероятном пути, общая оценка увеличения скорости сборки по формуле (5) является нижней.

При нахождении статсумм, необходимых для проведения оценки, использовалось следующее упрощение. Так как расчет всех кластеров с $n \sim 60$ требует огромного машинного времени, конфигурация с минимальной энергией находилась просмотром кластеров из 40 атомов. Тогда в случае $n = 60$ было достаточно определить энергию и спектры колебаний всего шести кластеров ($N_{\Sigma} = 0 \dots 5$). Для определения параметров всех остальных кластеров использовалась параметризация энергии, аналогичная предложенной в [4].

Оценка была проведена для температуры $T = 0.25 \text{ eV}$. Оптимальность такого выбора температуры следует из рис. 2, где дана зависимость отношения равновесных концентраций двухкольцевых кластеров и фуллеренов от T . Видно, что при $T > 0.25 \text{ eV}$ концентрация двухкольцевых кластеров выше, несмотря на то, что энергия связи фуллерена C_{60} ниже примерно на 28 eV. Это связано с гигантским уменьшением колебательной статсуммы фуллеренов в результате образования связей между атомами. Этот результат полностью соответствует результатам работы [6] и более ранних работ (например, [7]).

Оказалось, что при оптимальной температуре $T = 0.25 \text{ eV}$ характерное отношение $\Omega_{\text{sum}}/\Omega_{\text{max}}$

в области узкого места составляет $\sim 4-5$. При этом отношение суммарной вероятности реакций к наиболее вероятной ~ 2 . Отсюда видно, что учет комбинаторного фактора приводит к ускорению сборки фуллеренов примерно на порядок.

Вероятные реакции присоединения малых кластеров

Если время сборки велико, серьезное влияние на него может оказывать присоединение малых углеродных молекул — атомов и молекул C_2 , C_3 [1,8]. В [1] было предложено несколько возможных вариантов такого присоединения, приводящего к появлению новых многоугольников. При этом считалось, что присоединяемой молекулой является молекула C_2 . Это предположение основывалось на том, что такие молекулы однозначно фиксировались в спектрах излучения фуллереновой дуги [9].

Однако данные теоретического расчета равновесного спектра углеродных молекул показывают, что в широком диапазоне концентраций углерода и при температуре $T \leq 0.4$ eV преобладают молекулы C_3 , а не C_2 . Возможная причина такого расхождения эксперимента и расчета состоит в том, что длина установления равновесия между атомами, молекулами C_2 и C_3 весьма велика.

Равновесие устанавливается через прямые и обратные реакции коагуляции атомов и малых молекул $C + C \rightarrow C_2$, $C + C_2 \rightarrow C_3$, причем вероятность прямых реакций при столкновении определяется третьим телом — атомом буферного газа. Она оценивается как вероятность того, что атом буферного газа окажется в зоне столкновения двух атомов углерода и составляет численно

$$P_1 \approx 10^{-8} \frac{P_{\text{He}} (\text{Torr})}{T (\text{eV})}, \quad (6)$$

(где P_{He} — давление буферного газа — гелий), т.е. величину порядка $10^{-4}-10^{-5}$.

Тогда длина установления равновесия в области малых кластеров оценивается величиной

$$\lambda_1 = \frac{V}{\sigma_0 V_T N_{\Sigma} P_1}, \quad (7)$$

где $N_{\Sigma} \approx N_1 + \sqrt{2}N_2 + \sqrt{3}N_3$ — суммарная эффективная концентрация атомов и малых молекул; σ_0 — сечение столкновений атом-атом, полагавшееся равным $\sigma_0 = 5.3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ [10], $V_T = \sqrt{2T/m}$ — тепловая скорость атомов углерода, V — скорость потока газа.

При концентрациях, соответствующих начальному участку газоплазменной струи λ_1 составляет 1–10 см или даже больше. Поэтому не исключено, что в пределах дуговой камеры малые кластеры вообще не приходят в равновесие, концентрация молекул C_3 значительно меньше равновесной на любых расстояниях и такие молекулы не наблюдаются.

Однако выражение (6) для P_1 является нижней оценкой вероятности, предполагающей, что в момент столкновения двух атомов углерода третье тело мгновенно оказывается в зоне столкновения. На самом деле, метастабильный комплекс C_2^* может существовать достаточно долго (достоверно время его жизни неизвестно), так что вероятность P_1 может быть значительно выше. Поэтому в данной работе, и в расчетах, проведенных в [4], считалось, что молекулы C_3 все же успевают выйти на равновесие с атомами и стать доминирующими среди малых углеродных молекул, однако при таком уровне концентрации, что их наблюдение затруднено (порядка 10^{14} cm^{-3}). При этом область формирования фуллеренов целиком попадает в зону равновесия $C_1-C_2-C_3$, а преобладающей реакцией захвата молекулы кластером является захват молекулы C_3 , а не C_2 .

Расчет влияния малых кластеров на процесс образования фуллеренов

На рис. 3 показаны реакции присоединения молекулы C_3 к двухкольцевому кластеру на некотором этапе сборки и энергия связи системы. Энергия связи начального состояния системы — изолированно существующего кластера и молекулы отвечает точке „S“ на рис. 3, *b*. Видно, что при захвате молекулы C_3 энергия связи уменьшается. Это связано с тем, что исчезает слабосвязанный концевой атом. На последующих шагах, когда формируются гексагон (случай 1 на рис. 3) или два пентагона (случай 2), энергия связи меняется существенно меньше.

Нетрудно видеть, что такого рода цепочки реакций „растворения“ молекулы C_3 могут включать одну, две или три реакции и поэтому зависят от структуры достаточно большой окрестности того места, куда присоединяется молекула. Поэтому в отличие от случая присоединения молекулы C_2 или атома разумного уровня детализации кластера в схеме сокращенного описания достичь не удастся. Остаются две возможности.

1) Описывать кластер одной переменной — полным числом многоугольников N_{Σ} (предельно сокращенное описание) и предполагать, что каждый акт присоединения молекулы C_3 к какому-либо двухсвязному атому его остова или первому атому кольцевого фрагмента увеличивает число многоугольников на 1 или 2 и не сопровождается обратной реакцией в силу большого выигрыша в энергии. Все конфигурации в пределах данного N_{Σ} считать уравновешенными между собой.

2) Перебрать все возможные конфигурации остова поверхности до достижения максимума энергии при $N_{\Sigma} = 5$, как это делалось для изолированного кластера, и учесть все варианты дальнейших реакций. В данной работе реализуется первый подход как более простой.

Как и при рассмотрении изолированного кластера, решалась система уравнений баланса для числа кластеров с данным набором параметров, теперь этот набор включал лишь один параметр — полное число

многоугольников N_Σ . Учет присоединения малых молекул сводился к тому, что к вероятности хотя бы одной мономолекулярной реакции возникновения новой связи и еще одного многоугольника в кластере (такие реакции в [1] названы „спонтанными“) добавляется вероятность „индуцированной“ реакции, в ходе которой захватывается малая углеродная молекула и возникает один (W_{10}) или два (W_{20}) многоугольника. Вероятности этих реакций полагались одинаковыми

$$W_{10} = W_{20} = \sigma N_3 V_T \exp(-\Delta E/T). \quad (8)$$

В выражении (8) вероятность захвата малого кластера большим при их столкновении характеризуется экспоненциальным множителем $P \sim \exp(-\Delta E/T)$, $\Delta E \sim 0.4-0.6 \text{ eV}$ [10]. Сечение σ принималось равным суммарной площади активного пояса на кромке растущей фуллереновой поверхности, к которой присоединены кольцевые фрагменты $\sigma \cong 5\sigma_0$ [1].

Решение цепочки уравнений баланса для $N_\Sigma = 1, 2, 3, 4, 5$ с учетом индуцированных реакций

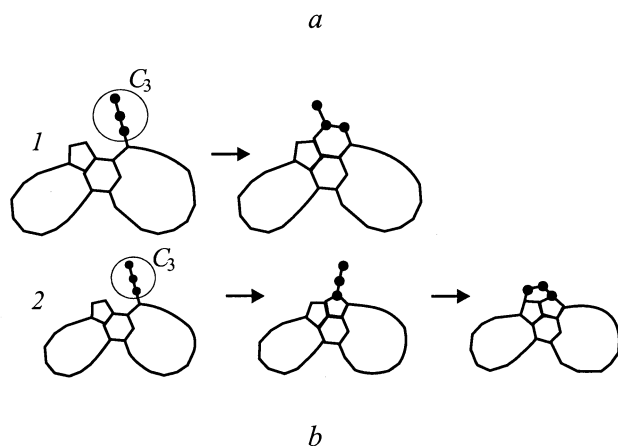


Рис. 3. *a* — два варианта реакции присоединения молекулы C_3 (обведенной кружком) к двухкольцевому кластеру, *b* — изменение суммарной энергии связи системы молекулы C_3 –кластер по мере образования новых многоугольников: точка *S* — кластер и молекула C_3 , не связанные между собой; 1, 2 — варианты 1, 2 (*a*).

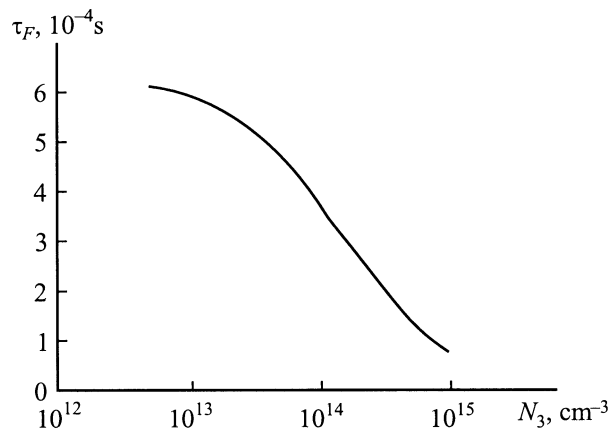


Рис. 4. Зависимость времени трансформации двухкольцевого кластера в фуллерен от концентрации молекул C_3 .

имеет вид

$$q = \frac{1 + \frac{W_0}{w_1} + W_{20} \left(\frac{1}{w_2 \Omega_2} + \frac{\Omega_3}{w_3 \Omega_3} + \frac{\Omega_3}{w_4 \Omega_4} \right)}{\frac{1}{w_1} + \frac{1}{w_2 \Omega_2} + \frac{1}{w_3 \Omega_3} + \frac{1}{w_4 \Omega_4} + W_{20} \left(\frac{\Omega_3}{w_4 \Omega_4} \left(\frac{1}{w_1} + \frac{1}{w_2 \Omega_2} \right) + \frac{\Omega_2}{w_1} \frac{1}{w_3 \Omega_3} \right)}, \quad (9)$$

где $w_i \equiv w_{i,i+1}$, $W_0 = W_{10} + W_{20}$.

Поскольку вероятность W_{20} значительно меньше w_k и имеет порядок скорости спонтанной трансформации q_{spont} (формулы (2)–(4)), можно дать иллюстративную оценку результата расчета в предположении

$$w_{12} = w_{23} = w_{34} = w_{45} = w,$$

$$\Omega_2 = \frac{\Omega_3}{\Omega_2} = \frac{\Omega_4}{\Omega_3} = \varepsilon \ll 1.$$

Оценка имеет вид

$$q = \frac{1 + \frac{W_{20}}{w} \frac{3}{\varepsilon}}{\frac{1}{w \varepsilon^3} + \frac{W_{20}}{w^2 \varepsilon^2}} \approx q_{\text{spont}} + 3\varepsilon^2 W_{20}. \quad (10)$$

На рис. 4 приведена зависимость времени сборки $\tau_F = q^{-1}$ двухкольцевого кластера в фуллерен, полученная из оценки (10), от концентрации молекул C_3 при оптимальной температуре $T = 0.25 \text{ eV}$. Видно, что ускорение сборки за счет малых молекул не столь велико: при изменении концентрации C_3 на два порядка время $\tau_F = q^{-1}$ уменьшается всего в несколько раз.

Однако в действительности сделанная оценка является нижней. Это связано с тем, что именно захват малых молекул обеспечивает реализуемость всех тех конфигураций остова и вариантов присоединения кольцевых фрагментов, которые топологически возможны.

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. 1999. Т. 69. Вып. 12. С. 42–47.
- [3] Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 67–70.
- [4] Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. // ЖТФ. 2001. Т. 67. Вып. 5. С. 71–75.
- [5] Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 5. наст. вып.
- [6] Schweigert V.A., Alexandrov A.L., Morokov Y.N., Bedanov V.I. // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 235. P. 221–229.
- [7] Jing X., Chelikowsky J.R. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. N 23, P. 1550–1557.
- [8] Крестинин А.В., Моравский А.П., Теснер А.Б. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 9. С. 70–84.
- [9] Афанасьев Д., Блинов И., Богданов А. и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 10. С. 76–89.
- [10] Александров А.Л., Беданов В.И., Мороков Ю.Н., Швейгерт В.А. // Журнал структурной химии. 1995. Т. 36. Вып. 6. С. 991–997.