

ЛАЗЕРНО_ИНДУЦИРОВАННЫЙ РОСТ КЛАСТЕРОВ В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

Гуренцов Е.В.¹, Еремин А.В.^{1*}, Шульц К.²

¹*Институт теплофизики экстремальных состояний РАН, Москва*

²*Институт газодинамики и горения, Дуйсбург, Германия*

Реферат

В работе развит новый метод исследования процессов конденсации сильно пересыщенного пара, образующегося под действием лазерного фотолиза летучих соединений. Детально исследован процесс роста углеродных наночастиц при фотолизе недокси углерода C_3O_2 . При поглощении УФ квантов молекулы C_3O_2 распадаются, образуя атомарный пар углерода с хорошо известными и легко контролируемыми параметрами. Процесс конденсации и формирования различных наночастиц углерода исследован в широком диапазоне условий экспериментов (концентрация, газ разбавитель и его давление).

В качестве источника излучения использовался эксимерный Ar-F лазер. Процесс роста кластеров наблюдался при помощи оптических методов лазерной экстинкции и лазерно-индуцированной инкандесценции (ЛИИ). Образцы полученных наночастиц исследовались при помощи электронного микроскопа. Определены кинетические характеристики роста частиц и их конечные размеры. Характерное время роста наночастиц составляло 20-1000 мкс. Конечный размер наночастиц во всех исследованных режимах находился в диапазоне от 5 до 12 нм. Установлено, что конечный размер наночастиц увеличивается в зависимости от общего давления в смеси, парциального давления углеродного пара и зависит от рода газа-разбавителя. Полученные наночастицы имеют аморфную структуру, состоящую из агломерированных графитизированных слоев. На основе сравнения размеров наночастиц, полученных методом ЛИИ и при помощи электронной микроскопии найдены коэффициенты аккомодации поступательной энергии молекул Ar, He, CO и C_3O_2 на углеродных наночастицах.

Предложена простая модель для описания конденсации углеродных наночастиц из пересыщенного пара атомов. Согласно этой модели основным процессом формирования наночастиц в результате конденсации пересыщенного пара является поверхностный рост путем присоединения отдельных атомов к кластеру-зародышу. В результате сравнения экспериментальных и расчетных данных определены концентрации зародышей при различных параметрах конденсации.

Введение

Проблема количественного описания кинетики образования углеродных наночастиц, важная для широкого спектра приложений, от горения до производства новых материалов, несмотря на многочисленные исследования, как экспериментальные так и теоретические, все еще далека от своего решения. Возможности численного моделирования роста углеродных наночастиц ограничены неопределенностью структуры и термодинамических свойств малых кластеров углерода. Основные трудности экспериментальных исследований (в пламенах, электрической дуге, при лазерной абляции углерода и при пиролизе углеродосодержащих соединений) в свою очередь, связаны с неопределенностью условий (температура, давление, концентрация углерода) и влиянием активных примесей [1-4].

Таким образом, основной перспективой для детального изучения процессов формирования конденсированных углеродных наночастиц является создание экспериментальных условий, в которых может быть получен углеродный пар с хорошо известными однородными и легко изменяемыми параметрами и развитие методов диагностики растущих наночастиц непосредственно в процессе их формирования.

В данной работе развит принципиально новый метод создания пересыщенного пара под действием УФ фотолиза летучих соединений, впервые предложенный в [5] для формирования наночастиц и их исследования. Для получения пересыщенного атомного пара использовалось летучее углерод-содержащее соединение - недоокись углерода (C_3O_2). Согласно [6], под влиянием ультрафиолетового излучения с $\lambda < 207$ нм молекула C_3O_2 распадается на атом углерода и две инертные молекулы CO, таким образом может быть получен пересыщенный углеродный пар с хорошо известными и легко контролируемыми свойствами.

Приведем простые оценки эффективности процесса. Пусть на объем, содержащий исходные молекулы, падает импульс излучения заданной длины волны и интенсивностью J . Средняя энергия фотона для диссоциации C_3O_2 E составляет около 6 эВ. Тогда полное число фотонов F может быть выражено как:

$$F = JS / E \quad (1)$$

где S - сечение потока излучения.

Поглощенная часть потока ΔF :

$$\Delta F = F [1 - \exp(-\sigma n l)] \quad (2)$$

в оптически тонком слое –

$$\Delta F \approx F \sigma n l \quad (3)$$

где n - концентрация поглощающих молекул, σ - сечение поглощения, которое может быть оценено [6] как $10^{-17} - 10^{-18}$ см². Число молекул на пути потока фотонов $N = n S l$ откуда легко видеть, что выход фотолиза $Y = N / \Delta F$ [ат/фот] не зависит от концентрации исходных молекул и определяется как

$$Y = N / \Delta F \approx E / J \sigma \quad (4)$$

Таким образом, для полной фотодиссоциации C_3O_2 ($Y \approx 1$) и последующего синтеза наночастиц достаточно потока квантов порядка 10^{18} фот/см², что соответствует плотности энергии излучения порядка 1 Дж/см². Однако и при меньшей плотности энергии будет образовываться углеродный пар, конденсирующийся в наночастицы с той лишь разницей, что окружающая среда будет состоять частично из нераспавшихся молекул C_3O_2 , слабо влияющих на процесс конденсации [7], и общий выход наночастиц будет меньше. Данный метод позволяет наблюдать процесс конденсации и формирования углеродных наночастиц в зависимости от условий эксперимента (концентрация, температура, газ разбавитель и его давление).

Предлагаемый новый метод получения наночастиц характеризуется низкими энергетическими затратами, широким спектром возможных воздействий на результат процесса синтеза наночастиц, а также контролируемостью параметров синтеза, что позволяет в перспективе получать наноматериалы с заданными свойствами. Важно также отметить, что легко варьируемые и надежно контролируемые условия фотосинтеза делают его весьма перспективным для фундаментальных исследований процессов конденсации и роста наночастиц.

Настоящая работа посвящена детальному экспериментальному исследованию кинетических характеристик роста углеродных наночастиц в условиях конденсации сильно

пересыщенного пара и описанию найденных закономерностей в рамках простой модели роста кластеров.

Экспериментальная установка

Эксперименты проводились при комнатной температуре в кварцевой кювете объемом 0.5 см^3 , которая предварительно вакууммировалась, а потом наполнялась заранее

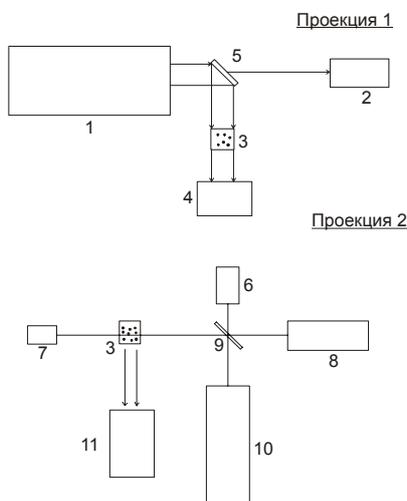


Рис.1. Экспериментальная установка. 1- эксимерный лазер, 2- измеритель энергии (фотодиод), 3- кювета для исследований, 4- измеритель энергии (калориметр), 5- диэлектрическое зеркало, 6- измеритель энергии для ЛИИ, 7- фотодиод, 8- He-Ne лазер, 9- кварцевая пластина, 10- Nd:Yag лазер, 11- ФЭУ.

приготовленной смесью C_3O_2 с инертными газами. Для измерения временных профилей растущих наночастиц установка была оборудована методами лазерной экстинкции и лазерно-индуцированной инкандесценции (ЛИИ). Схема установки представлена на Рис.1. В процессе экспериментов варьировались концентрации C_3O_2 от 1% до 100% в смеси с различными газами разбавителя (Ar, Kr, He, CO) и общее давление от 0.01 атм до 1 атм. В качестве источника фотонов для фотодиссоциации молекул C_3O_2 использовался эксимерный лазер марки Lambda Physik, EMG 150TMS, работающий на смеси аргона и фтора и генерирующий излучение на длине волны 193 нм с временем импульса 10 нс и максимальной энергией в импульсе 100 мДж. Луч лазера прямоугольного сечения фокусировался таким образом, чтобы его сечение совпадало по площади с одной из граней кюветы. Перед каждым экспериментом измерялась энергия излучения до и после вакууммированной кюветы при помощи калиброванного фотодиода и тарированного калориметра и такие же измерения проводились в момент эксперимента с C_3O_2 , для того чтобы точно определить поглощенную молекулами C_3O_2 энергию с учетом нестабильности энергии лазера от импульса к импульсу.

В ходе предварительных экспериментов было определено сечение поглощения σ молекул C_3O_2 на длине волны 193 нм путем регистрации энергии падающего (I_0) и поглощенного в кювете (I) излучения при различных концентрациях C_3O_2 (N). В соответствии с законом Ламберта-Бэра:

$$-\ln(I/I_0) = \sigma NL \quad (5)$$

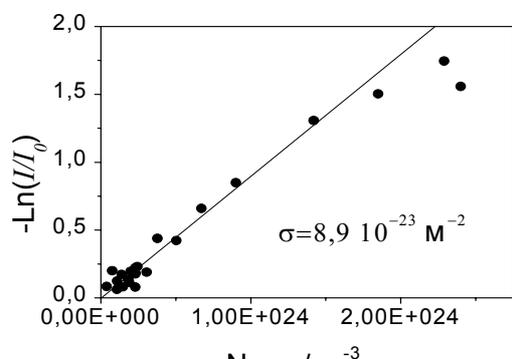


Рис.2. Экспериментальные измерения коэффициента поглощения C_3O_2 на длине волны 193 нм.

где L - длина оптического пути равная размеру кюветы. Результаты измерений показаны на Рис.2. Величина сечения поглощения на длине волны 193 нм, извлеченная из экспериментов, оказалась в хорошем соответствии с данными, приведенными в [6]. Отклонение экспериментальных точек от прямой на Рис.2 при больших концентрациях C_3O_2 , вызвано отклонением от закона Ламберта-Бэра в оптически толстых слоях.

Концентрация атомов углерода, возникающая в результате фотолиза C_3O_2 , определялась при помощи измерений поглощенной энергии в предположении того, что при поглощении одного фотона с длиной волны короче 207 нм образуется один атом С и

две молекулы CO [6]. Данные по концентрации (и парциальному давлению) полученного при фотолизе C₃O₂ углеродного пара представлены в Таблице 1.

Таблица 1.

Парциальное давление C ₃ O ₂	Концентрация атомов С	Парциальное давление атомов С
10 мбар	1.15×10^{22} 1/м ³	0.5 мбар
30 мбар	1.85×10^{22} 1/м ³	0.85 мбар
100 мбар	3.4×10^{22} 1/м ³	1.5 мбар

Метод лазерно-индуцированной инкандесценции (ЛИИ) был использован для определения характерного размера формирующихся наночастиц и их оптических свойств [8,9]. Метод ЛИИ основан на регистрации излучения от наночастиц, нагретых коротким лазерным импульсом продолжительностью несколько наносекунд. В результате нагрева за короткое время излучение достигает максимума, а затем спадает в результате охлаждения наночастиц молекулами окружающего газа. В качестве источника излучения использовался импульсный Nd:YAG лазер марки Quanta Ray DCR11, генерирующий излучение на длине волны 1064 нм с временем импульса около 10 нс. Профиль лазерного луча представлял собой диск с диаметром 1 мм, а плотность энергии в импульсе была менее 0.4 Вт/м², для того чтобы избежать испарения материала частиц [10]. Временные профили инкандесценции

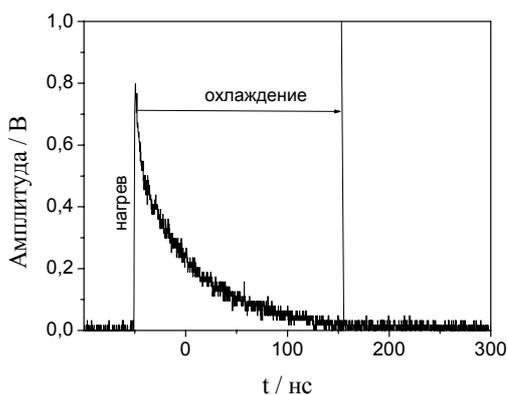


Рис.3. Экспериментальный профиль ЛИИ сигнала

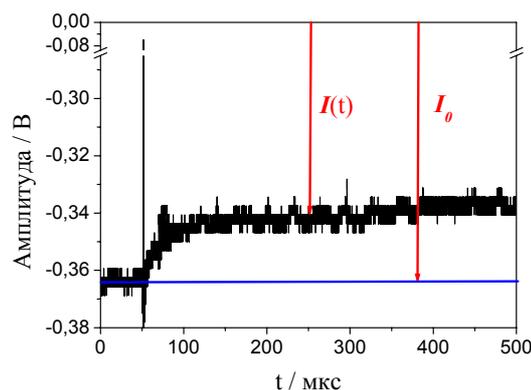


Рис.4. Экспериментальный профиль экстинкции растущих наночастиц.

измерялись с помощью фотоумножителей Hamamatsu R7400 U-4 с усилителем сигнала на трех длинах волн 400, 550 и 694 нм и цифрового осциллографа марки LeCroy LT 342 с полосой пропускания 500 МГц. Временное разрешение регистрирующей системы было не хуже 2 нс. Характерный профиль ЛИИ сигнала показан на Рис.3.

Метод лазерной экстинкции использовался для определения объемной фракции конденсированных частиц [1,4]. В качестве источника излучения использовался непрерывный He-Ne лазер, излучение которого после прохождения через кювету регистрировалось при помощи активного фотодиода E2VUV фирмы “Spindler@Hoyer” с временным разрешением не хуже 1 мкс и цифрового осциллографа марки LeCroy 9314 AM с полосой пропускания 400 МГц. Характерный профиль экстинкции представлен на Рис. 4. Пик сигнала в начальный момент времени вызван влиянием импульса от эксимерного лазера.

Результаты измерений

Результаты измерений экстинкции и лазерно-индуцированной инкандесценции (ЛИИ) были использованы для определения временных профилей оптической плотности, характеризующей объемную фракцию конденсированных частиц и текущих значений

размеров частиц. Величина оптической плотности среды D_{opt} , определялась с использованием закона Ламберта-Бэра:

$$D_{opt} = -\ln(I/I_0)/L, \quad (6)$$

где I - величина сигнала He-Ne лазера, прошедшего через среду, I_0 - величина сигнала от лазера в вакууме, L - длина оптического пути равная размеру кюветы. На Рис.5 представлена зависимость оптической плотности от времени для одного из экспериментальных режимов (зашумленная кривая). Предполагая, что рост частиц может быть приближенно описан уравнением релаксационного типа

$$dD_{opt}/dt = k_{eff} (D_{opt-max} - D) \quad (7)$$

где k_{eff} - эффективная константа скорости роста частиц, экспериментальные данные на Рис. 5 аппроксимированы экспоненциальной функцией (гладкая сплошная линия на Рис.5):

$$D_{opt} = D_{opt-max} (1 - \exp(-k_{eff} t)) \quad (8)$$

Для извлечения абсолютных размеров наночастиц из измерений ЛИИ необходимы знания о физических свойствах наночастиц, таких как теплопроводность, плотность,

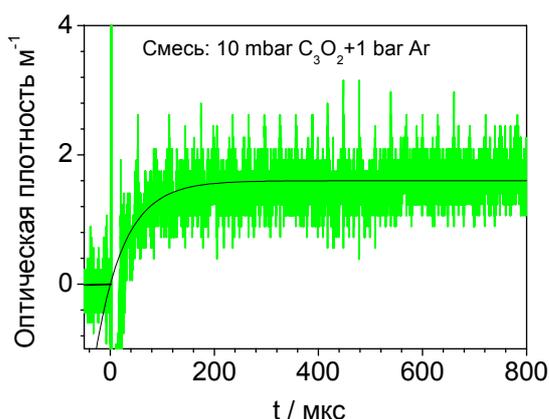


Рис.5. Временной профиль оптической плотности наночастиц углерода.

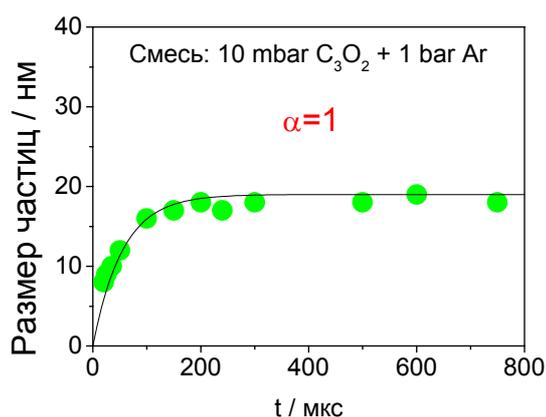


Рис.6. Временной профиль роста размера наночастиц углерода.

коэффициент поглощения лазерного излучения, а также сведения о значении коэффициента аккомодации тепловой энергии α при столкновениях частиц с молекулами разных газов разбавителей. В настоящей работе при описании углеродных наночастиц, по аналогии с предыдущими исследованиями по пиролизу C_3O_2 [11,12] были использованы свойства наночастиц сажи. Однако в недавних работах [13,14] было показано, что коэффициент тепловой аккомодации наночастиц α может существенно различаться в случае использования разных газов разбавителей. На Рис.6 показан временной профиль роста размера наночастиц D , полученный в тех же условиях, что и данные по оптической плотности на Рис.5, но без учета влияния коэффициента тепловой аккомодации ($\alpha = 1$). На этом рисунке точками обозначены экспериментальные данные, а сплошная кривая – аппроксимация экспериментальных данных с помощью функции (8). При сопоставлении временных профилей оптической плотности и размеров частиц оказалось, что для одних и тех же условий они аппроксимируются функцией (8) с одним и тем же коэффициентом k_{eff} .

Другими словами скорости роста оптической плотности конденсированной фазы и размеров частиц совпадают.

На Рис.7-9 показаны временные профили роста размеров наночастиц D в различных сериях экспериментов без учета влияния коэффициента тепловой аккомодации ($\alpha = 1$). Хорошо видно, что рост концентрации C_3O_2 при постоянном давлении газа-разбавителя приводит к увеличению размера частиц (Рис.7). С другой стороны, увеличение давления газа-разбавителя серьезно ускоряет процесс роста частиц (Рис.8). Обращает на себя внимание существенное отличие размеров частиц, извлеченных их данных ЛИИ без учета коэффициента аккомодации, в смесях разбавленных гелием, где размер частиц достигает 50 нм, от всех остальных смесей (Рис.9).

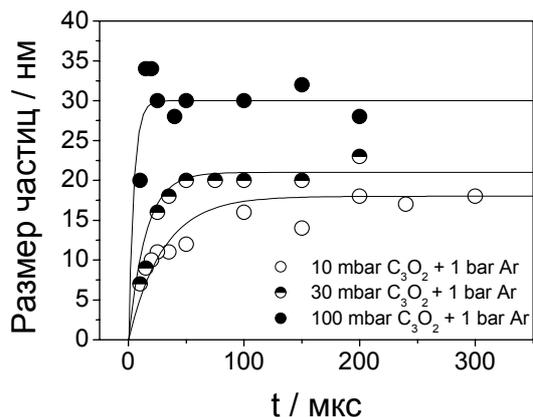


Рис.7. Временные профили размеров наночастиц при различной концентрации C_3O_2 . Точки - эксперимент, кривые- аппроксимация.

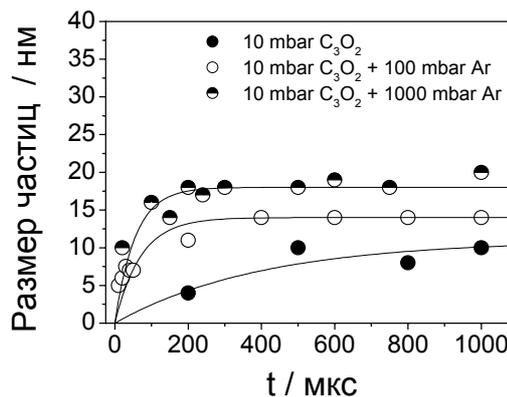


Рис.8. Временные профили размеров наночастиц при различном давлении. Точки - эксперимент, кривые- аппроксимация.

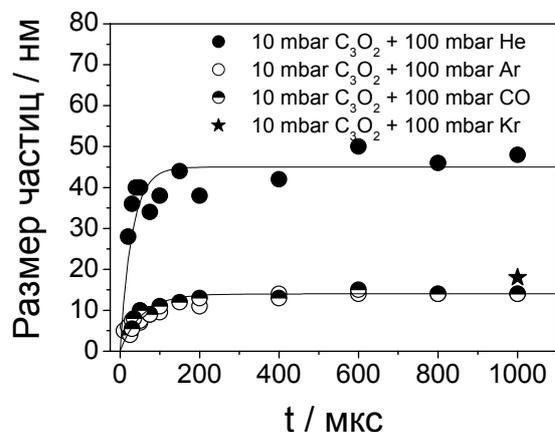


Рис.9. Временные профили размеров наночастиц в смесях с различными газами разбавителями. Точки - эксперимент, кривые- аппроксимация.

На Рис.10,11 показана зависимость найденной эффективной константы скорости роста частиц от начальной концентрации атомов углерода и давления в реакционном объеме. Из этих рисунков видно, что k_{eff} может быть представлена квадратичной зависимостью от начальной концентрации атомов углерода, и затухающей экспонентой в зависимости от давления в смеси. При этом скорость роста частиц практически полностью перестает зависеть от давления уже при $P=300$ мбар.

Электронная микроскопия

В процессе некоторых экспериментов из каждой серии производилось осаждение наночастиц на решетки для электронного микроскопа, размещенные на дне кварцевой кюветы, с последующим анализом распределения их размеров и структуры. Средний размер углеродных наночастиц, образовавшихся в исследованных смесях, составил 5-12 нм. Структура частиц представляет собой слабо упорядоченное объединение графитизированных слоев. Микродифракционный анализ образцов показал, что в них практически отсутствуют области кристаллизации и таким образом структура наночастиц может быть охарактеризована как аморфная. На Рис.

12,13 показаны микрофотографии углеродных наночастиц, полученных с разным увеличением. На Рис.12 продемонстрирована структура агломерированных частиц при большом увеличении электронного изображения, где фрагменты углеродных плоскостей выглядят как темные штрихи, расположенные беспорядочным образом. На Рис.13 при меньшем увеличении хорошо видны размеры и формы наночастиц, близкие к сферическим. При помощи анализа электронных микрофотографий наночастиц, полученных во всех исследованных смесях, были получены конечные размеры наночастиц D_{max} . Вид распределения по размерам полученных наночастиц близок к лог-нормальному с геометрическим отклонением от среднего размера $\sigma=1.2-1.4$. Данные результатов анализа электронных микрофотографий представлены в Таблице 2.

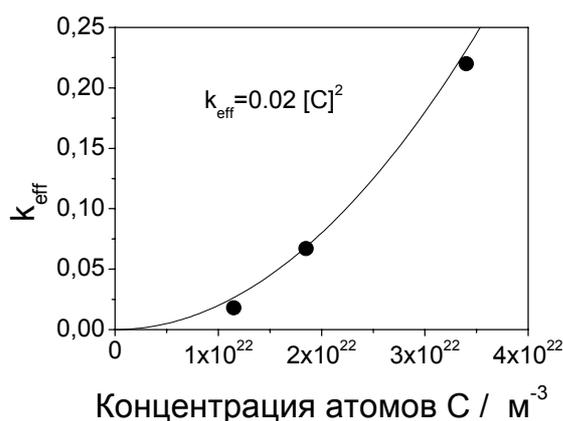


Рис.10. Зависимость скорости роста углеродных наночастиц от начальной концентрации (парциального давления) атомов углерода. Точки-эксперимент, кривая- аппроксимация.

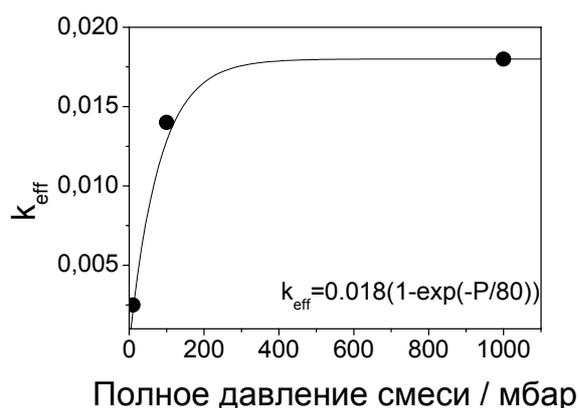


Рис.11. Зависимость скорости роста углеродных наночастиц от давления. Точки-эксперимент, кривая- аппроксимация.

Таблица 2.

Состав смеси	Средний размер D_{max} (нм)	Геометрическое отклонение σ
10 мбар C_3O_2	5.7	1.2
10 мбар C_3O_2 +100 мбар Ar	5.5	1.2
10 мбар C_3O_2 +100 мбар CO	5.5	1.2
10 мбар C_3O_2 +100 мбар He	4.6	1.2
10 мбар C_3O_2 +1 бар Ar	12	1.4
30 мбар C_3O_2	5.5	1.2
30 мбар C_3O_2 +1 бар Ar	12	1.4
100 мбар C_3O_2	9	1.3
100 мбар C_3O_2 +1 бар Ar	11	1.4
10 мбар C_3O_2 +300 мбар Ar	5.7	1.2
10 мбар C_3O_2 +1 бар He	5.5	1.2
40 мбар C_3O_2 +400 мбар Kr	5.5	1.2

Обсуждение результатов

Сравнивая размеры частиц, определенные с помощью электронной микроскопии (Табл.1) с результатами ЛИИ измерений, приведенными на Рис. 7-9, нетрудно заметить существенное превышение размеров частиц, полученных методом ЛИИ в предположении $\alpha=1$ по отношению к данным электронной микроскопии. Маловероятное

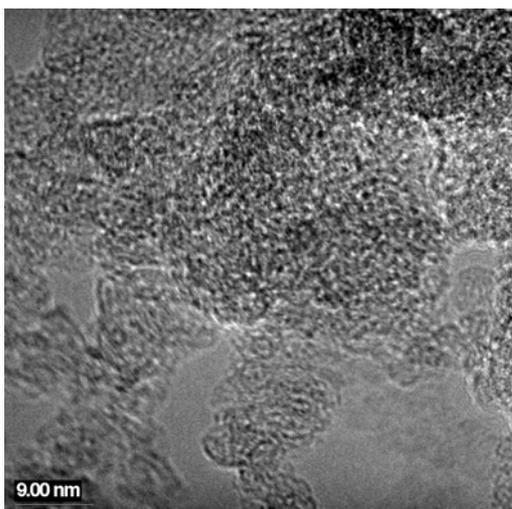


Рис.12. Микрофотография наночастиц углерода, полученных в результате фотосинтеза в смеси 100 мбар C_3O_2 + 1 бар Ar. Увеличение 300 000.

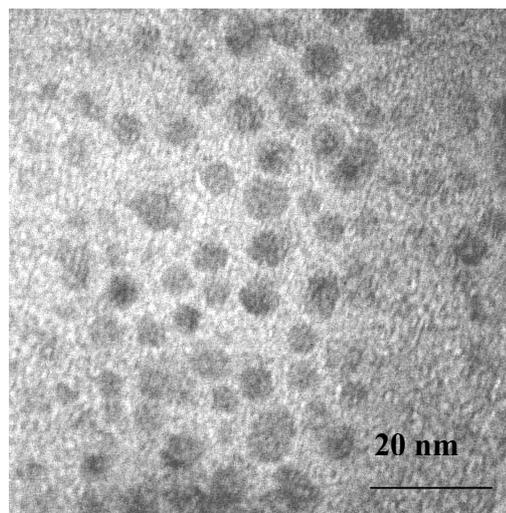


Рис.13. Микрофотография наночастиц углерода, полученных в результате фотосинтеза в смеси 30 мбар C_3O_2 + 1 бар He. Увеличение 100 000.

предположение о том, что на поздних стадиях процесса частицы меняют структуру таким образом, что это приводит к снижению их эффективного размера в несколько раз, было отвергнуто путем ЛИИ измерений на больших временах до 0.1 с, где размер наночастиц практически не изменялся. Дальнейший анализ зависимости абсолютного размера, извлекаемого из данных ЛИИ, от свойств частиц показал, что никакое разумное варьирование таких свойств частиц, как теплопроводность, плотность, коэффициент поглощения лазерного излучения, не позволяет согласовать данные ЛИИ и электронной микроскопии. Поэтому единственно возможной причиной расхождения полученных данных были признаны величины коэффициентов аккомодации α , существенно меньшие 1 в различных газах разбавителях. Приравнивая конечный размер, измеренный методом ЛИИ к размеру, полученному при помощи электронной микроскопии, были получены значения

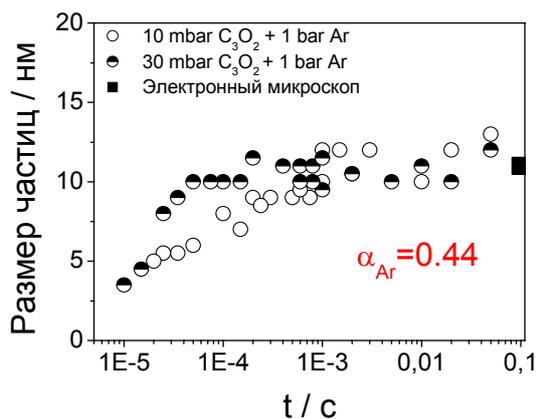


Рис.14. Рост размеров наночастиц углерода в различных смесях, разбавленных аргоном.

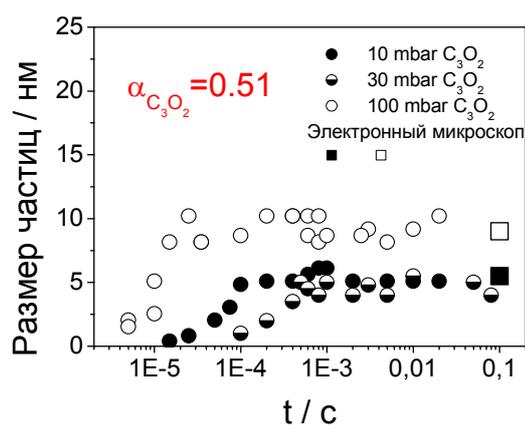


Рис.15. Рост размеров наночастиц углерода в чистом C_3O_2 .

коэффициентов аккомодации для Ag и CO- $\alpha=0.44$, для C_3O_2 - $\alpha=0.51$ и для He - $\alpha=0.1$. Эти результаты продемонстрированы на Рис. 14, 15, 16, где представлено изменение реальных размеров наночастиц от времени в различных газах разбавителях и конечные размеры наночастиц, измеренные при помощи электронной микроскопии. В дополнение на

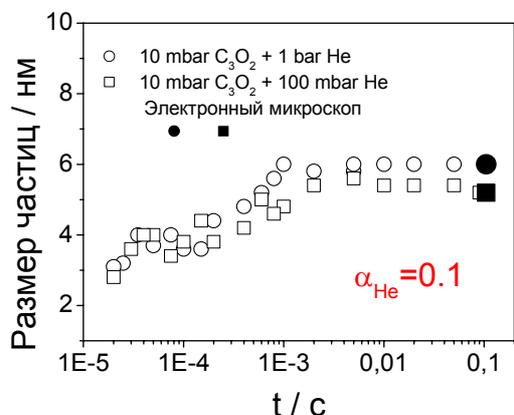


Рис.16. Рост размеров наночастиц углерода в различных смесях, разбавленных гелием.

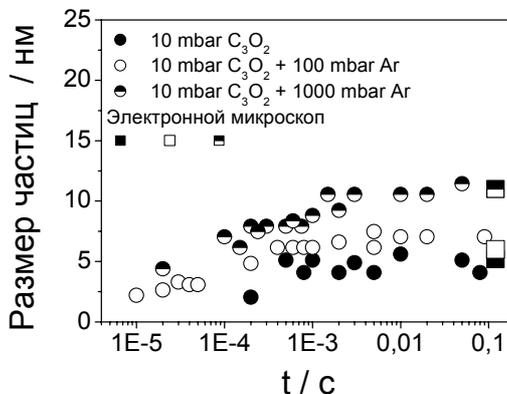


Рис.17. Рост размеров наночастиц углерода при различном давлении в аргоне и в C_3O_2 .

Рис.17 представлены аналогичные данные при различных давлениях в смеси. Рассматривая Рис.14-17 можно отметить, что конечный размер частиц практически не зависит от начальной концентрации углеродного пара (однако необходимо отметить, что диапазон ее изменения в проведенных экспериментах незначителен 1.15×10^{-22} - 3.4×10^{-22} m^{-3}), но зависит от давления, причем в разных газах разбавителях по-разному.

В предположении, что основным механизмом формирования частиц является поверхностный рост, идущий путем присоединения отдельных атомов к поверхности сформировавшихся первичных кластеров («зародышей»), можно сделать вывод, что давление и природа газа разбавителя существенно сказывается именно на концентрации этих первичных «зародышей». Действительно, поверхностный рост частиц уже не меняет численную плотность частиц и заканчивается по мере расходования атомов углерода. Т.е. чем выше концентрация первичных «зародышей», тем меньше размер конечных частиц. Анализ детальной кинетики формирования «зародышей» выходит за рамки данной работы, ниже мы попытаемся предложить упрощенную модель роста частиц, описывающую эмпирические зависимости численной плотности частиц от давления и типа газ-разбавителя.

Численное моделирование

С этой целью попробуем построить простую модель, способную качественно описать экспериментальные данные о поздних стадиях роста частиц, регистрируемых методом ЛИИ, т.е. при размерах частиц $D > 1$ нм. Рассмотрим конденсацию однородного сильно пересыщенного атомарного пара, разбавленного не реагирующим газом различного давления. Предположим, что в некотором объеме, содержащий газ-разбавитель с концентрацией M , мгновенно образовалась концентрация атомов N_0 , имеющих температуру T , массу m , сферическую форму объемом $v=4/3\pi r^3$, тепловую скорость u_c . Далее будем полагать, что в среде атомарного пара достаточно быстро формируются критические зародыши с числом атомов n_{cr} , и численной плотностью N_p , аккумулирующие долю $\alpha = N_p n_{cr} / N_0$ от начального числа атомов.

Последнее предположение было проанализировано при помощи численных расчетов начальных стадий конденсации углеродного пара. Кинетическая схема рекомбинации и коагуляции малых кластеров углерода до $n=30$ была взята из работы [7], термодинамические свойства малых кластеров углерода были получены при помощи экстраполяции известных данных, как это было сделано в [15]. Расчеты проводились с использованием пакета программ Chemkin II. Анализ результатов показал, что молекулы углерода с числом атомов до 6 образуются в количестве 10^{-5} от начальной концентрации атомов углерода уже спустя 0.2 мкс после мгновенного появления углеродного пара в газовой среде, состоящей из инертного газа при давлении 1 бар с примесью молекул C_3O_2 . При этом расход атомов углерода составляет не более 10% от их начального количества и основную часть углеродных молекул в системе составляют линейные молекулы C2-C5. Поэтому при дальнейшем анализе роста углеродных кластеров будем полагать, что «зародышами» являются циклические молекулы C6, при взаимодействии с которыми атомарный углеродный пар, а также ансамбль кластеров C2-C5 конденсируется в более крупные частицы. Взаимодействие же C6 между собой будем считать маловероятным из-за низкой концентрации последних. Выбор в качестве «зародышей» молекул C6 можно дополнительно обосновать так же тем обстоятельством, что у линейных молекул активными для присоединения других частиц являются концы цепей, в то время как можно предполагать, что у цикла все атомы одинаково активны. Таким образом, наиболее вероятным процессом роста кластеров предполагается присоединение атомов и линейных молекул углерода к моноциклам. Далее, поскольку при данных условиях равновесное состояние углерода – конденсированная фаза, будем полагать, что процесс роста кластеров происходит при каждом таком соударении и сечение соударения равно площади поверхности частицы S . Частоту соударения атома с частицей Z_r будем записывать как:

$$Z_r = u_c SN, \quad (9)$$

где N текущая концентрация атомов углерода. Однако будем предполагать, что после соударения атома с частицей образовавшаяся структура (в силу избыточной энергии рекомбинации) нестабильна и по истечении некоторого времени τ она распадается, если в течение этого времени не произойдет стабилизирующего соударения этой частицы с молекулой газа-разбавителя. Характерное время жизни нестабильной частицы τ по порядку величины должно быть соизмеримо с характерным периодом колебаний связи атом-частица, а частота соударений частица-газ Z_M равна:

$$Z_M = u_M SM, \quad (10)$$

где u_M – тепловая скорость молекул буферного газа. Тогда вероятность соударения кластера с газом разбавителем P^* в течение времени τ равна:

$$P^* = 1 - \exp(-Z_M \tau). \quad (11)$$

и кинетическое уравнение роста числа атомов в частице n можно записать в виде:

$$dn/dt = P^* Z_r = u_c SN(1 - \exp(-u_M SM \tau)) \quad (12)$$

Записав текущий баланс концентрации атомов углерода в виде:

$$N = N_0 - N_0 \alpha n, \quad (13)$$

и связав число атомов в частице с ее размером (в предположении сферических частиц)

$$n = \pi D^3 / 8v \quad (14)$$

можно получить кинетическое уравнение для текущего размера частицы D при различных начальных концентрациях углеродного пара N_0 и давлениях газа-разбавителя M :

$$dD/dt = u_c(N_0 v - N_0 \alpha \pi D^3(t)/6)(1 - \exp(-u_M \pi D^2(t)M\tau)). \quad (15)$$

Численные расчеты временных профилей частиц по данному уравнению проводились методом Рунге-Кутты с использованием пакета программ **Maple 9.5**. Тепловые скорости атомов углерода, молекул аргона, C_3O_2 и гелия принимались равными 712, 400, 300 и 1260 м/с соответственно. Первая стадия анализа результатов расчетов опиралась на экспериментальный факт, что при давлениях $P > 300$ мбар скорость роста частиц не зависит от давления (см. Рис.11), т.е. фактор P^* стремится к 1 . Предположив, что при $P = 200$ мбар $Z_M \tau \approx 1$, удалось оценить характерное время жизни нестабильной частицы τ , составившее для частиц радиусом 1 нм (около 84 атомов в частице) и имеющих тепловую скорость 80 м/с, $\tau \approx 2 \times 10^{-10}$ с, что на 1 - 2 порядка величины больше периода молекулярных колебаний. Такой результат, учитывая конечную вероятность энергообменных соударений (см. оценки коэффициента аккомодации выше), представляется вполне разумным.

Далее было установлено, что результаты расчетов слабо зависят от размеров критических зародышей n_{cr} (в диапазоне $5 < n_{cr}$

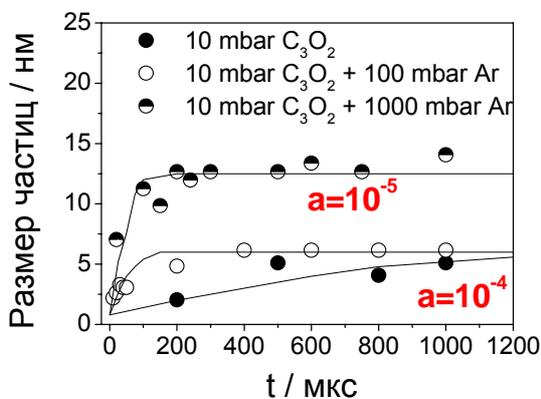


Рис.18. Сравнение результатов расчетов и экспериментальных данных при разном давлении. Точки – эксперимент, кривые – соответствующие расчетные данные

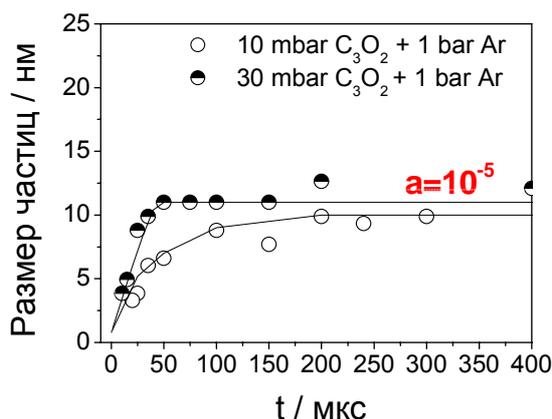


Рис.19. Сравнение результатов расчетов и экспериментальных данных при разной концентрации C_3O_2 . Точки – эксперимент, кривые – соответствующие расчетные данные

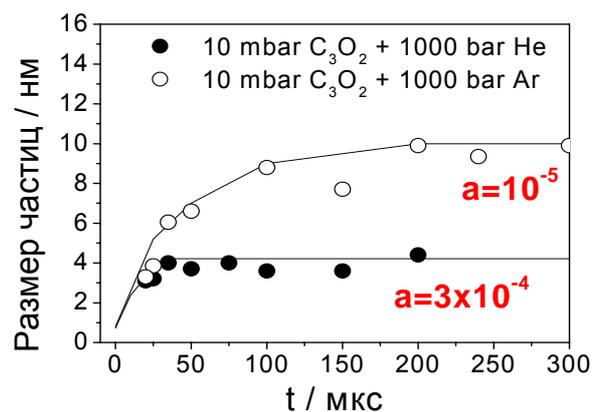


Рис.20. Сравнение результатов расчетов и экспериментальных данных в смесях разбавленных аргоном и гелием. Точки – эксперимент, кривые – соответствующие расчетные данные

<90), зато существенно зависят от их численной плотности N_p . Поэтому все последующие расчеты проводились с неизменными значениями $\tau = 2 \times 10^{-10}$ с и $n_{cr} = 6$ (в соответствии с проведенными расчетами кинетики образования малых кластеров углерода, упомянутыми выше), а единственным варьируемым параметром явилась доля атомов, аккумулированная в начальных зародышах $\alpha = N_p n_{cr} / N_0$. На Рис.18-20 представлены результаты расчетов в сравнении с экспериментальными данными на начальном участке роста наночастиц углерода в условиях постоянного давления, постоянной концентрации атомов углерода и для двух различных газов разбавителей – аргона и гелия.

Результаты проведенных расчетов показали, что экспериментальные данные хорошо описываются данной моделью, как по времени роста частиц, так и по их конечному размеру при варьировании α в диапазоне $10^{-4} - 10^{-5}$. Так, для давлений 1 бар в смесях разбавленных аргоном наилучшее совпадение экспериментов и расчетов получено при $\alpha = 10^{-5}$. В смесях с меньшим давлением аргона или C_3O_2 значение α составляло 10^{-4} , а в смесях, разбавленных гелием – 3×10^{-4} . Таким образом, согласно приведенной выше модели, с увеличением давления количество начальных зародышей становится меньше в одном и том же буферном газе, а в гелии кластеров-зародышей образуется в 30 раз больше, чем в тех же условиях в аргоне.

Качественно этот результат находится в хорошем согласии с уменьшением эффективности энергообменных соударений малых кластеров с окружающим газом, необходимых для образования зародышей, по мере снижения давления или переходе к более легкому разбавителю – гелию. Количественный анализ данного результата должен быть проведен в рамках кинетической модели роста и коагуляции малых углеродных кластеров.

Численная плотность частиц

Используя данные одновременных измерений размера и оптической плотности частиц можно определить поведение численной плотности частиц в объеме в зависимости от времени их образования. Выражение для величины численной плотности частиц N_p можно записать как [16]:

$$N_p = f_v / ((4/3) \pi (D/2)^3) \quad (16)$$

$$f_v = D_{opt} / F \quad (17)$$

где f_v – объемная доля частиц, D_{opt} - измеренная оптическая плотность, D - диаметр частиц, а F – функция характеризующая оптические свойства частиц [16]:

$$F = \{6\pi \text{Im} [(m^2-1)/(m^2+2)]\} / \lambda, \quad (18)$$

где λ - длина волны поглощенного света, а $m = k - in$ – коэффициент рефракции, причем

$$\text{Im} [(m^2-1)/(m^2+2)] = 6nk / \{(n^2 - k^2 + 2) + 4 n^2 k^2\}. \quad (19)$$

Как видно из приведенных соотношений, численная плотность обратно пропорциональна функции, учитывающей оптические свойства наночастиц и пропорциональна кубу размера. Коэффициент экстинкции принимался равным $m = 1.57 - i0.56$, как и при определении размера методом ЛИИ. На Рис. 21 представлено поведение рассчитанной таким образом численной плотности N_p для одного из экспериментальных режимов в зависимости от времени (сплошная кривая). Пунктиром на этом рисунке обозначено значение численной плотности, принимаемое в модели как концентрация зародышей. Нижняя штрих-пунктирная кривая на этом графике представляет собой результаты определения численной плотности на

основе полученных экспериментальных данных по размерам и оптической плотности в предположении, что оптические свойства частиц близки к свойствам наночастиц, полученных в работе [17], которые имеют размеры менее 1 нм и прозрачны в видимом диапазоне спектра.

Во – первых видно, что на начальном участке экспериментально определенная численная плотность меняется от максимальных значений до стационарного значения за

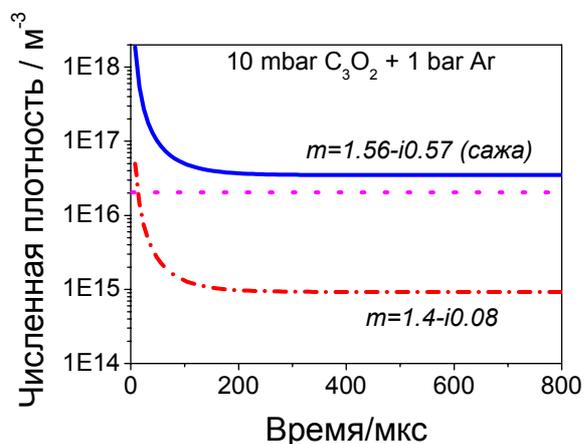


Рис.21. Экспериментальная зависимость численной плотности от времени в предположении о различных оптических свойствах наночастиц (сплошные кривые) в сравнении с данными моделирования (пунктирная прямая).

времена около 150 мкс, в то время как в теории она принимается постоянной. Это различие можно объяснить сильным изменением оптических свойств частиц по мере их роста от размеров в несколько атомов до своих конечных значений. Во-вторых, обращает на себя внимание тот факт, что численная плотность полученных в эксперименте частиц, полученная с использованием оптических свойств сажи (верхняя сплошная кривая на Рис. 21), наиболее близка к модельным представлением, в отличие от численной плотности, полученной в предположении оптических свойств для ультрамалых частиц [17]. Аналогичные результаты были получены для других исследованных режимов.

Заключение

На основе полученных в данной работе экспериментальных данных и их описании при помощи численной модели можно сделать следующие выводы:

1. Развита новый метод получения наноструктур путем фотолиза летучих углеродсодержащих соединений. Показано, что при помощи данного метода можно синтезировать углеродные наночастицы в газовой фазе при комнатной температуре.

2. Установлено, что конечный выход наночастиц зависит от вложенной в фотодиссоциацию исходных молекул энергии, при этом максимальный выход частиц может быть обеспечен при плотности энергии около 1 Дж/см². Время роста углеродных наночастиц не превышает 1 мс и существенно зависит от полного давления в системе (в исследованном диапазоне давлений $P = 0.01 - 1$ бар).

3. Измерены конечные размеры наночастиц при помощи электронного микроскопа. При использовании недокси углерода для фотосинтеза их средний размер составляет 4-12 нм. Углеродные частицы имеют аморфную структуру, состоящую из отдельных графитизированных слоев. На основе сравнения размеров частиц, полученных методом ЛИИ и при помощи электронной микроскопии найдены коэффициенты аккомодации поступательной энергии для молекул Ar, He, CO и C₃O₂ на углеродных частицах.

4. Определена скорость роста углеродных наночастиц в условиях УФ фотосинтеза. Показано, что скорость роста частиц пропорциональна квадрату начальной концентрации атомов углерода и затухающе возрастает с ростом общего давления в смеси до 300 мбар, при дальнейшем повышении давления скорость роста частиц не меняется.

5. Предложена простая модель для описания конденсации углеродных наночастиц из пересыщенного пара атомов. Согласно этой модели основным процессом формирования наночастиц в результате конденсации пересыщенного пара является поверхностный рост путем присоединения отдельных кластеров к кластеру-зародышу. В результате сравнения

экспериментальных и расчетных данных определены концентрации зародышей с числом атомов около 6 при различных давлениях и газах-разбавителях.

6. Анализ данных ЛИИ измерений о размерах частиц, оценки времени жизни нестабильных кластеров, образующихся при рекомбинационных соударениях и численной плотности зародышей, формирующихся при различных давлениях и в различных газах-разбавителях хорошо согласуются в рамках учета реальной эффективности энергообменных соударений кластеров с окружающим газом.

Благодарности

Авторы благодарят Проф. Х.Вагнера (Геттингенский университет) за ценные дискуссии по ходу работы, а также Др. Х. Яндер (Геттингенский университет) и Н. Шлоссер (Дуйсбургский университет), за проведение анализов на электронных микроскопах, М. Хофмана (Гайдельбергский университет) за помощь в подготовке и проведении экспериментальных исследований, а так же фонды РФФИ, DFG и INTAS за финансовую поддержку данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Haynes B.S. and Wagner H.Gg. Soot formation. // *Progr. Energy Combust. Sci.* 1981. Vol.7. P.229-273.
2. Крестинин А.В., Моравский А.П. Кинетика образования фуллеренов C₆₀ и C₇₀ в реакторе с электродуговым испарением графитовых стержней. // *Химфизика.* 1998. Том.17(9). С.70-84.
3. Козлов Г.И. Образование углеродной паутины при синтезе одностенных нанотрубок в струе продуктов лазерной абляции, расширяющейся в электрическом поле. // *Письма в ЖТФ.* 2003. Том. 29(18). С.88-94.
4. Emelianov A., Eremin A., Jander H. and Wagner H.Gg. To the temperature dependence of carbon particle formation in shock wave pyrolysis processes // *Z. Phys. Chem.* 2003. Vol.217. P.893-910.
5. Emelianov A., Eremin A., Jander H., Wagner H. Gg. Formation of nanoparticles by photolysis from metal and carbon bearing molecules.// *Z. Phys. Chem.* 2003. Vol.217, P.1361-1368.
6. Okabe H. Photochemistry of small molecules. // John Wiley & Sons. New York. 1978.
7. Вагнер Х.Г., Власов П.А., Дерге К.Ю., Еремин А.В., Заслонко И.С., Танке Д. Кинетика образования кластеров углерода в процессе пиролиза C₃O₂.// *Кинетика и Катализ.* 2001. Том.42(5). С.645-656.
8. Roth P., Filippov A. V. In Situ Ultrafine Particle Sizing by a Combination of Pulsed Laser Heatup and Particle Thermal Emission. // *Journal of Aerosol Science.* 1996. Vol.27(1). P. 95-104.
9. R. Starke, B. Kock, P. Roth. Nano-particle sizing by laser-induced-incandescence (LII) in a shock wave reacto.//*Shock Waves.* 2003. Vol.12. P.351-360.
10. Vander Wal, R.L., Ticich, T.M., Stephens, A.B. Optical and microscopy investigations of soot structure alterations by laser-induced incandescence.// *Appl. Phys.* 1998. B 67. P.115-123.
11. Starke R., Kock B., Roth P., Eremin A., Gurentsov E., Shumova V. and Ziborov V. Shock wave induced carbon particle formation from CCl₄ and C₃O₂ observed by laser extinction and by laser-induced incandescence (LII).// *Combustion and Flame.* 2003. Vol.132. P.77-85.
12. Е.В. Гуренцов, А.В. Еремин, П. Ротт, Р. Штарке Формирование железоуглеродных наночастиц за ударными волнами.// *Кинетика и Катализ.* 2005. Том.46(3). С.
13. D.R. Snelling, F. Liu, G.J. Smallwood and O.L. Gulder Determination of the soot absorption function and thermal accommodation coefficient using low-fluence LII in a laminar coflow ethylene diffusion flame.// *Combustion and Flame.* 2004. Vol.136. P.180-190.
14. Kock B. F., Kayan C., Knipping J., Orthner H. R., Roth P. Comparison of LII and TEM Sizing during Synthesis of Iron Particle Chain.// *Proceedings of the Combustion Institute.* 2004. Vol.30. P.1689-1697.

15. Krestinin A.V., Moravskii A.P. and Tesner P.A. A kinetic model of formation of fullerenes C₆₀ and C₇₀ in condensation of carbon vapor.//Chem. Phys. Reports. 1998. Vol.17(9). P.1687-1707.
16. Kellerer H, Koch R., Wittig S. Measurements of the growth and coagulation of soot particles in a high-pressure shock tube.// Combustion and Flame. 2000. Vol.120. P.188-199.
17. Basile G., Rolando A., D'Alessio A., D'Anna A. and Minutolo P. Coagulation and Carbonization Processes in Slightly Sooting Premixed Flames.// Proceedings of the Combustion Institute. 2002. Vol.29. P.2391-2397.