

ДО ПИТАННЯ ПРО УТВОРЕННЯ ФУЛЕРЕНІВ. МІЦЕЛЯРНА МОДЕЛЬ

Інститут імпульсних процесів і технологій, Миколаїв

Розглянуто імовірний механізм утворення гігантських молекул вуглецю – фулеренів. Для цього використано представлення про амфифіли – молекули-палички з дипольною частиною на одному кінці й вуглеводневим кластером – на іншому кінці.

The probable mechanism of formation of huge molecules – fullerenes is considered. For this purpose are used submission about amphiphiles – molecules-rods, with dipole by part on one end and coalhydrogen cluster – on the other end.

Якщо розглянути матерію в загальному фізичному розумінні 20-го сторіччя, то можна знайти різні рівні ієрархії. Причина загальності ієрархічного принципу організації складних систем з погляду кібернетики [1] порозумівається у такий спосіб: ускладнюючи організацію фізичного світу, природа діє по методу проб і помилок. Ті самі елементи відтворюються нею в багатьох екземплярах, що, однак, не цілком тотожні оригіналу, а відрізняються від нього наявністю невеликих випадкових варіацій. Ці екземпляри служать надалі матеріалом для природного добору.

Складні системи можуть складатися з величезної кількості таких елементів. Намагаючись реалізувати найбільш ефективний, з погляду функціональності системи, спосіб сполуки елементів природа може піти методом простого перебору всіх можливих варіантів. Але це не самий оптимальний спосіб. Швидше за все, процес йде іншим шляхом.

Якщо система розуміє, що який-небудь зв'язок, установлений випадково між двома і більш елементами, є винятково доцільним, система може закріпити її у вигляді стійкого утворення і більш не трансформувати. Це, природно, зменшує число варіантів перебору.

Тепер система може вбудовувати такі утворення як одиничні елементи, і їх можна розглядати, не турбуючись про їх складну внутрішню структуру, а враховувати лише функціональність. Отже, формується перша ступінь ієрархії. Зрозуміло, що подібний процес може відбуватися і далі, причому число варіантів перебору буде неухильно падати, і система все-таки прийде до оптимальної структури, якій вона з малою част-

кою імовірності змогла б досягти без використання принципу закріплення найбільш енергетично відданих зв'язків між елементами.

Розглянемо розчин низькомолекулярних речовин, молекули яких мають вигляд стрижня, на одному кінці якого розташована полярна група, а велика частина стрижня являє собою гнучкий гідрофобний вуглеводневий ланцюг. Такі речовини називають амфифілами. Слово *amphi* – з грецького означає "із двох сторін" (кінців), чи ж "двох типів"; слово *philos* означає, з грецького, "люблячий", чи "прихильний".

Молекули різних амфифілів у різному ступені розчинні у воді. Амфифіли з коротким вуглеводневим хвостом і полярною групою з великим дипольним моментом мають гарну розчинність у воді. Їх ще називають "типовими колоїдами, що асоціюють," [2].

При підвищенні концентрації амфифіла, що добре розчиняється, вище деякого критичного значення, називаного критичною концентрацією міцелоутворення, поряд з хаотично розподіленими у воді молекулами амфифіла, починають з'являтися згустки амфифіла – міцели. У найпростіших випадках міцели мають кульову чи форму круглого циліндра.

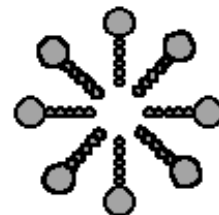


Рис.1. Амфифіли можуть утворити "згустки", в яких хвости звернені один до одного.

У міцелі вуглеводневі хвости звернені до центру сферичної (рис.1) чи до осі циліндричної міцели й утворюють "органічну рідину", а полярні голівки амфифілу звернені до води. З підвищенням концентрації розчиненого амфифіла вище критичної концентрації міцелоутворення росте число міцел, а кількість розчиненого у вигляді окремих молекул амфифіла міняється слабо. Тому при підвищенні концентрації розчиненого амфифіла кількість міцел зростає, їхня концентрація (число міцел в одиниці об'єму) у розчині збільшується і при перевищенні деякої концентрації може виникнути конденсація "пари міцел" і утворення міцелярної рідини.

Фулерени відносяться до структур, що самоорганізуються, і є третьою формою вуглецю, крім відомих структур алмазу і графіту. Терміном "фулерени" називають замкнуті молекули типу C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , у яких всі атоми вуглецю знаходяться на сферичній або сфероподібній поверхні [3]. У цих молекулах атоми вуглецю розташовані у вершинах правильних чи шестикутників або п'ятикутників, що покривають поверхню чи сфери сфероїду. Цим відрізняється від графіту дана модифікація вуглецю.

Масспектроскопічні дослідження показали, що з ростом числа атомів у кластері C_n найбільш стійка конфігурація кластера міняється від лінійного ланцюжка до моноциклів і поліциклів, а починаючи приблизно з C_{30} – стає замкнутою фулереновою оболонкою. Верхня границя розміру кластера, коли фулеренова оболонка втрачає стійкість, поки не встановлена.

Одна з можливостей утворення молекули фулерену C_{60} полягає в об'єднанні двох фрагментів. Автором [4] висувається гіпотеза, що синтез фулерену починається з утворення острівкового зародка базисної площини графіту одноатомної товщини, і що синтез фулерену є термоактивований процес. При досягненні досить великого розміру плоский острівковий зародок втрачає стійкість і починає перетворюватися у фулерен. У тих же умовах, коли утворюються звичайні зародки графіту (неодноатомної товщини), синтез фулеренів малоімовірний чи взагалі неможливий.

Під час обговорення можливих варіантів технологій синтезу автор відзначає, що для досягнення високої продуктивності процес необхідно проводити при значній концентрації атомів вуглецю, що відповідає мікросекундному і субмікросекундному часу виділення вільного вуглецю. Можливі варіанти розкладання газів, що вміщу-

ють вуглець, у сильних ударних і детонаційних хвилях, конденсація пар вуглецю в електричній або дузі після лазерного опромінення поверхні графіту, використання установок для нанесення вуглецевих покриттів. Привабливим є і плазмотронний варіант синтезу при досить великих швидкостях потоку плазми.

Більш детально і фундаментально до цієї проблеми підійшли автори роботи [5]. У роботі запропонована кінетична схема процесу конденсації вуглецевої пари, заснована на припущенні про ріст фулеренової оболонки винятково за рахунок впровадження в неї фрагмента C_2 . У схемі враховані зворотні реакції розпаду кластерів, утворення і ріст сажових часток, а також гетерогенна загибель вуглецевих кластерів і фулеренових молекул на сажовому аерозолі. Проведено розрахунки кінетики ізотермічного піролізу фулеренів C_{60} і C_{70} і показано, що єдиного маршруту розпаду фулеренів з виділенням фрагмента C_2 , включеного в запропоновану схему, досить, щоб кількісно правильно описати наявні експериментальні дані з терморозпаду фулеренів в ударних трубах. Показано, що включення кінетичної схеми в просту модель плоского циліндрично симетричного турбулентного струменя дає правильний опис експериментальних даних з синтезу фулеренів в електродуговому реакторі, і така модель може бути застосована для кількісного аналізу експериментів у цих умовах.

Прийнявши ряд припущень, що спрощують, і допущень, автори змогли побудувати схему хімічних реакцій конденсації вуглецевої пари і розрахувати константи рівноваги цих реакцій, при цьому оцінка термодинамічних даних для всіх кластерів вуглецю більше C_{10} , крім фулерену, виконана в моделі з використанням найпростішої частинково-лінійної апроксимації. Тестування схеми реакцій проводилося з використанням експериментальних даних з піролізу молекул C_{60} і C_{70} в ударних трубах. Автори продемонстрували здатність цієї схеми кількісно задовільно описати наявні експериментальні дані.

У роботі розглянута також спрощена кількісна модель електродугового синтезу фулеренів, у якій застосовані напівемпіричні підходи для наближеного обліку процесів переносу. Як показують розрахунки, стан вуглецевої пари, вихідне для конденсації, характеризується квазірівноважним розподілом кластерів за концентраціями у газовій фазі і деякій температурі, від величини якої результат залежить слабо. Інтенсивне

формування фулеренових молекул, за даними розрахунків, відбувається у вузькому температурному інтервалі від 2200 до 2500 К. Варіювання параметрів процесу, як видно з результатів роботи, дозволяє припустити, що величина виходу фулеренових молекул $C_{60}+C_{70}$ не може перевищувати деякого максимального значення порядку 50%.

Кінетиці утворення фулеренів при електродуговому випарі графіту присвячена також робота [6]. У роботі відзначено, що і для кластерів інших елементів (чи металів шляхетних газів) були виявлені магічні числа – концентрації деяких вуглецевих кластерів у масспектрах, що спостерігаються, значно перевищували середній рівень. Практично не спостерігалися кластери з розмірами n від 26 до 32; лінії в маспектрі кластерів з непарними масовими числами або взагалі не спостерігаються, або значно слабкіше парних ліній при $n > 32$. У цій досить широкій області спектра виявляється значне перевищення інтенсивностей для "магічних" кластерів з $n=60, 70$ і ряду інших. З посиланням на оригінальні роботи в [6] відзначено, що для вуглецевих кластерів (позитивних іонів) лінійні структури (ланцюга) існують до C_{10}^+ . Кілька сімейств ізомерів мають структуру плоских кілець (циклів). Моноцикли починаються при C_7^+ і простираються до C_{40}^+ , подвійні цикли вперше спостерігаються при C_{21}^+ і простираються до C_{40}^+ , за ними випливають потрійні цикли, починаючи з C_{30}^+ , і вкрай обмежену кількість четверних циклів, починаючи з C_{40}^+ . Фулерени, тобто сферичні порожні частки, уперше спостерігаються при C_{30}^+ і стають домінуючими вище C_{50}^+ . У [6] також указується, що за сучасними уявленнями шлях росту вуглецевих кластерів можна зобразити в такий спосіб: атоми вуглецю \rightarrow лінійні ланцюги \rightarrow моноцикли \rightarrow поліцикли \rightarrow фулерени. Структурний аналіз кластерів і опубліковані дані з їх "підпалу" показують, що фулерени формуються при злитті й ізомеризації гарячих плоских кілець (циклів). Відзначаючи, що в кінетичному описі цього процесу були досягнуті значно менші успіхи, автори [6] на основі аналізу цілого ряду робіт показують, що в цих роботах не враховані складні газодинамічні процеси розльоту лазерної чи дугової плазми. Крім цього, варто враховувати іонізаційно-рекомбінаційні процеси, що відбуваються у графітовій

дузі, конвективний і дифузійний тепло- і масоперенос у реакторі від дуги до охолоджуваних стінок. Відзначається, що на складний взаємозв'язок різних параметрів вказують і експериментальні дані з залежностей виходу фулеренів від тиску і сорту буферного газу в реакторі, струму графітової дуги, ширини міжелектродного зазору і т.д. Ці залежності виявилися немонотонними, досить несподіваними, що вказують на наявність оптимуму в процесі утворення фулеренів. З огляду на сказане, автори [6] пропонують адекватну, на їхній погляд, кінетичну модель для процесу утворення вуглецевих кластерів з вуглецевої пари, що минає з щільного зазору між графітовими електродами в атмосферу гелію у виді турбулентного струменя.

Незважаючи на загальну феноменологічність підходу, у роботі отриманий загальний вигляд маспектрів і кінцевий вихід C_{60} , що є близькими до експериментальних значень. Залежність реакційних здібностей від розміру кластера в першу чергу необхідна для пояснення чергування концентрацій парних і непарних кластерів. Якісне пояснення такого чергування зв'язане з наявністю обірваних чи слабких зв'язків у структурі з непарною кількістю зв'язків. Але введення цих реакційних здібностей повинне спиратися або на додаткові експериментальні дані, або на їхній розрахунок для всіх типів ізомерів парних і непарних кластерів. Більш строгий облік ізомерної сполуки вимагає розгляду рівнянь кінетики для всіх ізомерів і знання набагато більшого числа параметрів зіткнень.

У роботі [7] запропонована модель утворення фулеренів із трикілецевих структур. Показано, що в умовах дугового розряду фулерени більш ефективно утворюються при захопленні зростаючим кластером з навколишнього простору молекул C_2 . Приведено систему рівнянь для розрахунку кінетики утворення фулеренових структур і проведено розрахунки.

Найбільш ефективною реакцією на першому кроку "будівництва" фулерену автори вважають сполуку молекули C_2 з найближчим до гексагону атомом одного з кілець. Перетин реакції складає приблизно $5\sigma_0$, де $\sigma_0=5,2 \cdot 10^{-16} \cdot \exp(-0,5/T)$ [см²] відповідає сполуці двох атомів вуглецю в молекулу C_2 , а характерний час $\tau_0=(5\sigma_0 v_7 n_2)^{-1} \sim 10^{-4}$ с при температурі $T=0,3$ еВ і концентрації молекул $n_2=10^{14}$ см⁻³. Такий порядок концентрації типовий для області генерації трикілецевих систем у дузі. Характерні часи спонтанних реакцій (між

атомами вуглецю, що вже мають у системі, у відмінності від попередніх – індукованих, викликаних молекулами C_2) у тих же умовах $\tau_1 \approx 3 \cdot 10^{-5}$ с. Очевидно, що $\tau_1 \gg \tau_0$.

Криві рости з часом концентрації фулеренів з різним числом атомів, побудовані на основі запропонованої моделі при зазначених вище умовах, виходять на насичення за час порядку 10^{-3} с, що добре корелює з даними по газодинаміці дуги.

Як видно з викладеного вище, існує велика кількість різноманітних теоретичних моделей, що описують формування молекул фулеренів. Як правило, подібні ситуації в наукових дослідженнях відбивають відсутність якого-небудь єдиного, цілісного уявлення про досліджуваний об'єкт. Отже, причини, за якими серед безлічі можливих типів вуглецевих структур утворюються саме фулерени, у літературі, що стосується цього питання, дотепер остаточно не з'ясовані.

Відповідно до приведеного вище про амфифіли, можна зробити наступне припущення з приводу зборки фулеренів:

На першому етапі в системі повинні утворюватися або вже бути присутніми кластери вуглецю, що мають у своєму "сполуці" замкнуті шестикутникові кільця. Іншими словами, спершу утворюється амфифіл вуглецю, що може привести до утворення кільцевих структур, які стають цеглинками для наступних структур.

На другому етапі утворюється амфифіл другого рівня, що містить у якості полярної "голівки" кільцеві структури. При відповідних умовах (умовах міцелоутворення) утворюються гігантські міцели – фулерени. Якщо врахувати, що спостерігається також утворення циліндричних міцел, то передбачувана модель застосовна і для пояснення причини виникнення циліндричних гігантських молекул вуглецю – нанотрубки.

Ефективність утворення фулеренів при електричному вибуху графітових провідників у середовищі неполярних рідин можна пояснити, виходячи з уявлень традиційної фізики розчинів.

Розглянемо дві речовини: розчинник (РК) і речовина, що розчиняється, (РР). Будемо вважати, що обрано РК і РР таким чином, що при низьких температурах (область, у якій ефекти ентропії несуттєві) системі енергетично вигідно розділений (не змішаний) стан. У рамках найпростішої моделі енергія взаємодії молекул пропорційна добутку чисел цих молекул. Тоді, для системи з $N_{\text{рк}}$ молекул розчинника і $N_{\text{рр}}$ речовини, що розчиняється, у змішаному стані (у розчині):

$$E_3 = -\frac{1}{N_{\text{рк}} + N_{\text{рр}}} \times \left(\frac{1}{2} U_{11} N_{\text{рк}}^2 + \frac{1}{2} U_{22} N_{\text{рр}}^2 + U_{12} N_{\text{рк}} N_{\text{рр}} \right).$$

Вираз для енергії системи в розділеному стані:

$$E_p = -\left(\frac{1}{2} U_{11} N_{\text{рк}} + \frac{1}{2} U_{22} N_{\text{рр}} \right).$$

Різниця енергій системи в розділеному стані і у змішаному стані:

$$E_p - E_3 = -\frac{N_{\text{рк}} N_{\text{рр}}}{2(N_{\text{рк}} + N_{\text{рр}})} (U_{11} + U_{22} - 2U_{12}).$$

Для оцінки, використовуємо грубе припущення:

$$U_{11} = e_{\text{рк}}^2, \quad U_{22} = e_{\text{рр}}^2, \quad U_{12} = e_{\text{рк}} e_{\text{рр}},$$

де $e_{\text{рк}}$ і $e_{\text{рр}}$ – "ефективні заряди", тоді

$$E_p - E_3 = -\frac{N_{\text{рк}} N_{\text{рр}}}{2(N_{\text{рк}} + N_{\text{рр}})} (e_{\text{рк}} - e_{\text{рр}})^2.$$

Отже, коли молекули розчинника є неполярними, то їхній "ефективний заряд" по величині малий (близький до нуля), що збільшує різницю енергій у розділеному і змішаному станах. Це, у свою чергу збільшує діапазон температур, у якому система знаходиться в розділеному стані. Тобто обсяг, що займають молекули речовини, що розчиняється, зменшується, збільшуючи імовірність взаємодії молекул (іонів, атомів) речовини, що розчиняється, між собою.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Моисеев В.Д.* Центральные идеи и философские основы кибернетики. - М.: Мысль, 1965.
2. *Веденов А.А.* Физика растворов. - М.: Наука, 1984.
3. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* Фуллерены // УФН. - 1993. - **163**, №2. - С.33-60.
4. *Фадеев Ю.И.* Механизм и условия синтеза фуллеренов // Порошковая металлургия. - 1994. - №7/8. - С.72-77.
5. *Крестинин А.В., Моравский А.П., Теснер П.А.* Кинетическая модель образования фуллеренов C_{60} и C_{70} при конденсации углеродного пара // Химическая физика. - 1998. - **17**, №9. - С.70-84.
6. *Нерушев О.А., Сухинин Г.И.* Кинетика образования фуллеренов при электродуговом испарении графита // ЖТФ. - 1997. **67**, №2. - С.41-49.
7. *Алексеев Н.И., Дюжев Г.А.* Образование фуллеренов в плазме газового разряда. I. Кинетика образования фуллеренов из полициклических структур // ЖТФ. - 1999. - **69**, №9. - С.104-109.