

Л. И. Красовская, профессор; Д. И. Кушель, аспирант

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДНО-ГЕЛИЕВОЙ ПЛАЗМЫ

Thermodynamic investigation of the carbon-helium system composition has been carried out at 1000–6000 K and  $10^{-2}$ –10 atm. It is shown, that molecules  $C_3$  are predominated in gas phase at temperatures near the temperature of carbon condensation.

Углеродно-гелиевая плазма является средой формирования и роста углеродных наноструктур, например, при горении дуги между углеродными электродами в среде гелия, при лазерной абляции углерода, поэтому ее состав представляет интерес для понимания механизмов протекающих процессов и определения оптимальных условий образования интересующих продуктов.

Расчеты кинетики разнообразных реакций с участием углеродных газообразных молекул, положительных и отрицательных ионов, конденсированных кластеров и наночастиц являются в настоящее время проблематичными из-за отсутствия необходимых кинетических данных. В связи с этим в качестве первичной оценки возможного состава плазмы целесообразно использовать термодинамические расчеты системы углерод – гелий.

В данной работе расчеты равновесного состава углеродно-гелиевой системы проведены с использованием пакета «АСТРА» с учетом газовых компонентов  $C$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C^+$ ,  $C^-$ ,  $C_2^+$ ,  $C_2^-$ ,  $He$ ,  $He^+$ , электронов и конденсированного  $C$ , для которых имеются надежные термодинамические данные [1, 2]. Расчеты выполнены для диапазона температур 1000–6000 К при давлениях 0.01, 0.1, 1, 10 атм. и массовом содержании углерода 1, 10, 50%. Диапазон параметров включает в себя как практически реализуемые условия синтеза наноматериалов, так и в определенной мере выходящие за их рамки. Это позволяет ярче выявить тенденции в изменениях составов в зависимости от изменения того или иного параметра, а также оценить колебания состава при возможных отличиях режимных условий в различных зонах реакционного устройства.

Для изучения процессов формирования и роста углеродных наноструктур наиболее интересным является диапазон температур, примыкающих к температурам начала конденсации углерода (или полной сублимации). Назовем этот диапазон температур «приграничным». При давлениях 0.01, 0.1, 1, 10 атм для системы с массовым содержанием углерода 1% температурной границей превращения гетерогенной системы в гомогенную газовую являются температуры 2900, 3200,

3300, 3700 К соответственно. Повышение содержания углерода до 10% сдвигает эту границу на 200–300 К. При содержании углерода 50% система становится гомогенной при температурах 3400, 3700, 4000, 4400 К.

Во всех рассчитывавшихся системах в диапазоне «приграничных» температур существенно преобладающим углеродсодержащим компонентом в газовой фазе является триуглерод  $C_3$ . Результаты термодинамических расчетов согласуются с результатами масс-спектроскопических исследований сублимации углерода [3], согласно которым в парах углерода при температурах 2660–2850 К мольное содержание  $C_3$  составляет 80%, содержание  $C_1$  и  $C_2$  – 14 и 6%, кластеры  $C_4$ – $C_7$  присутствуют в следовых количествах (менее 0,1%). На основании теоретических оценок скорости сублимации углерода авторы [4] пришли к выводу, что при температурах ниже 3600 К кластеры с числом атомов углерода более четырех присутствуют в пренебрежимо малых количествах. Однако при температурах выше 5000 К, согласно [4], растет содержание кластеров  $C_4$ – $C_9$ . Это представляется маловероятным и, как отмечают сами авторы [4], не подтверждено экспериментально.

В рассчитанных системах с массовым содержанием углерода 1% в «приграничном» диапазоне при температурах, соответствующих двухфазной системе, при давлениях 0.01, 0.1 атм вторым по содержанию после  $C_3$  является диуглерод, при давлении 1 атм – атомарный углерод, а при более высоких температурах, соответствующих гомогенной системе, при давлениях 0.01, 0.1 атм вторым по содержанию является атомарный углерод, при давлении 1 атм – диуглерод. Содержание тетрауглерода и пентауглерода во всех рассчитанных системах ниже содержания атомарного углерода и диуглерода. Еще более низким в приграничном диапазоне температур является содержание ионов углерода.

Результаты расчетов для системы с массовым содержанием углерода 10% в приграничном диапазоне температур при давлении 1 атм приведены в таблице.

Степень превращения углерода в углеродсодержащие компоненты в системе углерод – гелий с массовым содержанием углерода 10% при давлении 1 атм

Температура, К	$C_{\text{конд}}$	C	$C_2$	$C_3$	$C_4$
2500	1	4.49E-7	2.39E-7	4.02E-6	3.3E-9
2700	1	5.72E-6	4.4E-6	7.14E-5	1.23E-7
2900	0.999	5.11E-5	5.4E-5	8.39E-4	2.78E-6
3000	0.997	1.37E-4	1.66E-4	0.002 53	1.13E-5
3100	0.992	3.44E-4	4.75E-4	0.007 1	4.17E-5
3200	0.978	8.14E-4	0.001 27	0.018 6	1.42E-4
3300	0.946	0.001 83	0.0032	0.045 8	4.46E-4
3400	0.871	0.003 92	0.007 61	0.107	0.001 31
3500	0.708	0.008 04	0.017 2	0.237	0.003 62
3600	0.366	0.0159	0.037 3	0.502	0.009 46
Температура, К	$C_5$	$C^+$	$C^-$	$C_2^+$	$C_2^-$
2500	1.97E-8	5.74E-14	7.6E-21	1.04E-15	1.46E-16
2700	7.84E-7	1.56E-12	1.4E-18	5.55E-14	1.77E-14
2900	1.85E-5	2.7E-11	1.25E-16	1.73E-12	1.09E-12
3000	7.63E-5	9.81E-11	9.32E-16	8.19E-12	6.93E-12
3100	0.000 287	3.29E-10	6.08E-15	3.52E-11	3.88E-11
3200	0.000 987	1.03E-9	3.51E-14	1.39E-10	1.93E-10
3300	0.003 15	3.02E-9	1.8E-13	5.07E-10	8.65E-10
3400	0.009 35	8.43E-9	8.31E-13	1.74E-9	3.51E-9
3500	0.026	2.25E-8	3.47E-12	5.62E-9	1.3E-8
3600	0.0684	5.74E-8	1.33E-11	1.72E-8	4.41E-8

Примечание. Запись типа 4.49E-7 означает число  $4.49 \cdot 10^{-7}$ .

Рассчитанные содержания углеродных компонентов могут быть использованы при молекулярно-динамическом моделировании процессов формирования и роста наночастиц в углеродно-гелиевой плазме для задания начальных положений и скоростей атомов системы.

### Литература

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. – М.: АН СССР, 1962. – Т. 2. – 916 с.

2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. – М.: Наука, 1979. – Т. 2. – Кн. 2. – 341 с.

3. Gingerich K. A., Finkbeiner H. C., Schmude R. W. Enthalpies of formation of small linear carbon clusters // Jr. J. Am. Chem. Soc. – 1994. – V. 116. – P. 3884–3888.

4. Wu C. H., Mszanowski U., Martin J. M. L. The impact of larger clusters formation  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_8$ ,  $C_9$ , and  $C_{10}$  on the rates of carbon sublimation at elevated temperatures // J. Nuclear Materials. – 1998. – P. 782–786.