

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Ордена Ленина Сибирское отделение
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ им. Г.И. Будкера

Б.П. Толочко, В.М. Титов, А.П. Чернышев,
К.А. Тен, Э.Р. Прууэл, И.Л. Жогин,
П.И. Зубков, Н.З. Ляхов, Л.А. Лукьянчиков,
Ю.Т. Павлюхин, М.А. Шеромов

РАДИКАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ
ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ АЛМАЗА
ПОСЛЕ УДАРНО-ВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
НА АДАМАНТАН

ИЯФ 2006-49

Новосибирск
2006

Радикальный механизм образования наночастиц алмаза после ударно-волнового воздействия на адамантан

*В.П. Толочко¹, В.М. Титов², А.П. Чернышев^{1,3}, К.А. Тен²,
Э.Р. Прууэл², И.Л. Жогин¹, П.И. Зубков², Н.З. Ляхов¹,
Л.А. Лукьянчиков², Ю.Т. Павлюхин¹, М.А. Шеромов⁴*

¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, 630128, РФ

² Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН,
Новосибирск, 630090 РФ

³ Новосибирский государственный технический университет,
Новосибирск, 630092 РФ

⁴ Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН,
Новосибирск, 630090 РФ

Аннотация

В настоящее время актуальной задачей является использование энергии детонации для получения как новых соединений в виде наноразмерных кластеров, так и разработка новых путей синтеза хорошо известных соединений (например, детонационных алмазов). К последнему направлению следует отнести детонационный синтез алмазов из кристаллов адамантана, проведенный в работе [1]. Кристаллический адамантан измельчался и добавлялся во взрывчатое вещество. Исследование продуктов взрыва показало, что после ударно-волнового воздействия частицы адамантана превратились в конгломерат из частиц ультра дисперсных алмазов (УДА), окруженных прослойками из графита и аморфного углерода. Каждый конгломерат содержал до нескольких тысяч частиц УДА. Степень превращения адамантан→алмаз составляла около 30%. Целью настоящей работы явилась разработка адекватной физико-химической модели превращения адамантана в УДА при ударно-волновом воздействии (УВВ).

© Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН

1. Формирование реакционной смеси

В рамках теории очагового разложения структурно-неоднородных взрывчатых веществ (ВВ) в слабых УВ используются представления о зарождении «горячих точек» (ГТ) и последующей стадии как горения матричного ВВ [2]. В процессе очагового разложения ВВ формируется низкотемпературная неидеальная плазма [3]. После сгорания матричного ВВ протекают процессы рекомбинации и другие релаксационные процессы, в ходе которых плазма превращается в продукты детонации (ПД). Поэтому удельная электрическая проводимость сначала растет по мере расширения очагов горения, затем падает, когда большая часть ВВ израсходована. Оценить по порядку величины расстояние между ГТ, δ , можно, используя формулу Михельсона:

$$\delta \sim \sqrt{\chi\tau}, \quad (1)$$

здесь δ – характерное расстояние между ГТ, χ – коэффициент температуропроводности ВВ. Для тринитротолуола возьмем значение $\chi \approx 10^{-7}$ м²/с из [2]. При $\tau \approx 100$ нс по формуле (1) получаем для характерного расстояния между ГТ оценку $\delta \propto 10^{-7}$ м. В прессованных ВВ характерный размер частиц ВВ составляет от 10 до 100 мкм [4], что не обеспечивает хорошую степень перемешивания продуктов горения за счет диффузии. Однако и в прессованных ВВ со средним размером частиц 10 – 100 мкм может быть высокая степень перемешивания ПД из-за локальных перепадов давления и температуры, вызывающих турбулентное движение вещества [5].

Характер ударно-волнового воздействия (УВВ) зависит от степени дисперсности и химического состава. Если размер частиц вещества, подвергаемого УВВ, δ_p , меньше или сравним с расстоянием δ между ГТ:

$$\delta_p \leq \delta, \quad (2)$$

то само вещество можно считать дополнительным компонентом ВВ. В противоположном случае, когда справедливо неравенство

$$\delta_p \gg \delta, \quad (3)$$

можно говорить об отдельном включении в матрице ВВ, на которое производится воздействие ударной волной. В этом случае во включении также образуются ГТ. Если включение состоит из вещества поддерживающего го-

рение, то после образования ГТ образуется и расширяется очаг горения (экзотермический процесс). При преобладании эндотермических реакций очаг горения вокруг ГТ не образуется, а выделившаяся в виде теплоты энергия УВ расходуется на термическое разложение не поддерживающего горение вещества. В последнем случае внутри включения образуется мозаичная структура: в окрестности ГТ наблюдается наиболее полное термическое разложение вещества включения, а на периферии происходят термически активированные химические реакции, характер которых зависит от химического состава включения (в случае углеводородов и их производных – это реакции конденсационного типа). Поскольку между ГТ имеется характерное расстояние, то происходит чередование участков, подверженных этим двум типам реакций. Расстояние δ определяется дефектностью структуры включения и, следовательно, способом приготовления образца. Поэтому и химические реакции, протекающие внутри таких включений, имеют свои особенности. Следует отметить, что энергия, выделяющаяся при детонации внутри включения второго типа меньше, чем в области, занятой матричным ВВ. Возможен и третий тип включений. Для включений третьего типа выполняется соотношение (3), однако при УВВ включения измельчаются и становятся частью ВВ.

2. Химические превращения адамантана

После измельчения перед УВВ частицы адамантана имели характерный размер $\delta_p > 50$ мкм. Поскольку отношение $\delta_p/\delta \geq 10^3$ и кристаллы адамантана не являются ВВ, а являются включениями второго типа, то можно говорить о неполном перемешивании продуктов деструкции адамантана с ПД остального заряда. Более того, в работе [1] показано, что УВВ не изменяет форму исходного кристалла адамантана, а лишь превращает его в конгломерат, представляющий собой мозаичную структуру из наночастиц алмаза, окруженных слоями графита и аморфного углерода. Ввиду адиабатичности протекающих процессов, характерная температура «частицы» адамантана будет отличаться от температуры окружающей среды. Характерное время выравнивания температуры оценивается как

$$\tau_{eq} \sim \frac{\delta_p^2}{\chi}. \quad (4)$$

Для частиц с характерным размером $\delta_p \approx 50$ мкм вычисления по формуле (4) дают $\tau_{eq} \sim 10^{-2}$ с, что в $\sim 10^4$ раз больше, чем τ_r . Поэтому сначала частицы прекурсора нагреваются при ударно-волновом сжатии (первые 0.2 – 0.5 мкс). Для оценки температуры адамантана, достигаемой при УВВ, была использована методика, развитая в работах [6,7].

Температура рассчитывалась по уравнению:

$$C_V \frac{dT}{du} = u - (c_0 + au^2) \left(u - \frac{C_V \Gamma_0 T}{D} \right) / D, \quad (5)$$

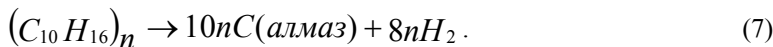
здесь ударная адиабата представлена в виде

$$D = c_0 + bu - au^2, \quad (6)$$

где D – скорость фронта ударной волны, u – массовая скорость, C_V – удельная теплоемкость, Γ_0 – коэффициент Грюнайзена при начальных условиях, V – удельный объем, T – абсолютная температура, c_0 , b и a – постоянные коэффициенты из работы [7]. Было принято, что $\Gamma/V = const$. Проведенные по формуле (5) расчеты показали, что при давлении 34 ГПа, характерном для тэна, температура частицы адамантана составляет около 1200 К. Рассчитанная температура адамантана существенно ниже температуры продуктов детонации тэна в плоскости Чепмена-Жуге, составляющей около 4200 К.

Жесткий трехмерный каркас молекулы адамантана способен деформироваться, чтобы образовать плоское переходное состояние. Чтобы в ходе реакции молекула стала более плоской, химические связи должны деформироваться. В обычных молекулах деформируются в основном связи, непосредственно примыкающие к реакционному центру, в результате чего возникают сильные местные напряжения. А в высокосимметричной молекуле адамантана напряжения не концентрируются, а равномерно распределяются по всему скелету. В результате этот углеводород с неожиданной легкостью вступает в ионные реакции. Поэтому наряду со свободно радикальным механизмом полимеризации, возможен одновременно протекающий ионный механизм. Также благодаря этой способности к деформированию углеводородного скелета, адамантан без каких-либо химических превращений выдерживает высокие давления. В работе [8] были исследованы фазовые превращения адамантана при повышении давления до 25 ГПа. Несмотря на фазовые переходы и существенные структурные изменения адамантан не разрушается и не полимеризуется. После снятия давления исходная кристаллическая структура адамантана восстанавливается. Таким образом, само по себе сокращение расстояний между молекулами адамантана под воздействием статического давления, по крайней мере, до 25 ГПа не приводит к химическим реакциям. Полимеризация должна протекать с участием свободного радикала – адамантила. Молекулярный кристалл адамантана состоит из молекул, каждая из которых имеет углеродный каркас, представляющий собой структурную единицу алмаза, покрытую атомами водорода. В реакциях с участием адамантана обычно замещается атом водорода при третичном атоме угле-

рода, т.к. он имеет большую подвижность. Это объясняется большей устойчивостью третичных и вторичных углеводородных радикалов по сравнению с первичными радикалами вследствие делокализации неспаренного электрона. Естественная задача – получить алмазные структуры из кристаллов адамантана путем его полимеризации:



Тепловой эффект реакции при стандартных условиях

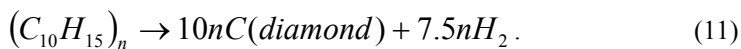
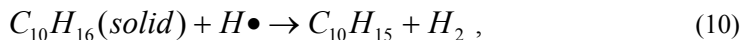
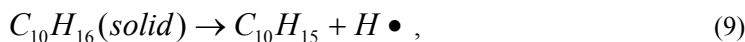
$$\Delta_r H_{298,15}^0 \approx 210,8 \text{ kJ/mol}, \Delta_r G_{298,15}^0 = -49,3 \text{ kJ/mol}, K = 4,4 \cdot 10^8, \text{ где}$$

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right), \quad (8)$$

термодинамическая константа равновесия. Таким образом, уже при комнатной температуре возможно образование продуктов реакции (5). Однако реакция (5) не идет из-за кинетических ограничений.

3. Термодинамика и кинетика превращения адамантана в алмаз при УВВ

Рассмотрим свободнорадикальные реакции с участием 1-адамантильного радикала:



Реакция (9) сопровождается сильным эндотермическим эффектом: $\Delta_r H_{298,15}^0 = 436 \text{ kJ/mol}$. Изменение стандартной энергии Гиббса при 2000 К составляет около 390 kJ/mol. Отсюда термодинамическая константа равновесия составит всего $6,4 \cdot 10^{-11}$. Увеличение давления также смещает равновесие в сторону реагентов. Таким образом, адамантан не распадается по уравнению реакции (9). Реакция (10) идет с увеличением энтропии и практически без

изменения энтальпии ($\Delta_r H_{298,15}^0 \approx 0,04$ kJ/mol), поэтому равновесие смещено в сторону продуктов реакции (см. формулу (12)).

$$\Delta_r G(p, T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T) + \int_{p^0}^p \left(\sum_i \nu_i V_{mi} \right) dp. \quad (12)$$

Здесь ν_i – стехиометрические коэффициенты, V_{mi} – парциальные молярные объемы реагентов и продуктов реакции, p^0 – стандартное давление. Если предположить, что 1-адамантильный радикал находится в конденсированном состоянии, а $H \bullet$ и H_2 имеют примерно одинаковые парциальные молярные объемы, то давление не влияет на термодинамическое равновесие. Поэтому при УВВ равновесие смещено в сторону продуктов реакции. Реакция (11) при стандартных условиях протекает с небольшим экзотермическим эффектом: $\Delta_r H_{298,15}^0 = -6,6$ kJ/mol. Влияние давления компенсируется увеличением энтропии в ходе реакции (11) и вероятно тем, что, находясь в междоузельном пространстве, водород имеет небольшой парциальный молярный объем. Таким образом, для образования адамантильных радикалов необходим атомарный водород. Атомарный водород не образуется по реакции (9) из-за термодинамических ограничений. Для его образования необходимо более глубокое превращение молекул адамантиана. Оно происходит в «горячих точках».

Выделение энергии УВВ внутри частицы адамантиана происходит в ГТ. При этом в окрестности ГТ (зоне реакции) образуются свободные радикалы: $H \bullet$, $C \bullet$, $\bullet C \equiv C \bullet$, адамантил-радикал и др. Взаимодействуя с молекулами адамантиана, свободные радикалы образуют зародыши алмазных частиц и обеспечивают их рост (см. реакции (10) – (11)). Поверхность растущего алмаза покрыта углеводородными радикалами, остальная часть водорода находится в междоузельном пространстве. Кроме того, с ростом наночастицы растет площадь фронта реакции, что приводит к понижению температуры в зоне реакции. Новые радикалы не образуются, и рост УДА прекращается. Однако температура в реакционной зоне еще достаточна для пиролиза адамантиана, а теплота продолжает распространяться от ГТ в более холодные области. Понижение давления в волне разгрузки также способствует началу пиролитических процессов. Ненасыщенные углеводороды склонны конденсироваться в виде графита и аморфного углерода, который окружает наночастицы алмаза. Более быстрым процессом по сравнению с реакцией (5) становится пиролиз адамантиана. При стандартном давлении пиролиз адамантиана происходит уже при 660 – 675 °С [9]. Путем разрушения углеродного скелета образуется неустойчивый бирадикал структуры типа структуры бицикло [3.3.1] нонана, который далее может превращаться по двум направлениям:

- 1) с потерей водорода и изомеризацией в метилиндан, а затем в индан или нафталин;
- 2) с разрывом $C - C$ -связей и потерей водорода с изомеризацией в моноциклические ароматические углеводороды [9]. Переходное состояние на первой стадии пиролиза адамантана имеет больший парциальный молярный объем, чем исходное состояние. В соответствии с формулой (13) константа скорости реакции, k , в этом случае экспоненциально падает с увеличением давления:

$$\ln k = const - \frac{\Delta V^\# \cdot p}{RT}, \quad (13)$$

где R – постоянная Больцмана, а разность парциальных молярных объемов $\Delta V^\#$ определяется выражением

$$\Delta V^\# = V^\# - V_{adam}, \quad (14)$$

здесь $V^\#$, V_{adam} парциальные молярные объемы активированного комплекса и адамантана соответственно.

При ударно-волновом синтезе алмазов из адамантана образуется водород (H , H_2). Водород легко диффундирует по кристаллической решетке алмаза. Атомарный и молекулярный водород образует устойчивые комплексы с атомами и дефектами алмазной решетки. При повышении давления растворимость водорода в алмазе в соответствии с формулой (15) возрастает:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p} \right)_T = \frac{V - V_S}{\left(\frac{\partial \mu_S}{\partial x} \right)_{p, T}}. \quad (15)$$

Здесь x , V_S , μ_S – молярная доля, молярный объем и химический потенциал водорода в алмазе соответственно; V – молярный объем водорода в чистом виде. В волне разгрузки давление и температура уменьшаются. С уменьшением температуры экспоненциально падает диффузионная подвижность водорода. Понижение давления приводит к уменьшению растворимости водорода в алмазе. Оценим время, за которое водород выйдет при охлаждении (от 2000 К) из алмазной частицы с характерным размером $\delta \approx 100 \text{ \AA}$. Для оценки представим формулу Эйнштейна для диффузии

$$\langle x^2 \rangle = 6D\tau \quad (16)$$

в виде:

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{d\tau} = 6D_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right], \quad (17)$$

здесь для коэффициента диффузии выбран аррениусовский вид зависимости от температуры. При охлаждении от T_0 до T_f имеем:

$$\langle x^2 \rangle = 6D_0 \int_{z_0}^{z_f} \exp[-z] (dz/d\tau)^{-1} dz, \quad (18)$$

где

$$z = \frac{E_a}{RT}. \quad (19)$$

Для упрощения расчетов примем, что охлаждение происходит с постоянной скоростью W . Тогда при $z > 1$ интеграл (18) обычным образом преобразуется к виду:

$$\langle x^2 \rangle = 6D_0 \frac{E_a}{Rw} \left(\frac{e^{-z_0}}{z_0^2} - \frac{e^{-z_f}}{z_f^2} \right). \quad (20)$$

Поскольку $D_0 \sim 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, $E_a \sim 1 \text{ эВ}$, $w \sim 10^7 \text{ К/с}$, то при $T_0 = 2000 \text{ К}$ и

$T_f = 500 \text{ К}$ по формуле (20) получим $\sqrt{\langle x^2 \rangle} \sim 0.1 \text{ мкм}$. Энергия взаимодействия водорода с кристаллической решеткой алмаза принимает значения от 0 до $\sim 4 \text{ эВ}$ (максимальное значение достигается при взаимодействии атомарного водорода с вакансией). Величина $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ экспоненциально зависит

от энергии E_a . Поэтому уже при $E_a = 2 \text{ эВ}$ среднее смещение равно

$\sqrt{\langle x^2 \rangle} \sim 100 \text{ \AA}$. Это значит, что при $T \approx 500 \text{ К}$ в ультра дисперсных частицах

алмаза содержится еще много водорода. Время полного выхода водорода из алмазных частиц с характерным размером $\delta \approx 100 \text{ \AA}$ (для $E_a = 1 \text{ эВ}$) при 500 К

можно по формуле (16): $\tau = \frac{\langle x^2 \rangle}{D} \sim 10 \text{ с}$. Из конгломератов алмазных частиц

и не алмазных форм углерода размером около 10 мкм время выхода водорода составит $\sim 10^4 \text{ с}$. Т.е. синтетические алмазы в первые часы после взрыва могут содержать значительное количество растворенного водорода.

4. Выводы

Образование алмазных частиц из адамантана под воздействием ударной волны происходит по свободнорадикальному механизму. Свободные радикалы образуются в ГТ и вокруг них путем термического воздействия. Полимеризация протекает с участием свободного радикала – адамантила. Для образования адамантильных радикалов необходим атомарный водород. Атомарный водород не образуется по реакции (9) из-за термодинамических ограничений. Для его образования необходимо более глубокое превращение молекул адамантана. Оно происходит в «горячих точках». Образование ГТ происходит как при прохождении ударной волны, возникающей под воздействием ДВ, т.е. в первые 200 – 300 нс. Затем концентрация образовавшихся свободных радикалов уменьшается. С понижением давления растет скорость термодеструкции адамантана путем пиролиза. Ненасыщенные углеводороды склонны конденсироваться в виде графита и аморфного углерода, который окружает наночастицы алмаза. Более быстрым процессом по сравнению с реакцией (5) становится пиролиз адамантана. Поэтому сформировавшиеся частицы алмаза окружены слоем графита и аморфного углерода. Образуется мозаичная структура.

В процессе ударно-волнового синтеза алмаза из адамантана высвобождается большое количество водорода. Водород довольно легко диффундирует по кристаллической решетке алмаза. Однако за время синтеза (~ 1 мкс) водород не успевает выйти из частиц алмаза наружу. Из конгломератов алмазных частиц и не алмазных форм углерода размером около 10 мкм время выхода водорода составит $\sim 10^4$ с. Т.е. синтетические алмазы в первые часы после взрыва могут содержать значительное количество растворенного водорода.

Литература

- [1] *V.M. Titov, B.P. Tolochko, K.A. Ten, L.A. Lukyanchikov, P.I. Zubkov.* Proc. of the NATO ARW on Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond, St. Petersburg, Russia, 2004, Springer, 2005, p.169.
- [2] Физика взрыва / Под ред. Л.П. Орленко. – Изд. 3-е, испр. – В 2 т. Т. 1. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 832 с. Физика взрыва / Под ред. Л.П. Орленко. – Изд. 3-е, испр. – В 2 т. Т. 1. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 832 с.
- [3] *Гилев С.Д., Трубачев А.М.* Высокая электропроводность продуктов детонации тротила. ЖТФ, 2001, т.71, вып.9, с.123-127.
- [4] *J.T. Mang, C.B. Skidmore, P.M. Howe, R.P. Hjelm, and T.P. Rieker.* CP505, Shock Compression of Condensed Matter. Ed. by M.D. Furnish, L.C. Chhabildas, and R.S. Hixson, American Institute of Physics, 2000, p.699.
- [5] *Волков К.В., Даниленко В.В., Елин В.И.* Синтез алмаза из углерода продуктов детонации//Физика горения и взрыва, № 3, 1990, с.123-125.
- [6] *Афанасенков А.Н., Богомолов В.М., Воскобойников И.М.* Обобщенная ударная адиабата конденсированных веществ // ПМТФ, 1969, №4, с.137- 141.
- [7] *Воскобойников И.М.* Ударно-волновое сжатие карбонильных соединений // Физика горения и взрыва. 2003, № 6, с.119-126.
- [8] *V. Vijayakumar, A.B. Carg, B. K. Godwal and S. K. Sikka.* J. Phys.: Condens. Matter, 13 (2001) 1961.
- [9] *Казанский Б.А., Шокова Э.А., Коростелева Т.В.* Пиролиз адамантана. Известия АН СССР, Серия химическая, №11, ноябрь (1968) с.2640-2642.

*Б.П. Толочко, В.М. Титов, А.П. Чернышев, К.А. Тен,
Э.Р. Прууэл, И.Л. Жогин, П.И. Зубков, Н.З. Ляхов,
Л.А. Лукьянчиков, Ю.Т. Павлюхин, М.А. Шеромов*

**Радикальный механизм образования наночастиц алмаза
после ударно-волнового воздействия на адамантан**

*B.P. Tolochko, V.M. Titov, A.P. Chernyshev, K.A. Ten,
E.R. Prowel, I.L. Zhogin, P.I. Zubkov, N.Z. Lyakhov,
L.A. Luk'yanchenko, Yu.T. Pavlyukhin, M.A. Sheromov*

**Radical mechanism of diamond nanoparticles formation
after the shock-wave impact on the adamantane**

ИЯФ 2006-49

Ответственный за выпуск А.М. Кудрявцев
Работа поступила 25.10. 2006 г.

Сдано в набор 26.10. 2006 г.
Подписано в печать 26.10. 2006 г.
Формат 60x90 1/16 Объем 0.7 печ.л., 0.6 уч.-изд.л.
Тираж 100 экз. Бесплатно. Заказ № 49

Обработано на IBM PC и отпечатано
на ротапринте “ИЯФ им. Г.И. Буджера СО РАН”,
Новосибирск., 630090, пр. Академика Лаврентьева, 11