

О кластерном механизме синтеза алмазов из различных твердых форм углерода

© Э.Э. Лин

Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики,
607190 Саров, Нижегородская обл., Россия

E-mail: root@gdd.vniief.ru

(Поступила в Редакцию 16 декабря 1999 г.
В окончательной редакции 21 марта 2000 г.)

Предлагается кластерный механизм синтеза алмазов, основанный на представлениях о колебательном взаимодействии объектов с аномально высокой дебаевской температурой. Полученные оценки размеров кристаллов находятся в соответствии с данными экспериментов по динамическому и статическому синтезу алмазов из различных твердых форм углерода: органических веществ, наноалмазов, фуллерита, графита, нанотруб.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и технологии Российской Федерации по проекту ГНТП "Новые материалы", направление "Сверхтвердые материалы", в 1999 г.

Исследованию динамического и статического синтеза алмаза при высоких давлениях P и температурах T посвящено большое количество публикаций, в которых в качестве основного механизма рассматривается фазовый переход график–алмаз (см., например, [1–3]). Указанный переход термодинамически возможен в условиях, соответствующих области стабильности алмаза на фазовой P – T -диаграмме углерода. Ряд работ [4–6] посвящен синтезу алмаза из фуллерена и из нанотруб. Другое направление исследований связано с получением ультрадисперсного алмаза путем динамического нагружения органических веществ (см. [7–14]). В работах [15–17] рассматривается получение поликристаллических алмазов путем ударного компактирования алмазных порошков с нанометровыми размерами частиц. При этом достигаемые давления соответствуют нижней границе области стабильности алмаза.

Можно попытаться с единой точки зрения рассмотреть динамический и статический синтез алмаза из различных твердых форм углерода, подвергнутых механическим нагрузкам, соответствующим упомянутой выше области стабильности и исключая образование жидкой фазы. С этой целью образование кристаллов алмаза качественно представляется следующим образом. Будем полагать, что в результате внешнего воздействия структура исходного углеродного материала разрушается вплоть до отдельных связей атомов углерода, например, плоских графитовых шестиугольников (гексагонов), молекул типа углеродного скелета бензольного цикла, циклана и т. п. Продуктами столкновений этих связей могут являться молекулы углеродного скелета циклогексана, которые в силу взаимной ориентации атомов углерода представляют собой собственно зародыши кристаллической структуры алмаза (см., например, [18]). Следует отметить, что в рассматриваемой схеме речь идет не о молекулах различных углеводородов, а об их углеродных скелетах, т. е. о структурах со свободными внешними связями, образовавшимися, например, в результате разрыва связей типа C–H и C–O. Столкновения молекул углеродного

скелета циклогексана приводят к взаимной компенсации свободных связей и к появлению малых кластеров [14], в результате роста которых формируются углеродные мезоструктуры с ближним кристаллическим порядком, соответствующим решетке алмаза. В процессах взаимодействия этих мезоструктур с зародышами и между собой возникает квазидальний порядок — происходит образование наноалмазов. Коалесценция последних и обуславливает рост кристаллов алмаза, который в принципе может протекать и в метастабильных условиях [1]: при "нулевом" давлении и при повышенных остаточных температурах.

Таким образом, в предлагаемой модели синтез алмаза из различных твердых форм углерода связан с образованием и ростом малых кристаллических алмазоподобных структур. Можно полагать, что из-за аномально высокой дебаевской температуры алмаза, равной 2250 К (см., например, [19]) и сопоставимой с температурами $T \sim 10^3$ К, достигаемыми при его синтезе, фоновые возбуждения углеродных объектов играют решающую роль в рассматриваемых процессах. Естественно ожидать, что если длительность внешнего воздействия на объекты значительно больше характерного времени пробега внутри них колебательного возмущения, то вероятность сцепления возбужденных решеток соприкасающихся кластеров в результате взаимной компенсации свободных внешних связей "граничных" (т. е. поверхностных) атомов велика — происходит соединение объектов с образованием ковалентных связей и соответствующее увеличение размеров частиц.

В пользу правомерности предлагаемого подхода свидетельствует ряд факторов, перечисляемых далее:

1) обнаруженное в [20] неравновесное излучение продуктов взрыва твердого взрывчатого вещества на линии с длиной волны $\lambda = 445$ nm, соответствующей высвечиванию примесных азотных центров кристаллической решетки алмаза, указывает на существование фоновых возбуждений наноалмазов в ходе взрывных процессов;

2) зарегистрированный в [21] упругий предвестник, возникающий при ударном нагружении пористой среды из наноалмазов, свидетельствует о наличии фононных возбуждений в исследуемой системе кристаллических кластеров;

3) измеренные параметры кристаллической решетки детонационных наноалмазов (межплоскостные расстояния $d_{111} \approx 0.206$, $d_{220} \approx 0.126$, $d_{311} \approx 0.107$ nm) и их пикнометрическая плотность $\rho_0 = 3$ g/cm³ соответствуют общеизвестным данным для природных поликристаллов алмаза кубической модификации (см., например, [9–11]);

4) удельная теплоемкость наноалмазов при температуре $T = 300$ K приблизительно соответствует данным для природных алмазов [22];

5) дебаевская температура θ_D малых частиц алмаза размером 2–20 nm, оцениваемая в соответствии с [23] с учетом поверхностной плотности состояний, составляет $\theta_D \approx (0.92–0.99)\theta_0$, где $\theta_0 = 2250$ K [19].

Факторы 3)–5) означают, что при высоких температурах динамика кристаллической решетки наноалмазов такая же, как и у ”бесконечно” больших кристаллов. Это позволяет, в частности, использовать дебаевское приближение при количественном описании синтеза алмаза из малых кристаллических структур. Образование и рост последних рассматриваются в данной работе с помощью понятия [12] о плотности распределения в пространстве размеров кластеров с выраженными коллективными квантовыми свойствами.

1. Приближенное описание волны плотности распределения в пространстве размеров кластеров

Рассмотрим образование компактных кластеров в консервативных стохастических системах, определяемых как ограниченные по полной массе ансамбли квантовых объектов, взаимодействующих друг с другом случайным образом. Процесс необратимой агрегации объектов будем описывать в терминах волны $\varphi(a, t)$ плотности распределения в пространстве размеров кластеров a , распространяющейся с течением времени t в сторону их увеличения. На основе общепринятых представлений об уширении волнового пакета со временем (см., например, [24]) можно записать следующее оценочное соотношение для координаты и импульса в пространстве размеров кластеров:

$$\Delta a \Delta p \sim \frac{\hbar}{2}. \quad (1)$$

Здесь $\Delta p \sim p = m\Delta a/\Delta t$ — ”неопределенность импульса”, m — масса кластера, \hbar — приведенная постоянная Планка. Неопределенность импульса по порядку величины равна самому импульсу, т.е. взаимодействие объектов либо имеет место, либо нет. Физический смысл соотношения (1) заключается в том, что в течение

промежутка времени Δt элементарного (единичного) акта взаимодействия объектов точный размер кластера не может быть определен до тех пор, пока это взаимодействие не завершится. Это связано с тем, что до окончания элементарного акта невозможно определить, к какому из объектов относится каждый из их взаимодействующих поверхностных атомов.

Из (1) следует, что $\Delta a \propto \sqrt{\Delta t}$, т.е. показатель дробной производной от размера кластера по времени равен 1/2. Тогда эволюция функции плотности распределения $\varphi(a, t)$ может быть описана в диффузионном приближении с помощью уравнения Фоккера–Планка (УФП) [25], переписанного для пространства размеров кластеров

$$\frac{\partial \varphi(a, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial a} [\nu \varphi(a, t)] - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial a^2} [\eta \varphi(a, t)] = 0.$$

Здесь $\nu = \langle da \rangle / dt$, $\eta = \langle (da)^2 \rangle / dt$ — средняя скорость кинематического переноса φ и коэффициент диффузии в пространстве a соответственно. Функция $\varphi(a, t)$ удовлетворяет условию сохранения полной массы

$$\begin{aligned} M_{\text{nuc}}(t) + M_{\text{cl}}(t) &= M_{\text{nuc}}(t) + \int_0^{a_{\text{max}}} \varphi(a, t) m(a, t) da \\ &= \text{const}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $M_{\text{nuc}}(t)$, $M_{\text{cl}}(t)$ — текущие полные массы зародышей и кластеров соответственно. Массу кластера можно определить как $m \approx m_0(a/a_0)^3$, где a_0 , m_0 — размер и масса зародыша.

Введем безразмерные переменные $\xi = a/a_0$, $\tau = t/t_i$, где t_i — характерный масштаб времени взаимодействия объектов. Для кластеров, размер которых много больше размеров зародыша ($\xi \gg 1$), диффузионным членом в УФП можно пренебречь. Тогда эволюцию φ будем описывать с помощью уравнения бегущей волны

$$\frac{\partial \varphi(\xi, \tau)}{\partial \tau} + \Psi(\tau) \frac{\partial \varphi(\xi, \tau)}{\partial \xi} = 0. \quad (3)$$

Здесь $\Psi(\tau) = d\langle \xi \rangle / d\tau$ — скорость роста среднего размера кластеров. Уравнение (3) получено из УФП в приближении, что по порядку величины $\langle d\xi \rangle / d\tau \sim d\langle \xi \rangle / d\tau$. Подставляя в (3) обычное разложение для φ в виде суперпозиции прямой и обратной волн $\varphi(\xi, \tau) = F_1(\xi - \Psi\tau) + F_2(\xi + \Psi\tau)$ и используя уравнение (2), можно получить, что средний размер кластеров в системе, первоначально состоявшей только из зародышей, растет со временем по степенному закону

$$\langle a \rangle = a_0 K \left(\frac{t}{t_i} \right)^Z. \quad (4)$$

Для определения постоянных K , Z воспользуемся соотношением (1): записав приращение среднего размера в виде стандартного разложения в ряд по степеням Δt и

пренебрегая членами второго порядка малости, получаем из (4) и (1) следующее соотношение для определения постоянных K , Z при $\Delta t = t_i$:

$$Z^2 K^{2/Z} \sim \frac{\hbar t_i}{2m_0 a_0^2} \left(\frac{\langle a \rangle}{a_0} \right)^{\frac{2}{Z}-5}. \quad (5)$$

Величина Z задается из условия $K \equiv \text{const}$, т.е. правая часть (5) не должна зависеть от $\langle a \rangle$. Конкретные значения постоянных в законе (4) связаны с величиной t_i , т.е. определяются механизмами взаимодействия объектов в замкнутой системе.

2. Приближенные законы роста кристаллов алмаза

Рассмотрим вначале процессы образования зародышей кристаллической структуры алмаза — молекул углеродного скелета циклогексана. В случае разрушения исходной структуры до связей из трех атомов углерода полное время t_{nf} формирования зародыша складывается из времени t_{cf} образования углеродных скелетов цикланов и из времени t_{cu} объединения этих связей в молекулу углеродного скелета циклогексана. В качестве исходной структуры рассматривается углеродный скелет бензольного кольца и графитовый шестиугольник — гексагон. Можно полагать, что разрушение этих структур происходит в результате "изгиба" химической связи двух соседних атомов углерода. Тогда величину t_{cf} определим как произведение периода колебаний изгиба на среднее число колебаний, необходимых для перестройки колебательного спектра углеродного скелета бензольного кольца (либо гексагона) в спектры колебаний двух молекул углеродного скелета циклана

$$t_{cf} \sim \frac{2\pi\hbar}{k\theta_v^{(2)}} \exp \frac{E_1 - 2E_2}{kT}. \quad (6)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, $\theta_v^{(2)}$ — характеристическая температура колебаний изгиба химических связей атомов углерода, E_1 , E_2 — средние тепловые энергии молекул углеродного скелета бензола (либо гексагона) и циклана соответственно. Величину t_{cu} оценим как произведение периода колебаний растяжения углеродных связей в скелете циклана на среднее число колебаний, необходимое для перестройки колебательных спектров двух молекул углеродного скелета циклана в колебательный спектр углероданого скелета циклогексана,

$$t_{cu} \sim \frac{2\pi\hbar}{k\theta_v^{(1)}} \exp \frac{E_3 - 2E_2}{kT}. \quad (7)$$

Здесь $\theta_v^{(1)}$ — характеристическая температура колебаний растяжения химических связей атомов углерода, E_3 — средняя тепловая энергия молекулы углеродного скелета циклогексана. Величины E_i ($i = 1, 2, 3$) средних тепловых энергий определяются по следующей формуле, полученной интегрированием приближенного выражения [26]

для теплоемкости многоатомных нелинейных молекул:

$$E_i = 3kT + kT \left\{ \sum_{v=1}^N \frac{\theta_v^{(1)}/T}{\{\exp[\theta_v^{(1)}/T]\} - 1} + \frac{(3M - 6) - N}{N} \sum_{v=1}^N \frac{\theta_v^{(2)}/T}{\{\exp[\theta_v^{(2)}/T]\} - 1} \right\}. \quad (8)$$

Здесь $\theta_v^{(j)}$ ($j = 1, 2$) — характеристические температуры колебаний растяжения и колебаний изгиба химических связей атомов в молекуле соответственно, M — число атомов в молекуле, N — число связей. Используя данные [26] для характеристических температур простых и двойных химических связей атомов углерода и принимая в соответствии с [7] температуру взрывного разложения органического вещества равной $T = 3500$ К, получаем из формул (6), (7) и из формул (6), (8) оценки $t_{cf} \approx (3.6 - 5.4) \cdot 10^{-13}$ с, $t_{cu} \approx 6.3 \cdot 10^{-13}$ с. Итак, время формирования зародыша алмазной фазы во взрывных процессах приблизительно равно $t_{nf} = t_{cf} + t_{cu} \approx 10^{-12}$ с. Аналогичным образом для статического синтеза [1,2] при $T \approx 2000$ К получаем $t_{nf} \approx 6 \cdot 10^{-13}$ с.

Молекулы углеродного скелета циклогексана могут образовываться и непосредственно из гексагонов в результате изгибов плоских структур при их столкновениях. Время такого преобразования исходной углеродной структуры можно определить как произведение периода колебаний изгиба на среднее число взаимодействий, необходимое для соответствующей перестройки колебательного спектра,

$$t_{\text{trans}} = \frac{2\pi\hbar}{k\theta_v^{(2)}} \exp \frac{E_3 - E_1}{kT}.$$

Оценки показывают, что при $T = 3500$ К это время составляет $t_{\text{trans}} \approx 0.95 \cdot 10^{-13}$ с, при $T \approx 2000$ К — $t_{\text{trans}} \approx 1.2 \cdot 10^{-13}$ с.

Итак, характерные времена образования зародышей кристаллической структуры алмаза, т.е. молекул углеродного скелета циклогексана, по порядку величины составляют от 10^{-13} до 10^{-12} с. Эти величины значительно меньше характерных времен динамического и статического синтеза алмаза, составляющих диапазон от микросекунд до суток (см. [1–17]). Это позволяет использовать для описания роста кластеров предлагаемый кинетический подход, основанный на описании множественных процессов взаимодействия объектов в терминах волны плотности распределения в пространстве размеров кластеров. Следуя общеизвестным представлениям (см., например, [27,28]), выделим два возможных типа процесса роста частиц: 1) режим малого потока зародышей, когда каждый из них успевает занять энергетически наиболее выгодное место на поверхности частицы до того, как начнется эффективное взаимодействие со следующим зародышем; 2) режим большого потока зародышей, когда они действуют на частицу почти одновременно.

В случае малого потока зародышей в качестве t_i следует принять время t_s диффузии зародыша по поверхности кластера вплоть до образования устойчивых связей (см. [12])

$$t_i \equiv t_s = \frac{2\pi\hbar}{k\theta_D} \exp \frac{E_w - E_0}{2kT}. \quad (9)$$

Здесь E_w, E_0 — удельная энергия зародыша в объеме кластера и в окружающей среде соответственно. В случае, когда зародыши представляют собой многоатомные объекты, несущие в себе элементы кристаллической структуры кластера, электронные члены в разности $E_w - E_0$ сокращаются. Поэтому в выражении для E_0 достаточно учесть члены, определяемые колебательным спектром зародышей, т.е. использовать формулу (8). Для кластеров — твердотельных частиц, проявляющих фрактальный характер, в соответствии с [29] имеем

$$E_w = M \left\{ |\chi| + 3DkT(T/\theta_D)^D \int_0^{\theta_D/T} [x^D / \exp x - 1] dx \right\},$$

$$x = 2\pi\hbar\nu/kT. \quad (10)$$

Здесь $|\chi| \approx k\theta_D$ — энергия основного колебательного состояния решетки (энергия "нулевых" колебаний), D — внутренняя (динамическая) фрактальная размерность кластера, ν — частота колебаний атомов в его решетке. Поскольку дебаевская температура больших кластеров ($\xi \gg 1$) слабо зависит от размеров и практически совпадает с дебаевским параметром макроскопического тела, t_s не зависит от $\langle a \rangle$. Тогда из (4), (5) находим приближительный закон роста среднего размера больших кластеров в результате захвата ими зародышей

$$\langle a \rangle \approx a_0 \left(\frac{5}{2\sqrt{2}} \right)^{2/5} \left(\frac{t}{t_{um}^{cn}} \right)^{2/5}, \quad t_{um}^{cn} = a_0 \left(\frac{m_0 t_s}{\hbar} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

Здесь t_{um}^{cn} — единица времени при малом потоке зародышей на кластер.

В случае большого потока зародышей, а также в процессах взаимодействия между большими кластерами, характерный масштаб t_i целесообразно оценить как среднее время фононного возбуждения объекта

$$t_i = \frac{2\langle a \rangle}{c_0}. \quad (12)$$

Здесь c_0 — эффективная скорость распространения колебаний в структуре кластера ("скорость звука"). Из формул (12), (1), (4), (5) получаем оценочный закон роста среднего размера больших кластеров в результате их взаимодействий с большим потоком зародышей и между собой

$$\langle a \rangle \approx a_0 \left(\frac{3}{2} \right)^{1/3} \left(\frac{t}{t_{um}^{cl}} \right)^{1/3}, \quad t_{um}^{cl} = a_0 \left(\frac{a_0 m_0}{\hbar c_0} \right)^{1/2}. \quad (13)$$

Здесь t_{um}^{cl} — единица времени в процессах взаимодействия больших кластеров.

Подставляя в параметрические зависимости (11), (13) приведенное выше выражение для t_s , а также выражение для $m_0 = AMm_u$, где A, m_u — атомный вес и атомная единица массы соответственно, и записав выражение для скорости звука в дебаевском приближении $c_0 \approx k\theta_D/\hbar(6\pi^2 n)^{1/3}$ (n — концентрация атомов в кристаллической решетке), получаем следующие законы роста кристаллических частиц из зародышей — многоатомных молекул:

$$\langle a \rangle \approx \left(\frac{25k\theta_D a_0^3}{16AMm_u \exp \frac{E_w - E_0}{2kT}} \right)^{1/5} t^{2/5}, \quad (14)$$

$$\langle a \rangle \approx \left(\frac{9k\theta_D a_0^3}{4(6\pi^2 n)^{1/3} AMm_u} \right)^{1/6} t^{1/3}. \quad (15)$$

Формула (14) описывает рост кластеров при малом потоке зародышей, формула (15) соответствует как большому потоку зародышей, так и взаимодействию между кластерами.

Рассмотрим процесс взаимодействия наноалмазов в замкнутой системе. В этом случае зародыши (т.е. наноалмазы) обладают той же кристаллической структурой, что и частицы, образующиеся при их коалесценции. Тогда из (9) получаем $t_s = 2\pi\hbar/k\theta_D$. Записав массу зародыша в виде $m_0 \approx \pi/6\rho_0 a_0^3 = \pi/6Am_u n a_0^3$ и c_0 в дебаевском приближении, можно из формул (11), (13) получить следующие формулы для описания роста среднего размера частиц:

$$\langle a \rangle \approx \left(\frac{75k\theta_D}{8\pi Am_u n} \right)^{1/5} t^{2/5}, \quad (16)$$

$$\langle a \rangle \approx \left(\frac{27k\theta_D}{2 \cdot 6^{1/3} \pi^{5/3} Am_u n^{4/3}} \right)^{1/6} t^{1/3}. \quad (17)$$

Формула (16) соответствует малому потоку зародышей, когда рост среднего размера происходит в результате взаимодействий типа "частица-зародыш", формула (17) — большому потоку зародышей, когда рост происходит в результате взаимодействий типа "частица-частица". Средние размеры синтезируемых кристаллов не зависят от начального размера зародышей — нанокластеров, т.е. система "забывает" о начальных условиях и рост частиц происходит в соответствии с динамикой макроскопической кристаллической решетки.

3. Оценки размеров алмазов. Обсуждение результатов

В соответствии с представлениями [24] об условной границе между "макро- и мезомирами", соотношение типа (1) выполняется вплоть до размеров тел порядка 10^{-7} м. Это дает основание для попытки применения полученных выше формул к рассмотрению кинетики образования кристаллов алмаза из различных твердых форм углерода.

Рассмотрим процесс синтеза алмаза в детонационной волне в твердом взрывчатом веществе (ВВ). Отвлекаясь от конкретной химической природы продуктов взрывного разложения ВВ, будем рассматривать эти продукты как сплошную среду, роль которой сводится к удерживанию вместе исследуемых кристаллических структур. Длительность удержания t_{conf} можно определить как время распространения волны разгрузки от края заряда ВВ к его оси (центру) $t_{\text{conf}} = R/c_{\text{eff}}$, R — радиус заряда ВВ, c_{eff} — эффективная скорость звука в продуктах детонации. В качестве замкнутой системы рассмотрим ”лагранжевый” слой ударно сжатого органического вещества (т.е. слой с постоянной массой). По мере расширения этого слоя в нем в результате колебательных взаимодействий объектов образуются кристаллические алмазоподобные кластеры [14]. Рост частиц происходит в течении за фронтом ударной волны в результате двух типов процессов: взаимодействий кластеров с зародышами, описываемых формулой (14), а также взаимодействий между кластерами, описываемых формулой (15). После того, как все зародыши будут захвачены, рост частиц происходит в соответствии с законом (15). Оценки по формуле (14) показывают, что за время протекания химических реакций в детонационной волне, равное, согласно [17], $t = 0.5 \cdot 10^{-6}$ s, в течении за фронтом могут образоваться частицы с размером около 30 nm. Последнее значение приблизительно соответствует максимальному размеру ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза в экспериментах [7–11]. Оценки же по формуле (15) показывают, что за время удержания $t_{\text{conf}} \cong 50 \cdot 10^{-6}$ s, т.е. в волне Тейлора в продуктах детонации зарядов твердых взрывчатых веществ диаметром 30 см, могут вырасти алмазоподобные частицы величиной до $\sim 10^{-7}$ m. Это соответствует данным экспериментов [30] по масштабированию размера заряда взрывчатого вещества.

Рассмотрим эффект ударно-индуцированной коалесценции детонационных наноалмазов ”водного” синтеза [30] при слабом динамическом нагружении [15,21] с амплитудой около 10 GPa (т.е. вблизи нижней границы области стабильности алмаза на фазовой диаграмме углерода). Поскольку толщина слоя аморфного углерода, окружающего наноалмаз, составляет величину порядка атомного расстояния (см. [10,11]), то при взаимодействии алмазных нанокластеров, обладающих возбужденными кристаллическими решетками, могут образовываться ковалентные связи между внешними атомами кристаллических ”зерен” соприкасающихся частиц. В силу малой длительности импульса давления, составляющей $\tau \sim 10^{-5}$ s, естественно полагать, что рост частиц происходит в основном в метастабильных условиях [1] для алмаза на фазовой диаграмме углерода: при ”нулевом” давлении и при повышенных остаточных температурах. Выполненные по формулам (16), (17) оценки показывают, что за время остывания образца $t \sim 10^2$ s, характерное для рассматриваемых экспериментов (см. [17]), в системе образуются две подсистемы частиц со средними размерами около $1.5 \cdot 10^{-5}$ и $1.5 \cdot 10^{-4}$ m. Полученные

расчетные результаты согласуются с экспериментальными двухмодовыми распределениями [15].

В экспериментах [4] по ударно-волновому синтезу алмазов из фуллеритов время распространения тепловой волны от ударно нагретого порошка в окружающую матрицу, оцениваемое по аналогии с [17] в приближении линейной теплопроводности, составляло $t_{hp} \sim 10^{-2}$ s. Можно полагать, что за время t_{hp} происходило интенсивное охлаждение углеродного образца и закалка алмазной фазы. Оценки по формулам (16), (17) при $t \sim 10^{-2}$ s дают средние размеры алмазных частиц около 4 и около 1 μm соответственно. Эти значения по порядку величины совпадают с экспериментальными размерами [4].

Рассмотрим наконец статический синтез алмазов. Из формулы (16) следует, что более ”быстрый” механизм присоединения к большой частице малых зародышей позволяет в течение времени от десяти минут до суток выращивать кристаллы алмаза с характерными размерами от 0.3 до 2 mm. Частицы с такими по порядку величины размерами образуются за указанные времена в камерах высокого давления при условиях, соответствующих нижней границе области стабильности алмаза на фазовой диаграмме углерода (см. [1]). В работе [6] по статическому синтезу алмаза из углеродных нанотрубок при $P = 5$ GPa, $T \cong 1670$ K максимальный размер кристаллитов, образовавшихся в камере высокого давления за время 30 s, равнялся 20–50 μm . В параллельных опытах с использованием графита получены кристаллы алмаза размером 150–200 μm . Последние величины неплохо соответствуют оценке по формуле (16), дающей при указанном времени средний размер около 100 μm . Оценка же по формуле (17) дает средний размер около 10 μm , по порядку величины соответствующей алмазам, полученным из нанотрубок.

Можно полагать, что предлагаемая модель применима и для изучения динамики роста природных кристаллов алмаза в результате земных катаклизмов, например, метеоритного удара. Оценки по формуле (17), описывающей более медленный процесс, показывают, что алмазы с размерами 1–10 см могут вырастать за времена $8 \cdot 10^3$ – $8 \cdot 10^6$ years. Последние величины значительно меньше возраста Земли, по-видимому, составляющего порядка 10^9 years (см., например, [31]). Это свидетельствует об импульсном (случайном) характере образования и роста природных алмазов.

Установленное в данной работе соответствие совокупности расчетных и экспериментальных данных свидетельствует в пользу адекватности предлагаемой модели роста алмазоподобных структур при уровнях нагрузок, исключающих образование жидкой фазы. Все сказанное выше свидетельствует в пользу правоты гипотезы о решающей роли колебательных взаимодействий кристаллических объектов с аномально высокой дебаевской температурой в процессах как динамического, так и статического синтеза алмаза из различных твердых форм углерода: органических веществ, наноалмазов, фуллерита, графита, нанотрубок.

Список литературы

- [1] Г.Н. Безруков. Алмаз. Физическая энциклопедия. Т. 1 / Под ред. А.М. Прохорова. Большая Российская Энциклопедия, М. (1988). С. 60.
- [2] Г.Н. Безруков, В.П. Бутузов, М.И. Самойлович. Синтетический алмаз. Недра, М. (1976) 120 с.
- [3] E. Vlodaychik, R. Trebinski. *Shock Waves* **7**, 4, 231 (1997).
- [4] О.Г. Епанчинцев, А.С. Зубченко, Ю.Д. Третьяков, А.А. Дитятьев, Н.Н. Кобелев, А.Е. Корнеев, В.Ф. Нестеренко, В.А. Симонов. ДАН **340**, 2, 201 (1995).
- [5] Ma Yanzhang, Zon Guangtian. Proceedings of the Joint XV AIRAPT and XXXIII EHPRG international conference. Warsaw, Poland (1995). World Scientific (1996). P. 702.
- [6] А.М. Германский, Г.А. Дюжев, Д.В. Новиков, В.М. Ойченко, Ю.П. Удалов. Письма в ЖТФ **25**, 5, 18 (1999).
- [7] В.М. Титов, В.Ф. Анисичкин, И.Ю. Мальков. Физика горения и взрыва **25**, 3, 117 (1989).
- [8] А.И. Лямкин, Е.А. Петров, А.П. Ершов, Т.Б. Сакович, А.М. Ставер, В.М. Титов. ДАН **302**, 3, 611 (1988).
- [9] А.Л. Верещагин, Г.В. Сакович, П.М. Брыляков, И.И. Золотухина, Л.А. Петрова, Н.Н. Новоселов. ДАН **314**, 4, 866 (1990).
- [10] М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.И. Сиклицкий, Н.Н. Фалеев. ФТТ **40**, 4, 776 (1998).
- [11] А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.И. Сиклицкий. ФТТ **41**, 4, 740 (1999).
- [12] Э.Э. Лин. Хим. физика **12**, 3, 299 (1993).
- [13] В.Ф. Анисичкин. Хим. физика **12**, 5, 605 (1993).
- [14] Э.Э. Лин. Хим. физика **18**, 11, 91 (1999).
- [15] Э.Э. Лин, С.А. Новиков, В.Г. Куропаткин, В.А. Медведкин, В.И. Сухаренко. Физика горения и взрыва **31**, 5, 136 (1995).
- [16] Д.С. Долгушин, В.Ф. Анисичкин, В.Ф. Комаров. Физика горения и взрыва **35**, 3, 143 (1999).
- [17] Э.Э. Лин. Хим. физика **16**, 12, 113 (1997).
- [18] И.В. Обреимов. Физический энциклопедический словарь. Т. 1 / Под ред. Б.А. Введенского, Б.М. Вула. Сов. энциклопедия, М. (1960). С. 41.
- [19] Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [20] Б.А. Выскубенко, Э.Э. Лин, А.В. Сиренко. Физика горения и взрыва **29**, 1, 134 (1993).
- [21] В.И. Скоков, Э.Э. Лин, В.А. Медведкин, С.А. Новиков. Физика горения и взрыва **34**, 3, 105 (1998).
- [22] А.Н. Малышев, Э.Э. Лин, С.А. Новиков, М.А. Павловская, В.И. Сухаренко, К.Б. Жогова, Б.В. Лебедев. Хим. физика **19**, 2, 74 (2000).
- [23] И.Д. Морохов, В.П. Петин, Л.П. Трусов, В.Ф. Петрунин. УФН **133**, 4, 653 (1981).
- [24] Б.Б. Кадомцев. УФН **164**, 5, 449 (1994).
- [25] В.П. Дмитриев. Стохастическая механика. Высш. шк., М. (1990). 64 с.
- [26] Цянь Сюэ-сень. Физическая механика. Мир, М. (1965). С. 198.
- [27] М. Фольмер. Кинетика образования новой фазы. Наука, М. (1986). 206 с.
- [28] И.В. Казакова, В.Ф. Анисичкин, Г.В. Гадияк. Химическая физика **13**, 3, 35 (1994).
- [29] Т.С. Якубов. ДАН СССР **310**, 3, 145 (1990).
- [30] Б.А. Выскубенко, В.В. Даниленко, Э.Э. Лин, В.А. Мазанов, Т.В. Серова, В.И. Сухаренко, А.П. Толочко. Физика горения и взрыва **16**, 12, 113 (1992).
- [31] А.В. Козенко. Физическая энциклопедия. Т. 2 / Под ред. А.М. Прохорова. Большая Российская Энциклопедия, М. (1990). С. 78.