

УДК 534.222

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО АЛМАЗОСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА И ПРИЧИНЫ ЕЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ

© 2007 г. А. Я. Корец\*, А. С. Крылов\*\*, Е. В. Миронов\*

\*Сибирский федеральный университет

E-mail: prcom@kgtu.runnet.ru, mir1on1@newmail.ru

\*\*Институт физики им. академика Л.В. Киренского Красноярского научного центра  
Сибирского отделения Российской академии наук

Поступила в редакцию 29.06.2006

На основе анализа инфракрасных спектров поглощения, спектров комбинационного рассеяния света и спектров рентгеновской дифракции образцов алмазосодержащего материала, полученных детонационным методом в различных условиях и очищенных разными методами, рассмотрена структурная неоднородность ультрадисперсной алмазосодержащей частицы и причины ее возникновения.

### ВВЕДЕНИЕ

Неравновесность проявляет себя через флуктуации физико-химических параметров, и прежде всего энергии, поэтому представления о функциях состояния теряют свою определенность. Понятие локального термодинамического равновесия используется, как правило, для систем с невысоким уровнем флуктуаций и для детонационных процессов может быть неприменимо. Как влияет неравномерное распределение энергии на конденсацию вещества в таких условиях? Формирование кристаллов в этом случае представляется маловероятным, так как рост кристаллов требует равновесных условий.

При детонации бризантных взрывчатых веществ (ВВ) достигается высокий уровень неравновесности. В случае ВВ с отрицательным кислородным балансом продуктом детонации является ультрадисперсный алмазосодержащий материал (УДАМ) [1, 2]. Формирование УДАМ происходит в неравновесных физико-химических условиях [2, 3].

Использование синхротронного излучения с высокой интенсивностью потока фотонов, малой длительностью импульса и широким энергетическим диапазоном [2, 3] позволило изучить в реальном времени детонационные процессы и кинетику образования УДАМ. Значение таких исследований по сравнению с другими экспериментами очевидно. Но использованное в [2, 3] малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР), возникающее при значительном изменении плотности в зоне регистрации, может быть вызвано не только конденсацией вещества. Неравновесные химические процессы могут вызывать взаимодействие флуктуаций энергии и плотности и, как следствие, динамические изменения плотности в зоне

регистрации. Исследование молекулярного окружения [4–8] углеродного зерна УДАМ может содержать полезную информацию, необходимую для понимания химических детонационных процессов.

Цель данной работы – исследовать структурные и кинетические представления о частице УДАМ, полученные с позиций объекта, образующегося в неравновесных термодинамических условиях.

### СТРУКТУРНЫЙ АСПЕКТ

До сих пор в печати наблюдаются очень разные подходы и терминология при описании структурной единицы УДАМ, так как получено достаточное количество противоречивых результатов. Обсудим некоторые из них.

Примесные молекулярные группы составляют значительную долю (10–20%) массы УДАМ, что, строго говоря, с химических позиций требует основательного объяснения. Массовая доля углерода некоторых образцов УДАМ может составлять 95% [9] и 78% (стр. 698 обзора [10]). Маловероятно, что такой разброс параметров характерен для одного вещества, так как и другие характеристики УДАМ имеют разброс. Данный детонационный материал имеет широкую морфологию, включая в себя, например, луковичные структуры, “рентгеноаморфную фазу” (информация о выделении которых также отсутствует). Эти результаты уже позволяют ввести предположение о структурной неоднородности УДАМ. Поэтому имеет смысл ввести понятие о главной морфологической структуре УДАМ – алмазосодержащей частице (АЧ).

В традиционных исследованиях УДАМ примеси рассматривались только на поверхности зерна. Как правило, предполагалось, что алмазное зерно и покров из молекулярных примесных групп (функциональный покров) и есть частица УДАМ, а примеси (функциональные группы) могут быть только поверхностными. Для того чтобы уменьшить сомнения в их не только поверхностной природе [11], также предполагалось, что они или образуют некие структуры с развитой поверхностью – особые кластеры или пористые агрегаты [12], или наноалмазные зерна представляют особый тип ультрадисперсного вещества, который проявляет какие-то, отличные от объемных алмазов, наноразмерные особенности.

При исследовании спектров рентгеновской дифракции некоторых образцов УДАМ наряду с “алмазными” обнаруживаются странные рефлексы рентгеновской дифракции на 17–19 град, которые автор обзорной работы [10] связывает с молекулярными группами.

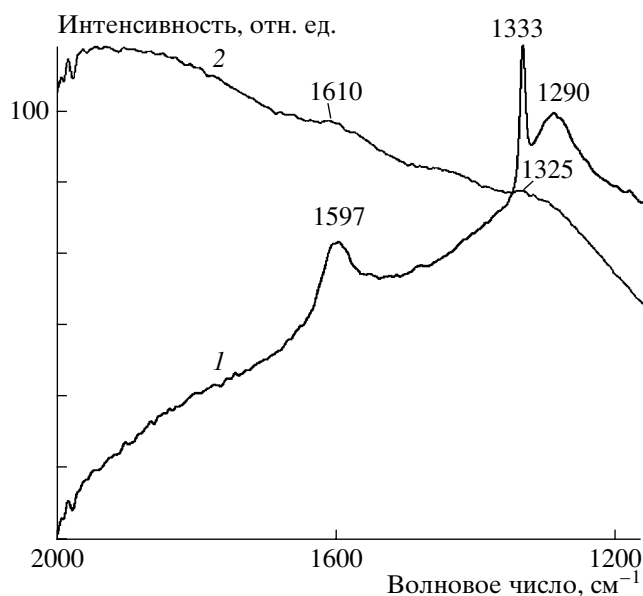
В спектрах комбинационного рассеяния света (КРС), которые также важны при идентификации алмазной структуры [13], характеристическая мода кристаллической решетки алмаза при  $1333\text{ см}^{-1}$  не доминирует [14].

Можно указать и еще на несколько отличительных свойств УДАМ: плотность некоторых образцов доходит до  $2.8\text{--}3.0\text{ г/см}^3$  (плотность объемного алмаза  $\sim 3.5\text{ г/см}^3$ ); высокая устойчивость примесных молекулярных групп; наличие двойной системы агрегирования и устойчивой первичной структуры. Седиментационные исследования определяют размер последней равным  $20\text{--}60\text{ нм}$  [12] или  $30\text{--}50\text{ нм}$  [10], а эксперименты по светорассеянию фиксируют размер  $\sim 100\text{ нм}$  [4, 6, 7]. При определении размера частиц такими методами фракции с меньшим размером отсутствуют. Таким образом, значительный набор “неалмазных” характеристик УДАМ требует уточнения структурной единицы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были получены спектры комбинационного рассеяния света УДАМ (рис. 1). Регистрация спектров КРС проводилась в области частот  $100\text{--}4000\text{ м}^{-1}$  в геометрии рассеяния назад на фурье-спектрометре Bruker RFS100/S со спектральным разрешением в  $1\text{ см}^{-1}$ . В качестве источника возбуждения использовалось излучение твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой Coherent COMPASS 1064-1500N ( $1.6\text{ мкм}$ ,  $800\text{ мВ}$ ).

Спектры КРС позволяют идентифицировать как кристаллическую решетку, так и молекулярную структуру. Для кубической кристаллической решетки алмаза активной в спектре КРС является фононная мода симметрии  $F_{2g}$ , наблюдаемая



**Рис. 1.** Спектры комбинационного рассеяния света образца УДАМ, синтезированного из смеси различных взрывчатых веществ: тринитрофенол/гексоген (график 2), и образца сравнения, синтезированного из смеси гексогена с добавкой искусственного алмаза марки АСМ (график 1) в спектральной области  $500\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ .

при  $1333\text{ см}^{-1}$ , для графита – мода  $E_{2g}$  при  $1575\text{ см}^{-1}$  и мода  $A_{1g}$ , проявляющаяся при  $1355\text{ см}^{-1}$  для кристаллов с ограниченными размерами [13].

В полученных нами спектрах КРС УДАМ (рис. 1) наблюдается спектральная особенность в области  $1320\text{--}1325\text{ см}^{-1}$ , которую возможно с какой-то вероятностью отнести к структуре алмаза на основании предыдущей интерпретации, а также полоса в области  $1600\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ . Близкие по значению волновых чисел полосы КРС указаны в работах по УДАМ:  $1630\text{ см}^{-1}$  – в [14] и  $1620\text{ см}^{-1}$  – в [10]. В обзоре [10] наличие этой полосы связывали с графитовой составляющей УДА, а в экспериментальной работе [14] этот факт был поставлен под сомнение. Можно предположить, что полоса  $1610\text{ см}^{-1}$  является суперпозицией полос. Валентное колебание карбонильной группы  $\text{C}=\text{O}$  должно проявляться между полосами  $1580$  и  $1900\text{ см}^{-1}$ . Это колебание обнаруживается как в ИК-спектрах, так и в спектрах КРС [15, 16]. Группы  $\text{OH}$  имеют полосу в спектре КРС в интервале  $1590\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  [13], и по данным ИК-спектроскопии  $\text{OH}$ -группы входят в состав структурно-неоднородной частицы УДАМ.

Значения частот асимметричных и симметричных валентных колебаний группы  $\text{--NO}_2$  позволяют предположить, что второй вклад может быть связан с функциональными группами типа  $\text{X--NO}_2$ , где  $\text{X} = \text{O}, \text{N}$  [15]. Валентные колебания группы  $\text{O--NO}_2$  в спектрах КРС наблюдаются соответ-

ственно в областях 1640–1628 см<sup>-1</sup> и 1285–1260 см<sup>-1</sup>, а в случае группы N–NO<sub>2</sub> – в областях 1570–1520 см<sup>-1</sup> и 1340–1310 см<sup>-1</sup> [15]. Еще одно объяснение может быть связано с группами типа R–X–N=O, где X = O, C, N [15].

Из сделанных предположений следует, что молекулярные группы также могут быть источниками спектра КРС в областях 1290–1310 см<sup>-1</sup>, 1600–1620 см<sup>-1</sup>. Анализ инфракрасных (ИК) спектров [4, 6] допускает присутствие таких молекулярных групп в частице УДАМ.

Таким образом, экспериментальные спектры КРС, полученные в данной работе и другими авторами [14], имеют значительные отличия от спектров КРС алмаза. Из экспериментов следует, что структура АЧ должна обеспечить постоянное участие молекулярных групп в структуре УДАМ. Таким образом, если молекулярные группы АЧ составляют значительную долю, то можно связать наблюдаемые особенности спектров КРС УДАМ именно с их колебаниями.

Были исследованы инфракрасные спектры поглощения образцов УДАМ, синтезированных из смеси тринитротолуол – гексоген, которые выделялись из продуктов взрыва очистки различными методами:

- 1) термоокислением в присутствии борного ангидрида (УДАМ-1);
- 2) окислением хлорной кислоты (УДАМ-2);
- 3) обработкой смесью серной и азотной кислот (УДАМ-3);
- 4) окислением кислородом воздуха (УДАМ-4);
- 5) обработкой хромовой смесью (УДАМ-5);
- 6) образец УДА-Г, который был очищен только от металлических технологических примесей.

Инфракрасные спектры поглощения были получены в диапазоне волновых чисел 200–4000 см<sup>-1</sup>. Исходный порошок УДАМ с навеской от 1 до 3 мг (в зависимости от типа образца) запрессовывался в таблетку KBr весом 1 г.

Для оценки размеров частиц УДАМ была использована методика, основанная на рэлеевском рассеянии света [17]. Формула Рэля применима в случае малых размеров частиц, когда дифракционный параметр  $p = 2\pi r/\lambda_0$  много меньше единицы, где  $\lambda_0$  – длина волны света,  $r$  – радиус частиц. Если  $pt$  много меньше единицы, где  $t = m_i/m_a$ ,  $m_i$  – показатель преломления дисперсной фазы (в нашем случае – УДАМ),  $m_a$  – показатель преломления дисперсионной среды (в нашем случае – таблетки бромистого калия), в области прозрачности связь между измеряемой оптической плотностью  $D$  и размером частиц  $r$  может быть выражена следующим образом [17]:

$$2.3D = N h \pi r^2 \frac{8p^4}{3} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2,$$

где  $N$  – концентрация частиц,  $h$  – толщина слоя среды.

Известно [10], что выделенные из шихты АЧ уже представляют собой первичные структуры размером 30–50 нм (в работе [12] указывается размер 20–60 нм, из экспериментов по светорассеянию следует размер порядка 100–200 нм [4, 7]), и фракции с меньшим размером в таких экспериментах отсутствуют. Этот экспериментальный факт позволил упростить применение этой методики и уменьшить ошибку измерений, так как проводилось измерение относительных размеров рассеивающих центров [17]. В качестве области прозрачности была выбрана спектральная область 2000–2200 см<sup>-1</sup>. Цифровое представление спектра осуществлялось программой Microcal Origin 3.5.

Для всех образцов УДАМ наблюдалось характеристическое ИК-поглощение, связанное со следующими функциональными группами: гидроксильными (O–H) в областях волновых чисел 3400–3500 см<sup>-1</sup>, 1620–1640 см<sup>-1</sup>, карбонильными и карбоксильными в области 1720–1770 см<sup>-1</sup>, метильными (–CH<sub>3</sub>) в областях 2840–2870 см<sup>-1</sup>, 2930–2950 см<sup>-1</sup>. Особенности ИК-поглощения для разных образцов УДАМ в спектральной области 900–1400 см<sup>-1</sup> были рассмотрены в [4, 7].

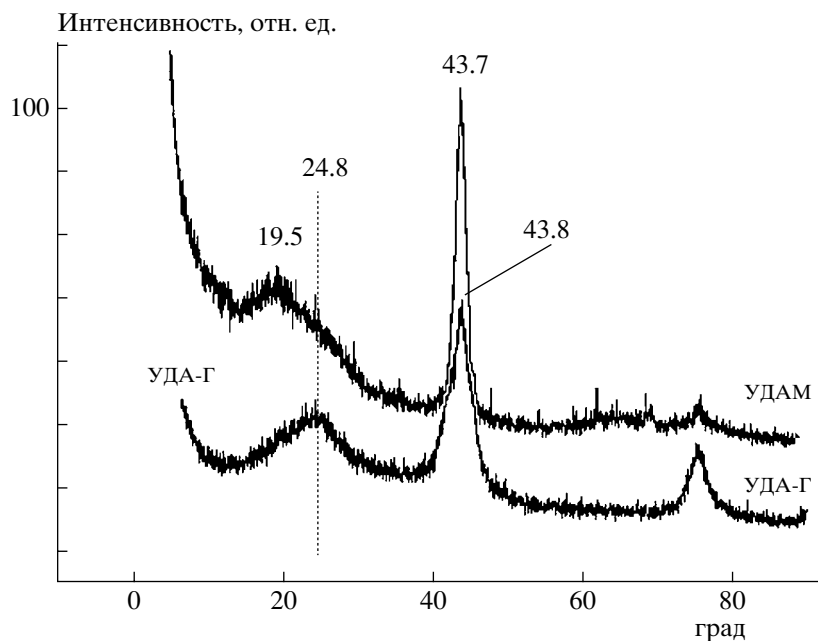
Все экспериментальные спектры можно разбить на две основные группы:

спектры образцов, синтезированных в атмосфере углекислого газа, – в этом случае наблюдается полоса поглощения с максимумом на 1260 см<sup>-1</sup>;

спектры образцов, синтезированных в молекулярном азоте, – в этом случае наблюдается с разной оптической плотностью полоса поглощения, близкая к 1100–1150 см<sup>-1</sup>. Разница в буферной среде проявляется в температуре окисления и в выходе УДАМ, поэтому этот вывод логичен. Для этих образцов доля азота в элементном составе, как правило, порядка 2.2–2.3% или более, что позволяет разбить УДАМ на два класса. Для образцов при значительной величине оптической плотности полосы 1100–1150 см<sup>-1</sup> наблюдается характерная особенность, связанная с рефlekсами рентгеновской дифракции на 17–19 град (рис. 2).

Спектр, соответствующий очищенной шихте (УДА-Г), занимает промежуточное положение. Таким образом, несмотря на широкий набор образцов УДАМ от разных производителей, экспериментальные ИК-спектры не позволяют строго связать полосы поглощения с методами выделения и очистки.

На рис. 3 показан ИК-спектр образца УДА-Г, который не проходил значительной кислотной



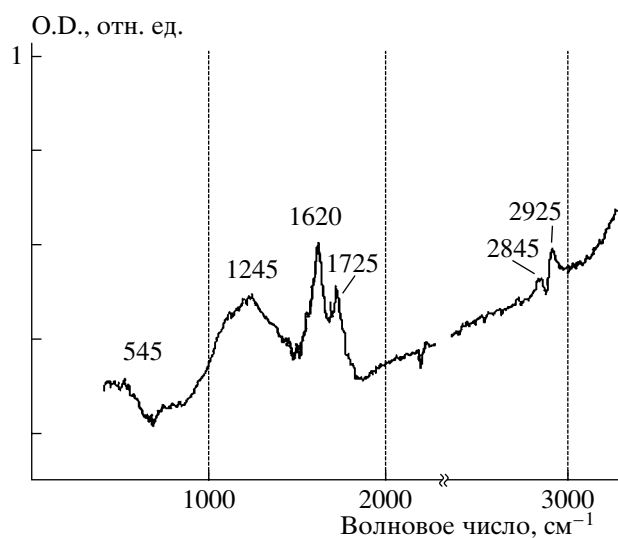
**Рис. 2.** Спектры рентгеновской дифракции образца УДА-Г и образца УДАМ, синтезированного в атмосфере молекулярного азота.

обработки, тем не менее отчетливо видны полосы поглощения, соответствующие вышеназванным группам. Таким образом, можно утверждать, что на какую-то часть микропримесей различные методы выделения существенно не влияют. Поэтому естественно сделать вывод, что в структуре АЧ присутствуют примесные молекулярные группы, которые не связаны с очистительной обработкой, и, следовательно, их формирование происходит до процесса выделения АЧ из шихты, т.е. на этапе детонационного синтеза.

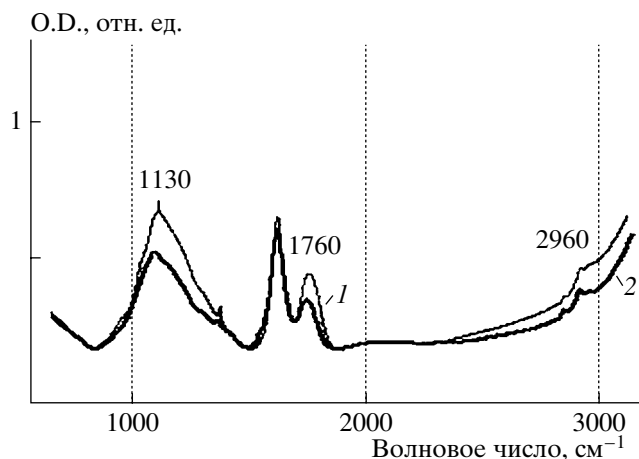
Далее было проведено сравнение ИК-спектров образцов, которые были выделены одним и тем же методом, получены в одной и той же взрывной камере, но различались плотностью и составом исходного ВВ, т.е. исследовалось влияние исходных продуктов синтеза на ИК-спектры УДАМ. В рентгеновских спектрах никаких различий нами зафиксировано не было. Использовались ВВ со следующими плотностями: 1.60, 1.67, 1.69, 1.71, 1.72, 1.73 г/см<sup>3</sup>. Для детонационного синтеза УДАМ брались следующие составы ВВ: тринитрорезорцин (стифниновая кислота)/гексоген, тринитробензол/гексоген, тринитротолуол/гексоген, тринитрофенол (пикриновая кислота)/гексоген в различных массовых соотношениях.

На рис. 4 представлено сравнение ИК-спектров порошков УДАМ, синтезированных в одних и тех же экспериментальных условиях, в одной и той же взрывной камере, в одной и той же буферной среде молекулярного азота, при одном и том же методе выделения из шихты обработкой хлорной кислотой. Синтез осуществлялся из смеси

взрывчатых веществ тринитрорезорцин/гексоген, но в разных массовых соотношениях. График 1 соответствует соотношению тринитрорезорцин/гексоген 70/30, график 2 – 20/80. Для образца УДАМ, соответствующего графику 1, доля тринитрорезорцина выше и, следовательно, доля углерода в исходной смеси также выше. Этот спектр (график 1) имеет более высокое значение оптической плотности полос поглощения, соответствующих углеродсодержащим группам: эфирной – 1130 см<sup>-1</sup>,



**Рис. 3.** Спектр ИК-поглощения образца УДА-Г в спектральной области 400–4000 см<sup>-1</sup>.



**Рис. 4.** Сравнение ИК-спектров двух образцов УДАМ-2, полученных из смеси ВВ тринитрорезорцин/гексоген в массовом соотношении 20/80 (график 2) и 70/30 (график 1).

карбонильной –  $1760\text{ см}^{-1}$  и в какой-то степени метильной –  $2960\text{ см}^{-1}$ .

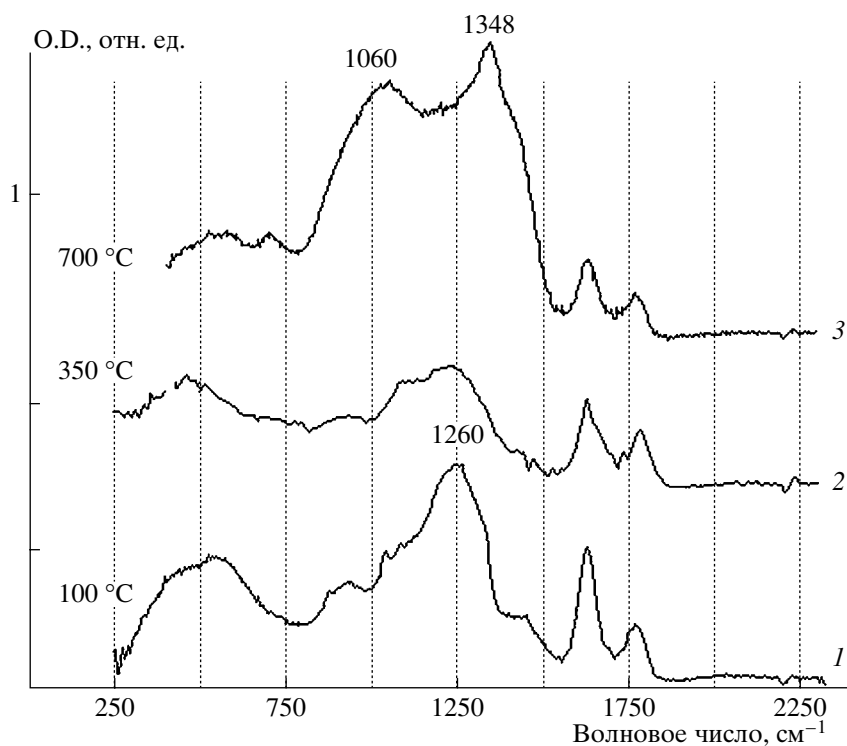
Таким образом, можно констатировать, что для ВВ с большим содержанием углерода оптическая плотность углеродсодержащих групп выше.

Полученная корреляция между элементарным составом исходного ВВ и оптической плотностью полос ИК-поглощения позволяет сделать заклю-

чение о том, что некоторая часть функциональных групп АЧ и прежде всего углеродсодержащие группы имеют, несомненно, высокотемпературное происхождение. Иными словами, высокотемпературные примеси имеют определенную структуру, доступную для изучения методами ИК-спектроскопии, в отличие от поверхностных примесей, состав которых, скорее всего, переменный.

Были проведены эксперименты по термической обработке образцов УДАМ в слабом вакууме ( $10^{-3}$  Торр) в течение 90 мин при температурах 200, 350, 450, 600 и  $900^\circ\text{C}$  и в атмосфере кислорода воздуха при температурах 100, 350,  $700^\circ\text{C}$  в течение 60 мин.

В процессе окисления образца УДАМ-1 при температуре  $350^\circ\text{C}$  наблюдалось сглаживание полосы поглощения с максимумом на  $1260\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует азотному дефекту А-типа, когда два смежных атома азота замещают атомы углерода в кристаллической решетке алмаза [4], т.е. этот дефект характеризует зерно АЧ. Этой же температуре соответствует максимальное уменьшение размера рассеивающих центров (на 30%), полученное по методике [17]. Полосы поглощения ИК-спектра, которые соответствуют функциональным группам, демонстрируют качественную неизменность (рис. 5). Оптическая плотность (O.D.) в максимуме соответствующих полос поглощения была следующей: при



**Рис. 5.** Инфракрасный спектр поглощения образца УДАМ, синтезированного в атмосфере углекислого газа, после тепловой обработки при температурах 100 (график 1), 350 (график 2),  $700^\circ\text{C}$  (график 3) в атмосфере воздуха.

$T = 100^\circ\text{C}$  O.D. ( $1770\text{ см}^{-1}$ ) = 0.082, O.D. ( $1630\text{ см}^{-1}$ ) = 0.204; при  $350^\circ\text{C}$  O.D. ( $1780\text{ см}^{-1}$ ) = 0.083, O.D. ( $1625\text{ см}^{-1}$ ) = 0.135. Базовая линия соответствовала оптической плотности, измеренной на частоте  $2000\text{ см}^{-1}$ .

При температуре  $700^\circ\text{C}$  (эта температура выше, чем температура окисления УДАМ) ИК-спектр состоит из полос поглощения в спектральной области  $1000\text{--}1150\text{ см}^{-1}$  (валентное C–O-колебание) и  $1310\text{--}1350\text{ см}^{-1}$  (полоса, связанная с включениями разупорядоченного углерода [4]). Появление этих полос поглощения – прямое следствие окислительных процессов. Отсутствие А-полосы означает, что углеродное зерно АЧ подверглось серьезному разрушению. Следует обратить внимание на то, что полосы поглощения, связанные с функциональными группами, по-прежнему устойчивы (рис. 3). Оптическая плотность максимума гидроксильной полосы составляет 0.119, а максимум карбонильной полосы равен 0.067. Следовательно, часть этих групп не может быть поверхностной.

Добавим, что максимальное уменьшение размера рассеивающих центров составляло порядка 30%, т.е. эксперимент не позволяет сделать вывод о разрушении первичной структуры размером  $100\text{--}200\text{ нм}$ . Инфракрасные спектры образцов УДАМ, подвергнутых термическому воздействию в слабом вакууме, подтвердили устойчивость примесных функциональных групп, как и эксперименты с облучением быстрыми нейтронами (энергия  $E > 1\text{ МэВ}$  и поток  $\Phi = (1.30 \pm 0.19) \cdot 10^{17}$  нейтронов/ $\text{см}^2$ ) и  $\gamma$ -квантами (дозы 0.5 и 183 Мрад). Результаты этих экспериментов рассматривались в работах [4, 6].

## ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, примеси УДАМ могут быть и высокотемпературными, и вторичными, возникающими в процессе выделения АЧ из шихты. Последние, скорее всего, распределены неравномерно и имеют переменный состав. Но структура высокотемпературных примесей устойчива, и они, несомненно, доминируют в ИК-спектрах, определяют структуру КРС-спектра, с ними ассоциируются особенности спектров рентгеновской дифракции.

Результаты экспериментов [4–8, 10, 12], а также представленные исследования КРС- и ИК-спектров при окислении и термообработке УДА позволяют предположить, что структурная единица АЧ размером  $100\text{--}200\text{ нм}$  в состоянии обеспечить устойчивость молекулярным группам, имеющим высокотемпературное происхождение. Иными словами, авторы предполагают, что УДАМ состоят из структурно-неоднородных частиц размером  $100\text{--}200\text{ нм}$ . Это предположение хорошо согласуется с результатами других исследователей

### Изменение элементного состава исходной шихты, содержащей УДАМ, в зависимости от степени окисления (а) [11]

Образцы алмазосодержащего материала	Количество атомов (“молекулярная формула”)	Относительное содержание гетероатомов на 100 атомов углерода
Исходный (доля УДАМ – 45 мас. %), степень окисления $a = 0$	$\text{C}_{100}\text{H}_{5.3}\text{N}_{2.8}\text{O}_{4.1}$	12.2
$a = 26.3\%$	$\text{C}_{100}\text{H}_{25.4}\text{N}_{2.9}\text{O}_{22.5}$	50.8
$a = 31.3\%$	$\text{C}_{100}\text{H}_{34.9}\text{N}_{2.9}\text{O}_{23.1}$	60.9
$a = 55.0\%$ (УДАМ)	$\text{C}_{100}\text{H}_{11.2}\text{N}_{2.2}\text{O}_{9.1}$	22.5
$a = 64.9\%$ (УДАМ)	$\text{C}_{100}\text{H}_{19.3}\text{N}_{2.1}\text{O}_{23.5}$	44.9
$a = 74.4\%$ (УДАМ)	$\text{C}_{100}\text{H}_{18.7}\text{N}_{2.0}\text{O}_{22.8}$	43.5
$a = 75.6\%$ (УДАМ)	$\text{C}_{100}\text{H}_{23.7}\text{N}_{2.4}\text{O}_{22.9}$	48.8

(см., например, [11]), где на основе увеличения числа неуглеродных атомов при окислительном разрушении частиц УДАМ, что не согласуется с моделью одиночной частицы с развитым функциональным покровом (или агрегата таких частиц), был сделан вывод о композиционной структуре данного материала (таблица).

Косвенным подтверждением структурной неоднородности АЧ является значительная дисперсия основных физико-химических характеристик этого материала. Элементный состав УДАМ, как и другие характеристики, сильно изменяется: по углероду – от 78% [10] до 95% [9] (согласно работе [18] – 75–90%), по кислороду – 10–17% [10]. Плотность колеблется от 2.8 и  $3.05\text{ г/см}^3$  до 3.3 и  $3.45\text{ г/см}^3$ . Значительный разброс имеет величина удельной поверхности УДАМ. В состав этого детонационного материала могут входить луковичные структуры, рентгеноаморфная фаза, информация о выделении которых отсутствует. Эти экспериментальные результаты подтверждают неоднородность этого детонационного материала.

Метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения идентифицирует отдельные объекты размером до 4 нм, но эксперименты по определению размера частиц по светорассеянию не подтверждают присутствия макроскопических количеств таких фракций. Добавим, что в образовании структур АЧ участвуют молекулярные группы, связь в которых имеет, как правило, ковалентную природу. Такие группы называют примесными за то, что они обычно снимают энергонасыщенность поверхности, а не создают ее. Являясь частицей размером 100 нм, АЧ формально остается ультрадисперсной, но уже сейчас очевидно, что роль поверхности и поверхностных групп в предшествующих работах

была сильно переоценена. Например, большая часть газовой выделенной, которое ранее интерпретировалось как свойство активной поверхности, может быть объяснена неоднородностью строения ультрадисперсного алмазосодержащего материала.

### ПРЕДПОСЫЛКИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНОЙ ЧАСТИЦЫ УДАМ (ДИСКУССИЯ)

Структура АЧ, предлагаемая авторами, позволяет не использовать равновесную фазовую диаграмму углерода или ее адаптационный вариант к неравновесным или ультрадисперсным случаям (продукт скорее органический или композиционный, чем углеродный). Существует и другой аспект, не позволяющий рассматривать фазовые представления как достаточно эффективные. Если отбросить структурный фактор, то параметры синтеза УДАМ улучшаются с увеличением плотности исходного ВВ. И, анализируя экспериментальные результаты, можно предположить, что ограничение по синтезу связано с ограничением по плотности используемых ВВ, т.е. с невозможностью получить более плотные ВВ.

Более того, в работе по синтезу [2] фазовая диаграмма углерода как таковая отсутствует, что свидетельствует о каких-то значительных несоответствиях в экспериментальном материале не в пользу этого подхода.

Формирование УДАМ связано с высокотемпературными неравновесными процессами [1–3], поэтому эти эксперименты будут иметь больший приоритет по отношению к экспериментам [19], которые не являются оптимальными с позиции сохранения УДАМ. В работе [20] авторы делают вывод о предпочтительном разрушении С–Н-связей при ударно-волновых и детонационных процессах, но на основе того же материала можно сделать вывод о влиянии системы сопряжения на разрушение различных классов органических соединений.

В целом, физико-химические процессы в зоне реакции детонационной волны изучены не до конца [21–23]. Прямые экспериментальные результаты ставят вопросы о структуре самой детонационной волны [24] и природе происходящих в ней процессов [23]. Это вынуждает использовать качественные представления о формировании УДАМ в неравновесных условиях, в зоне реакции и частично за ее пределами.

Видимо, необходимо исходить из того, что главная тенденция неравновесности проявляется в резком увеличении энтропии, что означает значительные ограничения для использования понятия “термодинамическое равновесие”. То есть логично предположить, что основная причина

возникновения УДАМ – неравновесность или резкий скачок энтропии.

В неравновесной системе, по определению, должны происходить какие-то процессы, в которых и должна проявляться тенденция к увеличению энтропии. Любая молекулярная система обладает энергией вращательных, колебательных и электронных степеней свободы. С ростом энтропии может увеличиваться число состояний молекулярной системы. Известно, что число колебаний многоатомной молекулы равно числу колебательных степеней свободы. Поэтому можно ожидать, что неравновесная энергия будет инициировать неполное разрушение молекул и, например, переходы от одномерных молекул к двумерным и трехмерным структурам. Сама по себе устойчивость этих новых трехмерных или двумерных структур для неравновесного процесса значения не имеет. Но вышеупомянутая энтропийная тенденция имеет место, что следует из экспериментального материала по ударно-волновому воздействию на органические молекулы [22]. В этих экспериментах наблюдается переход к структурам большей размерности. Более того, в обзоре [21] указывается на то, что неравновесная деструкция ароматических молекул отличается от равновесного разрушения и вполне соответствует вышеуказанной тенденции. К этому можно добавить и идеи работ [25].

В нашем случае, т.е. при синтезе УДАМ в неравновесных условиях, это означает, что молекулы бризантных ВВ (в принципе, и добавок к ВВ) становятся активными через разрушение системы сопряжения. Один из этапов формирования УДАМ включает в себя активацию углерода бензольного кольца молекул ВВ. Эти рассуждения указывают на возможность возникновения “объемного углерода” или углерода с тетраэдрической (объемной) гибридизацией электронных орбиталей. Такая гибридизация соответствует алмазоподобным соединениям, а двумерная или тригональная гибридизация соответствует графитоподобным структурам.

Если неравновесная энергия больше, чем энергия электронных состояний молекулярной системы, то должно происходить разрушение исходной молекулы, или ее значительное перестроение. В результате должно возникнуть неравновесное распределение энергии или флуктуации энергии в продуктах разрушения, что приведет к неравномерному распределению плотности или флуктуациям плотности.

Флуктуации электронной плотности – это измеряемый параметр в экспериментах по малоугловому рентгеновскому рассеянию (МУРР) продуктов взрыва. Из данных рассуждений можно предположить, что значительное время роста сигнала МУРР (1–2 мкс) связано с влиянием хими-

ческой активности, которая выше за пределами зоны реакции и создает динамический вклад в сигнал МУРР. Эксперименты с использованием МУРР построены на существовании связи между формированием УДАМ и флуктуациями плотности, которые состоят из динамической области сжатия и области разряжения. Модель АЧ, предложенная авторами, также состоит из плотного углеродного  $sp^3$ -зерна и молекулярных фрагментов, которые должны иметь меньшую плотность. Такой перепад плотности в частице УДА также предположительно можно связать с влиянием флуктуаций плотности.

Продолжением логических рассуждений, предложенных в экспериментах по МУРР, может быть предположение о существовании связи между устойчивостью молекулярных примесей и химическими процессами в детонационной волне. Очевидно, что среди таких химических процессов можно выделить окисление и какие-то процессы с участием азота. Формально в работе идентифицируется два типа азотных примесей. Кислородсодержащие группы и функциональные группы с участием азота могут быть поверхностными или локализоваться между углеродными зернами. Азотный дефект А-типа не может быть поверхностным, т.е. если между флуктуациями плотности и структурой АЧ существует связь, то одной из причин, вызывающих флуктуации, должны быть процессы, включающие азот. Авторы в предыдущих работах [4–8] уже делали предположение о влиянии молекулярного азота на формирование УДАМ, которое возможно уточнить. Устойчивость молекулы молекулярного азота выше, чем устойчивость молекулы  $CO_2$ , и при ее формировании должна выделяться значительная энергия. Дальнейшее разрушение этой молекулы может приводить к потере энергии и возможному возникновению азотного А-дефекта.

В принципе, в формировании УДАМ могут принимать участие различные элементы (кислород, азот, водород). Но при равновесных условиях, где главная тенденция – стремление системы к минимуму энергии, к устойчивости, УДАМ с большим содержанием гетероатомов (кислорода, азота, водорода) разрушаются во вторичных процессах. А структуры с большим содержанием “объемного” углерода релаксируют к алмазоподобным и относительно устойчивым образованиям.

Таким образом, авторы в качестве дискуссии ввели предположение, что в зоне реакции детонационной волны в условиях неравновесности должны возникать значительные флуктуации плотности с областью сжатия от единиц до десятков нанометров, которые в случае большего количества углерода могут трансформировать в конденсированные алмазоподобные формы.

## ВЫВОДЫ

1. Экспериментальные ИК-спектры поглощения различных образцов УДАМ выявили определяющее значение буферной среды синтеза. Предложено разделить эти образцы на два класса. Этот результат означает, что часть молекулярных групп и фрагментов формируются не методами выделения, как считалось ранее, а в высокотемпературных условиях.

2. Сравнение экспериментальных ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния света образцов УДАМ показало наличие общих спектральных закономерностей. Учитывая также высокую дисперсию основных физико-химических характеристик УДАМ, авторы делают вывод о структурной неоднородности АЧ размером порядка 100 нм. Причина структурной неоднородности – влияние флуктуаций на формирование этого материала.

3. Предложен качественный подход, объясняющий причину разрушения молекул ВВ, что приводит к выделению соответствующей энергии сопряжения и химической активации азота в зоне реакции бризантных ВВ, применяющихся для синтеза УДАМ. Формирование молекулярного азота и значительное энерговыделение являются следствием этой активации. Разрушение молекул азота и формирование азотного дефекта А-типа связаны между собой и свидетельствуют о наличии устойчивого эндотермического процесса в зоне реакции детонационной волны. Таким образом, бризантными взрывчатыми веществами могут быть только азотсодержащие вещества с развитой системой сопряжения.

Авторы благодарят за некоторые предоставленные образцы УДАМ Е.А. Петрова.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greiner R.N., Phillips D.S., Johnson J.D. et al. // Nature. 1988. V. 333.
2. Тутов В.М., Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю. // Физика горения и взрыва. 1989. № 3. С. 117.
3. Тен К.А., Тутов В.М., Толочко Б.П. и др. // Матер. XX. Междунар. конф. “Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество” М.: ИТЭС, 2005. С. 84.
4. Mironov E., Koretz A., Petrov E. // Diamond and Related Materials. 2002. V. 11. № 3–6. P. 872.
5. Mironov E., Petrov E., Koretz A. // Diamond and Related Materials. 2003. V. 12. № 9. P. 1472.
6. Корец А.Я., Миронов Е.В., Петров Е.А. // Физика горения и взрыва. 2003. № 4. С. 113.
7. Mironov E., Petrov E., Koretz A. // Proc. Intern. Workshop “Carbon 2004” Rhode Island: American Carbon Society, 2004. P. C074.
8. Миронов Е.В., Петров Е.А., Корец А.Я. // Физика горения и взрыва. 2004. № 4. С. 112.



9. *Kuznetsov V.L., Butenko Yu.V.* // Proc. NATO Edv. Research Workshop. Tukey: NATO, 2003. V. 102. P. 187.
10. *Далматов В.Ю.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 7. С. 687.
11. *Губаревич Т.М., Кулагина Л.С., Ларионова И.С.* // Сб. докл. V Всесоюз. совещ. по детонации. Т. 1. Красноярск: ИМПЕХ, 1991. С. 130.
12. *Сакович Г.В., Губаревич В.Д., Бадаев Ф.З. и др.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310 № 2. С. 402.
13. *Anderson A.* The Raman Effect. Applications. New York: Marcel Dekker Inc. 1973. P. 234.
14. *Prawer S., Nugent K.W., Jamieson D.N. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 332. P. 93.
15. *West W.* Chemical applications of spectroscopy. London: Interscience Publishers Ltd., 1956. P. 118.
16. *Weber A.* Raman Spectroscopy of Gases and Liquids. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 1979. P. 115.
17. *Ewing W.G.* Instrumental Methods of Chemical Analysis. New York: McGraw-Hill Book Company, 1985. P. 608.
18. *Vereschagin A.L., Petrov E.A., Sakovich G.V. et al.* Synthetic diamond containing material and method of obtaining it // US Patent 5, 861,3 49, (January 19, 1999).
19. *Guire R.Мс., Ornellas D., Akst I.* // Sympos. H.D.P. Paris. 1978. P. 160.
20. *Ree F.H.* // J. Chem Phys. 1979. V. 70. № 2. P. 974.
21. *Дремин А.Н.* // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 12. С. 22.
22. *Дремин А.Н., Бреусов О.Н.* // Природа. 1971. № 12. С. 10.
23. *Walker F.* // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1994. V. 19. P. 315.
24. *Уткин А.В., Колесников С.А., Фортон В.Е.* // Докл. АН СССР. 2001. Т. 381. № 6. С. 760.
25. *Першин С.В., Петров Е.А., Цаплин Д.Н.* // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30. № 2. С. 102.