

УДК 666.233

**В. Ю. Долматов** (г. Санкт-Петербург, Россия)

**Г. С. Юрьев** (г. Новосибирск, Россия)

**В. Мюллюмяки** (г. Хельсинки, Финляндия)

**К. М. Королев** (г. Санкт-Петербург, Россия)

## **Почему детонационные наноалмазы маленькие**

*На основании картин рентгеновской дифрактометрии и оригинального расчета распределения атомов согласно предложенным компьютерным моделям сделан вывод о существовании качественных и некачественных детонационных наноалмазов. Показано, что качественные детонационные наноалмазы синтезируются малого размера и их структура соответствует структуре макроалмаза, некачественные – состоят из остова и оболочки, в которой распределение атомов нарушено и отличается от распределения атомов в макроалмазе.*

**Ключевые слова:** детонационные наноалмазы, структура, размер, рентгеновская дифрактометрия, распределение атомов.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Детонационные наноалмазы (ДНА), синтезируемые из “лишнего” углерода углеродсодержащих продуктов детонации взрывчатых веществ в объеме взрывной камеры, образуются при высоком давлении, температуре и быстром охлаждении. Синтезируемые ДНА являются сферическими [1, 2] и имеют параметры решетки, отличающиеся от параметров решетки классического алмаза. Синтез ДНА также сопровождается образованием неалмазных форм углерода, что подтверждают экспериментальные картины рентгеновской дифрактометрии (РД) и оптическая спектроскопия. При этом наблюдается дифракционное отражение аморфного углерода, графита [3, 4], лонсдейлита [5]. В продукте детонации – алмазосодержащей шихте – обнаружены карбин [6], фуллерен  $C_{60}$  [7, 8], луковичный углерод [9], присутствует окись железа [4, 10]. ДНА имеют алмазный остов и неалмазную оболочку [3, 4, 11, 12]. Существование наноразмерных веществ подтверждается различными физическими методами. В представленном исследовании ДНА, кроме экспериментального их обнаружения, выполнено детальное изучение структуры прямым методом РД, подтвержденное теоретическим расчетом картин РД из первых принципов [13] согласно компьютерным 3D-моделям.

Целью работы было определение структуры и ближнего порядка в ДНА, синтезированных НПО “Алтай” (ДНА<sub>1</sub>) и ФГУП СКТЬ “Технолог” (ДНА<sub>2</sub>). Для этого сравнивали экспериментальные и теоретически рассчитанные картины РД. На основе распределения атомов в структуре ДНА по координационным сферам (КС) с учетом в них числа атомов – координационного числа (КЧ) – в каждой КС был определен ближний порядок, соответствующий структуре макроалмаза (алмаза), и установлено существование неалмазной структуры.

© В. Ю. ДОЛМАТОВ, Г. С. ЮРЬЕВ, В. МЮЛЛЮМЯКИ, К. М. КОРОЛЕВ, 2013

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные картины РД (э-РД) от слабо рассеивающих излучение ДНА регистрировали на дифрактометре с использованием высокоинтенсивного синхротронного излучения второго канала ускорителя ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН, Новосибирск). Высокая монохроматизация излучения ( $\Delta\lambda/\lambda = 4 \cdot 10^{-4}$ ) позволяла выявить детали контура дифракционных отражений, а использование монохроматора в дифрагированном пучке исключало мешающее излучение легких атомов.

Согласно картинам э-РД определяли сферическую структуру ДНА, параметры решетки которой как соответствовали, так и не соответствовали макроалмазу, устанавливали размер ДНА и распределение атомов в ДНА. Изучение ДНА основано на теоретическом расчете картин РД (т-РД) согласно теории Дебая [13], представляющей картину РД в соответствии с компьютерной моделью 3D пространственной структуры ДНА как молекулярного образования с межатомными расстояниями. Согласно моделям рассчитывали картины т-РД из первых принципов без использования эмпирических параметров.

3D-компьютерные модели ДНА создавали на основе структуры алмаза и построения нанокристаллических моделей согласно параметрам элементарной ячейки, параметрам кристаллической решетки, координатам и радиусам атомов. Для моделей было рассчитано распределение атомов, координаты которых ограничены сферической формой ДНА, имеющих различный размер и параметры решетки. На основании этого были рассчитаны межатомные расстояния и затем т-РД для различных испытуемых моделей. В табл. 1 и 2 представлены фрагменты распределения атомов по КС, их радиусы  $R_{КС}$  и КЧ для различных ДНА.

## ТЕОРИЯ СИНТЕЗА ДНА

Существует большое число представлений о механизме образования ДНА [14, 15] и имеют они, как правило, физический характер. Авторы настоящей работы В. Ю. Долматов и В. Мюлльмяки [16] считают, что причиной образования кристаллита ДНА является чисто химический процесс. При распаде водородсодержащих и безводородных взрывчатых веществ (ВВ) всегда выделяется радикалоподобный димер  $C_2$ , являющийся, по мнению авторов, универсальным радикалом для образования наноалмаза. Условия в зоне химических реакций (ЗХР) за фронтом детонационной волны, по существу – в плазме ( $t \approx 3000\text{--}4000$  К и  $p \approx 20\text{--}30$  ГПа), таковы, что образоваться и существовать может только очень стабильное соединение, которое должно стать исходным продуктом для последующего образования алмаза. Образование алмаза может быть только жестко детерминировано. Для этой цели, скорее всего, подходит только адамантан (“подобный алмазу”)  $C_{10}P_{10}$ . Пространственное расположение атомов углерода в молекуле адамантана повторяет расположение атомов в кристаллической решетке алмаза. Уникальность молекулы адамантана заключается в том, что она является жесткой и практически свободной от напряжений одновременно. Молекула адамантана обладает высокой симметрией и термостойкостью. Круг соединений, способных изомеризоваться в адамантановую структуру, очень широк. Алюминий (примесь к ВВ), который является катализатором таких изомеризаций, присутствует в достаточных количествах в ЗХР.

Рост частиц ДНА происходит по диффузионному механизму за счет реакций присоединения димера  $C_2$  по свободным связям молекулы адамантана, а затем – по свободным связям поверхности алмазной частицы.

Таким образом, молекула адамантана способствует возникновению частицы ДНА. Все углеродные атомы молекулы адамантана одинаково доступны для атаки димерами  $C_2$ .

Время существования плазмы в ЗХР составляет  $\sim 0,5 \cdot 10^{-6}$  с, а время элементарного акта присоединения  $C_2$  – значительно меньше одной пикосекунды ( $10^{-12}$  с). Таким образом, не только “внизу достаточно места”, но и достаточно времени для осуществления сложных многостадийных реакций, особенно, учитывая, что при температуре 3000–5000 К скорость химических реакций колоссальна.

В начале роста кристаллита ДНА, согласно нижеследующим данным, структура приближена к параметрам идеального алмаза. Но затем, по мере роста кристаллита, из-за нестабильности окружающих условий происходит возникновение и накопление дефектов роста – заселенность координационных сфер атомами углерода меняется то в сторону уменьшения количества атомов углерода (длина связи увеличивается), то в сторону увеличения их количества по сравнению с идеальной структурой алмаза (длина связи укорачивается). Это происходит на фоне убывания радикалов  $C_2$  вследствие их расходования и рекомбинации по мере увеличения объема кристаллита ДНА, что и ограничивает рост ДНА.

Частицы ДНА, в отличие от ранее существующих представлений, имеют немодальное распределение по размерам в районе 4–6 нм, и полимодальное (как правило, би- и тримодальное) – в районе от  $\sim 2$  до  $\sim 11$  нм в зависимости от условий синтеза [4].

#### СТРУКТУРА ДНА

Сравнение характера картин э-РД и т-РД, положений, интенсивности и контуров дифракционных отражений позволило определить структуру ДНА и межатомные расстояния в структуре, от которых зависят параметры кристаллической решетки, при этом ДНА рассматривали как нанокристаллы, независимо дифрагирующие друг от друга [13]. В результате сравнения выяснялось, что ДНА состоят из остова и окружающей его оболочки, разделенных между собой.

В табл. 1 приведены расчеты параметров координационных сфер для алмазной частицы, с которыми и проводили сопоставление расчетов по реальной картине э-РД ДНА<sub>1</sub> и ДНА<sub>2</sub>.

**Таблица 1. Параметры КС и число атомов в ядре частиц, атомы которых имеют радиус  $R = 0,77 \text{ \AA}$  (теоретический расчет)**

Номер КС	$R_{КС}, \text{ \AA}$	КЧ	Число атомов в ядре	Номер КС	$R_{КС}, \text{ \AA}$	КЧ	Число атомов в ядре
1	1,5445	4	1	34	30,305	1392	19129
2	2,9574	24	5	35	31,133	1736	20521
3	3,8868	18	29	36	31,940	1884	22257
4	5,0442	52	47	37	32,727	1702	24141
5	5,8473	60	99	38	33,554	2100	25843
6	6,8493	116	159	39	34,339	1968	27943
7	7,7223	82	275	40	35,163	2184	29911
8	8,7368	132	357	41	35,968	2506	32095

**Таблица 1. (Продолжение)**

9	9,5624	168	489	42	36,755	2052	34601
10	10,513	228	657	43	37,526	2432	36653
11	11,384	214	885	44	38,364	2748	39085
12	12,194	264	1099	45	39,184	2680	41833
13	13,105	344	1363	46	39,987	2718	44513
14	13,900	256	1707	47	40,775	2868	47231
15	14,787	462	1963	48	41,548	2964	50099
16	15,624	444	2425	49	42,353	3016	53063
17	16,418	396	2869	50	43,125	3306	56079
18	17,291	616	3265	51	43,929	3284	59385
19	18,078	498	3881	52	44,718	3516	62669
20	18,937	632	4379	53	45,494	3568	66185
21	19,759	804	5011	54	46,300	3732	69753
22	20,644	748	5815	55	47,075	3630	73485
23	21,456	726	6563	56	47,878	3916	77115
24	22,185	876	7289	57	48,669	4200	81031
25	23,029	924	8165	58	49,447	3932	85231
26	23,844	952	9089	59	50,253	4842	89163
27	24,631	1008	10041	60	51,030	4432	94005
28	25,472	1130	11049	61	51,834	4356	98437
29	26,256	1228	12179	62	52,625	5040	102793
30	27,091	1404	13407	63	53,405	4800	107833
31	27,900	1284	14811	64	54,174	4870	112633
32	28,687	1386	16095	65	54,990	5514	117503
33	29,520	1648	17481				

Из табл. 2 следует, что ближний порядок в кристаллах ДНА соответствует теоретическому распределению атомов углерода в классических алмазах. Однако по мере увеличения размера ДНА число атомов в дальних КС заметно отличается от аналогичного распределения в КС классического алмаза.

В [4] математическим анализом отражения (111) было показано, что данный пик складывается из суммы пиков отражения (111) кристаллитов ДНА, соответствующих различным параметрам. Например, при использовании бронирования заряда ВВ из водного раствора мочевины суммарный пик (111) состоит из пиков частиц, имеющих диаметр 10 КС, 30 КС и 60 КС, что соответствует радиусам 10,5, 27,1 и 51,0 Å соответственно.

Сравнение картин э-РД и т-РД для полимодальных ДНА<sub>1</sub> показало сходство картин, при этом на основании распределения атомов обнаружен минимальный размер частиц для образца ДНА<sub>1</sub> (радиус частиц  $R = 10,61 \text{ \AA}$ ,  $a = 3,6025 \text{ \AA}$ ) [4], при этом параметры 10-й КС ( $R_{КС} = 10,61 \text{ \AA}$ , КЧ = 228) аналогичны 10-й КС алмаза ( $R_{КС} = 10,51 \text{ \AA}$ , КЧ = 228) (см. табл. 2). В структуре более крупных частиц ДНА<sub>1</sub> параметры КС, далее – с 10-й по 32-ю КС ( $R_{КС} = 28,97 \text{ \AA}$ , КЧ = 1386) включительно, соответствовали алмазным с сохранением числа атомов при их распределении в каждой КС (см. табл. 2). Однако, начиная с 33-й КС ( $R_{КС} = 29,75 \text{ \AA}$ , КЧ = 1648), параметры КС отличались от ана-

логичных параметров 33-й КС в классическом алмазе по КЧ в сторону уменьшения, кроме 35 КС (см. табл. 2), что означало возможное существование дефектной структуры оболочки ДНА<sub>1</sub>, распределение атомов в которой происходит с нарушением структуры ближнего порядка алмаза. Частицы ДНА<sub>1</sub> минимального размера ( $R = 10,61 \text{ \AA}$ ,  $a = 3,6025 \text{ \AA}$ ) не имели оболочки и представляли собой качественные ДНА, поскольку распределение атомов в них до экспериментально установленного значения  $R = 10,61 \text{ \AA}$  включительно соответствовало распределению атомов в алмазе. Основной размер частиц ДНА<sub>1</sub>  $\sim 33,7 \text{ \AA}$ , они имеют четко выраженное алмазное ядро (до 33 КС), а после 33 КС – оболочку из условно алмазоподобного углерода (не графита!).

**Таблица 2. Фрагменты параметров КС ДНА: радиусы  $R_{КС}$  и КЧ в КС из рассчитанных распределений атомов в моделях ДНА и алмазе**

Номер КС	$R_{КС}, \text{ \AA}$		КЧ	
	ДНА <sub>1</sub>	алмаз	ДНА <sub>1</sub>	алмаз
1	1,5599	1,5444	4	4
2	2,9870	2,9574	24	24
...	...	...	...	...
10	10,619	10,523	228	228
...	...	...	...	...
32	28,974	28,69	1386	1386
33	29,747	29,52	1504	1648
34	30,568	30,31	1440	1392
35*	31,341	31,13	1736	1736
36	32,158	31,94	1824	1884
37	32,95	32,27	1738	1702
38	33,73	33,55	1956	2100
...	...	...	...	...
	ДНА <sub>2</sub>	алмаз	ДНА <sub>2</sub>	алмаз
1	1,5493	1,5444	4	4
2	2,9667	2,9574	24	24
...	...	...	...	...
44	38,484	38,364	2748	2748
45	39,276	39,184	2428	2680
46*	40,033	39,987	2718	2718
47	40,825	39,184	2856	2868
48	41,601	41,548	2772	2964
49	42,411	42,353	3298	3016
50	43,186	43,125	3066	3306
...	...	...	...	...

\* В этих КС детонационного наноалмаза – идеальное распределение атомов в алмазах.

Аналогичное сравнение картин э-РД и т-РД для образца ДНА<sub>2</sub> при экспериментально установленном радиусе частиц  $R = 43,19 \text{ \AA}$ ,  $a = 3,578 \text{ \AA}$  [4] показало существование распределения атомов до 44-й КС ( $R_{КС} = 38,48 \text{ \AA}$ , КЧ = 2748) включительно, которое соответствовало алмазному ( $R_{КС} = 38,36 \text{ \AA}$ ,

КЧ = 2748) (см. табл. 2). Начиная с 45-й КС ( $R_{КС} = 39,28 \text{ \AA}$ , КЧ = 2428) и далее до 50-й КС ( $R_{КС} = 43,19 \text{ \AA}$ , КЧ = 3066), распределение атомов и параметры КС отличались соответственно от параметров 45-й КС ( $R_{КС} = 39,18 \text{ \AA}$ , КЧ = 2680) и 50-й КС ( $R_{КС} = 43,13 \text{ \AA}$ , КЧ = 3306) в классическом алмазе (см. табл. 2). Отличие в  $R_{КС}$  связано с отличием параметров решетки ДНА<sub>2</sub> и макроалмаза. Таким образом, в ДНА<sub>2</sub> алмазное распределение атомов наблюдается до  $R_{КС} = 39,28 \text{ \AA}$  и далее следует неалмазное распределение атомов вплоть до экспериментально установленного  $R = 43,19 \text{ \AA}$ . Поскольку структура ДНА<sub>2</sub> с радиусом частиц  $R = 43,19 \text{ \AA}$  представляется единым континуумом, образованным двумя различными структурами, то в этом случае он соответствует гибридной наночастице остов/оболочка. При этом остовом служит структура алмаза с радиусом  $R$  до  $39,28 \text{ \AA}$ , а оболочкой (толщиной  $\sim 4,7 \text{ \AA}$ , с радиусом  $R$  от  $38,48$  до  $43,19 \text{ \AA}$ ) – неалмазная структура. На этом обрывается возможность дальнейшего роста частиц ДНА из-за перехода алмазоподобного углерода на поверхности ДНА в аморфный углерод.

В созданных авторами сферических моделях, как и в модели [17], число атомов на поверхности и в объеме изменялось с радиусом квадратично и кубически соответственно. На поверхности модельных сфер также наблюдали выход плоскостей (100) и (111). Число атомов, например, в сферической наночастице алмаза с радиусом  $R = 6,85 \text{ \AA}$  было равным 275, как и в [18].

Из вышеизложенного следует, что ядро детонационной наночастицы ДНА<sub>2</sub> имеет алмазную структуру с параметрами  $R_{КС} = 39,28 \text{ \AA}$  ( $d = 78,56 \text{ \AA}$ ), а оболочка вокруг алмазного ядра толщиной  $3,91 \text{ \AA}$  (или  $\sim 4 \text{ \AA}$ ) с  $R_{КС}$  от  $38,48$  до  $43,19 \text{ \AA}$  имеет структуру, не соответствующую структуре алмаза.

В данном случае обнаружена закономерность для наноразмерных ДНА, которая отличает их от классического алмаза. Закономерность связана с параметрами решетки ДНА, зависящими от распределения атомов, которые, в свою очередь, зависят от межатомных расстояний в ДНА. При отличии параметров решетки ДНА от параметров решетки классического алмаза в ДНА наблюдается изменение параметров дальнего порядка. Это позволяет представить структуру ДНА как состоящую из остова и оболочки, причем с переходной областью (см. табл. 2). В ДНА<sub>1</sub> в распределении атомов в области ядра наблюдается структура алмаза до 32-й КС. После 32-й КС начинается переходная область от ядра к оболочке от 33-й до 36-й КС, в которых КЧ соответствуют и не соответствуют алмазному. Далее после 36 КС в оболочке наблюдается неалмазная структура. В ДНА<sub>2</sub> в распределении атомов в области ядра наблюдается структура алмаза до 44-й КС. После 44-й КС начинается переходная область от ядра к оболочке – от 45-й до 47-й КС, в которых КЧ соответствуют и не соответствуют алмазному. Далее после 47-й КС в оболочке наблюдается неалмазная структура.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании расчетов распределения атомов в ДНА показано, что фактором, ограничивающим рост ( $\leq 8 \text{ нм}$ ) алмазного ядра в ДНА, является нарушение дальнего порядка в ДНА, накопление дефектов кристаллической структуры по мере роста углеродной наночастицы в постдетонационных процессах. Из сравнения распределения атомов в ДНА и в бездефектном алмазе, которые отличаются параметрами решетки, следует, что в наноразмерном масштабе происходит изменение КЧ во внешних КС. В КС наблюдается отсутствие атомов (дефекты), что изменяет структуру и морфологию поверхности ДНА. Из этого следует, что накопленные дефекты выводят поверхно-

стные слои углерода из алмазной структуры ядра. В дальнейшем эти углеродные слои могут быть удалены при химической очистке.

*На підставі картин рентгенівської дифрактометрії та оригінального розрахунку розподілу атомів згідно із запропонованими комп'ютерними моделями зроблено висновок про існування якісних і неякісних детонаційних наноалмазів. Показано, що якісні детонаційні наноалмази синтезуються малого розміру і їхня структура відповідає структурі макроалмазу, неякісні – складаються з остова і оболонки, в якій розподіл атомів порушено і відрізняється від розподілу атомів в макроалмазі.*

**Ключові слова:** детонаційні наноалмази, структура, розмір, рентгенівська дифрактометрія, розподіл атомів.

*Based on X-ray diffraction patterns and an original atom distribution calculation by the proposed computer models, the authors infer that there exist high-quality and poor-quality detonation nanodiamonds. It has been demonstrated that the high-quality detonation nanodiamonds are small in size and have a structure corresponding to that of macrodiamond, while poor-quality ones consist of a core and a shell whose atom distribution has been disturbed and differs from that in macrodiamond.*

**Keywords:** detonation nanodiamonds, structure, size, X-ray diffraction study, atom distribution.

1. Bursill L. A., Fullerton A. L., Bourgeois L. N. Size and surface structure of diamond nanocrystals // *Int. J. Modern Physics. B.* – 2001. – **15**, N 31. – P. 4087–4102.
2. Chen P. W., Ding Y. S., Chen Q. et al. Spherical nanometer-sized diamond obtained from detonation // *Diamond Relat. Mater.* – 2000. – **9**. – P. 1722–1725.
3. Donnet J.-B., Foussona E., Wang T. K. et al. Dynamic synthesis of diamonds // *Ibid.* – 2000. – **9**, N 3. – P. 887–892.
4. Юрьев Г. С., Долматов В. Ю. Рентгеноструктурный анализ детонационных наноалмазов // *Сверхтв. материалы.* – 2010. – № 5. – С. 29–50.
5. Адагуров Г. Ф., Бреусов О. Н., Дробышев В. Н. и др. Алмазы, получаемые взрывом // *Физика импульсных давлений: Тр. / Под ред. С. С. Бачанова.* – М.: ВНИИ физ.-техн. и радиотехн. измерений, 1979. – Вып. 44(74), № 4. – С. 157–160.
6. Выскубенко Б. А., Даниленко В. В., Лишн Э. Э. и др. Влияние масштабных факторов на размеры и выход алмазов при детонационном синтезе // *Физика горения и взрыва.* – 1992. – **3**, № 2. – С. 108–109.
7. Долгушин Д. С., Анисичкин В. Ф., Петров Е. А. Ударно-волновой синтез фуллеренов из графита // *Физика горения и взрыва.* – 1999. – **33**, № 4. – С. 98–99.
8. Лисица Ю. В. Оптические спектры и структура ультрадисперсных алмазов // *Материалы конф. “Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры”*, Красноярск, 17–19 дек. 1996 г. – Красноярск: КГТУ, 1996. – С. 92–93.
9. Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я., Сиклицкий В. М. Структура алмазного нанокластера // *Физика твердого тела.* – 1999. – **41**, вып. 4. – С.740–732.
10. Shames A. I., Panich A. M., Kempinski W. et al. Defects and impurities in nanodiamonds: EPR, NMR and TEM study // *J. Phys. Chem.* – 2002. – **63**. – P. 1994–2001.
11. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГПУ, 2003. – 344 с.
12. Mukhauyuk O. O., Solonin Yu. M., Batchelder D., Brydson R. Transformation of nanodiamond into carbon onions: a comparative study by high-resolution transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, X-ray diffraction, small-angle X-ray scattering and ultra-violet Raman spectroscopy // *J. Appl. Phys.* – 2005. – **97**, N 7, art 074302.
13. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. – М.: Изд-во иностр. лит., 1950. – 572 с.
14. Олейник Г. С., Бочечка А. А. К механизму формирования наноразмерных частиц алмаза детонационного синтеза, получаемого из продуктов разложения взрывчатых веществ // *Сверхтв. материалы.* – 2008. – № 3. – С. 3–30.
15. Долматов В. Ю. О механизме детонационного синтеза наноалмазов // *Там же.* – 2008. – № 4. – С. 25–34.

16. Долматов В. Ю., Мюллюмяки В., Веханен А. Возможный механизм образования нанодиамаза при детонационном синтезе // Сверхтв. материалы (в печати).
17. Jones A. P., D'Henderqout L. Interstellar nanodiamonds: the carriers of mid-infrared emission bands? // Astronomy and Astrophysics. – 2000. – **335**. – P. 1191–1200.
18. Raty J-V., Galli G. Ultradispersity of diamond at the nanoscale // Nature Materials. – 2003. – **2**. – P. 792–795.

ФГУП “Специальное конструкторско-  
технологическое бюро “Технолог”  
Институт неорганической химии СО РАН  
Carbodeon Ltd. Oy

Поступила 08.09.11