

УДК 534.222.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АДАМАНТАН—АЛМАЗ.
РАДИКАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ АЛМАЗА
ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА АДАМАНТАН****Б.П. Толочко^{1,3}, А.П. Чернышев¹, Б.Б. Бохонов¹, К.А. Тен², Э.Р. Прууэл², Н.З. Ляхов¹**¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: B.P.Tolochko@inp.nsk.su²*Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, Россия*³*Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия**Статья поступила 7 июня 2016 г.*

Использование современных установок синхротронного излучения позволило получать информацию о динамике быстрого превращения адамантана в алмаз в течение 2 мкс при ударно-волновом воздействии с наносекундным временным разрешением. Выход алмаза составил 30 %. Предложено объяснение превращения адамантан—алмаз. Выделяющийся при разложении адамантана водород 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 неалмазных форм углерода размером около 10 мкм время выхода водорода составит ~10⁴ с, т.е. синтетические алмазы в первые часы после взрыва могут содержать значительное количество растворенного водорода. Работа выполнена на ускорительном комплексе ВЭПП-3/ВЭПП-4.

DOI: 10.15372/JSC20160723

Ключевые слова: адамантан, трициклодекан (C₁₀H₁₆), синхротронное излучение, алмаз, наноалмаз, ультрадисперсный алмаз, малоугловое рассеяние, ударные волны, детонация.

ВВЕДЕНИЕ

Адамантан, или трицикло[3,3,1,1]декан (C₁₀H₁₆), (рис. 1), представляет собой простейший насыщенный полициклический углеводород с атомами углерода, расположенными в виде сетки, напоминающей характерную гранецентрированную кубическую решетку алмаза. Более того, адамантан является прототипом большого семейства алмазоподобных соединений со сходной молекулярной структурой, получающихся при замещении некоторых атомов углерода, образующих пространственную сетку, другими атомами.



Рис. 1. Молекулярная структура адамантана (C₁₀H₁₆)

Адамантан и алмаз имеют одну и ту же кристаллическую структуру, поэтому было сделано предположение, что при переносе адамантана в область термодинамической устойчивости алмаза на *P—T* диаграмме углерода может произойти превращение адамантан—алмаз.

Таким образом адамантан может быть прекурсором для получения ультрадисперсных алмазов (УДА). Получение наноразмерных частиц, в том числе наноалмазов с заданными свойствами, актуально для создания новых материалов. При получении наноалмазов с помощью детона-

ции взрывчатых веществ получаются не изолированные частицы, как этого требует промышленность, а агломераты из наночастиц. Эти агломераты очень прочные и их практически невозможно разрушить. Цель данной работы — исследовать возможность использования адамантана как прекурсора синтеза наночастиц алмаза и разработать адекватную физико-химическую модель превращения адамантана в УДА при ударно-волновом воздействии (УВВ) на основе полученных экспериментальных данных.

Использование современных установок синхротронного излучения (СИ) позволяет получать информацию не только о структуре исходных реагентов и продуктов реакции адамантан—алмаз, но и исследовать динамику этого превращения с наносекундным временным разрешением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

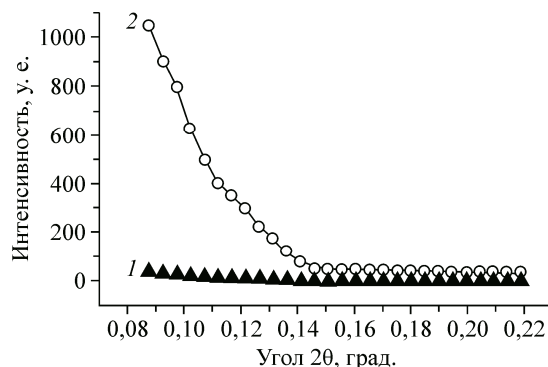
Для переноса адамантана в область термодинамической устойчивости алмаза на P — T диаграмме ($P = 300$ кбар, $T = 4000$ °С) использовали энергию детонационной волны взрывчатого вещества (ВВ) гексогена, которая на время порядка 100 нс создавала требуемое давление, а температура возрастала за счет адиабатического сжатия адамантана. Расчет температуры приведен в разделе "Обсуждение результатов".

Для эксперимента на пучке СИ были приготовлены два типа образцов: A — смесь ВВ тротил/гексоген в соотношении 50/50 и B — смесь ВВ и адамантан/гексоген в соотношении 10/90. Гексоген имеет нулевой кислородный баланс, т.е. на один атом углерода приходится два атома кислорода, следовательно, он образует при взрыве только газообразные продукты. Поэтому он должен производить только ударно-волновое воздействие на адамантан во время детонации, а твердых продуктов образовывать не должен. Размер частиц адамантана составлял 100 мкм. Из этих смесей прессовали идентичные образцы цилиндрической формы диаметром 12 мм. Образцы устанавливали во взрывную камеру экспериментальной станции "Экстремальные состояния вещества" на канале СИ 0-b ВЭПП-3 [1, 2]. Во время облучения исходных образцов узким (100 мкм) пучком СИ однокоординатный детектор DIMEX [3] регистрировал профиль малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР, рис. 2). Интеграл этого рассеяния был очень мал — не превышал 200 у.е. за время экспозиции 1 нс (на рис. 3 — точка с временем $t = 0$ нс).

Когда к области образца B , облучаемой пучком СИ, приближался детонационный фронт, сигнал МУРР начинал резко увеличиваться и в течение 2 мкс достигал значения 6000 у.е. (см. рис. 2 и 3). В этом интервале времени снято 17 кривых МУРР с периодичностью 125 нс. Время экспозиции одного кадра 1 нс. МУРР исходного образца, смесь адамантан/гексоген, представлена на рис. 2. Природа этого рассеяния — дефекты и поры исходных образцов гексогена и адамантана. При воздействии детонационной волны природа МУРР другая: она обусловлена появлением и развитием флуктуаций электронной плотности в адамантане. Природу флуктуаций принято связывать с образованием наноалмазов [4]. Таким образом увеличение сигнала МУРР от образца B связано с зарождением и ростом количества наноалмазов в матрице адамантана. Аналогичный эксперимент с одним гексогеном показал, что в нем флуктуации электронной плотности не развиваются, и сигнал МУРР во время детонации не увеличивается.

Рис. 2. Малоугловое рассеяние от адамантана в начальный момент воздействия ударной волны (1) и через 2 мкс (2).

Всего в этом интервале времени снято 17 кривых МУРР, время экспозиции одного кадра 1 нс. МУРР исходного образца — смесь адамантан/гексоген, кривая соответствует точке $t = 0$ кривой B на рис. 3 (1); МУРР для продуктов ударно-волнового воздействия на адамантан, кривая соответствует точке $t = 2$ мкс кривой B на рис. 3 (увеличение сигнала МУРР связано с зарождением и ростом количества наноалмазов в матрице адамантана)



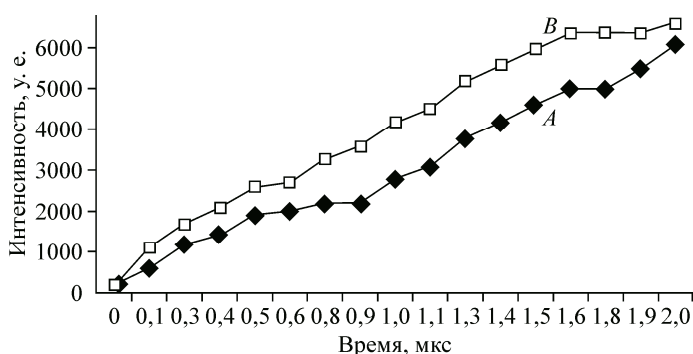


Рис. 3. Поведение сигнала МУРР во время зарождения и роста наноалмазов: *A* — система тротил/гексоген (50/50); *B* — система гексоген/адамantan (90/10). Первая и последняя точки кривой *B* получены интегрированием кривых 1 и 2 на рис. 2

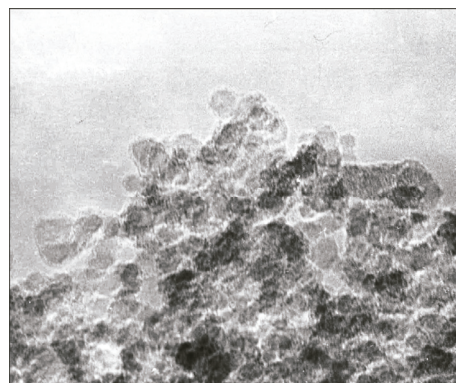


Рис. 4. ВРПЭМ продукта детонации адамantanа.

Наноалмазы образуют конгломерат размером 100 мкм, имеющий ту же форму, что и исходные частицы адамantanа

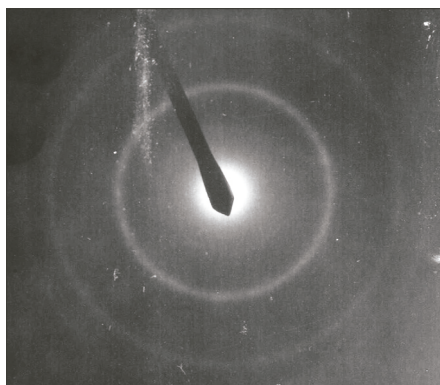
Рост сигнала со временем свидетельствует, что в обоих образцах на наноуровне развиваются флуктуации неоднородности плотности [5]. Причем скорость образования УДА в системе адамantan/гексоген выше, чем в системе тротил/гексоген (см. рис. 3). Анализируя кривую МУРР, был сделан вывод, что размер флуктуаций имеет величину порядка 5 нм.

Исследование продуктов взрыва показало, что после ударно-волнового воздействия частицы адамantanа превратились в конгломерат из частиц УДА, окруженных прослойками из графита и аморфного углерода (рис. 4 и 5). Каждый конгломерат содержал до нескольких тысяч частиц УДА. Степень превращения адамantan→алмаз составляла около 30 %. Более того, обнаружено, что УВВ не изменяет форму исходного кристалла адамantanа, а лишь превращает его в конгломерат, представляющий собой мозаичную структуру из наночастиц алмаза и прослоек графита.

Под воздействием ударной волны происходит переход адамantan—алмаз, но форма кристаллов образца не меняется. На основе этого эксперимента был сделан вывод о разрыве связей С—Н, который происходит в первую очередь и приводит к разрушению структуры адамantanа, а лишь затем, частично, на 70 % рвутся связи С—С в структуре адамantanа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Формирование реакционной смеси. В рамках теории очагового разложения структурно-неоднородных ВВ в слабых УВ используются представления о зарождении "горячих точек" (ГТ) и последующей стадии как горения матричного ВВ [6]. В процессе очагового разложения ВВ формируется низкотемпературная неидеальная плазма [7]. 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:

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

где δ — характерное расстояние между ГТ; χ — коэффи-

Рис. 4. Электронная дифракция продукта детонации адамantanа свидетельствует об образовании наноалмазов

циент температуропроводности ВВ. Для гексогена возьмем значение $\chi \approx 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ из [6]. При $\tau \approx 100 \text{ нс}$ по формуле (1) получаем для характерного расстояния между ГТ оценку $\delta \propto 10^{-7} \text{ м}$. В прессованных ВВ характерный размер частиц ВВ составляет от 10 до 100 мкм [8], 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 [9].

Характер 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 горение, 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 углеводов 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.

Химические превращения адамантана. После измельчения перед УВВ частицы адамантана имели характерный размер $\delta_p > 50 \text{ мкм}$. 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, нами обнаружено, что УВВ не изменяет геометрическую форму и размер 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

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

Для частиц с характерным размером $\delta_p \approx 50 \text{ мкм}$ вычисления по формуле (4) дают $\tau_{\text{eq}} \sim 10^{-2} \text{ с}$, 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 [10, 11].

Температуру рассчитывали по уравнению

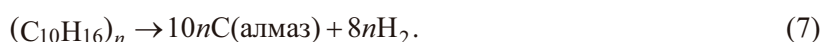
$$C_V \frac{dT}{du} = u - (c_0 + au^2) \left(u - \frac{C_V \Gamma_0 T}{D} \right) / D, \quad (5)$$

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 [11]. Было принято, что $\Gamma/V = \text{const}$. Проведенные по формуле (5) расчеты показали, что при давлении 34 ГПа, характерном для гексогена, температура частицы адамантана составляет около 2000 К. Рассчитанная температура адамантана существенно ниже температуры продуктов детонации гексогена 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 [12] 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 (рис. 6). 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 углерода, так как 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 $\Delta_r H_{298,15}^0 \approx 210,8$ кДж/моль, $\Delta_r G_{298,15}^0 = -49,3$ кДж/моль, $K = 4,4 \cdot 10^8$, 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 (7). Однако реакция не идет из-за кинетических ограничений.

Термодинамика и кинетика превращения адамантана в алмаз при УВВ. Рассмотрим свободно-радикальные реакции с участием 1-адамантильного радикала:

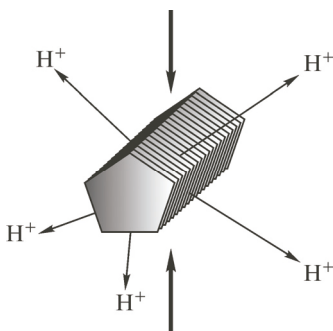
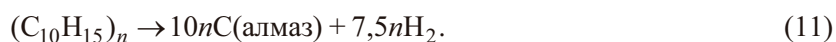
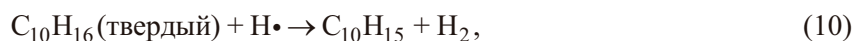


Рис. 5. Под воздействием ударной волны происходит фазовый переход адамантан—алмаз, но форма кристаллов образца не меняется. На основе этого эксперимента сделан вывод о разрыве связей С—Н, который происходит в первую очередь, а лишь затем, частично, на 70 % С—С в структуре адамантана



Реакция (9) сопровождается сильным эндотермическим эффектом: $\Delta_r H_{298,15}^0 = 436$ кДж/моль. Изменение стандартной энергии Гиббса при 2000 К составляет около 390 кДж/моль. 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 ($\Delta_r H_{298,15}^0 \approx 0,04$ кДж/моль), поэтому равновесие смещено в сторону продуктов реакции:

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

Здесь v_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, $\text{H}\cdot$ 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: $\Delta_r H_{298,15}^0 = -6,6$ кДж/моль. 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 адамантана. Оно происходит в ГТ.

Выделение энергии УВВ внутри частицы адамантана происходит в ГТ. При этом в окрестности ГТ (зоне реакции) образуются свободные радикалы: $\text{H}\cdot$, $\text{C}\cdot$, $\cdot\text{C} \equiv \text{C}\cdot$, адамантил-радикал и др. Взаимодействуя с молекулами адамантана, свободные радикалы образуют зародыши алмазных частиц и обеспечивают их рост (см. реакции (10) и (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 адамантана, 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 (7) становится пиролиз адамантана. При стандартном давлении пиролиз адамантана происходит уже при 660—675 °С [13]. 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 связей С—С и потерей водорода с изомеризацией в моноциклические ароматические углеводороды [13]. 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:

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

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

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

Здесь $V^\#$ и V_{adam} — парциальные молярные объемы активированного комплекса и алмаданта соответственно.

При ударно-волновом синтезе алмазов из алмаданта образуется водород (H , H_2). Водород легко диффундирует по кристаллической решетке алмаза и может выйти из кристалла (см. рис. 6). 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 ультрадисперсных 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 определить по формуле (16): $\tau = \langle x^2 \rangle / D \sim 10 \text{ с}$. Из конгломератов алмазных частиц и неалмазных 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.

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 (7) 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 неалмазных 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.

Идею проведения эксперимента по исследованию перехода адамантан—гексоген предложил Ю.Т. Павлюхин.

Работа выполнена в ЦКП Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Титов В.М., Прууэл Э.Р., Тен К.А., Лукьянчиков Л.А., Мерзиевский Л.А., Толочко Б.П., Жуланов В.В., Шехтман Л.И.* // Физика горения и взрыва. – 2011. – **47**, № 6. – С. 3 – 15.
<http://ssrc.inp.nsk.su/СКР/beamlines.html>
2. *Titov V.M., Tolochko B.P., Ten K.A., Lukyanchikov L.A., Zubkov P.I.* // In: Proc. of the NATO ARW on Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond. – St. Petersburg, 2004, Springer, 2005.
3. *Aulchenko V., Ponomarev S., Shekhtman L., Zhulanov V., Evdokov O., Tolochko B., Zhogin I., Ten K.* // NIM Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2003. – **513**, № 1-2 SPEC. ISS. – P. 388 – 393.
4. *Titov V.M., Tolochko B.P., Ten K.A., Lukyanchikov L.A., Prueel E.R.* // Diamond and Related Materials. – 2007. – **16**, N 12. – P. 2009 – 2013.
5. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986.
6. *Физика взрыва* / Под ред. Л.П. Орленко. – Изд. 3-е, испр. – В 2 т. Т. 1. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004.
7. *Гилев С.Д., Трубачев А.М.* // ЖТФ. – 2001. – **71**, № 9. – С. 123 – 127.
8. *Mang J.T., Skidmore C.B., Howe P.M., Hjelm R.P., Rieker T.P.* CP505, Shock Compression of Condensed Matter. / Ed. M.D. Furnish, L.C. Chhabildas, R.S. Hixson. – Am. Inst. Phys., 2000.
9. *Волков К.В., Даниленко В.В., Елин В.И.* // ФГФ. – 1990. – № 3. – С. 123 – 125.
10. *Афанасенков А.Н., Богомолов В.М., Воскобойников И.М.* // ПМТФ. – 1969. – № 4. – С. 137 – 141.
11. *Воскобойников И.М.* // ФГФ. – 2003. – № 6. – С. 119 – 126.
12. *Vijayakumar V., Carg A.B., Godwal B.K., Sikka S.K.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – **13**. – P.1961.
13. *Казанский Б.А., Шокова Э.А., Коростелева Т.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1968. – № 11. – С. 2640 – 2642.