

29. J. Golden e. a.— In: Shock Waves in Condensed Matter. New York, 1982, 72.  
30. А. И. Лапшин, В. Е. Бородаевский, С. С. Бацанов. ХВЭ, 1970, 4, 154.  
31. А. И. Лапшин, В. С. Лысаков, С. С. Бацанов.— В кн.: Материалы XIX совещания по люминесценции. Ч. I. Рига, 1970.  
32. А. И. Лапшин, Л. А. Сазонов, С. С. Бацанов. ХВЭ, 1971, 5, 346.  
33. С. С. Бацанов, И. А. Овсянникова, Н. А. Шестакова. ФХОМ, 1974, 1, 166.

Поступила в редакцию 27/III 1986

УДК 553.81.001.5

## К ВОПРОСУ О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА В ПРИРОДЕ

В. В. Соболев

(Днепропетровск)

Представления о происхождении алмаза в земных условиях систематизированы в три группы [1]. Суть гипотез, входящих в каждую из этих групп, состоит в следующем: 1) кристаллизация алмаза происходила в магматическом расплаве за счет попадающих органических углеводородов из вмещающих осадочных пород; 2) алмазы кристаллизовались на глубине в ультраосновных породах, которые были подвергнуты дезинтеграции в результате воздействия на них кимберлитовой магмы, при этом алмазы освобождались и увлекались вверх поднимающимся магматическим расплавом; 3) алмазы как минералы магматические кристаллизовались на глубине в щелочно-ультраосновной магме, из которой образуются кимберлитовые породы. Общее в этой группе гипотез то, что источником углерода алмазов служит ювенильный углерод, содержащийся в самой магме.

Находки алмазов в метеоритах послужили основанием выработать ряд предположений об истории их происхождения. Однако интенсивное развитие динамических методов синтеза алмаза стимулировало многих исследователей к поискам новых объяснений связи экспериментальных результатов с данными по исследованию алмазов в метеоритах. На основании этих работ была сформулирована общая точка зрения на происхождение алмазов: в углистых хондритах — за счет соударений в поясе астероидов, а в железных метеоритах — за счет космической катастрофы, раздробившей материнское метеоритное тело [2].

Главная идея гипотез о земном и внеземном происхождении алмазов состоит в необходимости генерации высоких статических или динамических давлений. Здесь нетрудно понять, что эта идея основывается на данных известной диаграммы состояния углерода [3].

В четвертую группу гипотез можно выделить развивающиеся в настоящее время представления о кристаллизации и росте алмаза в области его термодинамической неустойчивости. Обширный экспериментальный материал подтверждает возможность такого роста алмаза в расплаве [4], в жидкой фазе из перенасыщенного твердого раствора [5], в твердой фазе [6, 7], в том числе при атмосферном давлении [8], и в газовой фазе [9]. И все же, несмотря на такое обилие гипотез, теорий и экспериментальных результатов, до сих пор нельзя с уверенностью сказать, где и по какому механизму происходило зарождение кристаллов основной массы алмаза, связаны ли генетически между собой алмазы в метеоритах и в Земле, и, наконец, в какой термодинамической обстановке шел предпочтительный рост кристаллов алмаза.

В работе [10] приведены результаты исследований последних лет, свидетельствующие о широкой распространенности мелких алмазов на Земле. Автор предположил, что источником этих алмазов могут быть метеориты, но простой расчет показывает, что даже при ежегодном поступлении метеоритного материала массой  $5 \cdot 10^3$  т [11] в течение двух последних миллиардов лет они не смогли бы построить земную кору толще 10 см.

Что же касается предположения о космическом происхождении алмазов, то оно не лишено смысла, если учесть, что причина этому не метеориты, а состав компонентов протопланетного газопылевого облака.

Другими словами, предполагается, что в процессе формирования планет Солнечной системы в газопылевом комплексе находились мельчайшие пылинки алмаза, зародившиеся либо в чистых углеродных облаках, либо на инородных частицах в смешанном межзвездном газе.

Атомы углерода, образующие облака в межзвездном пространстве, подвергаются постоянному электромагнитному и радиоактивному излучению, идущему от звезд. В зависимости от интенсивности излучения атомы могут находиться в различных энергетических состояниях в пределах одной и той же электронной конфигурации. У атома углерода одними из таких состояний будут валентные. Конфигурация  $1s^2 2s^2 2p^2$  основного состояния может дать две свободные валентности. В этом состоянии атом углерода обладает энергией 0,3 эВ и может присоединять один или два одновалентных атома. Так образуются, например, радикалы  $\text{CH}$  и  $\text{CH}_2$ . Одноэлектронный переход  $2s \rightarrow 2p$  увеличивает число валентностей на две единицы. В образовавшейся при таком переходе конфигурации  $1s^2 2s 2p^3$  три  $2p$ -электрона и один  $2s$ -электрон. Они могут иметь любые спины, следовательно, образовать четыре свободные валентности с энергией, соответствующей степени возбуждения основного состояния — 4 эВ [12].

В облаках межзвездного газа (это могут быть чистые углеродные облака) всегда встречаются области, отличающиеся по своим характеристикам (плотность, температура и др.), в связи с чем уровень возбуждения атомов неодинаков во всем объеме газового облака. Там, где наблюдаются более плотные скопления, вероятность объединения атомов углерода станет выше и уменьшится вероятность разрушения этих объединений ультрафиолетовым излучением. Причем если даже допустить, что продолжительность жизни возникшего зародыша алмаза, не достигшего некоторого критического размера, будет короткой и он распадется, то этот акт объединения атомов в процессе формирования критического зародыша можно было бы назвать промежуточным. С момента первого акта объединения атомов ситуация в данном объеме газового облака изменится и уже не будет стационарной. Вероятность последующих объединений атомов с каждым актом растет, поскольку количество участвующих атомов постоянно увеличивается. Наконец наступит такой момент, когда один из актов объединения станет последним — появится способный расти устойчивый кристаллический зародыш алмаза.

Каждому объединению атомов в зародыши (имеется в виду любой из актов этого процесса) предшествует возбуждение атомов. После каждого перехода атома в основное состояние происходит немедленное его возбуждение в связи с постоянным источником возбуждения. Если среднее время жизни атома углерода в возбужденном состоянии укладывается в диапазон  $10^{-3} - 10^{-8}$  с, то не обязательно жизнь атома в метастабильном состоянии также прервется через  $10^{-3}$  с (квантовая механика «не запрещает» такому атому перейти в стационарное состояние спустя длительное время [13]). Метастабильные атомы, или возбужденные, — это атомы, «подготовленные» к объединению в кристаллическую структуру.

Принимая во внимание предыдущие рассуждения, можно предположить, что уровень энергии возбуждения атомов углерода в процессе образования кристаллических комплексов является своеобразным источником структурной информации для валентных электронов с той или иной ориентировкой  $sp^2$ -гибридных орбиталей.

При образовании углеродного комплекса выделяется энергия, равная разности суммы энергий атомов до объединения и комплекса атомов, поскольку атомы в комплексе, соединенные химической связью, обладают энергией, меньшей суммарной энергии атомов до объединения. Можно предположить также, что образование зародышей кристаллических

фаз будет наблюдаться в виде излучения, а само объединение атомов характеризоваться диапазоном энергий, лежащих в пределах от минимума величины возбуждения, необходимой для образования тетраэдрической симметрии, до максимума, когда объединение сильно возбужденных атомов друг с другом станет невозможным. Связь атомов будет осуществляться в таком направлении, при котором обеспечиваются максимальное перекрытие волновых функций электронов, образующих пару, и минимальное наложение функций электронов, входящих в разные пары, ибо при таком расположении достигается минимум энергии. Следовательно, у атома углерода с валентными электронами в состоянии  $p$  появляются определенные направления, вдоль которых образование химической связи наиболее выгодно энергетически [13].

Элементарная ячейка кубического алмаза имеет тетраэдрическую симметрию с четырьмя равноценными  $\sigma$ -связями с минимальной энергией состояния. При переходе одного  $2s$ -электрона в  $2p$ -оболочку получается конфигурация  $1s^2 2s 2p^3$ . Если главные, азимутальные и спиновые, квантовые числа у всех трех электронов одинаковы, то обязательно должны различаться хотя бы магнитные квантовые числа  $m_l$  [13]. При  $l = 1$  ( $l$  — орбитальное квантовое число)  $m_l$  может принимать три значения: 1; 0; -1. Различные магнитные квантовые числа отвечают разному пространственному расположению электронных облаков. Если последние разделены в пространстве, то электроны в среднем находятся дальше друг от друга, чем в случае, когда бы эти облака вероятности накладывались одно на другое. В связи с этим и потенциальная энергия отталкивания будет меньше, поскольку она обратно пропорциональна расстоянию между электронами. Из сказанного следует, что в случае, когда все три спина  $2p$ -электронов параллельны, их энергия меньше энергии системы из трех электронов, когда два из них имеют антипараллельные спины. Таким образом, можно предположить, что в условиях межзвездной среды образованию кристаллических форм углерода всегда будут предшествовать состояния возбужденных атомов, соответствующие тетраэдрической симметрии электронных облаков вероятности, что в конце концов приведет к получению кубического алмаза.

Центрами кристаллизации за счет поляризующего действия могут стать ионы углерода. Действуя на нейтральные молекулы, они становятся центрами окружения, образуя достаточно устойчивую группу молекул, вокруг которой может начаться рост алмазного кристалла.

В смешанных облаках межзвездного газа рост частиц алмаза вероятнее всего будет протекать на подложках. Атомы углерода легко адсорбируются пылинками, в связи с чем в газопылевых облаках часть углерода входит в атомарном или молекулярном виде в состав пылинок. Активными центрами роста могут быть молекулы кремния, металлов, образовавшиеся ионы комплексов углерода с водородом, азотом и т. д. Включения углеродных атомов могут стать источниками, инициирующими рост алмазных частиц. Такой механизм, как известно [14], требует меньших энергетических затрат по сравнению с механизмом гомогенного зарождения. Интерес представляют смешанные облака, в которых наряду с сильно возбужденными атомами существуют нейтральные атомы или молекулы, которые, как показано выше, имеют тенденцию скапливаться около ионизированных атомов. В таких скоплениях будут легко образовываться новые молекулы, кристаллические структуры, различные соединения и т. д. Известно, что размеры диэлектрических частиц в пылевых облаках (может быть, и алмазных?) составили в среднем 0,8 мкм [15].

Сейчас известен ряд работ, описывающих гомогенную кристаллизацию алмаза в парах углеводородов [16], образованных электроразрядом или при лазерном нагреве. Однако есть основания сомневаться в том, что процесс кристаллизации шел по гомогенному пути, предполагающему зарождение кристалла в чистом углеродном газе, получение которого весьма проблематично. В связи с этим эксперименты по синтезу алмаза

в парах углеводородов [16], в плазме [17], при детонации ВВ [18, 19], из ионов углерода различных энергий путем осаждения на подложки [20] было бы правильным отнести все-таки к гетерогенному зарождению алмаза, поскольку во всех перечисленных экспериментах, несмотря на тщательное вакуумирование, присутствовали молекулы воздуха и других веществ. Особенно это касается условий кристаллизации при взрыве зарядов ВВ.

В межзвездных облаках реализация гомогенного и гетерогенного зарождения может быть инициирована за счет увеличения плотности частиц в единице объема. Повышение плотности газа может происходить при охлаждении и сжатии газа после прохождения УВ. В этом случае температура будет иметь кратковременное повышение. После излучения газ быстро возвращается к исходной температуре. Давление в остывающем газе падает, газ сжимается. Поэтому УВ увеличивает плотность межзвездного газа в десятки и сотни раз [15]. Любое слабое уплотнение в межзвездной среде не «рассасывается», а самопроизвольно усиливается со временем [21]. В газовых облаках источником зарождения УВ могут быть сами облака, например, в случае их столкновения. Другая возможность связана со взрывами звезд на поздних этапах их эволюции.

Если допустить возможность кристаллизации алмаза в межзвездном газовом или газопылевом облаке, то неизбежно допущение и наличия алмазных частиц в протопланетном облаке, исходным материалом которого служила межзвездная среда.

Химический состав пылинок межзвездного газа predetermined составил каменных веществ Солнечной системы (металлы, окислы, силикаты). Участие алмазных пылинок в создании минеральной среды для планет предполагает и закономерное распределение их в теле Земли за счет неоднородного элементного состава во вращающемся протопланетном облаке. Расселившись в теле Земли, а возможно и других планет, микролиты алмаза сохраняются очень долго, проходя в породах необходимые этапы консервации и адаптации. «Любые процессы перекристаллизации исходных пород, содержащих микролиты алмаза, протекающие при низкой фугитивности кислорода, должны приводить к укрупнению алмаза» [22]. Рост алмаза может протекать в различных термодинамических условиях и средах, поэтому сейчас справедливо отметить вероятность реализации в Земле всех способов в зависимости от термодинамической обстановки в данном регионе.

Кристаллизация основной массы алмаза в межзвездной среде и наличие частиц алмаза в «строительном материале» для планет объясняют повсеместное расселение его на поверхности Земли и присутствие в других телах Солнечной системы, например в метеоритах. Поскольку материнское тело метеоритов — это по сути часть «несостоявшейся» планеты, то и времени, и условий не было для реализации дальнейшего роста алмазных частиц. Эти частицы остались на уровне законсервированных микролитов. Следовательно, можно считать, что алмазы в метеоритах — ровесники земным алмазам (если метеориты образовались из протопланетного материала Солнечной системы).

Многие уникальные источники промышленной добычи алмазов явились следствием наиболее благоприятного сочетания многих факторов: минерального состава среды, источника углерода, температуры и др. Однако сочетание этих же факторов, но с другими параметрами может стать причиной отсутствия алмаза или наличия только мелких его кристаллов — реликтов протопланетного облака.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Л. Орлов. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1984.
2. М. Е. Lipschutz, E. Geoch Anders. *Cosmohim. Acta*, 1961, 24, 1/2.
3. О. И. Лейпунский. *Усп. химии*, 1938, 8, 1519.
4. А. В. Бочко, Б. В. Дерягин. *Докл. АН СССР*, 1968, 181, 6, 1378.
5. A. R. Patel, K. A. Cherian. *Pramana. India*, 1984, 22, 34, 377.

6. В. В. Соболев, Р. П. Дидык, В. Я. Слободской и др. ФГВ, 1983, 19, 5, 138.
7. Н. С. Турманидзе.— В кн.: Международный семинар «Сверхтвердые материалы». Т. 1. Киев, 1981.
8. В. В. Соболев, В. Я. Слободской. Кристаллография, 1985, 30, 6, 1213.
9. Кристаллизация алмаза/Д. В. Федосеев, Б. В. Дерягин, И. Г. Варшавская, А. С. Семенова-Тян-Шанская. М.: Наука, 1984.
10. Ю. А. Бурмин. Природа, 1983, 11, 46.
11. Физика космоса. М.: Сов. энцикл., 1976.
12. М. Г. Веселов. Элементарная квантовая теория атомов и молекул. М.: Физматгиз, 1962.
13. Д. И. Блохинцев. Основы квантовой механики. М.: Высш. шк., 1963.
14. О. Г. Козлова. Рост и морфология кристаллов. М.: Изд-во МГУ, 1972.
15. С. Б. Пикельнер. Физика межзвездной среды. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
16. Д. В. Федосеев. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, 6, 2157.
17. Г. И. Саввакин. Алмазы и сверхтвердые материалы, 1981, 4, 1.
18. В. Н. Дробышев. ФГВ, 1983, 19, 5, 158.
19. А. М. Ставер, Н. В. Губарева, А. И. Лямкин и др. ФГВ, 1984, 20, 5, 100.
20. Э. Ф. Чайковский, В. М. Пузиков, А. В. Семенов. Кристаллография, 1981, 26, 1, 219.
21. Л. Э. Гуревич, А. Д. Чернин. Введение в космогонию. М.: Наука, 1977.
22. Ф. А. Летников. Докл. АН СССР, 1983, 271, 2, 433.

Поступила в редакцию 23/IV 1986

УДК 523.51

## ОЖИДАЕМЫЙ РАЗМЕР КРАТЕРА ПРИ УДАРЕ МИКРОМЕТЕОРИТА

*М. М. Русаков, М. А. Лебедев*  
(Челябинск)

В связи с запуском в окрестности кометы Галлея аппаратов «Вега» возрос интерес к воздействию микрометеоритов на конструкции космических аппаратов. Появились работы, в которых численным расчетом определяются размеры кратеров и сквозных отверстий в защитных экранах в зависимости от массы и плотности метеорных частиц при ударе со скоростью встречи 80 км/с [1, 2]. В других работах сделаны попытки экстраполировать до больших скоростей экспериментальные результаты, полученные при скоростях удара до 10—15 км/с [3—6].

Авторы настоящей работы изучали воздействие компактной массы (сгустка частиц вольфрама плотностью до  $1 \text{ г/см}^3$ ) со скоростью до 27 км/с на преграды из различных конструкционных материалов. Сгусток длиной около 10 мм и диаметром 5, 10 или 15 мм подводился к преграде по трубке из оргстекла с толщиной стенок 1,5 и длиной 100 мм, заполненной воздухом при нормальных условиях. При этом установлено, что, несмотря на превышение массовой плотности кинетической энергии сгустка в  $\sim 60$  раз, а объемной в  $\sim 40$  раз над плотностью энергии тринитротолуола, механизм взаимодействия сгустка с преградой не носит полностью взрывного характера: энергия, выделяющаяся в форме взрыва, не превышает 30% от кинетической энергии сгустка [7, 8]. Величина реактивного импульса при ударе по стальной преграде в 2,6 раза превышает количество движения сгустка, а потеря массы преградой при этом составляет 8,6 г [9]. Отметим, что даже вся кинетическая энергия сгустка ( $\sim 50 \text{ кДж}$ ) составляет не более 0,8 от энергии, необходимой для нагрева, плавления и испарения теряемой стальной преградой массы. Это указывает на то, что только часть выбрасываемой массы преграды плавится и испаряется. Другая часть механически дробится, и ее количество может существенно зависеть от прочностных свойств материала преграды.

В работе [10] по результатам опытов найдены полуэмпирические зависимости объема, диаметра и глубины кратера в преграде от параметров ударника. В последнее время проведены экстраполяция полу-