

УДК 548.5 + 536.421.5.1

## МЕХАНИЗМ АЛМАЗООБРАЗОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОВ-КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2004 г. В. А. Петровский, С. А. Трошев, А. Е. Сухарев

Представлено академиком Н.П. Юшкиным 28.01.2004 г.

Поступило 18.02.2004 г.

Процесс образования алмаза из графита в системе углерод–металл рассматривался неоднократно [1–7]. Однако механизм фазового превращения графита в алмаз в присутствии различных катализаторов до сих пор не вполне ясен.

В данной работе в рамках симметричного подхода колебательных систем [8] в присутствии металла, выполняющего роль растворителей-катализаторов (МК), рассматривается процесс алмазообразования, основанный на теории поверхности потенциальной энергии и теории протекания [9], в представлении о взаимосвязанности процессов в системе алмаз–МК–графит. При этом учитывались общие топологические свойства поверхности потенциальной энергии и наличие элементов симметрии нормальных колебаний, которые сохраняются при переходе через метастабильное состояние взаимодействующих атомов и молекул системы кристалл–среда по определенному пути элементарного акта.

Кристалл представляет собой источник  $3S$  высокочастотных колебаний, соответствующих симметрии кристалла, с длинами волн порядка параметра кристаллической решетки ( $\omega \sim 10^{12}$ – $10^{13}$  Гц). Эти волны способны распространяться в глубь расплава (раствора) и оказывать организующее влияние на строительный комплекс частиц в адсорбционном пограничном слое (АПС). Глубина проникновения волн (фононный скин-слой  $\delta_{L,T}$ ) в расплав определяется поляризацией волны ( $T, L$ ), ее частотой ( $\omega$ ) и кинематической вязкостью расплава ( $\nu$ ) [10].

Если в качестве  $\omega_L, \omega_T$  взять указанные выше частоты и кинематическую вязкость расплава МК + углерод при условиях алмазообразования, получим  $\langle \delta_{L,T} \rangle \approx 10^{-7}$  см, что соответствует толщине АПС. Таким образом, механизм и скорость процесса роста алмаза определяются взаимодействиями в системе, состоящей из атомов МК, уг-

лерода и кристалла алмаза в области АПС. При этом потенциальная энергия взаимодействия, определяющая нормальные колебания, представляет собой многомерную гиперповерхность (поверхность потенциальной энергии – ППЭ).

Система, содержащая  $N$  атомов, в общем случае имеет  $z = 3N - 6$  внутренних колебательных степеней свободы  $q_i, i = 1, 2, \dots, z$ , которые выбирают различными способами, а также шесть вращательных и поступательных степеней свободы движения системы как целого. Потенциал  $U$  ядер атомов (т.е. ППЭ) является функцией колебательных степеней свободы:  $U = U(q_i)$ . Он входит в ядерное уравнение движения (эволюции) системы и наряду с оператором кинетической энергии ядер  $T$  составляет ядерный гамильтониан  $H_{ад}$ :

$$H_{ад}(q_i) = T + U(q_i). \quad (1)$$

В квантово-химическом расчете ППЭ  $U_k(q_i)$  для  $k$ -го электронного состояния находят из уравнения Шредингера:

$$[H_e(x_n/q_i) - U_k(q_i)]\Psi_k(x_n/q_i) = 0, \quad (2)$$

в котором электронный гамильтониан  $H_e$  и электронная волновая функция  $\Psi_k$  зависят от координат электронов  $x_n$ , а координаты ядер являются параметрами. Уравнение (2) решается многократно для различных совокупностей параметров  $q_i$ , т.е. для различных фиксированных ядерных конфигураций. Получаемая в результате ППЭ  $U_k(q_i)$  называется электронным термом. Соотношения (1), (2) являются математическим выражением адиабатического приближения.

Поверхность потенциальной энергии представляет собой многомерный геометрический объект. Ее основные элементы – стационарные точки (минимумы и седловые точки), хребты и долины – непосредственно связаны с описанием устойчивых состояний молекулярной системы и переходов между ними. Стационарные точки на ППЭ удовлетворяют уравнению

$$\frac{\partial U}{\partial q_i} = 0. \quad (3)$$

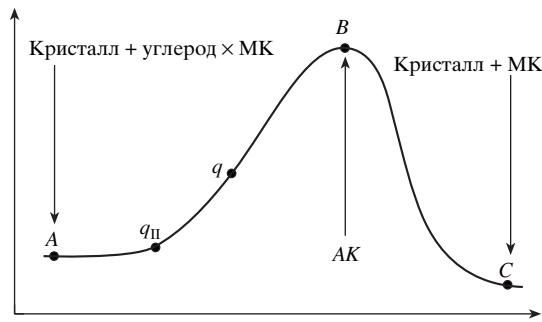


Рис. 1. Изменение потенциальной энергии вдоль координаты кристаллогенетического процесса.

Матрица вторых производных соответствует уравнению

$$F = \left\| \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right\| \quad (4)$$

и в минимумах имеет только положительные собственные значения. В седловых (перевальных) точках она имеет одно отрицательное собственное значение и  $z-1$  положительных. Стационарные точки, в которых  $F$  имеет более одного отрицательного собственного значения, называются седловыми точками высшего порядка (второго, третьего и т.д.) или, согласно топографической интерпретации, вершинами. Асимптотическая область (дно долины) характеризуется одним нулевым собственным значением матрицы  $F$ . Соответствующий собственный вектор определяет асимптотическое направление долины. Предположим, что для всех  $q_i$ , за исключением одной  $q$  (координата процесса), условие (3) выполняется. Тогда потенциальную энергию системы в качестве функции координаты кристаллогенетического процесса  $q$  можно изобразить так, как это показано на рис. 1. Путь вдоль координаты кристаллогенетического процесса состоит из двух частей. Первая часть начинается от точки минимума  $A$ , соответствующей дну долины ППЭ и отвечающей состоянию кристалл + углерод  $\times$  МК (исходному состоянию системы), и заканчивается в седловой точке  $B$ , которая отвечает активированному комплексу. Вторая часть пути начинается от седловой точки  $B$  и заканчивается в дне долины (точке  $C$ ), ведущей в состоянии кристалл + МК, т.е. в конечном состоянии системы. Топология ППЭ в принципе допускает множество путей кристаллогенетического процесса, однако согласно законам квантовой механики и теории групп наиболее вероятен такой путь процесса, при котором сохраняется наибольшее число элементов симметрии, обнаруживаемых в конечном состоянии (структура кристаллической решетки).

Кинетика роста кристалла определяется взаимодействием комплекса углерод  $\times$  МК с кристал-

лом в области АПС. Данный комплекс в асимптотических областях имеет свой набор нормальных колебаний, отличающихся от нормальных колебаний решетки. В седловых точках координаты кристаллогенетического процесса (области АПС) при взаимодействии комплекса с фонами, излучаемыми кристаллом, возникает перестройка его конфигурации, изменяется спектр нормальных колебаний комплекса, что приводит к разрыву связей с металлом-катализатором и к последующему встраиванию атомов углерода в грань кристалла. Определенные выше изменения спектра нормальных колебаний требуют преодоления некоторого энергетического барьера (энергии активации), зависящего от всех нормальных колебаний системы. Установление механизма кристаллогенеза в первую очередь связано с выяснением того, как ядра могут перейти из одной долины ППЭ в другую. Возможные направления перестройки ядерной конфигурации определяются правилами отбора допустимой симметрии нормальных колебаний в системе и высотой энергетического барьера.

Сформулируем правила отбора по аналогии с правилами Р. Пирсона, Ф. Басоло [11, 12] для оценки величины энергетического барьера для различных путей кристаллогенетического процесса. Запишем выражение, связывающее энергию системы кристалл–среда ( $E$ ) с малым смещением вдоль координаты процесса  $Q = q_0 - q$  и включающее члены, зависящие от симметрии нормальных колебаний. В соответствии с теорией возмущений ядерный гамильтониан системы записываем в виде ряда

$$H = H_0 + \frac{\partial U}{\partial Q} Q + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial Q^2} Q^2 + \dots, \quad (5)$$

где  $H_0$  – исходный невозмущенный гамильтониан в произвольной точке асимптотической долины,  $U$  – энергия ППЭ, а  $Q$  – малое смещение вдоль координаты процесса.

Гамильтониан системы должен быть полностью симметричным, т.е. инвариантным по отношению ко всем операциям симметрии системы. Энергия системы запишется в следующем виде:

$$E = E_0 + \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial U}{\partial Q} \right| \Psi_0 \right\rangle Q + \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial^2 U}{\partial Q^2} \right| \Psi_0 \right\rangle \frac{Q^2}{2} + \sum_r \frac{\left[ \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial U}{\partial Q} \right| \Psi_r \right\rangle Q \right]^2}{E_0 - E_r}, \quad (6)$$

где  $E_0, \Psi_0$  – начальная энергия и волновая функция в точке  $q_0$  (точка А на рис. 1). А волновая функция системы определяется уравнением

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_r \frac{\langle \Psi_0 | \frac{\partial U}{\partial Q} | \Psi_r \rangle Q}{E_0 - E_r} \Psi_r. \quad (7)$$

Как известно, интегрирование по всему пространству дает ненулевой результат только тогда, когда подынтегральные выражения полносимметричны. Таким образом, вклад в координату процесса кристаллогенеза могут давать только симметричные перемещения ядер.

Третий член уравнения (6) всегда повышает величину  $E$ , а последний член приводит к ее уменьшению. Однако отличие интеграла (7) от нуля возможно только в случаях, если выполняется условие

$$\Gamma_{\Psi_0} \times \Gamma_{\Psi_r} \subset \Gamma_Q, \quad (8)$$

т.е. эффективными могут быть лишь те возбужденные состояния системы кристалл–среда, симметрия которых соответствует симметрии основных состояний и координате кристаллогенетического процесса.

Изменение симметрии нормальных колебаний возможно благодаря тому, что в седловых точках координаты кристаллогенетического процесса всегда выполняется условие (3), т.е. конфигурация ядер допускает произвольную симметрию, а следовательно, и ее перестройку в конечное состояние, соответствующее спектру колебаний кристалла (фононов). В точках максимума или минимума координаты процесса (седловых точках) движения ядер могут стать несимметричными, но в восходящих или нисходящих ветвях (рис. 1) вновь обретут симметричность. Это может произойти лишь потому, что происходит уменьшение симметрии и меняется точечная группа. Это свойство несимметричного колебания.

Особая роль в процессе алмазообразования принадлежит структуре и степени упорядочения расплава [13, 14, 7]. Установлено влияние металла-катализатора на деформацию (гофрирование [15]) решетки графита, при котором графит становится таким же сопряженным с ГЦК-решеткой катализатора, как и алмаз [10]. При определенных термобарических условиях в результате взаимодействия атомов углерода в графите с атомами металлов (Me) – переходных металлов VIII группы периодической системы элементов – образуются различные карбидные комплексы (КК): Me–C, Me–MeC, MeC–C. Образование данных комплексов становится возможным только в случае, если колебательные симметрии Me, карбидных комплексов и алмаза имеют схожие элементы. Потенциальная энергия КК связана с хаоти-

чески расположенными атомами МК и графита в расплаве и является случайной функцией координат. Если энергия КК невелика, он может совершать движения лишь в ограниченной области пространства. При достаточно большой энергии он получает возможность двигаться, огибая области, в которых движение энергетически запрещено. Отсюда видно, что движение КК в металлической пленке соответствует задаче об определении уровня протекания [9]. Необходимо найти уровень протекания  $E_{КК}$ , поскольку только те КК, которые имеют энергию больше, чем  $E_{КК}$ , могут принимать участие в диффузионном процессе. Потенциальные барьеры в силу соответствия элементов симметрии КК графита и металла понижаются (6). Соответственно, увеличивается скорость переноса КК сквозь металлическую пленку, что объясняет противоречие между скоростью роста кристалла и диффузионными процессами (расчетная величина скорости роста кристалла, определяемая только диффузией углерода, значительно ниже реальной).

Согласно модели ППЭ, на границе алмаз–металлическая пленка (АПС) за счет фононного взаимодействия между кристаллом и расплавом происходит изменение топологии ППЭ в соответствии с симметрией алмаза, что приводит к уменьшению энергии активации (6), (7) и растворимости алмаза. Изменение симметрии нормальных колебаний КК происходит в седловой точке АК пути кристаллогенетического процесса, в которой в результате перестройки происходит разделение атомов МК и углерода. Атом углерода в результате взаимодействия с фононным скин-слоем кристалла встраивается в матрицу алмаза, а МК остается в области металлической пленки. С течением времени толщина металлической пленки вокруг растущего кристалла алмаза увеличивается [14]. Состав металлической пленки гетерогенен. Так, по данным экспериментального наблюдения [7] имеются области, состоящие из Mn, Ni, Ca, Si, а также с переменным содержанием Mn, Ni. Пленка со стороны графитовой фазы более размыта. Энергия активации ППЭ на этой границе больше энергии активации в АПС. Таким образом, при определенных  $TP$ -параметрах растворимость алмаза на границе кристалл–металлическая пленка меньше, чем у графита, тем самым создается пересыщение расплава к алмазу.

Таким образом, повышение температуры открывает новые колебательные моды в системе и увеличивает вероятность перехода карбидного комплекса через энергетический барьер координаты кристаллогенетического процесса. Это объясняет зависимость скорости роста алмаза от термобарических параметров. Каждая грань кристалла имеет свою топологию ППЭ, что приводит к различию скоростей их роста. Примеси, находящиеся в расплаве, изменяют топологию ППЭ,

симметрию нормальных колебаний в системе и, следовательно, влияют на скорость роста и дефектность кристалла. В некоторых случаях примеси могут модифицировать ППЭ с образованием нескольких седловин координаты процесса, изменяя тем самым не только скорость роста, но и форму кристалла. Карбидные комплексы ( $\text{Fe}(\text{Fe}_3\text{C}_2)$ ,  $\text{Mn}(\text{Mn}_3\text{C}_2)$ ,  $\text{Cr}(\text{Cr}_3\text{C}_2)$  и др.), имеющие гранецентрированную кубическую решетку (их группа симметрии соответствует симметрии кристалла алмаза), могут встраиваться в матрицу кристалла в виде включений. Алмазообразующие процессы в системах в присутствии других катализаторов (например, водорода) можно также объяснить в рамках рассматриваемой модели. Водород в данном случае образует водородно-углеродные комплексы по аналогии с карбидными комплексами металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 03–05–64382), НШ: 2250–2003–5.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Верецагин Л.Ф., Калашиников Я.А., Фекличев Е.М. и др.* // ДАН. 1965. Т. 162. № 5. С. 1027–1029.
2. *Giardini A.A., Tydings J.E.* // Amer. Miner. 1962. V. 47. P. 1393.
3. *Бокий Г.Б., Волков А.И., Зубков В.М.* // Алмазы. 1969. № 2. С. 3–6.
4. *Литвин Ю.А., Бутузов В.П.* // Рост кристаллов. 1972. Т. 9. С. 65–69.
5. *Самойлович М.И., Санжарлинский Н.Г., Лаптев В.А. и др.* В кн.: Синтез минералов. М.: Недра, 1987. С. 301–486.
6. *Петровский В.А., Самойлович М.И., Шилов Ю.А.* В сб.: Закономерности эволюции земной коры. Тр. Междунар. конф. СПб., 1996. Т. 2. С. 291.
7. *Петровский В.А., Самойлович М.И., Филиппов В.Н. и др.* Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2001. № 30. С. 50–65 (Тр. Института геологии Коми НЦ УрО РАН; Вып. 107).
8. *Петровский В.А., Мальцев А.С., Трошев С.А.* Роль колебательной симметрии в процессах самоорганизации системы “кристалл–среда”. Сыктывкар: Геопринт, 1996. 23 с.
9. *Broadbent S.R., Hammersley J.H.* // Proc. Cambridge. Phil. Soc. 1957. V. 53. P. 6292.
10. *Кузин Н.Н.* // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 2. С. 173–177.
11. *Пирсон Р., Басоло Ф.* Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971. 592 с.
12. *Пирсон Р.* Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979. 590 с.
13. *Семенова-Тян-Шанская А.С., Федосеев Д.В.* // ДАН. 1984. Т. 274. № 2. С. 320–323.
14. Синтез минералов / Под ред. Б.А. Дороговина. Александров: ВНИИСИМС, 2000. Т. 3. 416 с.
15. *Lonsdale K., Millidge H.I., Naave E.* // Miner. Mag. 1959. № 1. P. 185–201.