

# НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ГЕНЕЗИСА УГЛЕРОДА ВО ВСЕЛЕННОЙ

А.Л. Верещагин

*На основании данных по энтальпии образования детонационных наноалмазов (ДНА) и их реакционной способности с газовыми средами сделаны предположения о роли ДНА в образовании соединений углерода на начальных стадиях формирования Вселенной.*

## ВВЕДЕНИЕ

Еще Грейнером [1] отмечалось сходство детонационных наноалмазов (ДНА) с алмазами метеоритного происхождения. В настоящее время полагают, что алмазы в космосе образуются при космических взрывах сверхновых звезд [2] в периферийной области красных звезд-гигантов [3] и при ударном столкновении углеродсодержащих метеоритов [4]. Аламандола с коллегами [5 - 6] считают, что углерод межзвездных облаков содержит до 20% наноалмазов.

Однако ряд исследователей отвергают существование наноалмазов в межзвездном пространстве. Их мнение основывается на данных ультрафиолетовой спектроскопии соединений углерода в межзвездных пылевых облаках. Там была обнаружена необычайно широкая полоса в области спектра вблизи 217 нм и высказано предположение, что это связано с наличием графита, полициклических молекул типа нафталина или мелких фуллеренов, например  $C_{60}$ . Однако ни одно из них полностью не отвечало характеру поглощения.

В 1997 г. Энрард предположил [7], что адекватный характер поглощения света должны проявлять; большие фуллерены ( $C_{60}$ ,  $C_{240}$ ,  $C_{540}$  и т.д.), покрытые льдом. В этих фуллеренах при не слишком больших размерах (менее 20 нм) слабосвязанные электроны имеют колебательные уровни, отвечающие переходам в УФ области спектра. Поэтому пылевые облака из таких углеродных продуктов могли бы характеризоваться поглощением в ультрафиолетовой части спектра. Им было предположено, что молекулярные кристаллы углерода рождаются в атмосферах звезд и вначале имеют структуру алмаза, которые затем гидратируются молекулами воды. Однако Вдовяк [8] полагает, что в действительности необычное поглощение вызывается скоплениями крупных молекул нафталиноподобных веществ.

Результаты программы исследований с инфракрасным космическим телескопом (ISO) также не позволили прийти к опреде-

ленному мнению по этой проблеме: предполагалось наличие фуллеренов [9], наноалмазов [10], смеси аллотропных модификаций углерода [11-12].

Первые исследования состава межзвездной пыли, проведенные космическим аппаратом "Stardust" с пятью частицами пыли, показали наличие полимерных гетероароматических соединений [13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для представленных ниже расчетов были использованы следующие исходные данные:

- расчетное значение энтальпии образования детонационных наноалмазов + 41,173 кДж/моль;
- участие ДНА в реакции с водородом и азотом при 573 К с выделением синильной кислоты;
- по морфологии ДНА, полученный в земных условиях, представляет собой застывшую алмазную пену с газовыми включениями азота и водорода под давлением в 200 раз выше атмосферного [14].

Реакции детонационных наноалмазов с водородом (протоном). При взрыве звезд, богатых углеродом, наноалмазы должны формироваться из газообразного углерода через жидкую фазу в среде водорода и гелия. Поэтому будет кристаллизоваться не чистый углерод, а его раствор с водородом и гелием. Процесс кристаллизации капель алмаза будет идти с поверхности.

Вследствие разницы плотностей жидкого и кристаллического алмазов ( $3,22 \text{ г/см}^3$  против  $3,515 \text{ г/см}^3$  у кристаллического) при таком характере процесса кристаллизации внутри частиц могут образовываться пустоты. Эти пустоты будут заполняться водородом и гелием. Установлено, что алмазы в космическом пространстве имеют критический размер  $2,9...3 \text{ нм}$  [15,16]. В таком случае внутренний диаметр полости будет составлять не менее  $1,54 \text{ нм}$ , а толщина стенок - не менее  $0,78 \text{ нм}$  (или примерно 5 длин связи С-С) (предполагая, что плотность звездного алма-

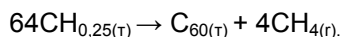
## НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ГЕНЕЗИСА УГЛЕРОДА ВО ВСЕЛЕННОЙ

за будет равна плотности ДНА -  $3,05 \text{ г/см}^3$ ). Аномально большие значения кривизны поверхности и расклинивающего давления частиц ДНА обуславливают их высокую реакционную способность.

Водород, находящийся внутри при повышенном давлении (по нашим оценкам для ДНА до 20 МПа) может выходить на поверхность частиц и десорбироваться в виде молекул метана. Это будет приводить к уменьшению толщины стенок алмазных частиц. В этом же направлении протекает взаимодействие атомарного и молекулярного водорода, не находящегося внутри частиц ДНА (выделяющегося в процессах деятельности звезд), с поверхностью алмазных наночастиц, в результате чего может начаться дальнейшее уменьшение толщины стенки. Предельным случаем этого превращения является образование одномерной замкнутой структуры (типа фуллерена) с переходом углерода из  $sp^3$  в  $sp^2$  состояние с последующим гидрированием высокоэнергичными молекулами водорода или протонами и преобразованием в плоские полициклические фрагменты типа молекул нафталина.

Термодинамическая вероятность протекания такой реакции достаточно велика, так как стандартная энтальпия образования фуллерена  $C_{60}$  составляет  $+2346 \pm 12 \text{ кДж/моль}$  [17] или  $+3,258 \text{ МДж/кг}$ . В то же время по нашим расчетам предельное значение энтальпии образования ультрадисперсного алмаза составляет  $+41,1 \text{ кДж/моль}$  или  $+3,425 \text{ МДж/кг}$  (алмаза в стандартном состоянии  $+0,158 \text{ МДж/кг}$ ).

Для оценки такого превращения сделаем следующие допущения. Ультрадисперсный алмаз звездного происхождения состоит только из углерода и водорода на его поверхности. Принимая во внимание, что для частиц размером нм доля поверхностных атомов составляет примерно 25% и что некомпенсированные связи атомов углерода будут связаны с атомами водорода, получим брутто формулу алмаза  $CH_{0,25}$ . Тогда уравнение предполагаемой реакции образования фуллерена  $C_{60}$  будет иметь вид:

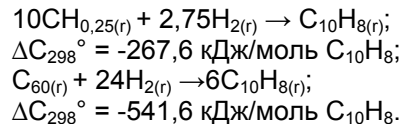


С учетом этих допущений, получим значение минус  $3692,8 \text{ кДж/моль}$   $C_{60}$  для изобарно - изотермического потенциала при стандартных условиях. Таким образом, из ультрадисперсных алмазов с позиций термодинамики возможно образование фуллере-

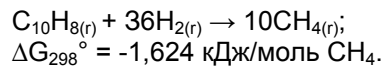
нов.

Вероятно, образование фуллеренов непосредственно и в процессе детонации. В пользу этого предположения свидетельствуют данные по обнаружению в конденсированных продуктах детонации углеродсодержащих взрывчатых веществ небольших количеств фуллеренов  $C_{60}$  [18,19], т.е. принципиально возможно образование и фуллеренов в космических взрывах.

Термодинамически возможно превращение и фазы ДНА, и фуллерена в нафталиновые структуры. Однако скорость этих процессов может быть очень незначительной вследствие низких температур межзвездного пространства, но высокая кинетическая энергия сталкивающихся частиц может компенсировать низкую температуру окружающего пространства:

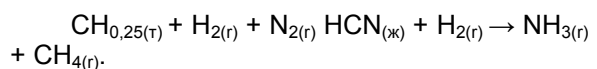


Термодинамически возможно и последующее гидрирование ароматических полициклических структур до метана, но, более вероятно, с участием атомарного водорода или по более сложному механизму:

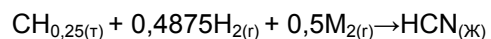


Нагревание частиц ДНА выше температуры  $1473 \text{ К}$  под влиянием высокоэнергетических космических частиц должно приводить к графитизации ДНА.

**Реакции детонационных наноалмазов с азотом (серой) и водородом (протоном).** Так как ДНА способны реагировать с  $N_2$  в мягких условиях [20], то при его наличии в продуктах реакции могут быть обнаружены циановодород, аммиак и метан:

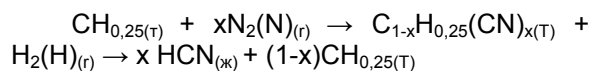


При этом следует отметить, что механизм образования циановодорода должен включать несколько стадий. Термодинамически образование HCN в процессе



невозможно по термодинамическим соображениям, так как изобарно-изотермический

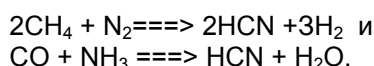
потенциал положителен: + 70 кДж/моль HCN. Термодинамически более предпочтительно образование циановодорода их нитрилов - циана, дициана или дицианацетилена. Принимая полученные данные по образованию циановодорода из ДНА в лабораторных условиях, можно предположить, что N<sub>2</sub> диссоциативно хемосорбируется на поверхности ДНА с образованием нитрильных групп, которые гидрируются H<sub>2</sub> (возможно также атомарным водородом) с выделением циановодорода. Наноразмер алмаза предполагает и очень высокую кривизну поверхности, что будет, по-видимому, способствовать диссоциации адсорбированных двухатомных молекул на атомы. Соответствующий механизм превращения можно представить в следующем виде:



и т.д. до полного превращения углерода алмаза в синильную кислоту.

Наблюдавшееся образование синильной кислоты в мягких условиях может дать дополнительные данные для рассмотрения начальных стадий генезиса углерода во Вселенной.

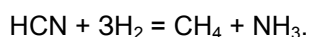
Так согласно теории зарождения жизни на Земле по данным S. Miller [21-22], образование HCN происходит в электрическом разряде:



С учетом представленных данных синильная кислота образуется и в более мягких условиях, что может дополнить теорию новым подходом.

Далее, в состав атмосферы планет-гигантов Солнечной системы входят аммиак и метан в мольном соотношении примерно 1:1 [23] (таблица 1).

Точно такое же соотношение между этими газами наблюдается при восстановлении синильной кислоты водородом



С учетом этих данных можно предположить, что на первой стадии формирования планет-гигантов Солнечной системы первоначально образовывалась из ультрадисперсного углерода, водорода и азота синильная кислота, которая затем восстанавливалась

до аммиака и метана [24].

Можно допустить также и взаимодействие ультрадисперсных алмазов с серой с образованием молекул C<sub>8</sub>, определяемых спектрально в межзвездных облаках:

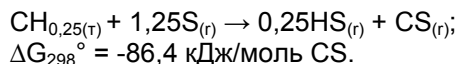


Таблица 1  
Состав газовой атмосферы планет-гигантов Солнечной системы

Планета	Состав атмосферы [23]
Юпитер	H <sub>2</sub> – 89,8%; He-10,2% примеси (ppm): Метан CH <sub>4</sub> • 3000; Аммиак NH <sub>3</sub> - 260; HD - 28; C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - 5,8; H <sub>2</sub> O - ~4 Аэрозоли: твердые NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> HS
Сатурн	H <sub>2</sub> - 96,3%; He – 3,25% примеси (ppm): CH <sub>4</sub> - 4500 (2000); NH <sub>3</sub> - 125(75); HD-110(58); C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -7(1,5) Аэрозоли: твердые NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> HS
Нептун	H <sub>2</sub> - 80,0%; He – 19,0%; CH <sub>4</sub> 1,5% \ примеси (ppm): HD- ~192; C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - ~1,5 Аэрозоли: твердые NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> HS, CH <sub>4</sub> (?)
Уран	H <sub>2</sub> – 82,5%; He – 15,3%, CH <sub>4</sub> - -2,3% примеси (ppm): HD - ~148 Аэрозоли: твердые NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> HS, CH <sub>4</sub> (?)

Из представленных выше данных следует, что в продуктах взрыва углеродных звезд может быть представлено большое количество различных углеродных веществ, образовавшихся в реакциях первичного состояния углерода, - полых алмазных наночастиц и продуктов их гидрирования: фуллеренов, полициклические структур, циановодорода, аммиака, метана и сероуглерода. Помимо этого, ДНА при температурах свыше 1273 К способны графитизироваться.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представляется вполне вероятным допустить, что детонационные наноамазы являются первичным состоянием углерода во Вселенной.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greiner N.R., Phillips D.S., Johnson F.J.D.

## НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ГЕНЕЗИСА УГЛЕРОДА ВО ВСЕЛЕННОЙ

Diamonds in detonation soot // Nature.-1988.-V.333.- № 6172.-P.440-442.

2. Henbest N. Astronomers catch the diamonds in stardust// New scientist.-1987.- № 1580.- P.34-35.

3. Cleggett-Haleim P., Farrar D. Diamonds in the sky challenge galaxy evolution theories? <http://titan02/ksc/nasa/gov/shuttle/missions/status/> г. 93-58.

4. Фисенко А.В., Таций В.Ф., Семёнова Л.Ф., Кашкаров Л.Л. Межзвездный алмаз в Allende CV3: сравнительный анализ по кинетике окисления // Астроном. Вестник.- 1997.-Т.31.-№ 1.-С.82-90.

5. Allamandola L.J. Sandford S.A., Tielens A.G.G.M. and Herbst T. Spectroscopy of Dense Clouds in the C-H Strerch Region: Methanol and "Diamonds"// Astrophys. J.-1992.-V.399.- P.134-146.

6. Allamandola L.J. Sandford S.A., Tielens A.G.G.M. and Herbst T. "Diamonds" in Dense Molecular Clouds: A Challenge to the Standard Interstellar Medium Paradigm// Science.-1993.-V.260.- P.64-66.

7. Henrard L., Lamdin Ph., Lucas A.A. Carbon Onions as Possible Carriers of the 2175 A Interstellar Absorption Bump // The Astrophysical Journal. – 1997. V.487.-Number 2.- Pt.1- P.719-724.

8. Beegle L.W., Wdowiak T.J., Robinson M.S. Cronin J.R., McGehee M.D., Clemett S.J., Gillette. Experimental Indication of a Naphthalene-Base Molecular Aggregate for the Carrier of the 2175 A Interstellar Extinction Feature // The Astrophysical Journal.-1997.-V.487.-№2, pt.-P.976.

9. Garcia-Lario P., Machado A., Manteiga M. Infrared Spase Odservatory Observations of IRAS 16594-4656: a New Proto-Planetary Nebula with strong 21 micron Dust Feature // The Astrophysical Journal. 1999.-V.513.-№2.-pt.1.-P.941-946.

10. Jones A.P., d'Hendecourt L. Interstellar vnnodiamonds: the carriers of midinfared emission bands? // Asronomy and Astrophysics - 2000.-V.355.- № 3.-P.1191-1194.

11. Kwok S., Volk K.M., Hrvinak A. Hign resolution ISO spectroscopy of 21 mum Feature // Astrophysical journal letters.- 1999.-V.516.- P.99.

12. Kruger F.R., Kissel J. First direct chemical analysis of interstellar // Srerne und Weltraum.- 2000.- V.39.-№ 5.- P.326-329.

13. Verchovsky A.B., Fisenko A.V., Semjonova L.F., Wright., Lee M.R., Pillinger C.T.C.N and Noble Gas Isotopes in Grain Size Separates of Presolar Diamonds from Efremovka // Science.-1998.-V.281.- P.1165-1168.

14. Верещагин А.Л. Превращения детонационных наноалмазов в межзвездном пространстве // Физико-химия ультрадисперсных систем: Мат. докладов VI Всероссийской конференции (Томск 24-27 авг.2002 г.).- М.: 2002.- С.38-39.

15. Badziar P., Verwoerd W.S., Ellis W.P., Greiner N.R. Nanometre-sizeed diamonds are more stable than graphite // Nature.- 1990.-V.343.-P.244-245.

16. Анисичкин В.Ф., Титов В.М. Термодинамическая устойчивость алмазной фазы // Физика горения и взрыва.-1988.-№ 5.-С.135-137.

17. Дикий В.В., Кабо Г.Я. Термодинамические свойства фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> // Успехи химии.-2000.-Т.69.-№2.-С.107-117.

18. Лисица Ю.В., Жарков С.М., Карпов С.В., Слабко В.В. Оптические спектры и структура ультрадисперсных алмазов // Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры.- Материалы конф.- Красноярск, 1996.- С.92-93.

19. Долгушин Д.С., Анисичкин В.Ф., Петров Е.А. Ударно-волновой синтез фуллеренов из графита//Физика горения и взрыва.-1999.-Т.35.-№ 4.- С.98-99.

20. Верещагин А.Л., Петрова Л.А. Взаимодействие атмосферного азота с алмазоподобной фазой углерода // Ультрадисперсные порошки, материалы, наноструктуры: - Сб. материалов межрегиональной конф.(17-19 декабря 1996 г), г. Красноярск 1996:изд. КГТУ.-С.42-43.

21. Miller S. Origin of life // Science.-1953.- V.117.-P. 528-529.

22. [www/science.siu.edu/microbiology/micr425/426Notes/14OriginLife.html](http://www/science.siu.edu/microbiology/micr425/426Notes/14OriginLife.html).

23. <http://nssds.gsfc.gov/planetary>.

24. Верещагин А.Л. Детонационные наноалмазы - первичное состояние углерода во Вселенной // сборник научных трудов Научной сессии МИФИ-2003.-Т.8.-С.285-286.