

Химический синтез алмаза. Аспекты общей теории

А.П.Руденко, И.И.Кулакова, В.Л.Скворцова

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 ГСП-3 Москва В-234, Ленинские горы, факс (095) 939–0126

Рассматривается теория синтеза алмаза при поликонденсации легких углеродсодержащих молекул и описывается совокупность оптимальных стехиометрических, термодинамических и кинетических условий алмазной и графитовой поликонденсации и обратных им реакций конверсии алмаза и графита водяным паром и диоксидом углерода. Показано, что образование критических зародышей алмаза не имеет особых ограничений и может происходить в статических условиях. Рост этих зародышей и превращение в макрокристаллы требуют специфических макрокинетических условий, реализуемых лишь в неравновесных открытых каталитических системах. Выводы теории подтверждены анализом условий опытов по наращиванию кристаллов алмаза и синтеза алмазных пленок на различных подложках, а также процессов образования и роста метакристаллов алмаза в природе.

Библиография – 74 ссылки.

Оглавление

I. Введение	99
II. Химический синтез алмаза из легких углеродсодержащих молекул	100
III. Стехиометрические и термодинамические условия алмазной и графитовой поликонденсации	101
IV. Кинетические условия алмазной и графитовой поликонденсации	104
V. Поликонденсационный механизм образования алмаза и неалмазного углерода	106
VI. Модель неравновесного роста кристаллов алмаза в макроскопической открытой каталитической системе	111
VII. Анализ условий образования алмаза в экспериментах и некоторых природных месторождениях	113
VIII. Заключение	115

I. Введение

В настоящее время все более очевидным становится факт, что алмаз может образовываться не только при высоких P, T -параметрах в результате полиморфного превращения графита, но и при умеренных и низких давлениях в результате превращений простых углеродсодержащих молекул. Расширение представлений о возможных условиях алмазообразования касается не только искусственного синтеза, но и природных месторождений. В отношении образования алмазов в природных условиях до последнего времени господствовала мантийная гипотеза (условия сверхвысокого давления (СВД)). Большой вклад в утверждение полигенетической гипотезы образования алмаза внесли работы по эпитаксиальному наращиванию монокристаллов и синтезу алмазных пленок из газовой фазы при низких давлениях,^{1–7} а также ряд фактов, обнаруженных при изучении кимберлитовых^{55–57} и некимберлитовых^{66–70} месторождений алмазов. С точки зрения полигенетического подхода к образованию алмазов, учитывающего не только физические, но и прежде всего химические факторы, возможны как

поликонденсация легких углеродсодержащих частиц без СВД, так и полиморфное превращение графита в алмаз под действием СВД, но также протекающее не без участия определенных химических факторов.

Возможность высокобарического пути образования алмаза подтверждает опыт современной технологии промышленного производства алмазов в процессах статического синтеза при 1300–1400 К и 45–50 кбар, а также получение взрывных (детонационных) алмазов при давлениях до 150 кбар, содержащих в качестве основной фазы гексагональный политип алмаза – лонсдейлит. С этим согласуются и факты находок лонсдейлитсодержащих поликристаллических алмазов в импактиках астроблем с явными следами действия СВД и факты находок высокобарических минералов – включений в кимберлитовых алмазах. Однако наличие СВД не было определяющим при образовании кимберлитовых и тем более некимберлитовых месторождений алмазов, подобных Кокчетавскому. Консерватизм некоторых исследователей, считавших высокобарический путь образования алмаза единственным, связан с игнорированием химических факторов в алмазном синтезе. Поэтому проблема генезиса природных алмазов заключается не в поисках новых свидетельств их мантийного происхождения, а в точном разграничении условий возможных путей образования алмаза.

В настоящем обзоре дается теоретическое обоснование условий химического синтеза алмаза из малых углеродсодержащих молекул без высокого давления. Такой синтез успешно воспроизводится в лабораториях и, безусловно, является источником алмазов в некоторых типах природных месторождений.

А.П.Руденко. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией органического катализа МГУ.

И.И.Кулакова. Кандидат химических наук, доцент кафедры химии нефти и органического катализа.

В.Л.Скворцова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа.

Дата поступления 29 октября 1992 г.

II. Химический синтез алмаза из легких углеродсодержащих молекул

Общая концепция химического синтеза алмаза из газовой фазы при атмосферном давлении представлена в работе.⁸ Анализ экспериментальных данных по синтезам алмазных пленок, осуществленным разными авторами, позволил установить оптимальные условия образования алмаза с учетом атомного состава (Н, С, О) исходной газовой фазы, ее температуры и температуры подложки, на которой осаждается алмазная пленка.

Оказалось, что оптимальная область образования алмаза ограничена определенным атомным отношением Н:С:О. С повышением температуры газовой смеси существенно растет скорость алмазообразования и нивелируется влияние природы исходных молекул. Осаждение алмаза на подложке, которой может быть практически любое твердое вещество, происходит при 700–1600 К; при повышении температуры подложки или выходе за стехиометрические границы алмазной области (при отношениях Н:С:О, характерных для восстановительных условий) образуется «неалмазный углерод». Все точки на Н–С–О-диаграмме, соответствующие осуществленным синтезам, попадают в узкую алмазную область, близкую к СО–Н-линии, за редкими исключениями, к которым относятся опыты со смесями, обогащенными кислородом или водородом, а также опыты в условиях, когда становится заметным влияние природы исходных молекул и подложки.

Повышение температуры источника углерода (газовой смеси или плазмы) служило в большинстве исследований, проанализированных в работе⁸, главным фактором, с помощью которого достигалась высокая скорость образования алмазных пленок. Поэтому кроме термического нагрева использовались разные методы подготовки газовых смесей (высокочастотный нагрев при низком давлении, кислород-ацетиленовое пламя, высоковольтный тлеющий разряд, микроволновый или лазерный нагрев плазмы), позволившие увеличить скорость алмазообразования на 2–3 порядка по сравнению с термическим нагревом.

Разумеется, повышение температуры газовой смеси от 400–800 до 7000 К, приводящее к деструкции молекул и нивелированию состава газоплазменной смеси, вполне объясняет факт, что положение алмазной области на Н–С–О-диаграмме при высоких температурах подготовки газовой смеси определяется в основном отношением Н:С:О в ней, а не природой составляющих молекул. Это можно расценить как уменьшение роли химических и повышение значения физических факторов в образовании алмазных пленок. Однако такая оценка далека от истины, ибо решающая роль химических факторов даже при работе с горячей плазмой определяется уже тем обстоятельством, что алмазная область связана с определенным стехиометрическим отношением Н:С:О, а образование каждой новой С–С-связи в решетке алмаза есть химический процесс поликонденсации, протекающий на подложке при сравнительно низкой температуре, независимо от температуры плазмы и природы легких углеродсодержащих частиц, участвующих в этом процессе.

Конечно, при изменении температуры состав газоплазменной смеси меняется: от состава смеси исходных компонентов до некоторого равновесного состава, одинакового для всех эквивалентных смесей. При этом конкретные механизмы образования новых С–С-связей будут отличаться элементарными стадиями, но во всех случаях процесс остается химическим. На него оказывают сильное влияние не только стехиометрические, но и термодинамические и кинетические условия, а также эффекты, связанные с неравновесной природой открытых каталитических систем.

В работе⁸ основное внимание уделяется стехиометриче-

ским условиям алмазного синтеза из газовой фазы и не рассматриваются другие условия этого химического процесса, имеющие не менее важное значение для его устойчивого осуществления. В своей статье мы попытались заполнить этот пробел и осветить влияние разных факторов на химизм превращений легких углеродсодержащих молекул, приводящих к образованию алмазного вещества, неалмазного углерода и конверсии того и другого в газообразные продукты в процессах химического синтеза при низких и умеренных давлениях. При этом основное внимание мы уделили не образованию алмазных пленок из компонентов высокотемпературной плазмы,⁸ а гетерогенно-каталитическим процессам, протекающим в изотермических условиях с одинаковой температурой газовой фазы и подложки или зародыша кристалла алмаза. В последнем случае наиболее полно и наглядно проявляется химическая сущность алмазного синтеза, отличающегося от синтеза из высокотемпературной плазмы только деталями механизма.

При низких температурах газовой фазы алмазное вещество образуется в результате поликонденсации исходных молекул по молекулярному механизму. В случае высокотемпературной плазмы в поликонденсации участвуют как недиссоциированные исходные молекулы, так и малые молекулы, образовавшиеся при разложении исходных, а также ионы и радикальные частицы. Поэтому механизм процесса в значительной степени может быть ионным и радикальным. Однако в обоих случаях все стадии процесса идут при температуре подложки, и алмазообразование происходит при поликонденсации легких частиц с неизменным участием подложки и растущей на ней алмазной пленки. Другими словами, этот процесс — гетерогенно-каталитический. Катализаторами могут быть как подложка и образующееся алмазное вещество, так и некоторые нестехиометрические компоненты газовой фазы.

Рассматривая химический аспект общей теории синтеза алмаза из легких углеродсодержащих молекул, нельзя ограничиться только вопросами синтеза алмаза и не затронуть поликонденсационный синтез графита, графитоподобных веществ и других продуктов уплотнения (ПУ), именуемых часто «неалмазным углеродом». Алмазная и графитовая поликонденсации — родственные химические процессы, имеющие одну и ту же стехиометрию, близкую термодинамику и различающиеся только кинетическими условиями и механизмами. Поэтому ограничения оптимальных кинетических условий алмазной поликонденсации по сравнению с условиями графитовой поликонденсации приобретают решающее значение при разработке общей теории химического синтеза алмаза.

Основанием для обсуждения специфики кинетических условий синтеза алмаза, послужили результаты многолетних систематических исследований в следующих направлениях.

1. Работы по химическому синтезу алмаза при атмосферном давлении; изучению химии поверхности алмазных кристаллов и каталитических превращений алмаза при взаимодействии с газообразными и жидкими средами; исследованию механизма окисления алмазного вещества при взаимодействии с СО₂, Н₂О и другими окислителями и условиям селективного окисления графита и иных форм неалмазного углерода в присутствии алмаза; выявлению влияния разных факторов на предотвращение окисления алмаза в окислительных условиях.^{9–14}

2. Работы по изучению природы и механизма образования продуктов поликонденсации органических веществ на гетерогенных катализаторах, сопровождающих практически любую органическую каталитическую реакцию; по определению роли продуктов уплотнения в стационарных и нестационарных открытых каталитических системах; по исследованию влияния разных факторов на поликонденсационный процесс: на степень молекулярного уплотнения, глубину

ароматической конденсации, на соотношение летучих и нелетучих продуктов уплотнения, на разграничение условий алмазной и ароматической поликонденсации.^{15–18}

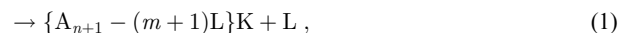
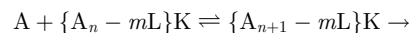
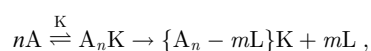
3. Работы по выяснению условий алмазообразования, особенностей распределения алмазов в месторождениях, их минеральных и геохимических ассоциаций с окружающей средой; установлению корреляций алмазоносности ряда кимберлитовых трубок Якутии с каталитическими свойствами породы (в процессах окисления алмаза водяным паром и диоксидом углерода) с окислительным потенциалом и содержанием неалмазного углерода и битумов^{19–23} с целью разработки физико-химического критерия алмазоносности, а также работы по изучению свойств алмазов и условий алмазообразования в месторождениях иных типов: метасоматических (Кокчетавское), импактных (Попигайское) и др.

4. Работы по созданию моделей роста кристаллов алмаза, абиогенного синтеза углеводородов, битумов и графитоподобных веществ при поликонденсации СО с Н₂ и других легких молекул в открытых каталитических системах,^{19,24} разработке теории неравновесных открытых каталитических систем^{25,26} и эволюционной химии.²⁷

III. Стехиометрические и термодинамические условия алмазной и графитовой поликонденсации

Основываясь на работах,^{15–22,24,25} можно утверждать, что при одних и тех же температурах, атмосферном или низких давлениях с участием гетерогенных катализаторов (К) могут происходить процессы поликонденсации углеродсодержащих молекул А с образованием различных твердых

продуктов и отщеплением некоторых легких молекул L



где $\{A_n - mL\}$, $\{A_{n+1} - (m+1)L\}$ – твердые продукты поликонденсации и другие формы неалмазного углерода или алмаз.

Графитовая (ароматическая) и алмазная поликонденсации реализуются в специфических для них кинетических условиях, но имеют одни и те же или близкие стехиометрические и термодинамические параметры. Поэтому для выделения алмазной области недостаточно основываться на стехиометрическом атомном отношении Н:С:О, как это сделано в работе⁸, ибо в той же области в равной степени вероятна и алмазная, и графитовая поликонденсация.

Выделить алмазную область в работе⁸ оказалось возможным лишь потому, что рассмотренные синтезы алмазных пленок характеризовались конкретными кинетическими условиями, определившими попадание экспериментальных точек в эту область. Другие факторы при этом не рассматривались. Определенную роль в пренебрежении кинетическими условиями процессов сыграло и отмеченное⁸ нивелирование влияния природы молекул в эквиатомных смесях при повышении температуры плазмы. Оно хотя и не противоречит химической природе алмазного синтеза, но сводит стехиометрические условия только к одному и тому же равновесному составу продуктов диссоциации любой эквиатомной смеси, что справедливо лишь для самой

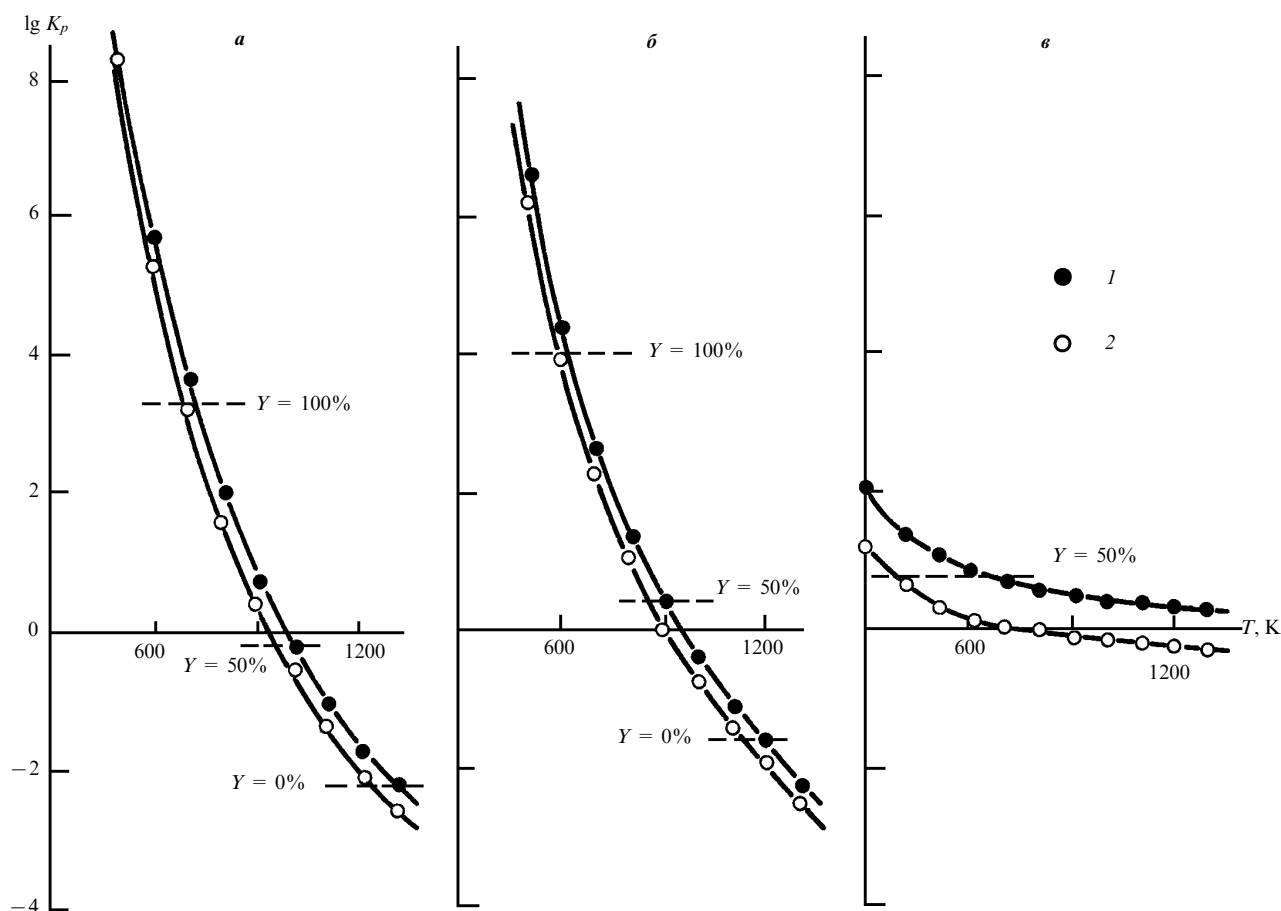


Рис. 1. Термодинамические условия синтеза графита (1) и алмаза (2) при $P = 1$ атм (Y — глубина превращения)
Синтез по реакциям: а – (2), (2'); б – (3), (3'); в – (4), (4')

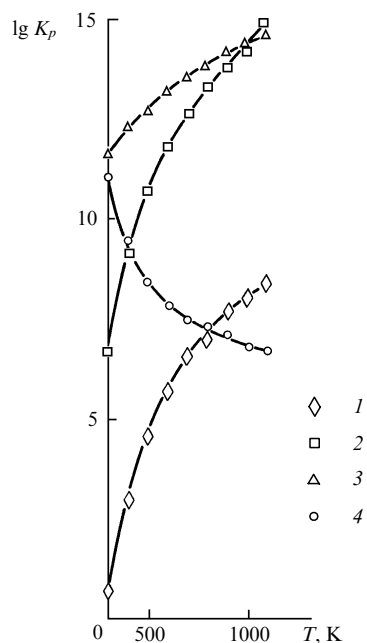


Рис. 2. Термодинамические условия алмазной поликонденсации метанола
Синтез по реакции: 1 – (5), 2 – (8), 3 – (9), 4 – (10)

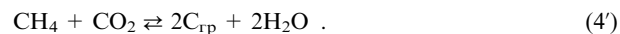
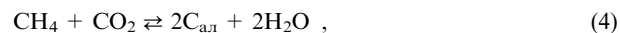
высокотемпературной плазмы. Если же газоплазменная смесь содержит недиссоциированные молекулы или используется недиссоциированная газовая смесь, нагретая до температуры подложки, то очевидно, что условия поликонденсации (1) для определенного атомного отношения Н:С:О будут отличаться не только кинетическими факторами, но и стехиометрией и термодинамикой превращений каждой из взятых эквивалентных смесей по каждому из возможных направлений превращения.

В этом можно убедиться при рассмотрении стехиометрии и термодинамики реакций, которые лежат в основе поликонденсационного процесса (1). Возьмем ряд простейших реакций, протекающих в направлении образования графита

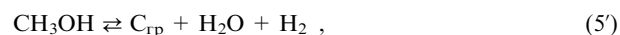
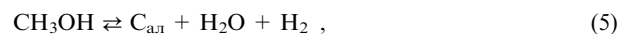
Таблица 1. Значения $\lg K_p$ алмазной поликонденсации CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$ с образованием продуктов реакции (11) при различных глубинах превращения Y

Реакция	Y, %		
	100	50	0
CH_3OH	+1.69	-0.48	-4.00
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	+1.64	-0.60	-5.41
$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+2.29	+0.13	-3.40
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	+2.00	0.00	-2.00
CH_3OH	+3.70	-0.73	-9.11
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	+4.30	-0.13	-8.51
$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+6.39	0.00	-9.14
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	+3.15	+0.35	-1.76
CH_3OH	+2.72	-1.71	-10.09
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	+1.62	-0.67	-7.60
$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+4.21	-0.13	-7.17
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	+3.15	+0.35	-1.76
CH_3OH	+2.80	-0.80	-8.60
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	+1.64	-0.60	-5.41
$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+4.11	-0.10	-5.69
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	+2.00	0.00	-2.00

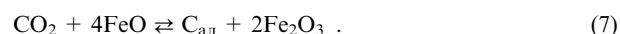
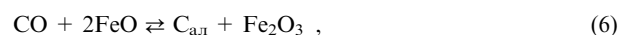
и алмаза, 15, 19, 24, 25



Существует много аналогичных процессов, например,



а также реакций с участием твердофазных компонентов



Все эти процессы термодинамически возможны, причем термодинамические условия для осуществления алмазной или графитовой поликонденсации, хотя и отличаются друг от друга, но довольно близки (рис. 1).

Термодинамические условия разных вариантов поликонденсации (1) в пределах одного ее типа также отличаются

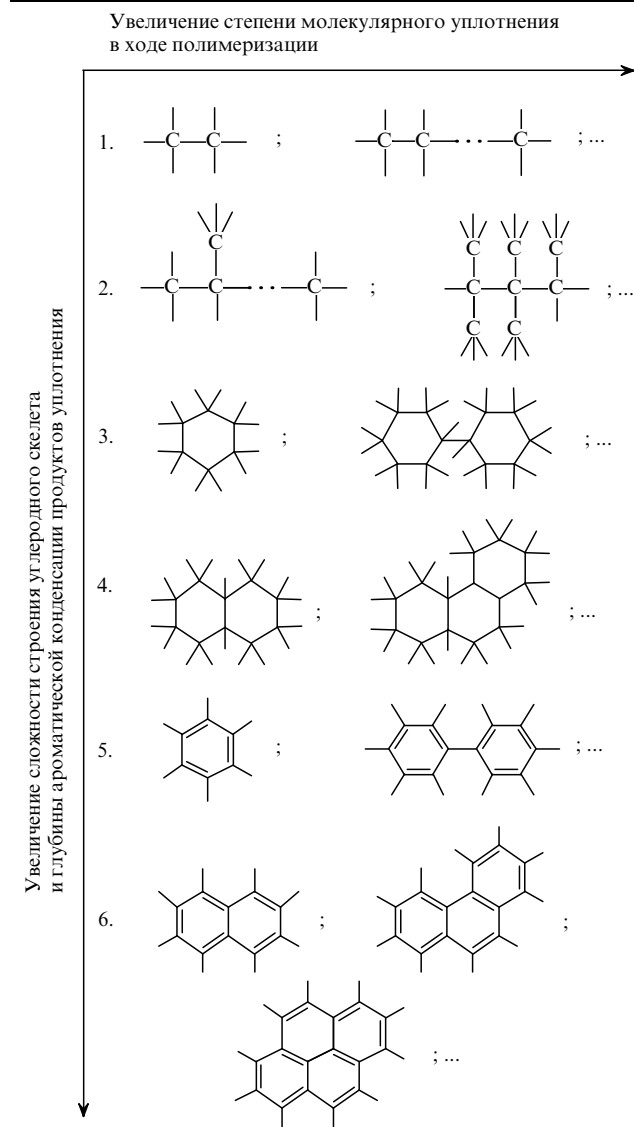
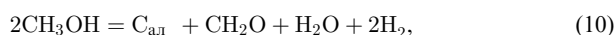
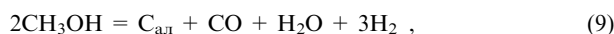
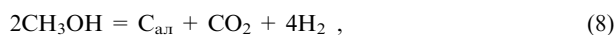


Рис. 3. Естественная генеалогическая классификация продуктов уплотнения графитового ряда

Таблица 2. Генеалогические ряды продуктов алмазной поликонденсации с учетом изменений состава и размеров макромолекул

Размеры молекулы (кристалла), мм	Алмазо-углеводороды (C_nH_x)	Алмазо-спирты ($C_nO_xH_x$)	Алмазо-кетоны (C_nO_x)	Атомное отношение C:C _{пов}
<i>Молекулярные частицы</i>				
$3.5 \cdot 10^{-7}$	Адамантан	Тетрагидроксиадамантан-гексанон $C_{10}(OH)_4O_6$		1
$10^{-7} \div 10^{-6}$	Полициклические	Полициклические алмазо-спирты	Полициклические алмазо-кетоны	$1.3 \div 13$
$10^{-6} \div 10^{-4}$	Коллоидные	Коллоидные алмазо-спирты	Коллоидные алмазо-кетоны	$1.3 \div 130$
<i>Кристаллы</i>				
$10^{-4} \div 10^{-1}$	Микрокристаллы алмаза с водородным покровом	Микрокристаллы алмаза с гидроксильным покровом	Микрокристаллы алмаза с карбонильным покровом	$130 \div 130 \cdot 10^3$
> 0.1	Макрокристаллы алмаза с водородным покровом	Макрокристаллы алмаза с гидроксильным покровом	Макрокристаллы алмаза с карбонильным покровом	$> 130 \cdot 10^3$

друг от друга. Например, для процесса алмазной поликонденсации метанола помимо варианта (5) можно предложить как минимум еще три:



имеющих разную стехиометрию и термодинамику (рис. 2).

Для алмазной поликонденсации из смесей разных

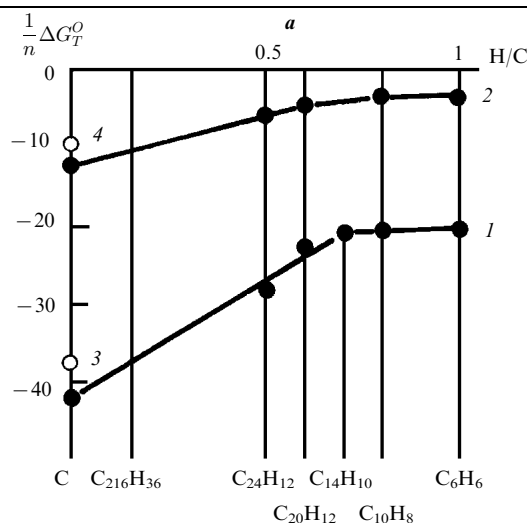


Рис. 4. Связь глубины поликонденсации с термодинамическим потенциалом (а) и равновесной глубиной превращения (б)
а – зависимость удельного понижения потенциала Гиббса на одну мономерную единицу от атомного отношения Н/С в продуктах уплотнения при их образовании по реакциям $nC_2H_2 \rightleftharpoons \{(C_2H_2)_n\} \rightarrow \{(C_2H_2)_n\} - mH_2$ при 1000 К (1, 3) и $CO + H_2 \rightarrow$ ПУ + H_2O при 700 К (2, 4); 1, 2 – ПУ графитового ряда; 3, 4 – алмаз;

б – равновесные глубины превращения смеси $CO + H_2$ с образованием графита (1), алмаза (2), коронена (3), нафталина (4)

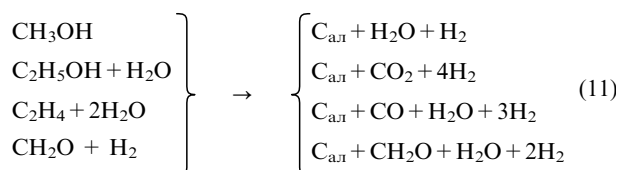
Таблица 3. Характеристики кристаллов и функциональные группы в генеалогических рядах алмазной поликонденсации

Ряд	Габитус кристаллов	Грань	a^*
Алмазоуглеводороды $\geq CH$; $\geq C \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$	Октаэдр, кубооктаэдр, ромбодекаэдр	{111}, {100}, {111}, {100}	1.3
Алмазоспирты $\geq C-OH$	Октаэдр, ромбодекаэдр	{111}, {100}	1.8
Алмазокетоны $\geq C=O$	Куб	{110}	2.6

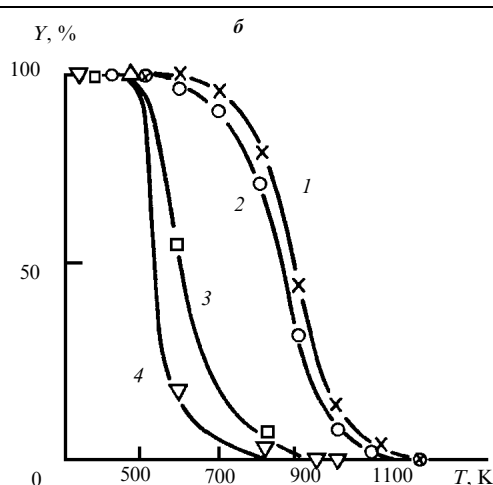
$$* C/C_{пов} = a \cdot 10^n$$

веществ, эквивалентных метанолу, также имеем разную термодинамику для всех четырех различающихся по стехиометрии вариантов (табл. 1),

Аналогичные различия в термодинамических условиях будут иметь место и для процессов ароматической (графитовой) поликонденсации из тех же исходных веществ и смесей. Приведенные расчеты выполнены для образования алмаза и графита, являющихся продуктами предельных степеней поликонденсации (1). Однако в генеалогических рядах продуктов алмазной и графитовой поликонденсации (табл. 2, 3, рис. 3) могут быть и продукты промежуточной глубины поликонденсации.



Глубина поликонденсации в этих рядах характеризуется отношением числа функциональных групп или атомов водорода на периферических участках полициклических молекул ПУ к общему числу атомов углерода в ядрах.^{15, 16} Например, в случае углеводородных мономеров А в генеалогических рядах ПУ графитового ряда атомное отношение Н:С умень-



ьшается от 1 до 0 при переходе от простейших продуктов ($A = C_2H_2$) к полициклическим ароматическим углеводородам (ПАУ) и графиту, при одновременном увеличении удельного (на одну мономерную единицу) падения термодинамического потенциала процесса (1) (рис. 4). В крупных кристаллах алмаза, графита или в углеродных волосках, в которых полициклическая сетка ПАУ свернута в трубку, отношение $H:C$ приближается к нулю, но не достигает его. В случае же фуллеренов²⁸ (C_{60} и других) углеродная полициклическая сетка свернута в замкнутую сферу, что приводит к предельной глубине ароматической поликонденсации и $H:C = 0$.

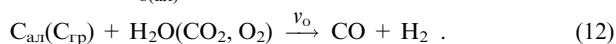
С глубиной ароматической поликонденсации связаны равновесные степени превращения A в разные ПУ, причем они имеют максимальные значения при образовании крайнего члена этого ряда – графита. Глубина превращения A в алмаз обычно во всех параллельных реакциях (2) и (2'), (3) и (3') и др. ниже глубины превращения в графит, и значительно выше чем равновесная глубина превращения $CO + H_2$ в ПАУ (см. рис. 4).

Однако все эти различия не имеют значения в случае поликонденсации (1), идущей в направлении образования алмаза или графита, ибо рассчитанные термодинамически равновесные глубины превращения характеризуют лишь возможность самопроизвольного протекания реакций, а реальное их осуществление определяется кинетическими условиями, разными для каждой из реакций.

Кинетические условия, кроме реальных особенностей взаимодействия молекул и механизма реакции, включают также действие катализаторов, других нестехиометрических компонентов, и факторов, определяющих обмен веществ, уровень неравновесия в открытой системе и пр. При создании благоприятных кинетических условий одни из термодинамически возможных реакций пойдут, а другие могут быть полностью исключены или в заметной степени подавлены, что и определяет в ряде случаев реализацию алмазной поликонденсации при термодинамических условиях, благоприятных для графитовой поликонденсации.

IV. Кинетические условия алмазной и графитовой поликонденсации

Наиболее важным фактором, создающим благоприятные кинетические условия алмазной поликонденсации, сохранения и накопления алмазного вещества при неблагоприятных условиях образования и сохранения графитовых ПУ (неалмазного углерода), является такой подбор катализаторов и условий, при котором скорость образования алмаза ($v_{ал}$) по реакциям (2)–(5) выше скорости образования графита ($v_{гр}$) по реакциям (2')–(5'), а главное, скорость окисления графита $v_{о(гр)}$ значительно больше скорости окисления алмаза $v_{о(ал)}$:



Очевидно, что условия

$$v_{ал} > v_{гр}; v_{о(ал)} \ll v_{о(гр)} \quad (13)$$

могут реализоваться в системах с достаточно высоким исходным окислительным потенциалом, в которых возможны реакции, обратные (2)–(5) или (2')–(5') и другим процессам поликонденсации, приводящим к образованию алмаза или графита. Поэтому заштрихованная алмазная область, установленная в работе,⁸ на атомной диаграмме $H-C-O$ (рис.5) находится между областями с высоким восстановительным потенциалом (областью углеводородов, при поликонденсации которых получают преимущественно графит и другие формы алмазного углерода) и высоким окислительным потенциалом (областью H_2O , CO_2 , O_2 , в которой не могут образоваться и сохраниться ни алмаз, ни

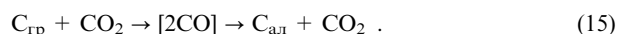
графит, так как произойдет их полная конверсия по реакции (12)).

Эта область должна иметь ограничения и со стороны смесей, очень богатых водородом, в которых возможен гидрогенолиз алмаза и графита с разрывом $C-C$ -связей



Однако данный процесс возможен только при наличии специфических катализаторов гидрогенолиза. По-видимому, именно с отсутствием таких катализаторов и с большей легкостью гидрогенолиза графита по сравнению с алмазом связаны факты осуществления синтеза алмазных пленок в смесях с большим избытком молекулярного водорода.⁸

Что же касается очень богатой углеродом области на атомной диаграмме, то она может быть представлена по существу разными видами твердых поликонденсированных ПУ. Такие продукты без деструкции не могут быть переведены в паровую фазу, и возможный синтез алмаза из них сводится к полиморфному превращению графита, термодинамические условия которого неблагоприятны без сверхвысокого давления даже с учетом промежуточной газификации



Существование областей, различающихся окислительным потенциалом, в которых возможны поликонденсация углеводородов и других органических веществ с образованием ПУ графитового ряда и поликонденсация смесей CO , H_2 , CO_2 , CH_4 , H_2O с преимущественным образованием алмаза, а также полная конверсия алмаза, графита и других

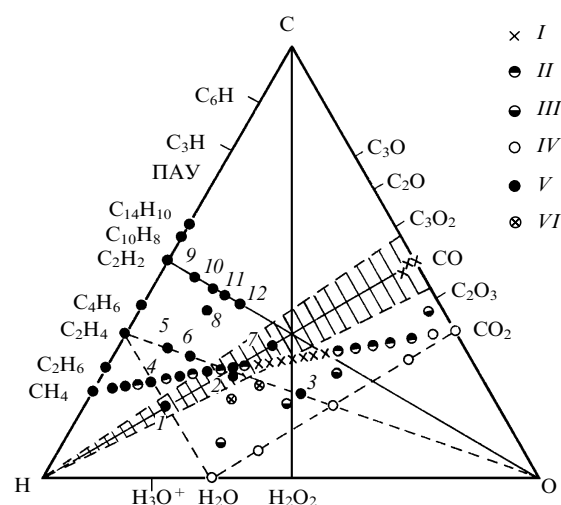


Рис. 5. Диаграмма, отражающая стехиометрические условия процессов алмазной и графитовой поликонденсации и конверсии алмазного и графитового веществ окислителями, с точками, полученными в опытах авторов

I – образование алмазного вещества на алмазной подложке путем наращивания алмазной решетки;

II – графитизация алмазной подложки в условиях опыта со смесями $CH_4 + CO_2$;

III – селективное окисление графита и сохранение алмаза в реакции (12);

IV – полное окисление графита и алмаза;

V – образование продуктов уплотнения графитового ряда из индивидуальных органических веществ;

VI – образование алмазной пленки вне алмазной области (по данным работы³⁵)

1 – метанол, *2* – формальдегид, уксусная кислота, *3* – муравьиная кислота, *4* – этанол, *5* – ацетон, *6* – ацетальдегид, *7* – пировиноградная кислота, *8* – акролеин, *9* – фенол, *10* – фуран, *11* – диоксибензолы, *12* – флороглюцин

ПУ под воздействием водяного пара, диоксида углерода и некоторых других окислителей, доказано в ряде экспериментальных работ.^{9–12, 15, 16, 19, 20, 24}

Гидрогенолиз С–С-связей изучался в работах^{30,31} по газификации углей и по гидрогенизации алмаза в присутствии металлических катализаторов.

При этом было установлено следующее: легко могут быть найдены кинетические условия, благоприятные для графитовой поликонденсации, и значительно труднее – кинетические условия, благоприятные для алмазной поликонденсации;^{15, 16, 19} существуют кинетические условия, в которых графит окисляется, а алмаз не окисляется^{11, 12} или окисляется значительно медленнее;³² природа катализаторов сильно влияет на скорость окисления алмаза, а также имеет место взаимное влияние разных катализаторов и веществ в паровой фазе на кинетику процесса окисления вплоть до его полного торможения.^{10, 11} Установлено образование различных функциональных групп на поверхности алмаза при его химических взаимодействиях с паровой и жидкой фазами,^{13, 14} влияние функционального покрова на физические и химические свойства алмаза.¹⁴

Полученные данные приблизили нас к пониманию механизма окисления алмаза диоксидом углерода и водяным паром при 900–1300 К и обратного процесса – синтеза алмаза по реакциям (2)–(5). Они позволили определить необходимые условия синтеза и катализаторы (ибо в условиях, близких к равновесию процессов (2)–(5), катализаторы прямого и обратного процессов одни и те же). В качестве катализаторов этих процессов выбраны ионы щелочных, щелочноземельных, редкоземельных и тяжелых элементов, имеющихся в составе кимберлитов.^{9–11} Наиболее активным среди щелочных металлов оказался калий, среди щелочноземельных – стронций, редкоземельных – лантан, тяжелых – хром, никель, кобальт, железо.

С использованием указанных выше катализаторов и условий был многократно осуществлен синтез алмаза при 1073–1233 К и атмосферном давлении в изотермических условиях путем наращивания алмазного вещества на гранях кристаллов алмаза (затравках) и алмазных порошках по реакциям (2)–(4). Так как подробного описания условий и результатов этих синтезов не было, приведем их в данной статье. На рис. 5 нанесены точки, соответствующие стехиометрии исходных веществ и смесей в осуществленных нами синтезах алмаза.

Остановимся на результатах некоторых опытов по алмазному синтезу.

Так как скорость наращивания алмазного вещества в изотермических условиях при 1150 К оказалась очень небольшой (~1 мкм/сут) по нормали к грани {111}, опыты проводились не только на монокристаллах (в этом случае возможен контроль как за изменением массы, так и за поверхностью), но и на порошках из природных алмазов зернистостью 3–5 мкм (в этом случае возможен контроль только за изменением массы). В качестве источника углерода применялись следующие газы и газовые смеси: CO, CO + H₂, CO + H₂O, CO₂ + CH₄. В последнем случае изучено влияние вариаций состава смеси (от чистого CO₂ до чистого CH₄) на протекание реакции. В опытах с монокристаллами применялись расплавы КОН и расплавы-растворы оксида марганца в КОН, а также расплавы борных стекол, содержащих ионы хрома, меди, марганца и др. Работа проводилась в платиновых реакторах при 700–1200 К. На рис. 6 приведены типичные результаты опытов на монокристаллах, а на рис. 7 – на алмазных порошках.

Как видно из рис. 6, а, наращивание алмазного вещества на алмазный кристалл происходит лишь в узком интервале изменений состава смеси CH₄ + CO₂ с максимальной скоростью при 30 об.% CH₄ и 1180 К (при повышении температуры до 1230 К величина максимума снижается, а его положение смещается к 42 об.% CH₄). В областях, более богатых

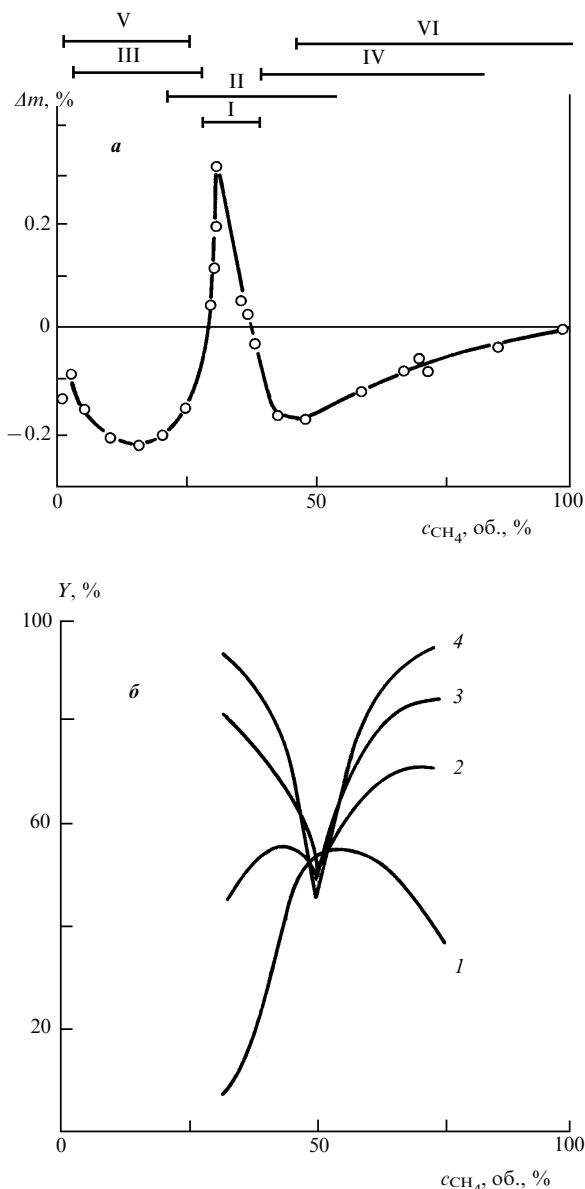


Рис. 6. Результаты опытов по наращиванию алмазного вещества на грани {111} алмазной подложки по реакции (4) в расплаве катализатора КОН (K₂CO₃)

а – влияние состава реакционной смеси CH₄ + CO₂ на изменение массы алмазной подложки (T = 1180 К); область: I – наращивания алмаза; II – рекристаллизации алмаза; III, IV – окисления алмаза CO₂; V – образования продуктов уплотнения графитового ряда из CH₄;

б – равновесные глубины превращения смесей CH₄ + CO₂ разного состава в алмаз при 673 (1), 873 (2), 1073 (3), 1273 К (4)

CO₂ или CH₄, наблюдается потеря массы алмазной подложки, происходящей за счет графитизации алмаза, ускоряемой CO₂, и в результате прямого окисления алмаза диоксидом углерода. Массовые характеристики алмазообразования, приведенные на рис. 6, а, соответствуют фазе чистого алмаза, так как после опытов весь графит, получаемый при графитизации, и другой неалмазный углерод, осаждавшийся на поверхности кристаллов алмаза при поликонденсации метана в области высоких концентраций CH₄, надежно удалялся смесью Муассана и хлорной кислотой.

Факт синтеза алмазного вещества не только в узком интервале привеса, но и в прилегающих к нему зонах

графитизации подтверждается появлением на гранях {111} алмаза специфических ростовых скульптур – обратнопараллельных треугольных и шестиугольных впадин. В случае окислительного растворения алмаза под действием CO_2 , H_2O и других окислителей образуются³³ лишь прямоориентированные треугольные впадины. Приведенные факты свидетельствуют не только о росте в указанной зоне, но и о рекристаллизации алмазного вещества.

Особенности термодинамики превращения смесей $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ разного состава при разных температурах практически никак не отражаются на кинетике процессов роста, рекристаллизации и графитизации алмазного вещества (см. рис. 6, б). Это лишний раз доказывает, что для реализации алмазной поликонденсации недостаточно благоприятных термодинамических условий, ведущее значение приобретают кинетические условия.

Скорость наращивания алмазного вещества на порошок при поликонденсации СО сильно зависит от состава газовой смеси и ускоряется примесью водорода (рис. 7).

Судя по полученным данным, при 1200 К скорость наращивания алмазного вещества составляет от 0.8 до 1.5 монослоев углерода в час; при понижении температуры до 700 К она падает до 0.06 монослоев в час. С этим наблюдением согласуются результаты, приведенные в работе,³⁴ согласно которым скорость наращивания алмазных порошков из СО при 1273 К составляет от 0.0025 до 0.1 мас.% в час на порошках с размерами частиц 53 и 1 мкм соответственно.

Как видно из рис. 5, не все точки алмазных синтезов попали в стехиометрические границы «алмазной области», установленной в работе,⁸ некоторые заметно выдвинулись в

зону селективного окисления. Правда, они не попадают в зону полного окисления (треугольник $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{O}$), но лежат ниже нижней границы алмазной зоны Бахмана. Следует заметить, что ниже этой границы располагаются и точки образования алмазных пленок, установленные в исследовании³⁵ и отмечавшиеся как исключения в работе.⁸ Очевидно, что все эти отклонения не случайны и связаны с тем, что в зоне, находящейся ниже указанной в работе⁸ границы, вплоть до верхней границы зоны полного окисления алмаза водяным паром и диоксидом углерода (линия $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$) в определенных кинетических режимах возможно образование алмаза, в других же он будет выгорать. Такой режим свойств неравновесным состояниям открытых каталитических систем, и он весьма благоприятен для осуществления процессов рекристаллизации и роста наиболее качественных кристаллов.

Поэтому наряду с алмазной областью Бахмана, в которой могут образовываться алмаз и графит в режиме постоянного роста, должна быть выделена рекристаллизационная алмазная область $\text{H}-\text{C}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{H}$ (см. рис. 5), в которой алмаз может образовываться преимущественно в режиме роста-растворения. В этой области и на ее границе с областью Бахмана существуют условия образования наиболее чистого алмазного вещества без примесей неалмазного углерода. Например, в работе³⁶ показано, что достаточно добавить к смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ лишь 2.2 об.% O_2 , чтобы получить совершенно свободную от примеси неалмазного углерода поликристаллическую алмазную пленку (синтез из микроволновой плазмы).

Зоны графитизации алмазной подложки под действием CO_2 в опытах со смесями $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ распространяются как в рекристаллизационную зону при высоких содержаниях CO_2 в смеси, так и в алмазную область Бахмана и за ее пределы – в зону образования неалмазного углерода с большим восстановительным потенциалом, где графитизация сопровождается дополнительным образованием ПУ из избыточного метана (см. рис. 5 и 6, а). Образование же ПУ графитового ряда при поликонденсации различных мономеров А, судя по исследованиям природы и механизма образования ПУ из индивидуальных органических веществ,^{15,16} легко идет во всей зоне $\text{CH}_4-\text{C}_2\text{H}_2-\text{CO}-\text{C}_2\text{O}_3-\text{H}_3\text{O}^+-\text{CH}_4$ (см. рис. 5), включая и алмазную область Бахмана. Это лишний раз доказывает, что осуществление поликонденсационного процесса (1) в стехиометрических условиях алмазной области не обязательно приводит к образованию алмаза, для этого необходимо создание благоприятных кинетических условий (13) алмазной поликонденсации.

V. Поликонденсационный механизм образования алмаза и неалмазного углерода

1. Механизм поликонденсации и генеалогические ряды продуктов уплотнения

Не останавливаясь на хорошо известных сведениях о том, что алмаз и графит являются аллотропными модификациями углерода, кристаллизующимися в двух разных формах, сосредоточим внимание на химической и генетической сторонах полиморфизма и аллотропии углерода в алмазе и графите, прямо связанных с химико-генетическими вопросами их образования.

Формально кристаллы алмаза и графита являются макромолекулами, причем монокристалл алмаза – это одна объемная макромолекула, а монокристалл графита – стопка плоских макромолекул. Следствием такого подхода является признание существования углеродного ядра и периферических функциональных групп, локализирующих свободные валентности атомов углерода на поверхностях кри-

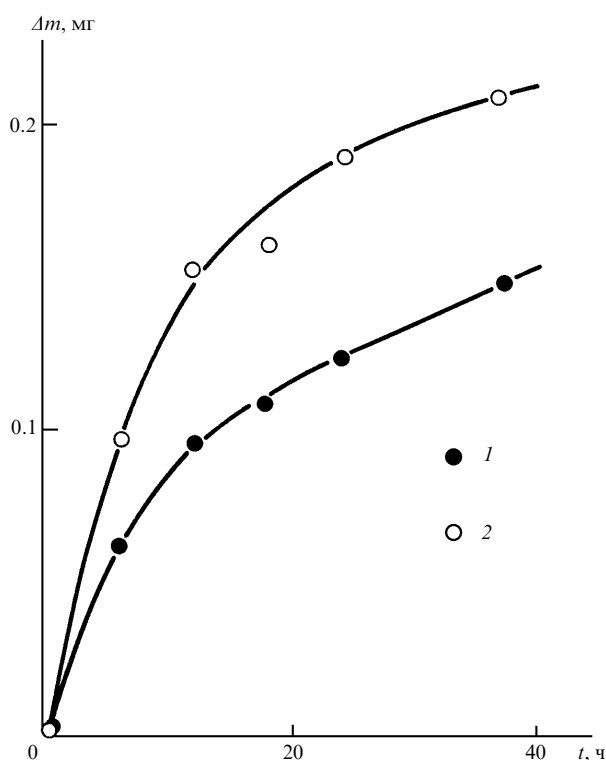


Рис. 7. Наращивание алмазного вещества при поликонденсации СО по реакциям (2) и (3) на порошок природного алмаза АП 3/5 ($T = 1123 \text{ K}$)

1 – подача СО, насыщенного водяным паром (32 мм рт.ст.);
2 – подача СО, насыщенного водяным паром (32 мм рт.ст.) после установления равновесия $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Навеска порошка в каждой серии опытов 6 мг; скорость подачи СО – 0.5 л/ч; увеличение массы на 0.1 мг соответствует наращиванию 25 монослоев углерода

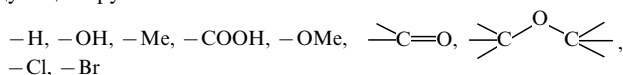
сталла алмаза и краевых частях полициклической макромолекулы графита, выходящих на грани призмы кристалла графита.

Вхождение каждого нового атома углерода в решетку алмаза или графита и образование соответствующих химических связей обусловлено актами поликонденсации (1) исходных легких углеродсодержащих молекул А с реакционными группами ПУ $\{A_n - mL\}$, которыми могут быть элементы решетки алмаза или графита на поверхности кристаллов. Однако существуют различия в деталях механизма поликонденсации, приводящей к алмазному или графитовому веществу. Различаются также состав и структура ПУ – генеалогических предшественников алмаза и графита, причем оба направления поликонденсации (1) имеют свои генеалогические ряды (см. табл. 2 и 3, рис. 3). При этом лишь на низших стадиях поликонденсации, связанных с образованием линейных и разветвленных углерод-углеродных цепей и неароматических циклов, имеет место идентичность состава и структуры ПУ в рядах алмазной и ароматической поликонденсации с sp^3 -конфигурацией атомов углерода. Но уже на стадии образования адамантана и его производных в случае алмазной поликонденсации и образования ароматических полициклов с sp^2 -гибридизацией атомов углерода в случае графитовой поликонденсации, ряды полностью расходятся.

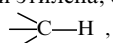
Глубина ароматической и алмазной поликонденсации в генеалогических рядах возрастает с уменьшением отношения числа поверхностных функциональных групп к числу атомов углерода ядра макромолекулы (см. табл. 2).

В зависимости от состава исходных мономеров А, условий процесса поликонденсации (1), а также последующей химической обработки продукты уплотнения и алмазного, и графитового рядов могут содержать поверхностные функциональные группы разной природы. Поэтому в случае монофункционального покрова весь генеалогический ряд ПУ может быть отнесен к соответствующему классу органических веществ, например к углеводородам, многоатомным спиртам и пр. Так, среди продуктов алмазной поликонденсации исходных углеродсодержащих веществ могут быть ряды алмазоуглеводородов, алмазоспиртов, алмазокетонов, химические различия которых заключается не только в различии их поверхностных свойств, но даже и в габитусе кристаллов (см. табл. 2, 3).

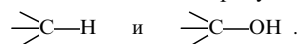
Определенный функциональный покров на алмазе может быть создан не только в результате алмазной поликонденсации, но и специальной модифицирующей химической обработкой кристаллов алмаза и порошков. В частности, водородный покров может быть полностью заменен на гидроксильный, и наоборот при обработке алмаза соответственно водяным паром и водородом при 1073 К. Это находит отражение в изменениях ИК-спектров и краевых углов смачивания водой (в пределах от 0 до 90°). В разных условиях обработки на поверхности алмаза были обнаружены следующие группы: ^{13, 14, 37, 38}



Аналогичные результаты известны и для графитов и углей. Так, углистое вещество, полученное поликонденсацией бензола или этилена, содержит группы



а полученное из ацетона – чередующиеся группы ¹⁵



Существует много публикаций (см., например, ^{15, 16}), в которых описываются механизмы процесса поликонденсации (1) в виде совокупности простых многократно чередующихся реакций (присоединение мономера А, отщепление разных легких молекул L, циклизация, изомеризация и т.д.), в

результате которых последовательно формируются все более сложные ПУ соответствующего генеалогического ряда. Особенно много работ посвящено ароматической конденсации органических веществ. О сложности механизма алмазной поликонденсации пока можно судить по механизму обратных процессов окисления алмаза водяным паром и диоксидом углерода.^{9, 11}

2. Макроструктурные формы продуктов графитовой и алмазной поликонденсации

На образование алмазного и графитового вещества большое влияние оказывает механизм формирования их макроструктурных надмолекулярных форм. При этом должны выполняться дополнительные макрокинетические условия, которые в сочетании с молекулярным механизмом поликонденсации (1) приводят к образованию той или иной макроструктурной формы алмазного или графитового вещества. При одном сочетании это будет поликристаллическая алмазная пленка, при другом – объемный поликристаллический агрегат, при третьем – монокристалл алмаза, причем определяющими образование той или иной макроструктуры будут не условия самого процесса поликонденсации (1), а факторы, способствующие или препятствующие формированию новых зародышей кристаллизации, определяющие интенсивность и форму потоков реагирующих веществ, соотношение их скоростей со скоростью реакции (1), факторы неравновесия открытых каталитических систем и другие.

Хорошо известно влияние подобных макрокинетических факторов на образование разных макроструктурных форм графитового (углистого) вещества,¹⁵ которое можно получить в виде анизотропных пленок, поликристаллического графита или стеклографита, угольных спиралей, дендритов, полых угольных волосков или же шарообразных молекул фуллеренов.²⁸ Для образования определенных макроструктур должны выполняться специфические дополнительные условия. Например, образование графитовых спиралей и дендритов, имеющих внутреннюю спиральную структуру, происходит при поликонденсации *n*-гексанола только на выходах винтовых дислокаций монокристаллов никеля и не происходит на бездефектных участках грани кубического никеля.³⁹ При этом наблюдаются каталитическая коррозия кристалла никеля в основании угольного дендрита и перенос никеля в углистое вещество, в котором мигрировавший никель находится не в распыленном состоянии, а образует спираль кристаллического гексагонального никеля, аналогичную графитовой спирали (содержание никеля в угольном дендрите достигает 6 мас.%). Судя по этим данным, угольные спирали растут от основания.

Совсем другие условия должны реализовываться при образовании угольных волосков, имеющих форму трубки с постоянным диаметром ~ 500 Å и представляющих собой полициклическую макромолекулу графита, свернутую коаксиально оси волоска. В работе⁴⁰ показано, что угольные волоски растут от вершины и непременным условием их роста является наличие на вершине волоска кристалла катализатора, соизмеримого с диаметром волоска и являющегося «оператором» его роста.

Следует отметить, что волоски и спирали образуются и в случае химического синтеза алмаза. Нитевидные игольчатые кристаллы алмаза длиной до 400 мкм растут на алмазных затравках в присутствии металлических катализаторов (Fe, Ni, Mn и др.) как при низких давлениях из паровой фазы,^{41, 42} так и в условиях СВД из растворов углерода в металлах.^{43, 44} Алмазные нити и иголки с отношением диаметра к длине 1:20 обычно растут по нормали к грани {110} алмазной затравки^{42, 43} со скоростью до 200 мкм/ч (см.⁴¹), что значительно превышает скорость наращивания алмазных порош-

ков. Такие макроструктурные формы имеют на вершине кристаллик металла-катализатора.^{41, 42}

Отмечено, что Au не способствует образованию алмазных нитей при низких давлениях,⁴² а способствует образованию разных скелетных форм алмаза и его дендритов при СВД.⁴⁴ На выходах винтовых дислокаций алмазной затравки отмечалось образование алмазных волосков в виде спиралей.⁴⁵ В работе⁴⁶ наблюдался рост нитевидных кристаллов алмаза на выступах и краях затравочных кристаллов на разных подложках (алмаз, гранат, слюда) под действием электронного пучка непосредственно в электронном микроскопе в глубоком вакууме. Источником углерода служили остаточные пары масла в вакууме 10^{-4} – 10^{-6} мм рт.ст. Из сказанного следует, что росту алмаза в виде монокристаллических нитей способствует ряд специфических факторов, а давление не играет существенной роли.

Алмазные спирали из нитей толщиной 0.6 мкм с шагом и диаметром 2.5 мкм и длиной до 75 мкм найдены нами в алмазном порошке АП 5/3 после опытов по его доращиванию по реакции (2) при 1220 К в присутствии расплава MnO в B₂O₃. Алмазные спирали имели связь с алмазной затравкой, причем отмечен случай образования двух спиралей, связанных одной затравочной частицей и расположенных под углом. Вполне правдоподобно предположение, что рост алмазных спиралей происходит в этом случае на зернах алмаза с выходами винтовых дислокаций, имеющих повышенную активность для осуществления алмазной поликонденсации. Это подтверждается тем, что расчетная скорость образования алмаза при росте алмазной спирали на несколько порядков выше средней скорости послойного наращивания алмазного вещества на грань {111}.

В качестве особой теоретически возможной макроструктурной формы алмазного вещества следует выделить макрокристаллы (молекулярные частицы) размером от 100 до 1000 Å, имеющие высокое отношение числа поверхностных атомов углерода, а следовательно, функциональных групп, к числу внутренних атомов углерода в частице и обладающие благодаря полярности функционального покрова коллоидными свойствами (см. табл.2). Коллоидные алмазы должны характеризоваться особыми физическими и химическими свойствами, отличающимися от свойств алмазных микропорошков и органических веществ – продуктов алмазной поликонденсации. В частности, коллоидные алмазы не должны обладать абразивными свойствами, а наоборот, могут быть хорошим смазочным материалом. К такому виду алмазного вещества по некоторым параметрам приближаются детонационные алмазы – продукты взрыва химических веществ.⁴⁷

Особое место среди макроструктурных форм алмазного вещества занимают эпитаксиальные молекулярные пленки (в несколько атомных слоев углерода) с регулярной монокристаллической структурой. Они могут образовываться по химическому механизму, аналогичному кристаллизации, например, в ходе любой из реакций (2)–(4) при наличии неравновесных концентраций исходных веществ и граней кристаллов подложки, обладающих двухмерным кристаллоструктурным подобием (кристаллохимическим соответствием) с расположением атомов углерода на одной из граней алмаза. Наличие такого кристаллоструктурного соответствия при небольшом значении коэффициента поверхностного натяжения по отношению к алмазу обуславливает возникновение силового поля кристаллической подложки, способного инициировать наращивание на ней изоморфной решетки алмаза, как бы продолжающей решетку подложки.

3. Образование равновесных эпитаксиальных пленок алмаза и неравновесный рост макроскопических кристаллов алмаза

Двухмерные алмазные пленки, согласно модели роста кристаллов алмаза в открытых каталитических системах,¹⁹ могут быть зародышами роста кристаллов алмаза. При этом, если для роста микроскопического кристалла алмаза необходимо постоянное смещение равновесия процессов (2)–(4) вправо в условиях неравновесия открытой каталитической системы, то образование макроскопических эпитаксиальных пленок-зародышей может происходить и в закрытой системе до установления ее равновесия.

При установлении равновесия реакций (2)–(4) и при наличии кинетических условий алмазной поликонденсации и подходящей грани кристалла-матрицы обязательно образуется равновесная эпитаксиальная пленка алмаза в несколько атомных слоев углерода, которая в этих условиях будет устойчивой.

Возможность образования двухмерных равновесных зародышей новой фазы на подложке с указанными свойствами устанавливается теорией Вульфа, а также принципом минимума поверхностной свободной энергии Гиббса—Кюри и теориями роста кристаллов Гиббса, Фольмера и других авторов. Используя эти теории, можно рассчитать работу образования двухмерного критического (равновесного) зародыша с учетом его параметров, удельные межфазные свободные энергии на границах зародыш—кристалл—среда (ΔG), а также критический размер (l) и скорость образования зародыша надкритического периметра (J)

$$\Delta G = -\frac{\varepsilon^2}{4\gamma h \Delta G_v}; l = -\frac{\varepsilon}{2\gamma h \Delta G_v}; J = la \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right),$$

где ε – удельная краевая свободная энергия; γ – коэффициент, позволяющий рассчитывать площадь зародыша; γl^2 – площадь зародыша; h – высота зародыша, ΔG_v – свободная энергия среды

$$\Delta G_v = \frac{kT}{\Omega} \ln \frac{p}{p_{\text{равн}}},$$

p – парциальное, $p_{\text{равн}}$ – равновесное давление газа, Ω – объем одного атома углерода в кристалле; a – коэффициент, зависящий от частоты молекулярных столкновений и давления.

Без знания значений a , γ , ε рассчитать конкретные параметры зародышей (например, число атомных слоев в эпитаксиальной пленке) невозможно. Указанные выражения с успехом были использованы¹ для определения соотношения скоростей и работ образования эпитаксиальных зародышей алмаза и графита на грани {111} алмазной подложки. При этом показано, что равновесные давления газа при образовании зародышей алмаза в два раза выше, чем при образовании графита, и отношение скоростей образования зародышей имеет максимум при определенном отношении парциального и равновесного давлений. С учетом этого наиболее благоприятная область эпитаксиального наращивания алмаза будет при $p/p_{\text{равн}}$ (графит) = $2^{2.7}$.

Однако, с нашей точки зрения, такой расчет, основанный на термодинамических данных, не имеет значения для определения наиболее благоприятной области эпитаксиального синтеза алмаза, так как его реализацию целиком определяют различия кинетических условий синтеза алмаза и графита.

В то же время было бы полезно знать конкретные параметры критических зародышей алмаза, получающихся в виде равновесных эпитаксиальных пленок на гранях минералов с необходимыми для эпитаксии свойствами.

Легко показать, что существует связь между толщиной

эпитаксиальной пленки алмаза, выраженной числом атомных слоев углерода (δ), ее двумерным размером ($d = 2r$) и равновесной глубиной превращения по реакциям (2)–(4) в алмаз (Y) при определенных температуре и давлении. Разумеется, аналогичная связь должна существовать и для эпитаксиальных пленок графита. Различия между соотношениями этих параметров для алмаза и графита нас не должны особенно интересовать, так как образование той или иной эпитаксиальной пленки целиком определяется кинетическими условиями, а мы рассматриваем случаи с благоприятными для алмазного синтеза кинетическими условиями.

Для микроскопического объема с локальным равновесием реакций указанные величины связаны между собой следующим образом:

$$\delta = \frac{c_l}{c_1} Y \beta,$$

где c_l – число атомов углерода в объеме локального равновесия, в полусфере объемом $(2/3)\pi r^3$; c_1 – число атомов углерода в одном монослое с площадью πr^2 ; β – относительная объемная концентрация вещества А в объеме локального равновесия (если объем занят газом, $\beta = 1$; если раствором А в расплаве или твердом теле, $\beta \neq 1$). Модель области локального равновесия на поверхности подложки приведена на рис. 8.

Определив значения c_l и c_1 с учетом того, что только половина исходных веществ А в реакциях (2) и (3) соответствует числу принимаемых в расчет атомов углерода,

$$c_l = \frac{1}{3} \pi r^3 \frac{N_A}{V_0},$$

(V_0 – объем моля газа при нормальных условиях, N_A – число Авогадро),

$$c_1 = \frac{\pi r^2}{\gamma},$$

(γ – площадь, занимаемая одним атомом углерода на грани {111} алмаза, равная $5.5 \text{ \AA}^2$), получим

$$\delta = \frac{1}{3} \frac{\beta \gamma r Y N_A P_0}{273 R}. \quad (16)$$

Результаты расчета δ для разных значений r и разных температур равновесия реакций (2) и (3) при $\beta = 1$ и $P_0 = 1$ атм приведены в табл. 4. Величина δ пропорциональна давлению (P) при его увеличении от нормального (P_0) до критического ($P_{кр}$) и не зависит от него при $P_0 > P_{кр}$.

Как видно из табл. 4, толщина эпитаксиальной пленки в критических зародышах алмаза может быть тем больше, чем больше размер зародыша и объем локального равновесия, в котором пленка образовалась, и чем ниже температура синтеза. Причем рост δ и δ/d с понижением температуры достигает предельного значения при 400–600 К. Отношение толщины пленки к диаметру δ/d не зависит в пределах от диаметра зародыша и равно 3300.

Следовательно, образование и сохранение равновесных эпитаксиальных пленок алмаза – критических зародышей алмазной кристаллизации – не требует никаких экзотических условий и может иметь место в статической замкнутой системе. Факторами, определяющими возможность образования таких пленок, являются лишь наличие исходных веществ алмазной поликонденсации А в локальном объеме и благоприятные кинетические условия, в том числе наличие подходящих минералов-матриц эпитаксиального роста алмазного вещества.

В некоторых случаях фактор эпитаксиального роста критических зародышей алмаза может быть особенно благоприятен. Об этом можно судить по ускоряющему действию фуллеренов на синтез алмазных пленок на кремниевой подложке, отмеченному в работе.⁴⁷ При этом нанесение C_{60} на

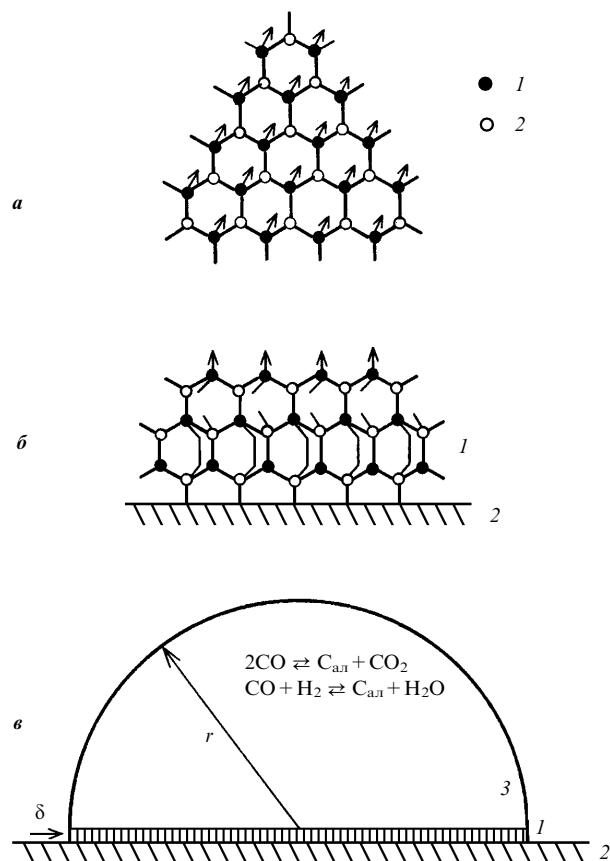


Рис. 8. К вопросу об образовании равновесной эпитаксиальной пленки алмаза на подложках, имеющих кристаллоструктурное соответствие с расположением атомов углерода на грани {111} алмаза
 а – вид критического зародыша сверху; стрелки – свободные валентности углерода, расположенные под углом 90° к поверхности {111}, локализуемые функциональными группами; 1, 2 – атомы углерода верхнего и нижнего пропластков соответственно;
 б – вид критического зародыша сбоку, 1 – трехслойная эпитаксиальная пленка алмаза; 2 – грань минеральной подложки;
 в – модель области локального равновесия на поверхности подложки, обеспечивающей эпитаксиальный рост алмазной пленки: 1 – эпитаксиальная пленка (зародыш) толщиной δ и диаметром $d = 2r$; 2 – подложка; 3 – полусфера, ограничивающая область локального равновесия по реакциям (2) и (3)

кремний ускоряет рост пленки в 10^4 , а C_{70} – в 10^{10} раз. Следовательно, наличие на кремнии сферических молекул фуллерена, поверхность которых представляет собой «паркет» из 6- и 5-членных углеродных циклов, увеличивает скорость алмазообразования минимум в 10^4 раз, а наличие пиреновых структурных элементов в молекуле C_{70} дополнительно увеличивает скорость роста алмазной пленки еще на 6 порядков. Очевидно, в данном случае проявляется не только более благоприятное кристаллоструктурное соответствие между элементами структуры фуллеренов и алмаза по сравнению с кремниевой решеткой, но и ускоряющее действие сферических деформаций пиреновых и трифениленовых элементов структуры фуллеренов.

Давление не является определяющим фактором, так как образование эпитаксиальных пленок может проходить при низких, высоких и сверхвысоких давлениях. Поэтому, учитывая распространенность минералов, способных обеспечить эпитаксиальный рост алмаза, можно утверждать, что появление зародышей алмазной кристаллизации никогда не было лимитирующей стадией образования алмазных месторождений в природе. Алмазные зародыши в природе, очевидно,

Таблица 4. Число атомных слоев углерода (δ) в равновесной эпитаксиальной пленке алмаза при разных диаметрах зародыша и температурах реакций, рассчитанное по формуле (16)

T , K	Y , %	d , мкм		
		1	10	100
$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C}_{\text{ал}} + \text{CO}_2$				
400	100	1.4	13.6	135.5
500	100	1.4	13.6	135.5
600	99.90	1.4	13.5	135.4
700	98.85	1.3	13.4	134.0
800	92.75	1.3	12.6	125.7
900	71.06	1.0	9.6	96.3
1000	31.51	0.4	4.3	42.7
1100	8.21	0.1	1.1	11.1
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_{\text{ал}} + \text{H}_2\text{O}$				
400	100	1.4	13.6	135.5
500	99.93	1.3	13.4	134.3
600	98.95	1.3	13.4	134.1
700	92.93	1.3	12.6	126.0
800	71.99	1.0	9.8	97.5
900	32.43	0.4	4.4	43.9
1000	8.60	0.1	1.2	11.7
1100	2.20	0.03	0.3	3.0

должны существовать в избытке. В то же время при наличии всех других благоприятных условий для алмазной поликонденсации образование природных месторождений, содержащих макрокристаллы алмаза, могло лимитироваться комплексом дополнительных макрокинетических условий, обеспечивающих рост кристаллов в неравновесном режиме длительного функционирования открытой каталитической системы.

Макрокинетические условия образования алмазных зародышей и их наращивания до макрокристаллов существенно различны несмотря на те же оптимальные условия конкуренции между процессами образования и конверсии алмазного и графитового веществ (13). При этом возможны сочетания условий, при которых выявится конкуренция между процессами образования зародышей (Y_3) и наращивания кристаллов (Y_K), между процессами образования и окислительного растворения алмазного вещества зародышей и кристаллов (Y_0), а также между процессами образования мелких и крупных кристаллов. Соотношение глубин превращения (Y_3 , Y_K , Y_0) вещества в этих процессах с образованием и окислением алмазного вещества и условия перехода в

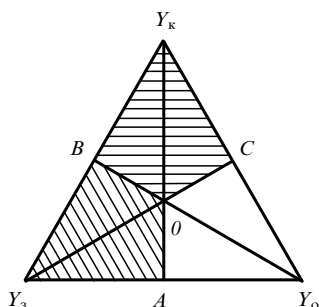


Рис. 9. Диаграмма степеней превращения в конкурирующих процессах алмазообразования и окисления алмазного вещества (вершины соответствуют 100%-ным глубинам превращения) $Y_3 A O B$ — зона образования зародышей; $Y_K B O C$ — зона роста кристаллов; $Y_0 A O C$ — зона полного окислительного растворения алмазного вещества; $A O C$ — линия рекристаллизации

рекристаллизационную зону, отмечавшуюся на рис. 5, передает диаграмма, представленная на рис. 9. Вершины диаграммы соответствуют 100%-ным превращениям при образовании алмазного вещества в виде зародышей, наращивании кристаллов и окислении алмазного вещества. На диаграмме имеются зоны полного окисления алмазного вещества ($Y_0 A O C$), преимущественного образования алмазного вещества в виде зародышей ($Y_3 A O B$) и наращивания кристаллов алмаза ($Y_K B O C$).

В условиях алмазной поликонденсации, соответствующих вершине Y_3 , происходит только образование зародышей, а в условиях, соответствующих вершине Y_K , все образующееся алмазное вещество наращивается на кристаллы, причем в направлении от Y_3 к Y_K происходит резкое уменьшение числа образующихся зародышей (кристаллов) от бесконечно большого до единиц. Однако в условиях роста без конкуренции процессов образования зародышей и наращивания кристаллов с процессами окисления алмазного вещества качество кристаллов алмаза будет низким из-за разных включений, дислокаций и поликристаллических агрегатов.

В условиях, обеспечивающих динамический процесс роста-окисления алмаза в рекристаллизационной зоне, которым соответствует линия $A O C$ на рис. 9,

$$Y_{\text{ал}} = Y_{\text{л}} = Y_0 = 50\%; \quad V_K = V_0; \quad Y_{\text{ал}} = Y_3 + Y_K; \quad Y_3 \rightarrow 0$$

возможно образование наиболее качественных и крупных бездефектных кристаллов. При этом практически полностью подавляется новообразование зародышей

$$V_K \geq V_0; \quad V_3 = 0.$$

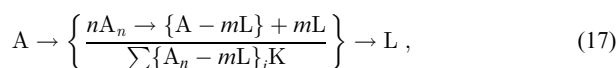
Такие условия были созданы в эксперименте по доращиванию монокристаллов алмаза из смесей $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ в щелочных расплавах. Как видно из рис. 6, а, рекристаллизационная зона охватывает область наблюдаемого привеса алмазного вещества и заметно шире последней, т.е. рекристаллизационные изменения кристалла алмаза наблюдаются как в случае увеличения его массы за счет новообразования алмазного вещества, так и в случае потери массы за счет окисления. Имеются и другие примеры рекристаллизационных изменений монокристаллов алмаза и порошков.^{10, 23, 49}

Например, в работе⁴⁹ приводятся превосходные фотографии последовательных рекристаллизационных изменений поверхности монокристаллов алмаза под каталитическим воздействием расплава NaOH с ионами Ni^{2+} при 1100 K в газовой среде, содержащей воздух.

Перемещение от вершины Y_K к точке C на рис. 9 отвечает смене восстановительных условий алмазной поликонденсации на окислительные. Это, согласно данным исследований^{10, 23} по изменению габитуса кристаллов алмаза в ходе частичного окислительного растворения и данным^{36, 50} по связи габитуса кристаллов алмаза с окислительным потенциалом среды роста, отражается на изменении морфологии образующихся кристаллов алмаза. Так, в восстановительных условиях из $\text{CO} + \text{H}_2$ образуются кубические кристаллы, при добавлении следов O_2 к смеси — кубооктаэдрические, а при содержании 2.2% O_2 растут только октаэдрические кристаллы алмаза.³⁶ Повышение окислительного потенциала кимберлитового месторождения, характеризующегося изменением отношения Fe(III)/Fe(II) , приводит к переходу от гладкогранных октаэдрических кристаллов алмаза к ромбодекаэдрическим и округлым формам, что является результатом окислительного растворения.⁵⁰ При дальнейшем же повышении окислительного потенциала, когда $v_0 > v_K$, будет происходить выгорание более мелких кристаллов алмаза при сохранении крупных и изменяться распределение кристаллов алмаза по крупности, что подтверждается сдвигом максимума этого распределения в сторону крупных алмазов и отсутствием мелких алмазов в ряде кимберлитовых трубок Якутии.⁵¹

VI. Модель неравновесного роста кристаллов алмаза в макроскопической открытой каталитической системе

При осуществлении поликонденсационного процесса (1) в макроскопической открытой каталитической системе (проточном реакторе) с постоянным подводом исходных легких углеводородных молекул А или их смесей с продуктом А + L со скоростью $w_{\text{п}}$ и отводом легких продуктов реакции L возможно установление нестационарного режима



когда образующийся по реакциям (2)–(4), (2')–(4') и др. продукт уплотнения $\{A_n - mL\}$ остается в конституционной сфере системы на катализаторе К и постепенно накапливается в виде алмазного или графитового вещества $\sum \{A_n - mL\}_i$. Благодаря удалению продуктов $L = \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ и пр., способных окислять ПУ, и сдвигу равновесия в систему устанавливается стационарное (устойчивое) неравновесие и происходит непрерывное наращивание алмазного или графитового вещества. При попадании же на вход системы (17) вместе с исходными веществами и продуктами реакций (2)–(4), (2')–(4'), произойдет уменьшение скорости обмена веществ и снижение эффекта неравновесного роста ПУ. Такая модель нами использовалась для описания как роста кристаллов алмаза в кимберлитовых месторождениях,¹⁹ так и abiогенного синтеза углеводородов,²⁴ а также для описания нестационарных полимолекулярных процессов с участием ПУ.¹⁷

Направление процесса (1) в сторону образования алмазного вещества, как отмечалось выше, связано с благоприятными кинетическими условиями. Если эти условия соблюдены, то определенное уменьшение интенсивности обмена веществ и неравновесности системы (17) за счет тормозящего действия продуктов благоприятно для образования крупных и качественных кристаллов алмаза, так как переводит процесс в динамический режим роста-окисления, свойственный рекристаллизационной зоне. Это соответствует зоне, расположенной между нижней границей алмазной области Бахмана и линией $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ на рис. 5 или линиями AO, OC на рис. 9.

В то же время непрерывное наращивание кристаллов алмаза сверх первоначально образовавшихся равновесных эпитаксиальных пленок возможно только в неравновесных условиях. Кажущееся противоречие возникает потому, что процесс наращивания кристаллов, равно как и образование эпитаксиальных пленок, может идти при разных степенях неравновесия, но при достижении равновесия может образоваться и существовать лишь эпитаксиальная пленка.

Макроскопическая открытая каталитическая система (17), в которой созданы благоприятные кинетические условия для алмазной поликонденсации по реакциям (2)–(4), может существовать при широких вариациях конкретных кинетических и макрокинетических условий: от предельно неравновесных до близких к равновесию, от протекания реакций в кинетической области до протекания в диффузионной, от условий, обеспечивающих образование только эпитаксиальных пленок (зародышей), до условий роста монокристаллов, от условий, обеспечивающих рост числа зародышей, до условий, предотвращающих образование новых зародышей и способствующих росту крупных кристаллов. Схема такой макроскопической открытой каталитической системы с учетом разнообразных локальных условий синтеза алмаза приведена на рис. 10. Эти условия характеризуются разным сочетанием скорости потока веществ

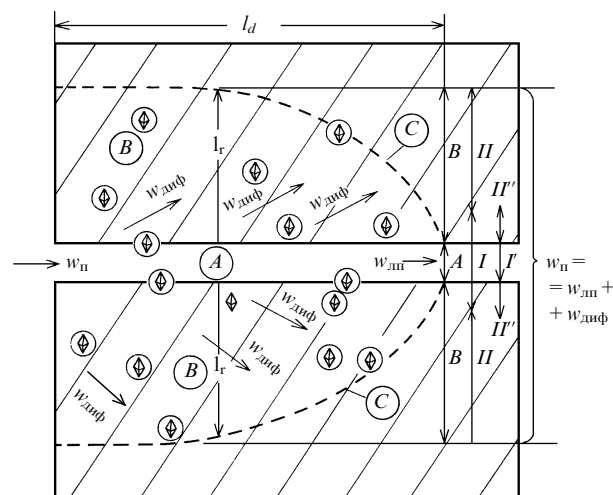


Рис. 10. Модель неравновесной зоны в макроскопической открытой системе (17), ограниченной продольной и поперечной дальностью распространения условий процесса наращивания кристаллов алмаза

$$w_{\text{п}} = w_{\text{лп}} + w_{\text{диф}},$$

(где $w_{\text{лп}}$ – скорость линейного потока по газотранспортным каналам, порам, трещинам; $w_{\text{диф}}$ – скорость диффузии по порам) и скорости образования и накопления алмазного вещества на центрах кристаллизации

$$v_k = \frac{d[\{A_n - mL\}]}{dt},$$

которая является функцией температуры, скорости потока веществ и состава смеси А + L, т.е.

$$v_k = \varphi[T, w_{\text{п}}, (A + L)].$$

На рис.10: А – газотранспортный канал, по которому продвигается реагирующая смесь А + L под действием градиента давления со скоростью $w_{\text{лп}}$; В – пористое окружение газотранспортного канала, в котором реагирующая смесь диффундирует под действием градиента давления со скоростью $w_{\text{диф}}$; суммарная скорость потока через неравновесную зону $w_{\text{п}} = w_{\text{лп}} + w_{\text{диф}}$; С – граница неравновесной зоны, на которой $v_k = 0$ при $(A + L)_{\text{равн}}$; внутри зоны $v_k > 0$; $v_k < w_{\text{п}}$; I – кинетическая область протекания алмазной поликонденсации, включающая внешнекинетическую область (I') на стенках газотранспортного канала ($v_k > w_{\text{диф}}$; $v_k < w_{\text{лп}}$; $w_{\text{диф}} < w_{\text{лп}}$) и внутрикинетическую (I'') в пористой стенке ($v_k < w_{\text{диф}}$); II – диффузионная область протекания алмазной поликонденсации ($v_k > w_{\text{диф}}$).

С учетом возможных градиентов давлений и концентраций исходных веществ А на входе и выходе системы (рис. 10) модель пригодна для описания процесса алмазной поликонденсации в случае получения поликристаллических алмазных пленок на подложках при взаимодействии последних с газоплазменным потоком исходных углеводородных веществ, для процессов в обычных проточных каталитических реакторах, а также в природных открытых каталитических системах, реализуемых на разломах, трещинах и других газотранспортных каналах на путях дегазации земных недр.

В последних случаях модель позволяет описать не только процессы синтеза алмаза, протекающие в потоке газа при

$$v_k < w_{\text{п}}$$

в кинетической области, но и синтеза на путях потоков диффузии, когда

$$v_k > w_{\text{диф}}.$$

Такие условия обеспечиваются пористостью катализаторов в

проточных экспериментальных реакторах или пористостью и диффузионной газопроницаемостью пород, окружающих флюидотранспортные каналы в природных месторождениях алмаза.

При постоянных T , w_n и $w_{\text{диф}}$ скорость наращивания кристалла алмаза будет зависеть только от состава смеси углеродсодержащих исходных веществ и продуктов, поступающих в систему и в каждую локальную зону роста индивидуальных кристаллов

$$v_k = \varphi(A + L),$$

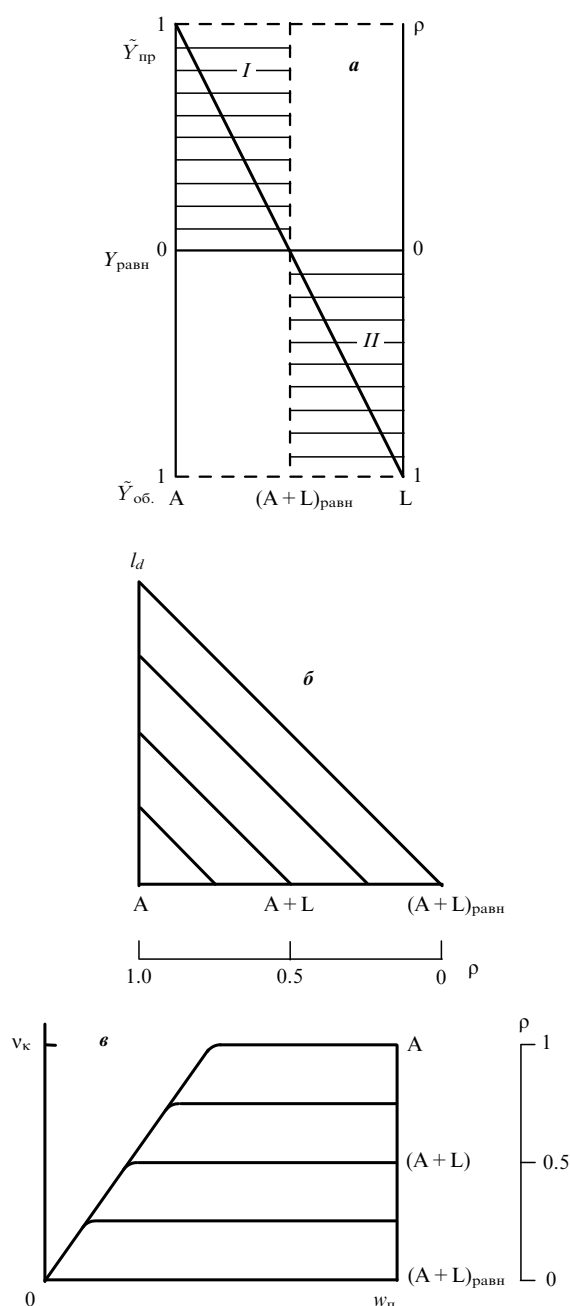


Рис. 11. Связь потенциальной глубины превращения (а), продольной дальности распространения неравновесных условий (б) и скорости наращивания кристаллов алмаза (в) со скоростью потока и степенью отклонения состава реагирующей смеси, поступающей в открытую каталитическую систему, от равновесия
а: I – алмазная поликонденсация по реакции (1); II – конверсия по реакции (12)

причем при равновесном составе смеси $v_k = 0$ ($v_k > 0$ только при неравновесном составе).

Следовательно, наращивание кристаллов алмаза в ходе реакций поликонденсации (2)–(4) и др. целиком будет определяться макрокинетическими условиями поддержания неравновесия в системе (17).

Согласно теории открытых каталитических систем^{25, 26} степень отклонения макрокопической открытой системы от равновесия (ρ) прямо связана с потенциальной глубиной превращения $\tilde{Y}$ исходной смеси $A + L$ в системе. Связь этих параметров с составом газовой смеси, поступающей в систему (17), показана на рис. 11, а. Из рисунка видно, что максимальная степень неравновесия $\rho = 1$ и максимальное значение потенциальной глубины превращения в случае прямых реакций (2)–(4), определяемое по формуле

$$\tilde{Y} = \frac{M_A(\tau) - M_A(\text{равн.})}{M_A(\tau)}$$

($M_A(\tau)$, $M_A(\text{равн.})$ – мольные доли вещества А в смесях текущего и равновесного состава), достигаются при подаче чистого исходного вещества А, а при подаче равновесной смеси они равны нулю. То же самое имеет место и для обратных реакций (2)–(4) при подаче в систему (17) сверхравновесных количеств окисляющих продуктов (CO_2 , H_2O), если $\tilde{Y}$ определять через мольные доли L в смесях $A + L$.

Учитывая, что по направлению потока реагирующей смеси в системе за счет реакции (1) будет происходить изменение состава $A + L$ с приближением его к равновесному $(A + L)_{\text{равн.}}$, можно определить предельную дальность распространения процесса поликонденсации l_d . Она будет тем больше, чем дальше состав поступающей смеси $(A + L)_{\text{текущ}}$ отстоит от равновесного (см. рис. 11, б). Аналогичным образом может быть оценена и поперечная дальность l_r распространения неравновесных условий алмазной поликонденсации в макрокопическом реакторе (см. рис. 10). И в том и в другом случае граница неравновесной области, в которой возможно наращивание кристаллов алмаза определяется приближением состава смеси к равновесному, т.е. сама область конечна.

Однако неравновесие системы (17) в целом и в каждой локальной ее зоне будет определяться не только составом поступающей в систему реагирующей смеси и его изменениями в ходе реакции (1), но и соотношением скоростей реакции поликонденсации v_k и потока w_n и самой величиной w_n (см. рис. 11, в). Неравновесные условия в открытой системе достигаются при условии, когда по существу имеет место нулевой порядок реакции (1) по А, причем значения v_k с приближением состава поступающей смеси к равновесному $(A + L)_{\text{равн}}$ и w_n , при котором происходит переход в неравновесную область, уменьшаются.

Последнее обстоятельство приобретает большое значение при установлении рекристаллизационного режима (см. рис. 9) на границе роста – окислительное растворение алмаза. Такой режим благоприятен для предотвращения образования новых зародышей, для окислительного растворения излишних зародышей и мелких кристаллов, для роста наиболее крупных и качественных кристаллов.

VII. Анализ условий образования алмаза в экспериментах и некоторых природных месторождениях

1. Эксперименты по наращиванию

поликристаллических алмазных пленок из плазмы на разных подложках и эпитаксиальному наращиванию монокристаллов

Все известные факты химического синтеза алмаза при низких давлениях, как в виде поликристаллических пленок на разных подложках, так и в виде наращивания решетки алмаза в эпитаксиальных пленках и монокристаллах согласуются с предложенной моделью поликонденсационного роста алмазного вещества в неравновесных условиях открытых каталитических систем. При этом во всех наблюдавшихся случаях образования и накопления алмазного вещества в макроколичествах непременно соблюдались кинетические условия алмазной поликонденсации исходных легких молекул (по реакциям (2)–(4) и др.) в неравновесных зонах открытых каталитических систем, среди которых главными являются макрокинетические условия, обеспечивающие стационарное неравновесие в зонах роста кристаллов алмаза.

Некоторые различия кинетических и макрокинетических параметров в реализованных случаях алмазного синтеза при низких давлениях не выпадают из рамок оптимальных условий. Так, при наращивании поликристаллических алмазных пленок на подложках в газоплазменной струе имеет место следующее соотношение скоростей образования алмазного вещества и потока

$$v_k \ll w_n,$$

обеспечивающее устойчивый нулевой порядок реакции (1) по исходному углеобразующему материалу и максимальную степень неравновесия. При этом процесс образования алмазного вещества идет в кинетической области (область I на рис. 10), а еще точнее во внешнекинетической области (I') на стенке газотранспортного канала A.

В случае же наращивания решетки монокристалла на алмазной затравке (в расплаве-растворе оксидов металлов в гидроксиде щелочного металла), изучавшегося нами (см. рис. 6), процесс (1) шел в диффузной зоне (зона B на рис. 10), в которой транспорт реагирующего вещества к растущему кристаллу алмаза осуществлялся из газотранспортной области A за счет диффузии через расплав, причем

$$w_{\text{диф}} \ll w_n.$$

В зависимости от толщины слоя катализатора процесс (1) в диффузной зоне шел либо во внутрикинетической области (область II' на рис. 10), когда

$$v_k < w_{\text{диф}},$$

либо во внутридиффузионной области (область II на рис. 10), когда

$$v_k > w_{\text{диф}}.$$

И те и другие условия в равной степени благоприятны для наращивания кристалла алмаза, поскольку они не выходят из рамок неравновесия открытой каталитической системы. Границы же неравновесной зоны при постоянных значениях w_n и $w_{\text{диф}}$ определяются лишь истощением реагирующей смеси в направлении потоков w_n и $w_{\text{диф}}$ и приближением ее состава к равновесному (область C на рис. 10).

2. Факты, свидетельствующие о росте метакристаллов алмаза в твердой фазе кимберлитовых месторождений

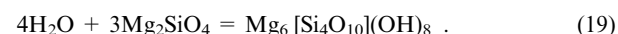
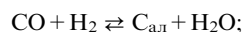
Оптимальные условия роста кристаллов алмаза по модели (17) легко могут реализоваться в кимберлитовых трубках, являющихся жерлами своеобразных вулканов взрывного действия, заполненных брекчией – пористой породой с множеством газотранспортных каналов, по которым шла (а в некоторых случаях идет до сих пор) дегазация недр Земли из глубинных разломов, к которым приурочены трубки. В выделяющихся газах содержится весь набор исходных веществ и продуктов реакций (2)–(4), а в составе кимберлитов содержится весь комплекс известных активных катализаторов образования эпитаксиальных зародышей и синтеза алмаза – от ионов тяжелых металлов до ионов щелочных металлов.

В разных частях трубки могут возникать локальные участки со свойствами неравновесной открытой каталитической системы (17), имеющей благоприятные микро- и макрокинетические условия для алмазной поликонденсации (1), соответствующие модели, приведенной на рис. 10. Рост кристаллов алмаза будет происходить при идеальном обмене веществ в системе (17), когда $v_k \ll w_n$ и состав газовой смеси A + L неравновесен. В таких условиях оказываются газотранспортные каналы.

В диффузных зонах (область B на рис. 10), где $w_{\text{диф}} \ll w_n$, также будет иметь место рост кристаллов алмаза: во внутрикинетической области при $v_k < w_{\text{диф}}$ или во внутридиффузионной области при $v_k > w_{\text{диф}}$. В диффузных зонах пористого тела, заполняющего трубку, скорость роста v_k будет уменьшаться в радиальном направлении по отношению к транспортному каналу по мере приближения состава смеси к равновесному (A + L)_{равн}, причем на границе неравновесной зоны (область C на рис. 10) процесс (1) обязательно переходит во внутрикинетическую область в связи с уменьшением v_k до $v_k < w_{\text{диф}}$, а на границе неравновесной зоны он останавливается ($v_k = 0$). Прекращение роста кристаллов алмаза произойдет и при уменьшении скорости потока ($w_{\text{диф}} \rightarrow 0$).

В любом случае — при приближении состава A + L к равновесному или при переходе открытой системы в статическую — произойдет остановка роста кристаллов алмаза. При этом отсутствие прямого оттока CO₂ и H₂O от растущего кристалла в специфических условиях кимберлитового месторождения может быть заменено другим механизмом сдвига равновесия в реакциях (2)–(4), обеспечивающим дальнейший рост.

Таким механизмом может быть ассимиляция CO₂ и H₂O окружающим твердым веществом, сопровождающаяся его аллохимическими изменениями



При этом вокруг кристаллов алмаза должны образовываться карбонатные и серпентиновые оболочки, которые не окисляют алмаз. Специальными опытами доказано, что окисляющим действием при 1073–1273 К обладает лишь свободный CO₂, но не расплав карбонатов^{8,9} и что алмаз не растворяется в расплавах силикатов.⁹

Протекание процессов (18) и (19) подтверждают обнаруженные карбонатные и серпентиновые оболочки вокруг кимберлитовых алмазов и ряд особенностей их структуры и состава.^{19,22,53} Оказалось, что в кимберлитовых трубках Якутии первичные контакты алмазов с кимберлитами и эклогитами действительно свидетельствуют об аллохимических изменениях окружающей породы, которые выражаются не только в образовании слоистых минеральных оболочек, но и в ореолах химических изменений окружающей

породы.^{19,22} Кроме этого обнаружены катакластические изменения окружающей породы,¹⁹ выражающиеся в образовании ориентированных микротрещин и микродвигов, вызванных увеличением объема растущего в твердой среде метакристалла алмаза, что и должно иметь место в случае реализации процессов (18) и (19) при постоянном притоке исходных компонентов реакций (2) и (3) к растущему кристаллу.

Что же касается вторичных контактов кристаллов алмаза с кимберлитовой брекчией, принимавшихся авторами работы⁵³ за типичный случай, то они не сопровождаются ни аллохимическими, ни катакластическими изменениями окружающей породы, алмазы являются в этом случае ксенокристаллами. В первичных контактах рост алмаза в твердой среде как метакристалла подтверждается также обнаружением фракционирования изотопов углерода в реакции (18). Например, по данным исследования⁵⁴ углерод карбоната оболочки оказался облегченным ($\delta^{13}\text{C}$ от -6.7 до -7.6 ‰) по сравнению с углеродом карбонатов в окружающем кимберлите ($\delta^{13}\text{C}$ от -6.9 до -8.2 ‰), находящемся вне зоны аллохимических изменений.

Эти факты не только подтверждают модель роста кристаллов алмаза в каталитической системе (17) в целом, но и дают возможность детализировать ее с учетом протекания химических и метасоматических процессов (18) и (19), которые способствуют поддержанию неравновесия системы и обеспечивают благоприятные условия для алмазной поликонденсации.

Благоприятные кинетические условия для алмазной поликонденсации, создающиеся при образовании кимберлитовых месторождений, расширяются в связи с возможным включением в синтез процессов (6) и (7), также идущих в режиме постоянного сдвига равновесия за счет связывания продуктов с окислительными свойствами окружающими твердыми минералами. При этом минералы, содержащие двухвалентное железо, превращаются в минералы с трехвалентным железом, причем термодинамическое равновесие реакций (6) и (7) оказывается нацело сдвинутым вправо ($\Delta_r L_z$ при 1000 К равен 35.6 и 71.1 соответственно).

Разумеется, длительность сохранения стационарного неравновесия в реакциях (6), (7), (18), (19), обеспечивающего рост кристалла алмаза в твердой фазе, будет определяться содержанием соответствующих минералов в локальном объеме, доступном для аллохимических изменений. В случае реакций (6) и (7) – это минералы, содержащие Fe(II), в случае (18) – это оксиды и силикаты щелочноземельных металлов, в случае (19) – это оливин и другие силикаты. Безусловно, процессы (6), (7), (18), (19), расширяющие благоприятные условия для алмазной поликонденсации, имели определенное значение при образовании кимберлитовых месторождений.

С моделью роста кристаллов алмаза в неравновесных открытых каталитических системах согласуются и многие другие факты, полученные при разведке и эксплуатации кимберлитовых месторождений:^{55, 56} наличие алмазоносных и неалмазоносных кимберлитовых трубок близкого химического состава и расположения, уменьшение алмазоносности с глубиной;^{55, 57, 61} неравномерность распределения алмазов по горизонтам и корреляция распределения с особенностями морфологии кристаллов;^{54, 56, 57, 60, 62} корреляция алмазоносности отдельных участков трубок с каталитической активностью кимберлитов в реакциях, обратных (2) и (3), с содержанием ювенильных битумов и с окислительным потенциалом. Это также подтверждается наличием в трубках ксенолитов алмазоносных и неалмазоносных эклогитов одинакового состава,^{63, 64} редкой встречаемостью алмазоносных эклогитов и очень высоким содержанием в них алмазов, однородностью морфологических особенностей и размеров эклогитовых алмазов, неравномерностью распределения кристаллов алмаза в ксенолите эклогита, а именно приу-

роченностью их к поверхности ксенолита или к трещинам, пересекающим ксенолит.^{64–66} Например, в трубке Мир (Якутия) был найден ксенолит алмазоносного эклогита, пересеченный серпентиновой жилкой, в котором все алмазы были приурочены к этой жиле.⁶⁶

Все эти факты находят объяснение с точки зрения модели химического синтеза и наращивания кристаллов алмаза в открытых каталитических системах в неравновесных условиях. Такая модель может быть реализована в коровых условиях при образовании кимберлитовых трубок или жил на путях дегазации земных недр и не связана со сверхвысокими давлениями.

Однако те же факты не находят объяснения с точки зрения образования алмаза в мантии при СВД и выноса их оттуда.

Мантийная гипотеза вступает в противоречие с кинетическими условиями образования и сохранения алмазов, рассмотренными выше. В равновесной магме мантии независимо от давления могут образоваться по реакциям (2)–(4) и неограниченно долго существовать лишь равновесные эпитакальные пленки алмаза на гранях некоторых минералов. Кристаллы алмаза, полученные в мантии при СВД в результате полиморфного превращения графита в восстановительных условиях, длительно могут существовать только в отсутствие CO_2 и H_2O , что мало вероятно. В неравновесных условиях в мантии при возникновении открытых каталитических систем кристаллы алмаза могут образоваться по реакциям (2)–(4) и др., так же как и в коре, без СВД. Однако они будут существовать, пока сохраняется неравновесие системы (17) и идет обмен веществ, но выгорят по реакциям, обратным (2) и (3), или подвергнутся графитизации, когда нарушатся эти условия (например, если изменится состав проходящей через систему (17) смеси легких молекул $\text{A} + \text{L}$ и в ней появятся сверхравновесные $[\text{CO}_2]$ и $[\text{H}_2\text{O}]$ в связи с выносом магмы в кору или на поверхность и в связи с падением давления).

3. Факты роста кристаллов алмаза в метасоматических условиях земной коры без сверхвысокого давления

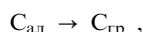
Некоторые специфические условия образования кимберлитовых трубок и парагенетические ассоциации алмаза с высокобарическими минералами позволяют до сих пор ряду исследователей предполагать ведущую роль мантийного происхождения кимберлитовых алмазов, т.е. при высоких давлениях и температурах. Однако установленные в последние годы факты существования некимберлитовых алмазов,^{67–71} полностью исключающие высокобарические условия их образования, заставляют не только еще раз усомниться в универсальности мантийной гипотезы, но и являются убедительным подтверждением модели роста кристаллов алмаза в неравновесных открытых системах.

Метасоматические алмазы Кокчетавского месторождения. В 80-х годах в Казахстане было открыто Кокчетавское (Кумдыкульское) месторождение мелких алмазов кубического габитуса, залегающее вместе с выделениями чешуйчатого графита в виде жилы, приуроченное к древнему разлому и образовавшееся в результате метасоматических изменений окружающих пород при взаимодействии последних с продуктами дегазации Земли, поступившими по разлому.^{67–69} Алмазы размером 0.02–0.07 мм содержатся в очень больших концентрациях в гранат-слюдистых гнейсах, гранатовых пироксенитах, мраморах, скарнах. Эти минералы образовались в результате метасоматических изменений при взаимодействии любых типов пород, пересекаемых алмазосодержащей жилкой, с газовыми флюидами при 1000–1300 К и давлениях, не превышавших 6–9 кбар. В то же время вдали от жилы в соответствующих вмещающих породах, не

подвергавшихся метасоматическим изменениям алмазы не были найдены. В алмазосодержащих породах алмазы встречаются в виде включений в кристаллах практически всех минералов (альмандин, пироксена, слюды, кварца и др.) и часто приурочены к микротрещинам и контактам между зернами других минералов.[†] В осевой зоне месторождения, наиболее богатой алмазами, находятся очень мелкие кристаллы (0.02–0.07 мм), а в более бедных периферических зонах – наиболее крупные (до 0.1–0.5 мм), причем здесь же найдены параморфозы графита по алмазу, отсутствующие в других зонах. Наряду с алмазами в алмазосодержащих породах имеется чешуйчатый графит, образовавшийся одновременно с алмазом. Содержание такого графита на два порядка выше содержания алмаза.

Все это свидетельствует о протекании процесса поликонденсации ювенильных углеродсодержащих газов в неравновесной открытой каталитической системе (17), проходившей как по алмазному, так и по графитовому направлениям одновременно и сопровождавшейся метасоматической переработкой пород, окружающих флюидотранспортные каналы. Процесс поликонденсации шел в сильно восстановительных условиях с преобладающим образованием графитового вещества, что следует не только из факта больших выходов графитового вещества, чем алмазного, но и из факта доминирования кубического габитуса кристаллов алмаза.⁶⁷ Алмазное вещество в данном случае получалось в условиях преимущественного роста зародышей (зона Y_3AOB на рис. 9), что подтверждается очень большой концентрацией мелких кристаллов в породе и распространенностью отрицательных скелетных форм.

С моделью (17) согласуется и наблюдавшееся⁶⁹ распределение алмазов относительно оси алмазосодержащей рудной жилы. В периферических частях жилы с большим окислительным потенциалом и диффузным режимом питания, находившихся на границе неравновесной зоны в условиях $v_k < w_{\text{диф}}$, близких к условиям рекристаллизационной зоны (COA на рис. 9), образование зародышей тормозилось и алмазное вещество отлагалось в более крупных кристаллах. С такой моделью согласуется и образование в периферических частях жилы на границе неравновесной зоны (область C на рис. 10) параморфоз графита по алмазу. Графитизация алмаза



ускоряемая CO_2 , будет иметь благоприятные условия именно при приближении состава диффундирующих газов (CO , H_2 , CO_2) к равновесному и при соответствующем повышении содержания CO_2 после завершения метасоматических изменений, а также при ослаблении или полном прекращении дегазации, дающей неравновесные концентрации исходных компонентов реакций (2), (3) и др. При этом исчезнет неравновесность открытой каталитической системы (17), обеспечивающая благоприятные условия синтеза алмаза и предотвращающая графитизацию.

Параморфозы графита по алмазу месторождения Бени-Бушера (Марокко). Не менее убедительным фактом, подтверждающим рассматриваемую модель, является открытие параморфоз графита по октаэдрическим кристаллам алмаза^{70, 71} в расслоенном плутоне ультраосновных пород месторождения Бени-Бушера, образовавшимся при температурах 770–1070 К и давлениях не выше 5 кбар. В этом месторождении между слоями чешуйчатого графита имеется линза клинопероксинитов, в которой весь графит находится в форме параморфоз по кристаллам алмаза размером от 0.2 до 8 мм. Параморфозы составляют до

[†] Авторы работ^{67–69} отмечают, что содержание алмазных зерен так велико, что стало возможным изучение распределения их включений в кристаллах других минералов, в микротрещинах и в межзерновых пространствах по микроскопическим шлифам.

15% от объема породы. При этом в центре линзы содержание параморфоз и их размеры наибольшие.

В отличие от Кокчетавского месторождения метасоматических алмазов все первичные алмазы алмазосодержащего слоя месторождения Бени-Бушера полностью превратились в параморфозы графита. Образование первичных алмазов в данном случае связано с метаморфическими изменениями купольной части плутона при его дегазации и перемещении углеродсодержащих флюидов, причем диффузные процессы преобладали в направленном по градиенту давлений потоке флюидов, т.е.

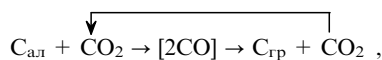
$$w_{\text{диф}} > w_{\text{п}}.$$

Благодаря последнему обстоятельству образовалась метаморфизованная часть плутона в виде ритмических слоев. Факт образования такой ритмической диффузной расслоенности плутона свидетельствует о длительном действии потоков направленного обмена веществ в этой макроскопической открытой системе и проявлении процессов самоорганизации, свойственных таким неравновесным системам.⁷²

Существование макроскопической открытой системы (17) на потоке дегазации плутона, дававшей смесь углеродсодержащих легких молекул и других веществ, обеспечивавших метасоматические изменения части плутона и вмещающих осадочных пород, привело к реализации всех видов поликонденсационного процесса (1) и появлению зоны, наиболее благоприятной для алмазной поликонденсации, наряду с зонами образования обычного чешуйчатого графита. Превращение же алмаза в графит необратимое при низких давлениях произошло уже после завершения формирования плутона и образования месторождений алмаза и графита.

Главной причиной начала графитизации, очевидно, как и в случае Кокчетавского месторождения, послужило уменьшение степени неравновесности системы (17) алмазной поликонденсации за счет изменения состава поступающих газов, ибо противостоять графитизации в тех же температурных условиях может лишь алмазная поликонденсация. Благоприятность кинетических условий алмазной поликонденсации по сравнению с условиями графитовой поликонденсации сводится именно к соответствующему соотношению скоростей (13). Если в результате изменения состава газообразных компонентов или прекращения потока обмена веществ через систему (17) условия для реакций (2) и (2') станут близкими к равновесным, а при наличии готовых кристаллов алмаза и графита и небольшом превышении концентрации CO_2 над ее равновесным значением практически не будут происходить процессы, обратные (2) и (2'), то станет возможной графитизация алмаза.

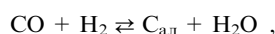
Механизмом такого топохимического процесса может быть промежуточная локальная конверсия алмаза с участием CO_2 как катализатора

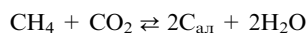


а движущей силой – уменьшение термодинамического потенциала при полиморфном превращении решетки алмаза в решетку графита. При наличии СВД возможен обратный процесс (15) с тем же катализатором.

VIII. Заключение

Существует множество экспериментальных фактов и наблюдений природных явлений, подтверждающих модель поликонденсационного синтеза алмаза из легких углеродсодержащих молекул по реакциям типа





при низких давлениях (не соответствующих сверхвысоким давлениям фазового перехода графит $\rightleftharpoons$ алмаз). При этом химический синтез кристаллов алмаза отмечен в разных по масштабам проявления открытых неравновесных каталитических системах.

Теория этого синтеза учитывает стехиометрические, термодинамические и кинетические условия алмазной поликонденсации и роста алмазных пленок и кристаллов. Она определяет граничные и оптимальные условия реализации этого сложного процесса на фоне ароматической поликонденсации тех же исходных углеродсодержащих молекул, приводящей к образованию графита и других форм неалмазного углерода. Для определения оптимальных условий большое значение имеет общий уровень окислительного потенциала и различия кинетических условий алмазной и графитовой поликонденсации.

Кроме условий образования новых С—С-связей при наращивании решетки алмаза предлагаемая теория рассматривает кинетические и макрокинетические условия образования равновесных эпитаксиальных пленок алмаза на гранях кристаллов, имеющих кристаллоструктурное соответствие с расположением атомов углерода на гранях алмаза, а также условия роста макроскопических кристаллов алмаза. Показано, что равновесные эпитаксиальные пленки на соответствующих подложках (критические зародыши алмаза) должны легко образовываться в статических условиях. При этом их толщина, выраженная числом атомных слоев углерода, зависит от температуры и размера области локального равновесия, содержащей исходные молекулы поликонденсации, но отношение толщины пленки к диаметру всегда постоянно и равно $3 \cdot 10^{-4}$. В то же время разрастание критических зародышей в макрокристаллы алмаза требует специальных и редких (по сравнению с образованием самих зародышей) макрокинетических условий. Рост макрокристаллов алмаза при последовательном химическом синтезе возможен только в стационарно действующей открытой каталитической системе, обеспечивающей постоянный подвод исходных углеродсодержащих молекул и отвод продуктов (CO_2 и H_2O), способных сместить равновесие в обратную сторону.

Теория химического синтеза алмаза по существу обосновывает возможность так называемой метастабильной кристаллизации алмазов из флюидной или газовой фазы без сверхвысокого давления, допускавшуюся рядом авторов при образовании природных⁷³ и синтетических^{2, 74} алмазов. Однако с точки зрения этой теории, сам термин «метастабильная кристаллизация алмаза» не соответствует действительности, ибо метастабильность в нем определена по отношению к области термодинамической стабильности алмаза в процессе графит $\rightleftharpoons$ алмаз, который ранее принимался за единственно возможный путь образования алмаза. Речь же идет о других процессах синтеза алмаза с иной термодинамикой, имеющей свои области стабильности алмазного вещества в условиях как равновесия, так и неравновесия.

Литература

- Б.В.Дерягин, Д.В.Федосеев. *Рост алмаза и графита из газовой фазы*. Наука, Москва, 1977
- Д.В.Федосеев, В.П.Варнин, Б.В.Дерягин. *Успехи химии*, **53**, 753 (1984)
- Y.H.Lee, K.J.Bachman, J.T.Glass, Y.M.Le Grice, R.J.Nemanich. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1916 (1990)
- M.A.Cappelli, T.G.Owano, C.H.Kruger. *J. Mater. Res.*, **5**, 2326 (1990)
- N.Ohtake, M.Yoshikawa. *New Diamond*, **24** (1990)
- K.Hirabayashi. *New Diamond*, **29** (1990)

- Y.Muranaka, H.Yamashita, H.Miyadera. *J. Vac. Sci. Technol.*, **119**, 76 (1991)
- P.K.Bachman, D.Leers, H.Lydtin. *Diamond and Related materials.*, **1** (1), 12 (1991)
- А.П.Руденко, И.И.Кулакова, А.А.Баландин. *Вестн. МГУ. Сер.2, Химия*, **8** (5), 105 (1967)
- А.П.Руденко, И.И.Кулакова, В.Л.Штурман. В кн. *Новые данные о минералах СССР. Вып. 28*. Москва, 1979. С. 105
- И.И.Кулакова, А.П.Руденко. В кн. *Катализ: фундаментальные и прикладные исследования*. Изд-во МГУ, Москва, 1987. С.199
- О.Ю.Жданкина, И.И.Кулакова, А.П.Руденко. *Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия*, **26** (5), 497 (1985)
- Ф.М.Тапраева, А.Н.Пушкин, И.И.Кулакова, А.П.Руденко, А.Л.Елагин, С.В.Тихомиров. *Журн. физ. химии*, **64**, 2445 (1990)
- А.Н.Пушкин, Ф.М.Тапраева, И.И.Кулакова, А.П.Руденко. *Сверхтвердые материалы*, (3), 5 (1987)
- А.П.Руденко. В кн. *Современные проблемы физической химии. Т.3*. Изд-во МГУ, Москва, 1968. С.263
- А.П.Руденко, И.И.Кулакова, С.Я.Курганова. В кн. *Научные основы каталитической конверсии углеводородов*. Наук. думка, Киев, 1977. С.164
- Нго Тхи Тхуан, А.П.Руденко. *Вестн. МГУ. Сер.2, Химия*, **27** (5), 504 (1986)
- В.С.Савельев, И.И.Кулакова, А.П.Руденко. В кн. *Гетерогенный катализ. Ч. 2 (Тр. V междунар. симпоз.)*. Варна, 1983. С. 157
- А.П.Руденко, И.И.Кулакова. *Геохимия*, (7), 261 (1989)
- И.И.Кулакова, А.И.Оглоблина, А.П.Руденко, В.Н.Флоровская, А.И.Боткунов, В.Л.Скворцова. *Докл. АН СССР*, **267**, 1458 (1982)
- Ф.В.Каминский, И.И.Кулакова, А.И.Оглоблина. *Докл. АН СССР*, **238**, 985 (1985)
- А.И.Боткунов, И.И.Кулакова, Н.Н.Кривичкая, М.Е.Раменская, А.П.Руденко, В.Л.Штурман. В кн. *Комплексные исследования алмазов. Вып. 153 (Тр. ЦНИГРИ)*. Москва, 1980. С.69
- И.И.Кулакова, О.Ю.Жданкина, А.П.Руденко, Е.Д.Надеждина. *Минерал. журн.*, **11** (2), 52 (1989)
- А.П.Руденко, И.И.Кулакова. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **31**, 518 (1986)
- А.П.Руденко. *Теория саморазвития открытых каталитических систем*. Изд-во МГУ, Москва, 1969
- А.П.Руденко. *Журн. физ. химии*, **61**, 1457 (1987)
- А.П.Руденко. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **25**, 390 (1980)
- H.W.Kroto, A.W.Allaf, S.P.Balm. *Chem. Rev.*, **91**, 1213 (1991)
- Заявка 59-35092 (Япония), *РЖХим.*, 10М248П (1985)
- А.П.Григорьев, С.Х.Лившиц, П.П.Шамаев. *Кинетика и катализ*, **18**, 948 (1977)
- С.Х.Лившиц, А.П.Григорьев, В.В.Ковальский. *Кинетика и катализ*, **28**, 313 (1987)
- N.Uchida, T.Kurita, K.Uematsu, K.Saito. *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 249 (1990)
- А.В.Варшавский. В кн. *VI Международ. конф. по росту кристаллов. Т.4*. Москва, 1980. С. 134
- Pat. 3030187, 3030188 US, *РЖХим*, 17М116П, 17М117П (1963)
- W.A.Carrington, L.M.Hanssen, K.A.Shail, D.B.Oakes, Y. E. Butler. *Metall. Trans.*, **A20**, 1282 (1989)
- Y.Muranata, H.Yamashita, H.Miyadera. In *Diamond and diamond-like carbon coatings*. Elsevier, New York, 1990. P. 1
- Y.M.Thomas, S.Evans. *Diamond Research*, **31** (1978)
- В.Г.Алешин, А.А.Смехнов, Г.П.Богатырева, В.Б.Крук. *Химия поверхности алмаза*. Наук. думка, Киев, 1990
- А.А.Баландин, А.П.Руденко, Г.Стегнер. *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук*, (5), 762 (1961)
- Р.А.Буянов, В.В.Чесноков, А.Д.Афанасьев. *Кинетика и катализ*, **20**, 207 (1979)
- Б.В.Дерягин, Д.В.Федосеев, В.М.Лукьянович и др. *Докл. АН СССР*, **181**, 1094 (1968)
- Б.В.Дерягин, Л.Л.Буйлов, В.М.Зубков и др. *Кристаллография*, **14**, 535 (1969)
- Ю.А.Левитин, В.П.Бутузов, Э.М.Никифорова и др. *Кристаллография*, **18**, 435 (1973)
- A.Yoshida, Y.Migimoto, S.Kume, M.Koizumi. In *Intern. seminar "Superhard materials"*. V.I. Kiev, 1981. P. 36

45. А.В.Бочко, Б.В.Дерягин. Докл. АН СССР, **196**, 1056 (1971)
46. В.Д.Заможский, А.Н.Лузин. Докл. АН СССР, **224**, 369 (1975)
47. К.В.Волков, В.В.Даниленко. Физика горения и взрыва, 26 (3), 123 (1990)
48. R.J.Meilunas. Appl. Phys. Lett., **59**, 3461 (1991)
49. K.A.Chorian. In *Diamond and diamond-like carbon coatings*. Elsevier, New York, 1990. P. 127
50. З.В.Бартошинский. Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. Сер. 2, **98**, 560 (1960)
51. К.П.Аргунов, В.М.Зуев, Т.М.Никифорова, В.И.Прицепа. В кн. Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по алмазам (Симферополь, 1980). Новосибирск, 1980. С. 209
52. А.И.Пономаренко, З.В.Специус. Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. Сер. 2, **110**, 298 (1981)
53. А.П.Руденко, И.И.Кулакова, В.Л.Скворцов, Н.Н.Кривичкая, В.Л.Бобров. В кн. IX Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии. Т.1. Москва, 1982. С. 126
54. А.И.Боткунов, Л.А.Фокина. В кн. Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по алмазам (Симферополь, 1980). Новосибирск, 1980. С. 90
55. Ф.Ф.Брахфогель. В кн. Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по алмазам (Симферополь, 1980). Новосибирск, 1980. С. 54
56. А.И.Боткунов. Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. Сер. 2, 93, 427 (1964)
57. А.И.Боткунов. Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. Сер. 2, 99, 603 (1970)
58. В.С.Трофимов. Геология месторождений природных алмазов. Недра, Москва, 1980
59. В.К.Маршинцев, А.В.Лапин. Докл. АН СССР, **226**, 681 (1976)
60. М.А.Гневушев, З.В.Бартошинский, А.П.Зинков. Тр. Якут. филиала СО АН СССР, (6), 105 (1961)
61. В.В.Зуенко, Н.С.Маковская, А.Д.Харьков, Н.А.Чернецкая. Геология и геофизика, (4), 7 (1973)
62. Ю.М.Билленко. Геология и геофизика, (10), 78 (1982)
63. А.А.Маракушев, А.И.Боткунов, С.А.Щека. Минерал. журн., **4** (4), 14 (1982)
64. Н.В.Соболев, Н.П.Похиленко, Э.С.Ефимова. Геология и геофизика, (12), 63 (1984)
65. В.С.Соболев, Б.С.Най, Н.В.Соболев и др. Докл. АН СССР, **188**, 1141 (1969)
66. В.И.Михеенко, Б.И.Владимиров, Н.И.Ненашев и др. Докл. АН СССР, **190**, 1440 (1970)
67. Л.Д.Лаврова. Природа, (12), 62 (1991)
68. В.А.Печников, Ю.А.Подкуйко. В кн. III Всесоюз. совещ. по геохимии углерода. Москва, 1991. С. 298
69. Т.Б.Екимова, Л.Д.Лаврова, М.А.Петрова, Е.Д.Надеждина, С.С.Горохов. В кн. III Всесоюз. совещ. по геохимии углерода. Москва, 1991. С. 296
70. В.В.Слодкевич. Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. Сер. 2, **111**, 13 (1982)
71. В.В.Слодкевич. В кн. Самородное минералообразование в магматическом процессе (Тез. докл.). Якутск, 1981. С. 149
72. Закономерности развития сложных систем (Под ред. К.О.Кратца и Э.Н.Елисеева). Наука, Ленинград, 1980
73. Н.С.Никольский. Докл. АН СССР, **256**, 954 (1981)
74. T.R.Anthony. Vacum, **41**, 1356 (1990)

CHEMICAL DIAMOND SYNTHESIS. ASPECTS OF GENERAL THEORY

A.P.Rudenko, I.I.Kulakova, V.L.Skvortsova

Chemistry Department, M.V.Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory,
119899 Moscow, Russian Federation, fax (095)939-0126

A theory of diamond synthesis by the polycondensation of small carbon-containing molecules is considered. Optimal stoichiometrical, thermodynamic and kinetic conditions for diamond and graphite polycondensation synthesis and their reverse conversion under water vapour and CO₂ action are described. The formation of critical diamond seeds was shown has no specific limitations and may take place under static conditions. The growth of these seeds and their transformation into macrocrystals requires some special macrokinetic conditions which may be realized only in nonequilibrium open catalytic systems. Theoretical results are suggested by analysis of the experimental data on crystal growth and diamond-films synthesis on different bases, and by the analysis of the diamond microcrystals formation in nature.

Bibliography – 74 references.