

УДК 546.26.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. В. ФЕДОСЕЕВ, Э. М. ГАЛИМОВ, В. П. ВАРНИН, В. С. ПРОХОРОВ,
член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН

**ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА
ПРИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ АЛМАЗА ИЗ ГАЗА**

Физико-химический синтез алмаза из газа основан на ориентирующем влиянии кристаллической решетки затравочного кристалла (подложки) на процесс гетерогенного разложения углеродсодержащего газа (1, 2). Так, при реакции разложения метана на поверхности затравочного кристалла алмаза в области метастабильности последнего образуется алмаз и неалмазный углерод (везде ниже для простоты неалмазный

Таблица 1

| Подложка | Привес, % к исходному | δC^{13} опыт, % | δC^{13} расч, % | Подложка | Привес, % к исходному | δC^{13} опыт, % | δC^{13} расч, % |
|----------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| AM-1 | — | —0,86 | — | АСМ-1 | 48,0 | —2,56 | —1,40 |
| AM-1 | — | —0,87 | — | Сажа | — | —2,31 | — |
| AM-1 | 13,3 | —1,02 | —2,20 | Сажа | 25 | —3,17 | —6,61 |
| AM-1 | 60,0 | —1,29 | —1,73 | Сажа | 44,7 | —3,47 | —6,06 |
| АСМ-1 | — | —3,07 | — | Сажа | 107 | —3,94 | —5,45 |
| АСМ-1 | 24,0 | —3,00 | —2,71 | | | | |

углерод будем называть графитом). Вероятность образования той или иной модификации углерода может быть определена при рассмотрении процесса нуклеации (3). Методом физико-химического синтеза были получены нитевидные (4) и изометричные (5) кристаллы алмаза, а также осуществлено наращивание высокодисперсных порошков природного и синтетического алмаза (6).

Применение в качестве затравки высокодисперсных алмазных порошков позволяет получить значительное количество новой фазы. Это дает возможность не только провести подробную идентификацию новой фазы (методами рентгеновской и электронной дифракции) и изучить свойства (плотность, абразивную способность), но и исследовать ее изотопный состав.

Синтез алмаза осуществлялся из метана при температуре 1000—1050° и давлении метана 0,2—0,5 тор. Перед опытом метан очищался ректификацией при температуре жидкого азота. В качестве подложки исследовались синтетические и природные алмазные порошки с размером частиц до 1 м — марок АСМ-1 и АМ-1. Удельная поверхность алмазных порошков составляла около 10 м²/г. Наращивание алмаза осуществлялось циклическим способом. После проведения наращивания в течение определенного времени синтез прекращался и удалялся образовавшийся графит. После очистки цикл наращивания повторялся. Процесс синтеза и очистки контролировался либо весовым методом, либо по изменению проводимости наращиваемого порошка.

Изотопный состав углерода исследовался на масс-спектрометре МИ-1305 с конструктивными изменениями, обеспечивающими прецизионный изотопный анализ. В процессе подготовки весь углерод алмаза и графита переводился в двуокись углерода в установке и по методике,

описанной ранее (7). Погрешность, оцениваемая на уровне доверительной вероятности 0,95, составляла $\pm 0,05\%$ (8). Погрешность по воспроизводимости была равна $\pm 0,02\%$. Результаты экспериментов обрабатывались по формуле

$$\delta C^{13} = \left[\frac{(C^{13}/C^{12})_{\text{обр}}}{(C^{13}/C^{12})_{\text{ст}}} - 1 \right] \cdot 100\%.$$

Отношение C^{13}/C^{12} в стандарте равно $1123,72 \cdot 10^{-5}$. Предварительно была определена величина δC^{13} в исходном метане, которая оказалась равной $-4,62\%$. Контрольные опыты показали, что пропускание метана через ловушку с жидким азотом не вносит изменений в его изотопный состав.

Если бы не происходило фракционирования изотопов, то вновь образовавшаяся твердая фаза должна иметь ту же величину δC^{13} , что и исходный метан, т. е. $-4,62\%$. В этом случае, измеренная величина δC^{13} для подложки из синтетического алмазного порошка АСМ-1, наращенной на 48%, должна быть равна $-3,56\%$, тогда как наблюдаемая на опыте величина равна $-2,56\%$. В то же время для сажи, наращенной неалмазным углеродом на 26%, должно быть $\delta C^{13} = -2,27\%$.

Из приведенных результатов следует сделать вывод, что при наращивании алмаза из газа имеет место фракционирование изотопов углерода, причем если наращенный алмаз обогащается более тяжелым изотопом углерода, то образующийся неалмазный углерод обогащается более легким изотопом. Специально поставленные эксперименты показали, что образующийся на алмазе неалмазный углерод имеет величину $\delta C^{13} = -6,6\%$, т. е. такую же, что и при наращивании на неалмазной подложке. Таким образом, при синтезе из газа эффекты фракционирования противоположны по знаку для алмаза и графита. Очевидно, это связано с самим механизмом синтеза.

Предположение о термодинамическом изотопном эффекте следует исключить; так как величина коэффициента разделения в системе метан — алмаз при температуре синтеза (1050°C) пренебрежимо мала. Так, при 325° коэффициент разделения, рассчитанный по термодинамическому изотопному эффекту, равен 1,006 и уменьшается при повышении температуры, в то время как наблюдаемый на опыте коэффициент разделения равен 1,025. Вероятно, фракционирование изотопов углерода при физико-химическом синтезе алмаза обусловлено кинетическими эффектами, связанными с процессами зарождения и роста новой фазы.

Авторы выражают благодарность В. В. Ковальскому, привлечшему их внимание к теме настоящего исследования, А. В. Лаврентьеву, В. А. Галактионову и В. А. Урусову за помощь при проведении синтеза алмаза и Е. И. Иванову за участие в масс-спектрометрических измерениях.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 VI 1971

Московский институт нефти и газа

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. V. Derjaguin, *New Scientist*, 44, 673 (1969). ² Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев, *Усп. хим.*, 39, 1661 (1970). ³ Д. В. Федосеев, В. П. Варнин, Б. В. Дерягин, *ДАН*, 193, № 6, 1290 (1970). ⁴ Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев и др., *ДАН*, 181, № 5, 1094 (1968). ⁵ Б. В. Дерягин, В. Г. Лютцау и др., *ДАН*, 190, № 1, 86 (1970). ⁶ Б. В. Дерягин, В. Н. Бакуль, Д. В. Федосеев, *Вестн. АН УССР*, в. 5, 80 (1971). ⁷ Э. М. Галимов, *Геохимия стабильных изотопов углерода*, 1968. ⁸ Э. М. Галимов, В. А. Гриненко, В. И. Устинов, *Приборы и техн. эксп.*, № 3 (1965).