

В. И. КАСАТОЧКИН, Л. Е. ШТЕРЕНБЕРГ, М. Е. КАЗАКОВ,
В. Н. СЛЕСАРЕВ, Л. В. БЕЛОУСОВА

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ КАРБИНА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 9 VIII 1972)

Ранее было установлено, что процесс алмазообразования под давлением существенно зависит от природы исходного углерода ⁽¹⁾. Особый интерес представляли образцы карбина, которые не преобразовывались в алмаз в условиях каталитического синтеза ⁽²⁾. Карбин, получаемый при взаимодействии ацетиленов с раствором хлорной меди и последующем нагревании в вакууме, представляет собой новую аллотропную форму углерода и состоит из смеси кристаллической и аморфной фаз углерода с цепным строением макромолекул полицинового $(-C \equiv C-)_n$ и кумуленового $(=C=C)_n$ типов ^(3, 4). В природе новая аллотропная форма кристаллического углерода была обнаружена в кратере Рис (Бавария) в виде белых прослоек в графитовых частицах ⁽⁵⁾ и в каменном метеорите ⁽⁶⁾. Ее образование, по-видимому, было связано с высокими давлениями и температурой при падении метеорита. Позднее эта форма углерода была синтезирована в виде серебристо-белых отложений на пирографитовых пластинках в условиях нагревания (2550° К) в вакууме ⁽⁷⁾ и путем осаждения паров углерода при облучении графита лазерным пучком света ⁽⁸⁾. Близкое сходство рентгеновских и электронных дифракционных картин образцов углерода в указанных работах свидетельствует о сходстве их кристаллической структуры и химического строения.

В настоящем сообщении приводятся результаты рентгенографического исследования структурных преобразований карбина под давлением при повышенных температурах. Опыты проводились в камере высокого давления, разработанной в Институте физики высоких давлений АН СССР, с независимым обогревом ⁽²⁾. Давление определено с помощью фазовых переходов бария (59 кбар) и висмута (89 кбар) ⁽⁹⁾, температура измерялась хромель-алюмелевой и платина-платина-родиевыми термопарами.

В табл. 1 приведены межплоскостные расстояния, наблюдаемые на рентгенограммах углерода из кратера Рис ⁽⁵⁾ и исходного карбина, а в табл. 2 — карбина, подвергнутого действию высоких давлений и температур. Рентгенограмма исходного образца карбина, характеризующаяся совокупностью относительно широких линий, указывает на высокую дисперсность кристаллической фазы. Наряду с этим имеется два широких гало, свидетельствующие о наличии аморфной фазы углерода. Для образцов, обработанных под давлением, характерна рентгеновская дифракционная картина с отсутствием гало и резкими дифракционными линиями, отвечающая значительно большим размерам кристаллитов по сравнению с исходным образцом. Это приводит к выводу, что в процессе обработки происходит кристаллизация аморфной фазы и рекристаллизация кристаллической фазы.

Анализ рентгенограммы поликристаллического природного углерода приводит авторов ⁽⁵⁾ к гексагональной ячейке кристаллической решетки с параметрами $a = 8,548$ и $c = 14,078$ А. Однако микродифракционные точечные электрограммы монокристаллов карбина указывают на существование двух α - и β -гексагональных кристаллических модификаций этой аллотропной формы углерода ⁽¹⁾.

Таблица 1

Углерод из кратера Рис								Карбин исходный					
по данным (*) $a = 8,948, c = 11,078 \text{ \AA}$				α -модиф. $a = 8,92, c = 13,56$		β -модиф. $a = 8,21, c = 7,68$		$d_{\text{эксп.}}$ $\text{\AA}$	I	α -модиф.		β -модиф.	
$d_{\text{эксп.}}$ $\text{\AA}$	I	hkl	$d_{\text{расч.}}$ $\text{\AA}$	hkl	$d_{\text{расч.}}$ $\text{\AA}$	hkl	$d_{\text{расч.}}$ $\text{\AA}$			hkl	$d_{\text{расч.}}$ $\text{\AA}$	hkl	$d_{\text{расч.}}$ $\text{\AA}$
4,47	о.с.	110	4,465	110	4,460	—	—	4,47	с *	110	4,460	—	—
4,26	о.с.	111	4,256	103	4,264	—	—	4,26	с *	103	4,264	—	—
4,12	о.с.	103	4,014	—	—	110	4,122	4,13	ср *	—	—	110	4,122
—	—	—	—	—	—	—	—	3,87	с *	200	3,864	—	—
3,71	ср.	201	3,728	—	—	—	—	3,64	ср *	—	—	111	3,634
3,22	ср.	104	3,206	—	—	201	3,233	3,22	ср.	—	—	201	3,233
3,03	сл.	203	2,985	203	3,072	—	—	—	—	—	—	—	—
2,94	сл.	210	2,925	210	2,929	—	—	3,92	сл.	210	2,923	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	2,68	сл.	—	—	210	2,697
2,55	с.	301	2,536	301	2,552	211	2,547	—	—	—	—	—	—
2,46	ср.	213	2,482	302	2,474	—	—	2,46	ср.	302	2,474	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	2,39	сл.	—	—	103	2,401
2,23	с.	205	2,277	—	—	301	2,278	—	—	—	—	—	—
2,21	ср.	220	2,232	220	2,232	—	—	2,21	сл.	220	2,230	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	2,13	ср.	206	2,130	—	—
2,10	ср.	304	2,080	107	2,108	—	—	—	—	—	—	—	—
1,983	сл.	206	2,007	—	—	310	1,980	1,94	ср.	400	1,923	—	—
1,919	сл.	401	1,915	—	—	311	1,916	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1,66	ср.	103	1,664	—	—
1,946	сл.	227	1,495	330	1,488	—	—	1,50	сл.	330	1,488	—	—
1,370	сл.	446 228	1,370	—	—	330	1,373	1,37	сл.	—	—	330	1,373
1,289	сл.	600 506	1,289	600	1,288	—	—	1,29	о.сл.	600	1,288	—	—
1,26	сл.	336	1,257	426	1,264	—	—	1,26	о.сл.	426	1,26	—	—
1,197	ср.	337 523	1,197	—	—	423	1,194	1,20	сл.	—	—	206	1,204
1,184	ср.	427	1,183	—	—	600	1,189	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1,12	сл.	440	1,115	—	—
1,080	сл.	41,10	1,082	—	—	603	1,080	—	—	—	—	—	—
0,864	сл.	41,14	0,864	61,12	0,867	—	—	1,06 0,86	о.сл. сл.	622 900	1,064 0,858	—	—

* Ширины сливаются.

На основании расчетов рентгенограмм* и электронных дифракционных картин было предположено существование двух α - и β -гексагональных ячеек с параметрами $a_\alpha = 8,93$, $c_\alpha = 15,36 \text{ \AA}$ и $a_\beta = 8,25$, $c_\beta = 7,68 \text{ \AA}$. Исходя из указанных параметров двух ячеек, была проиндиферирована рентгенограмма природного белого углерода из кратера Рис по опубликованному авторами (*) перечню межплоскостных расстояний. Результаты показывают (табл. 1), что ряд дифракционных линий, для которых авторы получили наибольшее расхождение $d_{\text{эксп}}$ и $d_{\text{расч.}}$, следует отнести за счет включения β -фазы в природном углероде. Таким образом, природный углерод согласно полученным данным не представляет собой индивидуальной кристаллической фазы и включает по крайней мере две кристаллические модификации.

Найденные нами параметры ячейки α -фазы близки к параметрам ячейки природного углерода в отличие от опубликованных ранее (*) параметров ячеек α - и β -модификаций карбина с другими кристаллографическими осями, выбранными на точечных электронограммах базисных плоскостей ($hk0$) монокристаллов. Если атомные цепочки макромолекул углерода располагаются вдоль гексагональной оси кристалла, то величина

* Выражаем благодарность А. Л. Чистякову за оказанную нам помощь в индиферировании рентгенограмм на ЭВМ.

Карбин											
90 кбар, 1800°, 5 мин.						70 кбар, 1500°, 3 мин., катализатор					
$d_{\text{эсп.}}$ Å	I	α -модиф.		β -модиф.		$d_{\text{эсп.}}$ Å	I	α -модиф.		β -модиф.	
		hkl	$d_{\text{расч.}}$ Å	hkl	$d_{\text{расч.}}$ Å			hkl	$d_{\text{расч.}}$ Å	hkl	$d_{\text{расч.}}$ Å
4,43	сл.	—	—	110	4,420	4,43	ср.	—	—	110	4,420
3,72	ср.	201	3,749	—	—	3,73	ср.	201	3,749	—	—
—	—	—	—	—	—	3,64	ср.	—	—	111	3,634
3,64	ср.	—	—	111	3,634	2,94	ср.	210	3,929	—	—
—	—	—	—	—	—	2,86	сл.	211	2,871	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2,46	ср.	302	2,444	—	—
—	—	—	—	—	—	2,37	о. сл.	—	—	300	2,376
—	—	—	—	—	—	2,22	сл.	220	2,232	—	—
—	—	—	—	—	—	2,094	ср.	107	2,103	—	—
2,07	ср.	—	—	220	2,060	2,07	с.	—	—	220	2,030
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,91	о. сл.	—	—	311	1,915
—	—	—	—	—	—	1,87	сл.	402	1,864	—	—
1,816	о. сл.	—	—	222	1,817	1,81	сл.	—	—	222	1,812
—	—	—	—	—	—	1,74	ср.	—	—	303	1,741
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,537	сл.	—	—	411	1,528	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,50	сл.	330	1,438	—	—
1,373	о. сл.	—	—	330	1,373	1,37	сл.	—	—	330	1,373
—	—	—	—	—	—	1,31	о. сл.	—	—	404	1,306
1,275	ср.	—	—	422	1,274	1,278	ср.	—	—	005	1,280
—	—	—	—	—	—	1,26	сл.	426	1,264	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,19	о. сл.	—	—	600	1,188
1,038	сл.	—	—	226	1,037	1,037	ср.	—	—	226	1,037
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,04	о. сл.	—	—	406	1,040	1,04	сл.	—	—	406	1,045

Таблица 2

Полиадамантан						Природный алмаз					
СС кубар, 1800°, 5 мин.						$d_{\text{эксп.}}$ Å	I	α -модиф.		β -модиф.	
$d_{\text{эксп.}}$ Å	I	α -модиф.		β -модиф.				hkl	$d_{\text{расч.}}$ Å	hkl	$d_{\text{расч.}}$ Å
		hkl	$d_{\text{расч.}}$ Å	hkl	$d_{\text{расч.}}$ Å						
4,13	ср.	—	—	110	4,120	4,13	ср.	—	—	110	4,120
3,73	ср.	201	3,749	—	—	—	—	—	—	—	—
3,64	ср.	—	—	111	3,634	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,87	ср.	211	2,871	—	—	—	—	—	—	—	—
2,85	ср.	105	2,854	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,34	о. ср.	—	—	300	2,376	—	—	—	—	—	—
2,24	о. ср.	220	2,232	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,07	ср.	—	—	220	2,060	2,063	с.	—	—	220	2,060
—	—	—	—	—	—	2,045	о. с.	Алмаз	—	—	—
1,97	о. ср.	—	—	310	1,978	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,85	о. ср.	402	1,864	—	—	—	—	—	—	—	—
1,80	ср.	—	—	222	1,812	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,65	о. ср.	316	1,644	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,52	ср.	—	—	411	1,526	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,38	о. ср.	—	—	330	1,373
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,28	ср.	—	—	006	1,280	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,255	с.	Алмаз	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,085	о. ср.	—	—	226	1,087	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,072	с.	Алмаз	—	—	—
1,04	ср.	—	—	406	1,045	1,040	ср.	—	—	406	1,045

параметра с ячейки включает 12 углеродных атомов в α -модификации и 6 атомов в β -модификации с длиной двухатомного звена цепи, равной 2,56 Å. В соответствии с мотивом расположения макромолекул в проекции на базисную плоскость, определяемого по точечной электрограмме монокристалла (⁴, ⁸), в элементарную ячейку α -модификации входит 144 атома и β -модификации — 72 атома. Рассчитанные плотности $\delta_\alpha = 2,675$ и $\delta_\beta = 3,115$ г/см³.

Как показывает анализ рентгенограммы образца карбина, обработанного под давлением 90 кбар при $t_{\text{обр}} 1800^\circ$ и $\tau = 5$ мин. (табл. 2), наряду с процессом рекристаллизации происходит почти полное преобразование менее плотной α -фазы в более плотную β -фазу. Вместе с тем в образце наблюдается относительно большое количество кристаллической фазы графита, возникновение которой, как следует предполагать, происходит за счет пространственно сшитых полициновых углеродных цепей в аморфной фазе исходного карбина. В табл. 2 не включены линии графита.

Рентгенограмма образца карбина, обработанного в присутствии катализатора, отличается значительно большим числом дифракционных линий остаточной α -фазы. Отсюда следует, что присутствие катализатора не способствует в какой-либо заметной мере процессу перехода α -фазы карбина в β -фазу. Необходимо при этом учитывать более низкие температуры и давление обработки.

Представляет интерес тот факт, что возникающая графитовая фаза не переходит в алмаз в условиях каталитического синтеза. Это, вероятно, связано со структурными особенностями графитовой фазы и наблюдаемым несовершенством ее кристаллической решетки, характерным для неполно графитированного углерода, влияющими на кинетику процесса алмазообразования (²). Наряду с карбином были также изучены рентгенограммы образцов полнадамантана, обработанного при 9 кбар и 1800° в течение 5 мин. Полнадамантан был получен бромированием адамантана и последующим взаимодействием дибромпроизводных с металлическим натрием*. Как показывают результаты (табл. 2), в указанных условиях обработки полнадамантан переходит преимущественно в β -фазу карбина и графит с совершенной структурой.

Мы наблюдали дифракционные линии β -фазы карбина в качестве примесных на рентгенограммах природных порошков алмаза (табл. 2), свидетельствующие о наличии некоторого количества ее в алмазном порошке. Это указывает на осуществление условий синтеза β -фазы карбина в природном процессе алмазообразования.

Результаты исследования приводят к общему выводу об устойчивости кристаллической ценной аллотропной формы углерода под давлением 90 кбар при 1800° и переходе менее устойчивой в этих условиях, кристаллической α -модификации в более устойчивую β -модификацию. Содержащаяся в исходном карбине аморфная фаза углерода преобразуется в графит с несовершенной кристаллической решеткой и часть ее в кристаллическую фазу ценной аллотропной формы.

Авторы благодарят Л. Ф. Верещагину за внимание к работе.

Поступило
25 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Ф. Верещагин, Я. А. Калашников и др., Совр. пробл. физ. хим., 1, М., 1968, стр. 173. ² В. И. Касаточкин, Л. Н. Штеренберг и др., ДАН, 194, № 4, 801 (1970). ³ В. И. Касаточкин, О. И. Егорова, Ю. Г. Асеев, ДАН, 151, № 1, 125 (1963). ⁴ В. И. Касаточкин, А. М. Сладков и др., ДАН, 177, № 2, 358 (1967). ⁵ A. E. Goresy, G. Donney, Science, 161, 363 (1968). ⁶ Г. П. Вдовыкин, Геохимия, № 9 (1969). ⁷ A. Grenville Whittaker, P. L. Kintner, Science, 165, 389 (1969). ⁸ В. И. Касаточкин, М. Е. Казаков и др., ДАН, 201, № 5, 1104 (1971). ⁹ Л. Ф. Верещагин, Е. В. Зубова и др., ДАН, 169, 74 (1966).

* Полнадамантан синтезирован Ю. П. Кудрявцевым в отделе полимеров Института элементоорганических соединений АН СССР.