

АЛМАЗ – РУКАМИ ЧЕЛОВЕКА

(Продолжение. Начало в № 1 за 2005 г.)

В. В. Бескрованов

Анализ неудач в алмазотворении

Французский физико-химик и металлург Анри Луи Ле Шателье (1850-1936) обронил в 1908 г. фразу: «Синтез алмаза для современного химика столь же заманчивая идея, как получение философского камня для алхимика». В ней точно отражена сложившаяся в начале прошлого века ситуация в проблеме искусственного получения алмаза. Это было время, когда, с одной стороны, лился непрерывный, как из рога изобилия, поток сообщений о якобы удачных попытках синтеза алмаза, с другой, – «положительные» результаты не воспроизводились. Все повторные эксперименты не приносили успеха.

Такое несоответствие решил прояснить немецкий химик Отто Руфф. В начале прошлого века, в период с 1914 по 1917 гг., ученый с поразительным трудолюбием проводил систематическую экспериментальную проверку всех опубликованных сведений о синтезе алмаза. Он обратил особое внимание на методы диагностики алмаза и выделения его из экспериментальной массы. Для этой цели большинство исследователей использовало методику Муассана: последовательная обработка полученного продукта серной, соляной, плавиковой и азотной кислотами. К тому времени уже было известно, что алмаз инертен ко всем кислотам, а металлы, силикаты, карбиды и графит при таком воздействии разрушаются. О. Руфф выяснил, что после обработки кислотами могут сохраняться соединения SiC и Al_2O_3 . Он рекомендовал растворять указанные соединения, нагревая их до 250°C в серной или азотной кислотах. Разложение этих веществ возможно также при температуре $950\text{-}1000^\circ\text{C}$ в струе хлора.

Искусственный алмаз О. Руфф пытался получить, повторяя опыты Ла-Роза, Геслингера, Болтона и Буамею, но не достиг успеха. Он затратил также немало времени на экспе-

рименты по наращиванию этого минерала на подложку из природного алмаза, помещенную в растворе углерода в металлических сплавах и силикатах. Ученый много экспериментировал, пытаясь вызвать рост алмаза за счет углерода, полученного разложением углеродсодержащих соединений при сравнительно низкой температуре (до 700°C) и давлении, достигавшем иногда 3000 ат (0,3 ГПа). Однако все его попытки, за исключением одной, закончились неудачей. При повторении опыта Муассана были получены кристаллики размером 0,1 мм, имевшие алмазный блеск и сгоравшие с образованием CO_2 . Руфф сделал вывод, что им получен алмаз.

Анализ накопленных данных по синтезу алмаза и результаты собственных экспериментов привели О. Руффа к заключению о том, что полученные кристаллы могут считаться алмазами только в том случае, если они, во-первых, инертны к нагретым кислотам и хлору, во-вторых, их удельный вес превышает 3 г/см^3 и, в-третьих, при облучении ультрафиолетом в них возбуждается желтая фотолюминесценция.

С последним критерием связана загадка, для расшифровки которой сделаем следующее пояснение. Дело в том, что для синтезируемых ныне алмазов действительно характерно желтое свечение, испускаемое ими под действием ультрафиолетового излучения. По физической классификации они относятся к типу Ib, встречающемуся исключительно редко среди природных алмазов, причем настолько редко, что он был выделен только в 1965 г. [1]. Считается, что все физические свойства алмазов этого типа обусловлены присутствием в них дисперсных парамагнитных атомов азота. В основной же массе природных алмазов преобладают (98 %) кристаллы, относящиеся к типу Ia, для которых характерна голубая фотолюминесценция. Алмазы с желтой фотолюминесценцией встречаются среди них значительно реже. Приходится



Виктор Васильевич Бескрованов,
доктор геолого-минералогических наук,
профессор кафедры физики
твёрдого тела Физико-технического института ЯГУ,
заместитель главного редактора журнала.

только догадываться, каким образом О. Руфф смог выдвинуть правильный люминесцентный критерий еще в 1917 г. Ошибки здесь быть не может. О критерии желтой фотолюминесценции немецкого химика упоминается в статье О.И. Лейпунского [2], которая была опубликована в 1939 г., то есть задолго до синтеза алмаза.

Вывод, сделанный О. Руффом после проведенной работы, был удручающим: «Кроме Муассана, никому не удавалось получить искусственный алмаз. Возможно, что Муассан получил его, но это не доказано...».

Пожалуй, самая интересная и загадочная из тех историй, которые сопровождали эксперименты по синтезу алмаза, связана с именем шотландского ученого Джеймса Баллантайна Хеннея (1855-1931). В почти детективном повествовании о событиях той поры ему отведена особая страница, содержащая в равной мере и научные, и загадочные элементы. В период с 1878 по 1880 г. Хенней провел серию известных опытов, результаты которых он подробно изложил в статье [3], помещенной в трудах Королевского общества – так в Англии называют Академию наук. Это происходило лет за пятнадцать до экспериментов Муассана. В своей работе ученый описал опыты по синтезу алмаза, в процессе которых газообразные углеводороды нагревались под давлением в присутствии одного из металлов: лития, калия, натрия или магния. По замыслу исследователя, водород должен был соединиться с металлом, а углерод – выделяться в свободном состоянии, кристаллизуясь в виде алмаза при высоких температуре и давлении. Масштабы выполненных Дж. Хеннеем работ вызывают удивление даже сейчас. Судите сами. За два года он использовал восемьдесят стальных труб, обладающих прочностью оружейных стволов. Трубы имели длину 20 дюймов, толщину стенок 1,5 дюйма, отверстие диаметром 0,5 дюйма.

В процессе многомесячных экспериментов Хеннея постигали многочисленные неудачи, обусловленные тем, что из-за высокого давления трубы или выпускали содержащиеся в них газообразные вещества, или взрывались. Однако Хенней использовал трубы с все большей толщиной стенок и экспериментировал с различными веществами. В результате он пришел к такому выводу: цель может быть достигнута, если в кристаллизационную камеру (трубу) поместить 4 мг лития и смесь из парафинового спирта (90%) и хорошо очищенного костного масла (10%). В некоторые трубы помещались небольшие кристаллики природного алмаза, которые, по замыслу Хеннея, могли послужить затравкой для образования синтетических кристаллов. После заполнения трубы открытый ее конец запечатывался в кузнечном горне. Эта операция была технически настолько сложной, что только один человек из сотни мог успешно ее выполнить. Трубы затем нагревались до красного каления в специально сконструированной печи. Развивавшееся в результате этого громадное давление разрывало трубы. Каждый взрыв повреждал печь, которую после этого ремонтировали. В упомянутой статье Хенней так комментирует сложность проведения опытов: «Непрерывные наблюдения за постоянством температуры в печи и ожидание взрыва требовали большого нервного напряжения, что сильно изматывало, и когда происходил взрыв, это приводило к тяжелому до тошноты потрясению... Ряд бедствий ожидал меня. Восемь труб вышли из строя из-за разрывов и утечек, а один взрыв был столь

сильным, что разрушил часть печи, и при этом был ранен один из моих работников» [4, стр. 64].

Целыми остались только три трубы. В одной из них была обнаружена черная углеподобная масса, содержащая более десятка мелких прозрачных кристаллических зерен. Хенней был убежден, что это алмазы.

Такой вывод ученого подтвердил хранитель минералов Британского музея естественной истории (Лондон) Стори-Мэскилин, который, после тщательного изучения нескольких переданных ему в 1880 г. кристалликов, пришел к выводу об их алмазной природе. Свое заключение и описание экспериментов шотландского ученого он изложил в газете «Таймс».

Научная общественность скептически отнеслась к результатам Дж. Хеннея. В те времена появлялось слишком много сенсационных слухов о якобы удачных попытках синтеза алмаза. Жизненное положение ученого усугублялось тем, что на проведение опытов, каждый из которых требовал больших финансовых затрат, он истратил все свое состояние и разорился. К концу жизни, уязвленный непониманием и жизненными невзгодами, он обратился к философии и религии, что привело его в психиатрическую больницу, где он и закончил свой земной путь [4].

При повторении опытов Хеннея другими исследователями алмаз не получался. Наиболее последовательным в своих попытках был Чарлз Парсонс, о работах которого уже упоминалось. Парсонс был не только талантливым изобретателем, но и, что крайне важно в таком масштабном проекте, удачливым промышленником, владельцем судостроительных верфей. В его распоряжении находились гигантские гидравлические прессы, способные развивать давление в 10 000 ат (1 ГПа). В течение тридцати лет он затратил на получение алмаза десятки тысяч фунтов стерлингов. В итоге проведенных экспериментов – множество разорванных стальных труб и ни одного алмаза!

В 1918 г. на Бейкеровских чтениях Ч. Парсонс сделал пространное сообщение о своих многочисленных опытах по проверке результатов предыдущих исследователей [5]. Он отметил, что давление, возникавшее в трубах в результате нагревания воды или углеводородов, было ниже, чем предполагал Хенней, вследствие того, что при температуре красного каления водород, имея малый атомный радиус, улетучивался через металл трубы, а кислород вступал во взаимодействие с железом.

На этом история алмазов Хеннея не закончилась. После смерти ученого его друг Стори-Мэскилин разобрал оставшийся архив и отдал двенадцать кристалликов в Британский музей естественной истории, где их поместили в застекленную витрину на темной бархатной подушке с этикеткой: «Искусственные алмазы Хеннея». Там они хранятся до сих пор (рис. 1). В 1943 г. эти кристаллы привлекли внимание исследователей Ф. Баннистер и леди К. Лонсдейл, которые подвергли их рентгеноструктурному анализу. Результат оказался неожиданным: одиннадцать из двенадцати обладали кристаллической структурой алмаза [6]. Кетлин Лонсдейл – ученица Бреггов, нобелевских лауреатов и основателей рентгеноструктурного анализа – пришла к выводу об обычной мистификации, что она и сообщила в письме к одному из своих ученых коллег.



Рис. 1. Два из двенадцати алмазов Дж.В. Хеннея, хранящихся в Отделе минералогии Британского музея естественной истории [<http://www.nhm.ac.uk>].

Во всей этой истории много неясного. К сожалению, нет полной уверенности в том, что анализировались кристаллы, полученные Хеннеем. Находящиеся в упомянутом музее экспонаты были внесены в реестр его Отдела минералогии только в 1901 г. Весьма вероятно, что эти кристаллы – из числа изученных в свое время Стори-Мэскилином, хотя никаких указаний относительно их размещения в музее в его архивах после смерти обнаружено не было. Однако сохранилось сделанное Стори-Мэскилином описание кристалликов, где среди прочих признаков указана характерная полосчатость, которая действительно наблюдается у кристаллов, хранящихся в Отделе минералогии Британского музея. На этом основании исследователи склонны считать их «алмазами Хеннея».

О происхождении кристаллов Хеннея существует несколько недоказанных версий. Согласно одной из них, мистификатором был сам Хенней, подменивший полученные кристаллики природными алмазами. Эта версия плохо согласуется с известными фактами его научной биографии. Дж.В. Хенней известен успехами в области технологии получения свинца. Он автор многих научных разработок. И нет ни одного подлога!

Согласно второй, более правдоподобной версии, кристаллы естественного алмаза подложил в одну из труб помощник Хеннея, которому надоело заниматься трудоемкими и взрывоопасными опытами. И, наконец, в качестве третьей добавим собственную версию об их происхождении. Не исключено, что существует способ получения искусственного алмаза, который и по сей день не известен науке. Возможно, в одном из своих опытов Хенней случайно воспроизвел необходимые для его реализации условия, которые в других опытах не повторялись.

В пользу выдвинутого предположения говорят появившиеся недавно дополнительные сведения об алмазах Хеннея. При исследовании оптических характеристик кристалликов выяснилось, что они принадлежат в основном к редкому физическому типу II. К сожалению, нам недоступен первоисточник этих сведений, и мы пользовались ссылками на него. Так, А.Д. Харьков и др. [7], а ранее Д. Элуэлл [4] писали, что кристаллы, полученные Дж. Хеннеем и исследованные в 1943 г. Ф. Баннистером и К. Лонсдейл, оказались алмазами типа II. Гордон Смит сообщает по поводу алмазов Хеннея следующее: «...остальные одиннадцать представляли собой алмазы, причем один из них относился к редко встречающемуся типу» [8, стр. 183].

В 1943 г. выделялось только два физических типа алмаза. Более дробное деление, принятое в настоящее время,

появилось позднее. Поэтому в статье Ф. Баннистера и К. Лонсдейл речь идет, несомненно, об алмазах физического типа II. Среди всей массы природных кристаллов они составляют не более 1-2%. Правда, в отдельных кимберлитовых трубках Южной Африки их содержание среди алмазов мелких классов выше. Во времена опытов Хеннея о делении этого минерала на типы еще не знали.

Загадка алмазов Хеннея еще ждет ответа.

Диаграмма Лейпунского

В науке часто случается так, что неудачи на пути эмпирических изысканий стимулируют появление теоретических разработок. Такая ситуация сложилась в проблеме синтеза алмаза. Серьезных теоретических работ в этом направлении тогда не было. Тем значимей оказалась статья молодого сотрудника Института химической физики АН СССР Овсея Ильича Лейпунского «Об искусственных алмазах», появившаяся в 1939 г. на страницах журнала «Успехи химии» [2]. В ней автор проанализировал результаты известных к тому времени попыток синтеза алмаза и пришел к неутешительному заключению: «Алмаз оказался одним из немногих простейших минералов, которые не удавалось получить в лаборатории» [2, стр. 1519]. Главная причина неудач, по его мнению, в том, что: «...все попытки изготовления алмаза были сделаны в условиях, при которых графит является более устойчивой твердой фазой, чем алмаз» [2, стр. 1524].

О.И. Лейпунский не ограничился констатацией этого факта. Он объяснил причину неудач, что уже само по себе является научным достижением, и указал пути к достижению цели.

В его работе приведена таблица известных к тому времени сведений о свойствах графита и алмаза (табл. 1) [2, стр. 1525].

можно перестройки в кристаллической структуре, чтобы в случае образования графита, последний мог перейти в алмаз» [2, стр. 1529]. Позднее он конкретизировал тер-

Таблица 1

	Свойство	Графит	Алмаз
1	Плотность при 25 ⁰ С	2,26 г/см ³	3,513 г/см ³
2	Атомный объем	5,314 см ³	3,418 см ³
3	Коэффициент теплового расширения при 20 ⁰ С	6·10 ⁻⁶ град ⁻¹	2,7·10 ⁻⁶ град ⁻¹
4	Коэффициент сжимаемости	3·10 ⁻⁵ см ² /кг	0,16·10 ⁻⁵ см ² /кг
5	Теплота сгорания при 25 ⁰ С и давлении 1ат	94044±11 кал	94498±28 кал
6	Теплота перехода графита в алмаз при 25 ⁰ С	454±30 кал	
7	Теплота перехода графита в алмаз при 0 ⁰ К	578±30 кал	
8	Энергия при 0 ⁰ К	0	578 кал
9	Энергия при 25 ⁰ С	1,365±0,025 кал/град	0,585±0,01 кал/град
10	Температура плавления	4000 ⁰ К	—

Примечание. 1 кал = 4,19 Дж

Лейпунский использовал результаты Ф. Росси и Р. Джессопа, которые на основании данных о теплоемкости и теплоте сгорания вычислили разность термодинамического потенциала графита и алмаза при нормальном давлении вплоть до 1400 К. Произведя термодинамические расчеты, он экстраполировал эти данные на более высокую температуру и давление, получив в результате формулу зависимости температуры плавления графита от давления:

$$T = T_0 e^{\pm 0,05 pV/Q},$$

где T_0 – «последняя температура», для которой известны термодинамические функции; P – давление, V – объем, Q – скрытая теплота плавления графита, равная, по расчетам Лейпунского, 9000 кал.

Вычислив значение температуры плавления графита в зависимости от давления (табл. 2) [2, стр. 1527], он построил фазовую диаграмму состояния графит-алмаз (рис. 2), ныне известную как диаграмма Лейпунского.

Проанализировав полученные данные, Лейпунский пришел к выводу, что для успешного получения алмаза: «...кристаллизацию необходимо производить: 1) при таких давлениях, когда алмаз является более устойчивой фазой, чем графит; 2) при достаточно малых скоростях, чтобы не проявились преимущества графита как кинетически более вероятной фазы; 3) при таких температурах, когда воз-

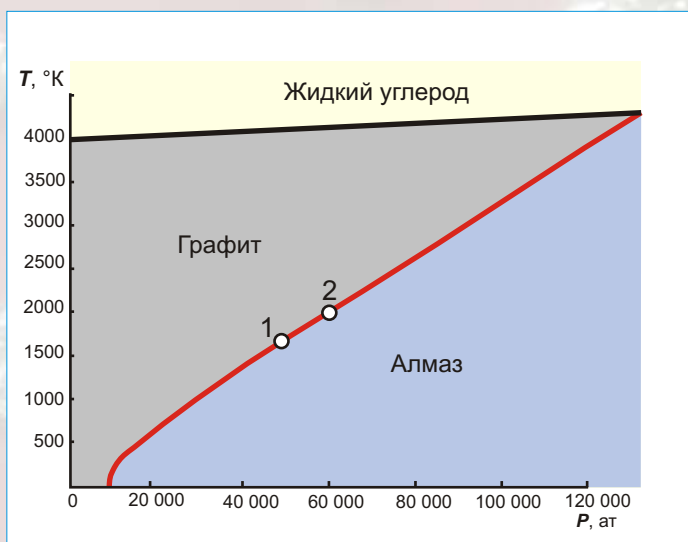


Рис. 2. Диаграмма графит – алмаз [2, стр. 1530]. Минимальные T и P кристаллизации алмаза из графита: 1 – из железного раствора; 2 – из твердого графита.

модинические требования: «Во-первых, надо нагреть графит не менее чем до 2000⁰К, чтобы атомы углерода могли переходить с места на место. Во-вторых, его надо при этом сжать чудовищным давлением, не меньше чем 60 тысяч атмосфер. Тогда он обязательно перейдет в алмаз, подобно тому, как камень, подброшенный рукой, обязательно поднимется в воздух» [9].

Расчеты кривой равновесия алмаз – графит в дальнейшем неоднократно дополнялись и уточнялись Р. Берманом и Ф. Симоном в 1955 г., Ф. Банди в 1963 г. и другими. Ф. Банди [10] построил более полную фазовую диа-

Таблица 2

P , ат	T , ⁰ К
1	4000
10 000	4000 ± 24 ⁰
100 000	4000 ± 240 ⁰

грамму состояния углерода (рис. 3), показывающую снижение температуры перехода алмаза в жидкое состояние с ростом давления. Его диаграмма имеет особенность, о которой следует рассказать более подробно. В то время уже было известно, что полупроводниковые материалы – антимонид индия, германий и кремний – при высоких давлениях приобретают свойства металла – становятся хорошими проводниками электрического тока. Все они имеют кристаллическую решетку алмаза. Учитывая это, а также используя построенную им диаграмму состояния углерода, Банди выдвинул предположение: при сверхвысоких давлениях от 600 до 700 кбар (1 кбар = 10^8 Па) возможно новое состояние углерода (на диаграмме – углерод-3). В этом состоянии плотность углерода на 15-20% превышает плотность алмаза и, благодаря этому, он приобретает металлические свойства.

Позднее это предположение подтвердил японский ученый Н. Каваи, который в 1971 г. сообщил о синтезе металлического углерода.

Из диаграммы фазового состояния углерода следует, что алмазы могут быть получены в широком интервале давлений и температур. Даже в поле устойчивости графита может существовать термодинамически неустойчивый (метастабильный) алмаз (область 2). На такую возможность указал в своей работе и О.И. Лейпун-

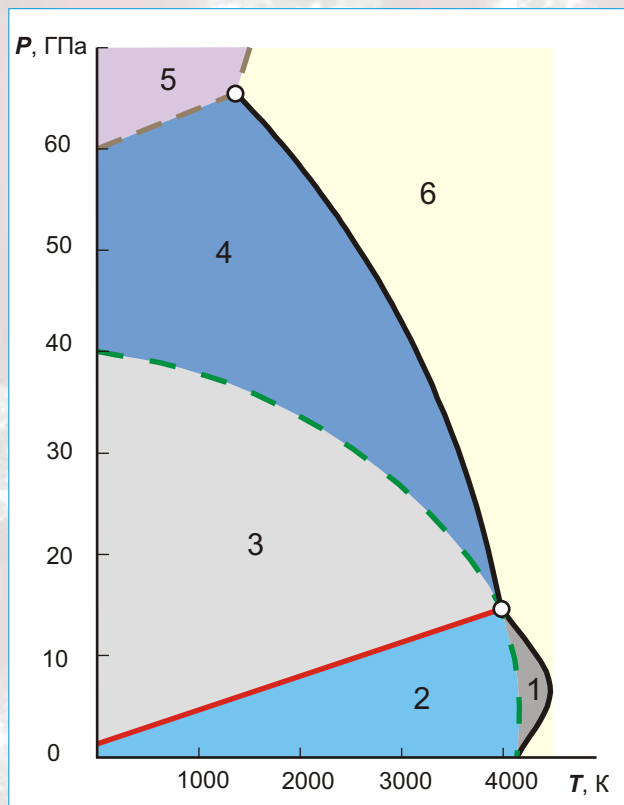


Рис. 3. Фазовая диаграмма углерода при сверхвысоких давлениях, по Банди [10]:
1 – графит; 2 – графит + метастабильный алмаз;
3 – алмаз + метастабильный графит; 4 – алмаз;
5 – углерод-3 (металлический углерод); 6 – расплав.
Красная линия – линия равновесия графит – алмаз на диаграмме О.И. Лейпунского.

ский, отметив, что для этого необходимо создать «трудные, но не невозможные» условия. Он допускал, что в области, более устойчивой для графита, «... получение алмаза не является невозможным, так как алмаз во всяком случае термодинамически более устойчив, чем жидкий или газообразный углерод (при $P > P_{насыщ}$). Здесь решающую роль должна играть кинетика образования зародышей и роста кристаллов алмаза и графита. Если образование зародыша алмаза менее вероятно, чем образование зародышей графита, то очень существенно наличие готовой алмазной затравки» [2, стр. 1531-1532]. Накопленный ныне материал по синтезу алмаза в полной мере подтверждает блестящее предвидение Лейпунского.

В завершение О.И. Лейпунский наметил перспективы искусственного получения алмаза. По его мнению, существуют два пути успешного осуществления синтеза.

1. В области, где алмаз устойчивее графита: дальнейшее усовершенствование техники высоких давлений и правильный выбор среды кристаллизации.

2. В области, где алмаз менее устойчив, чем графит, возможно: а) наращивание алмаза на затравку, б) спекание мелких кристалликов алмаза.

О.И. Лейпунский выразил уверенность, что синтез алмаза – перспектива недалекого будущего и в подтверждение ее реальности сослался на Бриджмена, который уже достиг давления в 50 000 ат (5 ГПа), и в перспективе осуществимо увеличение этого предела до 60 000-70 000 ат (6-7 ГПа), хотя для этого потребуются большой труд при подборе соответствующих твердых сплавов.

Предвидение О.И. Лейпунского, основанное на глубоком проникновении в суть проблемы, вызывает восхищение. До успешного осуществления синтеза алмаза оставалось менее 14 лет.

(Продолжение следует)

Литература

1. Dyer H.B., Raal F.A., du Preez L., Lowbser J.H.W. Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in diamond // *Philos. Mag.* – 1965. – Vol. 11. – No 112. – P. 763-774.
2. Лейпунский О.И. Об искусственных алмазах // *Успехи химии.* – 1939. – Т. VIII. – Вып. 10. – С. 1519-1534.
3. Hannay J. B. On the artificial formation of diamond // *Proc. Roy. Soc. A.* – 1880. – V 30. – No 204. – P. 450-461.
4. Элзуэлл Д. Искусственные и драгоценные камни. 2-е изд. – М.: Мир, 1986. – 160 с.
5. Parsons C. A. Experiments on the artificial production of diamond // *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* – 1919. – V. 220. – P. 67-107.
6. Bannister F. A., Lonsdail K. An X-ray study of diamonds artificially prepared by J.B. Hannay in 1880 // *Mineralogist Magazine.* – 1943. – V. XXVI. – P. 315-324.
7. Харькив А.Д., Квасница В.Н., Панов Б.С. Многоликий алмаз. – РИО Областного управления по печати. 1993. – 183 с.
8. Смит Г. Драгоценные камни. – М.: Мир, 1984. – 558 с.
9. Лейпунский О.И. Загадки алмаза // *Рассказы о науке и ее творцах.* – 1949.
10. Bundy F.P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus // *J. Chem. Phys.* – 1963. – V. 38. – No 3. – P. 618-631.