

Таблица 1

Результаты изотопного анализа углерода

№ образца	Исследуемый образец	δC^{13} , ‰	δC^{13} , ‰ новообразов. фазы (расчет)	$\delta C^{13}_{\text{обр.}} - \delta C^{13}_{CH_4}$	Δ^*
1	Метан	-4,62		0,00	1,000
	<i>Опыт 1</i>				
2	Исходный алмаз (природный)	-0,87	—	—	—
3	Нарощенный на 13% синтезированным алмазом	-1,02	-2,17	+2,4	+1,024
	<i>Опыт 2</i>				
4	Исходный алмаз (природный)	-0,86	—	—	—
5	Нарощенный на 60% синтезированным алмазом	-1,29	-2,01	+2,6	1,026
	<i>Опыт 3</i>				
6	Исходный алмаз (синтетический)	-3,07	—	—	—
7	Нарощенный на 24% синтезированным алмазом	-2,99	-2,65	+2,0	1,020
8	Нарощенный на 48% синтезированным алмазом	-2,55	—	—	—
	<i>Опыт 4</i>				
9	Исходный аморфный углерод (сажа)	-2,31	—	—	—
10	Нарощенный на 25% аморфным углеродом	-3,17	-6,75	-2,1	0,979
	<i>Опыт 5</i>				
11	Исходный алмаз (синтетический)	-3,07	—	—	—
12	Нарощенный на 24% аморфным (графитным) углеродом	-3,75	-6,58	-2,0	0,980

* Изотопный эффект оценивается величиной отношения изотопных составов конечного $R = (C^{13}/C^{12})$ продукта и исходного $R_0 = (C^{13}/C^{12})$ исход. вещества, т. е. $\Delta = R/R_0$. Так как $\delta = (R/R_{\text{СТ}} - 1) \cdot 10^2$ и $\delta_0 = (R_0/R_{\text{СТ}} - 1) \cdot 10^2$, то имеет место также соотношение $\Delta = 1 + (\delta - \delta_0) \cdot 10^{-2}$. Величина $R_{\text{СТ}}$ для использованного нами стандарта РДВ равна $1123,72 \cdot 10^{-3}$.

новообразовавшегося алмаза не соответствует изотопному составу исходного углерода метана и определяется соответственно величинами $\delta C^{13} = -2,17\%$ и $-2,01\%$. Следовательно, в процессе синтеза алмаза из метана в газовой фазе имеет место изотопный эффект по углероду. Коэффициент фракционирования изотопов в этом процессе определяется величиной $\Delta = 1 + (\delta C^{13}_{\text{алмаз}} - \delta C^{13}_{CH_4}) \cdot 10^{-2} \approx 1,025$.

С целью подтверждения обнаруженного эффекта был поставлен опыт с наращиванием синтетического алмаза легкого изотопного состава (опыт 3). Несмотря на то, что изотопно-легкая подложка ($\delta C^{13} = -3,07\%$) наращивалась за счет еще более изотопно-легкого метана ($\delta C^{13} = -4,62\%$), наращенные образцы оказались изотопно-тяжелее. Образец, наращенный на 24%, имеет $\delta C^{13} = -2,99\%$, а образец, наращенный на 48%, характеризовался величиной $\delta C^{13} = -2,55\%$. Таким образом, во всех случаях наблюдался эффект обогащения синтезируемого из газовой фазы алмаза тяжелым изотопом углерода C^{13} .

С целью выяснения возможного механизма был проведен опыт с наращиванием в тех же условиях неалмазного углерода. В качестве исходного был выбран аморфный углерод (сажа), имевший $\delta C^{13} = -2,31\%$. В результате наращивания на 24% изотопный состав образца изменился до $\delta C^{13} = -3,17\%$. Как легко рассчитать, новообразованный углерод, имеющий неидентифицируемую структуру (которую условно называем

графитом), приобрел изотопный состав $\delta C^{13} = -6,75\%$ при изотопном составе исходного метана $-\delta C^{13} = -4,62\%$. Таким образом, в данном случае был обнаружен изотопный эффект обратного знака, характеризующийся коэффициентом фракционирования: $\Delta = 1 + (\delta C^{13}_{\text{графит}} - \delta C^{13}_{\text{CH}_4}) \cdot 10^{-2} \approx 0,980$.

Аналогичный опыт был поставлен с наращиванием неалмазного углерода на алмазной подложке. С этой целью образец № 6 ($\delta C^{13} = -3,07\%$) наращивался без очистки от графита, вследствие чего образование алмаза было подавлено, и в тех же условиях, при которых ранее наращивался алмаз (обр. № 7), было получено новообразование только графитного углерода. Этот углерод, как видно из данных, приводимых в таблице, оказался обогащен изотопом C^{12} (расчетная величина $\delta C^{13} = -6,58\%$). Таким образом, вне зависимости от характера подложки неалмазный углерод (графит или аморфный углерод) обогащается легким изотопом C^{12} , в то время как алмаз обогащается тяжелым изотопом C^{13} . Следует отметить, что изотопные эффекты на алмазе и графите, по-видимому, независимы.

В отношении графита это совершенно очевидно, так как он обогащен легким изотопом в отсутствие синтеза алмаза. Что касается алмаза, то его практически не удастся синтезировать без одновременного образования графита. Однако обогащение алмаза изотопом C^{13} , нельзя рассматривать как побочный результат одновременного обогащения графита легким изотопом, так как эти фазы наращиваются в неэквивалентных количествах, в то время как изотопные эффекты при противоположной направленности по абсолютной величине приблизительно равны (5-й столбец таблицы).

Говоря о возможном механизме наблюдаемого фракционирования изотопов, следует сразу отвести предположение о термодинамическом изотопном эффекте, так как величина коэффициента разделения в системе CH_4 — $C_{\text{алмаз}}$ при температуре $1050^\circ C$, при которой ведется синтез, становятся пренебрежимо малой [3]. Уже при $325^\circ C$ эта величина равна 1,006 и продолжает уменьшаться с увеличением температуры, в то время как наблюдаемый на опыте коэффициент разделения равен приблизительно 1,025. К тому же при синтезе из метана термодинамические изотопные эффекты для алмаза и графита должны иметь одинаковый знак.

Несомненно, что рассматриваемые изотопные эффекты имеют кинетическую природу. Прежде всего следует отметить, что по абсолютной величине наблюдаемые эффекты соизмеримы с кинетическим изотопным эффектом по связи $C-C$ при $T \rightarrow \infty$. Учитывая высокую температуру опыта ($T = 1327^\circ K$), можно считать, что последнее условие выполняется с хорошим приближением. В этом случае кинетический изотопный эффект описывается весьма простым выражением:

$$\Delta_{C-C} = \frac{k_{13}}{k_{12}} = \frac{s_{13}s_{12}^{\ddagger}}{s_{12}s_{13}^{\ddagger}} \left(\frac{\bar{m}_{12}}{\bar{m}_{13}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где k_{12} — константа скорости реакции с участием легкого изотопа углерода; k_{13} — то же с участием тяжелого изотопа углерода; s_{12} и s_{13} — числа симметрии изотопных форм реагирующего соединения; $s_{12}^{\ddagger}$ и $s_{13}^{\ddagger}$ — то же для переходного комплекса, $\bar{m}_{12}$ и $\bar{m}_{13}$ — так называемые эффективные массы изотопных форм переходного комплекса вдоль координаты разложения. Последние, согласно Слэтеру, могут быть заменены приведенными массами атомов, образующих разрываемую связь, например $\bar{m}_{13} = m_C^{12} \cdot m_C^{13} / m_C^{12} + m_C^{13}$. Отношение чисел симметрии изотопных форм для соединений, содержащих по одному обменивающемуся атому, к числу которых относится CH_4 , равно единице, т. е. $s_{12} : s_{13} : s_{12}^{\ddagger} : s_{13}^{\ddagger} = 1$. Отсюда кинетический изотопный эффект диссоциации (образования) связи