

C—C, как легко подсчитать, определяется величиной $\Delta_{C-C}=0,980$. Следовательно, если исходным реагирующим соединением является CH_4 , то углерод в конечной форме, т. е. присоединенный углерод кристаллической решетки должен обедняться приблизительно на 2% изотопом C^{13} , что по порядку величины совпадает с наблюдаемыми изотопными эффектами на графите. Если для случая с графитом это могло бы служить удовлетворительным объяснением, то возникает вопрос, почему углерод алмаза не только не обогащался легким изотопом, но, напротив, существенно обеднялся им.

Совершенно очевидно, что рассмотрение изотопного фракционирования в данном случае только как следствия необратимого образования C—C-связей в процессе наращивания оказывается неадекватным.

Рассмотрим следующую модель (рис. 1). Пусть на поверхности кристалла имеется адсорбированный слой, часть молекул которого слабо связана с поверхностью, что соответствует молекулярному или ван-дер-ваальсовскому типу адсорбции (слой *b*), другая

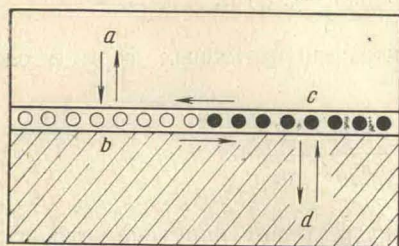


Рис. 1

Рис. 1. Обсуждаемая модель гетерогенного фракционирования изотопов

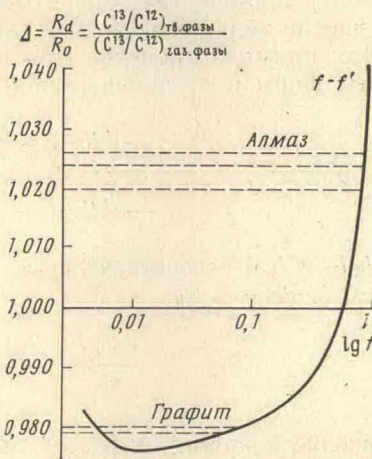


Рис. 2

Рис. 2. Расчетная кривая зависимости величины гетерогенного изотопного эффекта от коэффициента f для принятой модели. Пунктиром показаны линии, отвечающие экспериментально наблюдавшимся изотопным эффектам при синтезе алмаза и графита

часть образует с поверхностью прочные C—C-связи, что отвечает представлению о химической или активированной адсорбции (слой *c*).

Примем, что процесс наращивания на подложке протекает через последованные стадии: перехода молекул из газовой фазы в молекулярно адсорбированное состояние ($a-b$ -переход), далее в химически связанное состояние ($b-c$ -переход) и, наконец, присоединение атома углерода к кристаллической решетке ($c-d$ -переход).

Посмотрим какого типа изотопное фракционирование может встретиться на каждой из этих стадий. В процессе ван-дер-ваальсовской адсорбции, как это следует из теоретических и имеющихся экспериментальных данных, изотопный эффект отсутствует, или по крайней мере очень мал. Если обозначить изотопный состав молекул в газовой фазе (т. е. изотопный состав исходного метана) R_a , а в молекулярно-адсорбированном слое — R_b , то $R_a=R_b$.

Процесс активированного перехода $b-c$, сопровождающийся образованием C—C-связи, характеризуется, как указывалось выше, существенным кинетическим изотопным эффектом, т. е. $R_b \neq R_c$, где R_c — изотопный состав хемосорбированных молекул.

Наконец, при переходе углерода из хемосорбированного слоя в решетку ($c-d$ -переход) происходит потеря водородных атомов, т. е. разрыв связей C—H, что также порождает кинетический изотопный эффект, но

значительно меньшей величины, чем для случая С—С-связи. Пользуясь приведенной выше формулой (1), можно показать, что изотопный эффект в этом случае характеризуется величиной $\Delta_{C-H} = k_{C^{13}-H} / k_{C^{12}-H} = 0,9983$, т. е. на порядок меньше, чем Δ_{C-C} . Полагая, что переход $c \rightarrow d$ необратим, можем записать $R_d = \Delta_{C-H} R_c$, где R_d — изотопный состав углерода, присоединенного к решетке.

Наблюдаемый в эксперименте изотопный эффект между газовой фазой (R_a) и наращенной частью кристаллической фазы (R_d) должен, следовательно, определяться главным образом характером изотопного фракционирования в процессе $b \rightarrow c$ -перехода.

Представим дело таким образом, что лишь некоторая часть f молекул слоя b переходит в активированный слой c . Одновременно протекает обратный процес ($c \rightarrow b$ -переход), при котором часть f' хемосорбированных частиц теряет валентную связь с поверхностью.

Для прямого процесса можно записать кинетические уравнения изотопных форм в следующем виде:

$$\begin{aligned} -d(b_{C^{13}} - x_{13}) &= k_{13}(b_{C^{13}} - x_{13}) dt, \\ -d(b_{C^{12}} - x_{12}) &= k_{12}(b_{C^{12}} - x_{12}) dt, \end{aligned} \quad (2)$$

где $b_{C^{12}}$ и $b_{C^{13}}$ — первоначальные концентрации изотопных форм в слое b , причем $b_{C^{13}}/b_{C^{12}} = R_b$

$$\frac{d(b_{C^{13}} - x_{13})}{b_{C^{13}} - x_{13}} = \frac{k_{13}}{k_{12}} \frac{d(b_{C^{12}} - x_{12})}{b_{C^{12}} - x_{12}}. \quad (3)$$

Отношение констант скоростей определяет величину кинетического изотопного эффекта в процессе $b \rightarrow c$ -перехода, который, как указывалось, равен $\Delta_{C-C} = 0,980$. Обозначим через b_0 — общую начальную концентрацию молекул в слое b , т. е. $b_0 = b_{C^{12}} + b_{C^{13}}$, и проинтегрируем последнее уравнение в пределах от b_0 до величины $b_0(1-f)$, которая характеризует часть молекул, не переходящую в хемосорбированное состояние.

В результате интегрирования и последующих преобразований, придем к выражению

$$\frac{1}{\Delta_{C-C}} = \frac{\ln(1-f)}{\ln(1-f) \frac{R'}{R_b}}, \quad (4)$$

где R' — изотопный состав оставшейся части молекулярно-адсорбированного слоя. Если обозначить через R_x — изотопный состав новообразованного слоя, то из очевидных соображений изотопного баланса имеет место соотношение

$$R_b = R'(1-f) + R_x f. \quad (5)$$

Аналогичным образом для обратного процесса ($c \rightarrow b$ -перехода)

$$\frac{1}{\Delta_{C-C}} = \frac{\ln(1-f')}{\ln(1-f') \frac{R_c}{R_x}}, \quad (6)$$

где R_c — изотопный состав оставшейся после завершения акта обмена части молекул слоя c (которые затем присоединяются к кристаллической решетке). Кинетические изотопные эффекты образования и разрыва С—С-связей равны (т. е. равны Δ_{C-C} в процессах $b \rightarrow c$ - и $c \rightarrow b$ -перехода).