

6—16 час, и получили вначале увеличение оптической плотности, а при последующем облучении — изменение цвета кристаллов.

В облученных кристаллах возникает широкая полоса поглощения между 1,65 и 2,4 эв с максимумом около 1,68 эв и постепенно увеличивающимся поглощением от 2,9 эв до сплошного (4,1 эв) [34]. Г. О. Гомон [16] указывает на возникновение после облучения бесцветного кристалла полосы 5033 Å, обычно присутствующей в природных окрашенных алмазах.

Теоретически было показано, что изолированная нейтронная вакансия в совершенной кристаллической структуре алмаза может дать полосу поглощения около 2,0 эв, объясняющую голубую окраску [36]. Чемпион [32, 33] в серии работ развил теорию, согласно которой особенности физических свойств алмазов, в том числе спектры люминесценции и поглощения, можно поставить в соответствие с присутствием и распределением в кристаллах вакансий и междуузельных атомов.

Интересные данные были получены при изучении ЭПР-спектров алмазов. Бесцветные, чистой воды разновидности алмазов, имеющие край ультрафиолетового поглощения 2200 Å, т. е. алмазы I типа, по Робертсону [48], не дают сигнала ЭПР. В других образцах удается идентифицировать спектр ЭПР по атому примеси, например азоту или бору [39]. Окрашенные алмазы дают в отличие от бесцветных весьма сложный, не поддающийся расшифровке спектр ЭПР. Но самое интересное, что бесцветные алмазы после облучения приобретают вместе с окраской спектр ЭПР, по характеру весьма напоминающий спектр ЭПР естественно окрашенных алмазов [16]. Спектры подвергшихся облучению алмазов содержат интенсивную линию с g -фактором, близким к свободному электрону [27], что можно интерпретировать как результат взаимодействия неспаренного электрона со смещенным атомом углерода.

Таким образом, есть основания считать, что окраска алмазов может быть обусловлена дефектами структуры независимо от наличия химических примесей. Вопрос о том, вызвана ли окраска структурными дефектами или химическими примесями, имеет принципиальное значение, так как в первом случае объяснение окраски следует искать в термодинамических условиях кристаллизации алмазов, а во втором — в особенностях химического состава среды.

В приведенных выше примерах смещение атомов углерода в решетках алмазов вызывалось бомбардировкой их частицами высокой энергии. Мы полагаем, что при кристаллизации природных алмазов, протекающей в условиях весьма высоких температур, аналогичные по характеру дефекты создаются за счет теплового движения атомов. Принимая это, явлению окраски можно придать весьма простую термодинамическую интерпретацию.

Как известно, состоянию равновесия отвечает минимум свободной энергии. Последняя связана с внутренней энергией U , температурой T и энтропией S соотношением: $F = U - TS$. Внутренняя энергия кристалла минимальна при правильном расположении атомов в узлах решетки. Иначе говоря, низкому содержанию дефектов благоприятствует кристаллизация в условиях термодинамического равновесия. Роль температуры двояка: повышение температуры способствует скорейшему достижению равновесия, но за счет увеличения члена TS минимум свободной энергии, т. е. термодинамически устойчивое состояние, достигается при известной доле беспорядка, мерой которого служит энтропия S . Энтропия уменьшается, если равновесие сдвинуто далеко в сторону образования данного кристалла. Для алмаза это означает увеличение давления. Таким образом, минимуму дефектов в алмазах отвечает кристаллизация их при максимальных давлениях и оптимальных температурах, достаточных для достижения равновесия за время кристаллизации.

Если под этим углом зрения рассматривать формирование окраски

алмазов, то очевидно, что бесцветные алмазы, т. е. содержащие минимум дефектов, кристаллографически совершенные, как правило, не люминесцирующие и не дающие спектров ЭПР, образуются при особо высоких давлениях в $P-T$ области глубокой термодинамической устойчивости алмазов. Окрашенные, т. е. поглощающие в видимой части спектра, люминесцирующие и ЭПР-активные кристаллы, имеют в значительной степени искаженную решетку. Они формируются в менее благоприятных условиях — при меньших давлениях, вблизи границы устойчивости системы алмаз — графит.

Многие исследователи указывают на явную связь морфологии и окраски алмазов. Бесцветные, чистой воды кристаллы, как правило, имеют правильную изометрически развитую форму [26]. Окрашенные алмазы чаще представляют собой поликристаллические сростки. М. А. Гневушев с соавторами [14] отмечают: «Связь между цветом алмаза, зависящим от наличия примесей (разрядка моя.— Э. Г.), и особенностями его формы несомненна. Примеси приводят или к полному изменению габитуса (возникновение кубических кристаллов вместо обычных для якутских алмазов кристаллов октаэдрического или ромбододекаэдрического габитуса), или к развитию граней куба и возникновению своеобразного тригонального узора на гранях октаэдра». В частном случае возможно влияние примесей на габитус кристаллов, поскольку внедрение чужеродных атомов в решетку создает дефекты структуры. Но следует учитывать, что бесцветные кристаллы нормального габитуса также часто содержат значительное количество примесей, особенно Si, Al, B, N. Несомненно, более естественным является объяснение особенностей морфологии окрашенных алмазов особенностями условий их кристаллизации.

Если концентрация дефектов особенно велика, то соответствующие участки можно рассматривать как частично графитизированные. По-видимому, именно такое понимание следует вкладывать в предположение о том, что буровато-коричневая и дымчато-серая окраска некоторых вилюйских алмазов «обусловлена присутствием в алмазе бесчисленных мельчайших частиц (хлопьев) графита» [1, стр. 115], или в объяснение дымчатой окраски некоторых уральских алмазов [22] и фиолетовых алмазов трубки «Мир» [14] за счет содержания в них «тонкодисперсно рассеянного графита». Дальнейшее увеличение концентрации дефектов приводит к появлению черной окраски, тушению люминесценции и исчезновению сигнала ЭПР, т. е. свойствам, характерным для алмазов типа карбонадо [40, 16].

В целом вопрос о характере дефектов, служащих центрами захвата, и их колебательном спектре весьма сложен. Нам важно лишь подчеркнуть принципиальное различие в условиях образования бесцветных и окрашенных алмазов, вытекающее из рассмотренной интерпретации природы окраски алмазов.

Механизм формирования алмазов

Из сказанного пока не ясна связь изотопного состава и окраски алмазов. Причинной связи тут и не может быть. Однако в том и другом случае дело сводится к условиям кристаллизации. Следовательно, объяснение особенностей изотопного состава окрашенных кристаллов следует искать в механизме формирования алмазов. В синтезе природных алмазов, как мы пытались показать, решающую роль играет гидродинамический фактор, а именно явление кавитации [12]. На этом следует остановиться, поскольку речь идет не об общепринятом представлении. Отличительной особенностью предложенного механизма является то, что необходимые для синтеза алмазов сверхвысокие давления и температуры возникают не во всем объеме окружающей среды, а лишь в отдельных точках.

Кавитация возникает в потоке при резкой смене градиентов давлений.