سنتز الماس (تهیهٔ آزمایشگاهی)

نوشتهٔ :

مهدی علوی

دکتر مهندس در شیمی ، استادیار دانشگاهٔ اصفهان

چکیده: تبدیل گرافیت به الماس، همواره مورد توجه دانشمندان بوده است. Maissan در سال ۱۸۹۰ با حل کربن در آهن مذاب و سرد کردن سریع آن و سپس حل نمودن مخلوط حاصل در اسید ، به کریستالهای کوچکی دست یافت که تصور میکرد ، بلورهای الماس باشد.

Hanny محقق انگلیسی در ۱۸۸۰ توانست به کریستالهای ریزی که هنوز هم در موزه انگلیس موجود است و بنام الماس Hanny معروف میباشد ، دست یابد.

اصولا عدم موفقیت در تهیه الماس بدینجهت است ، که در واکنش کربن به گرافیت ، الماس حالت بینی داشته ، و ناپایدار است. از اینجهت محققین برآن شدند ، تاشرایطی را بوجود آورند که الماس در آن شرایط پایدار باشد. مطالعاتی که دراینمورد بعمل آمد ، نشان داد که جهت حصول به الماس فشارهای چندین صد کیلو بار لازم است.

اولین مرتبه در سال ۱۹۵۴ چند تن از پژوهشگران کمپانی جنرال الکتریک آمریکا توانستند بادستگاه تولید فشار قوی ، سنتز الماس را عملی سازند، همزمان شرکت سوئدی تبدیل موفقیت‌آمیز گرافیت به الماس را گزارش داد.

همانطور که دراین مقاله بیان شده است ، میتوان باروش تولیدامواج ضربه‌ای ، که از انفجار و تخلیه گازها حاصل میشود ، فشارهای فوق‌العاده زیاد تولید کرد.

با توسعه دستگاههای فشار قوی که سرانجام به سنتز الماس منجر شد ، کاربرد فشار قوی را بعنوان ابزاری برای پژوهشگران این رشته بوجود آورده است.

کربن که لازمه زندگی بشر است بصورت خالص در طبیعت به دو صورت یافت میشود . یکی بصورت حالت پایدار گرافیت و دیگری بصورت ناپایدار (متااستایبل) الماس . هردو نوع دارای خواص

سنتز الماس (تهیهٔ آزمایشگاهی)

نوشتهٔ :

مهدی علوی

دکتر مهندس در شیمی ، استادیار دانشگاهٔ اصفهان

چکیده: تبدیل گرافیت به الماس، همواره مورد توجه دانشمندان بوده است. Maissan در سال ۱۸۹۰ با حل کربن در آهن مذاب و سرد کردن سریع آن و سپس حل نمودن مخلوط حاصل در اسید ، به کریستالهای کوچکی دست یافت که تصور میکرد ، بلورهای الماس باشد.

Hanny محقق انگلیسی در ۱۸۸۰ توانست به کریستالهای ریزی که هنوز هم در موزه انگلیس موجود است و بنام الماس Hanny معروف میباشد ، دست یابد.

اصولا عدم موفقیت در تهیه الماس بدینجهت است ، که در واکنش کربن به گرافیت ، الماس حالت بینی داشته ، و ناپایدار است. از اینجهت محققین برآن شدند ، تاشرایطی را بوجود آورند که الماس در آن شرایط پایدار باشد. مطالعاتی که دراینمورد بعمل آمد ، نشان داد که جهت حصول به الماس فشارهای چندین صد کیلو بار لازم است.

اولین مرتبه در سال ۱۹۵٤ چند تن از پژوهشگران کمپانی جنرال الکتریک آمریکا توانستند با دستگاه تولید فشار قوی ، سنتز الماس را عملی سازند، همزمان شرکت سوئدی تبدیل موفقیت‌آمیز گرافیت به الماس را گزارش داد.

همانطور که دراین مقاله بیان شده است ، میتوان باروش تولید امواج ضربه‌ای ، که از انفجار و تخلیه گازها حاصل میشود ، فشارهای فوق‌العاده زیاد تولید کرد.

با توسعه دستگاههای فشار قوی که سرانجام به سنتز الماس منجر شد ، کاربرد فشار قوی را بعنوان ابزاری برای پژوهشگران این رشته بوجود آورده است.

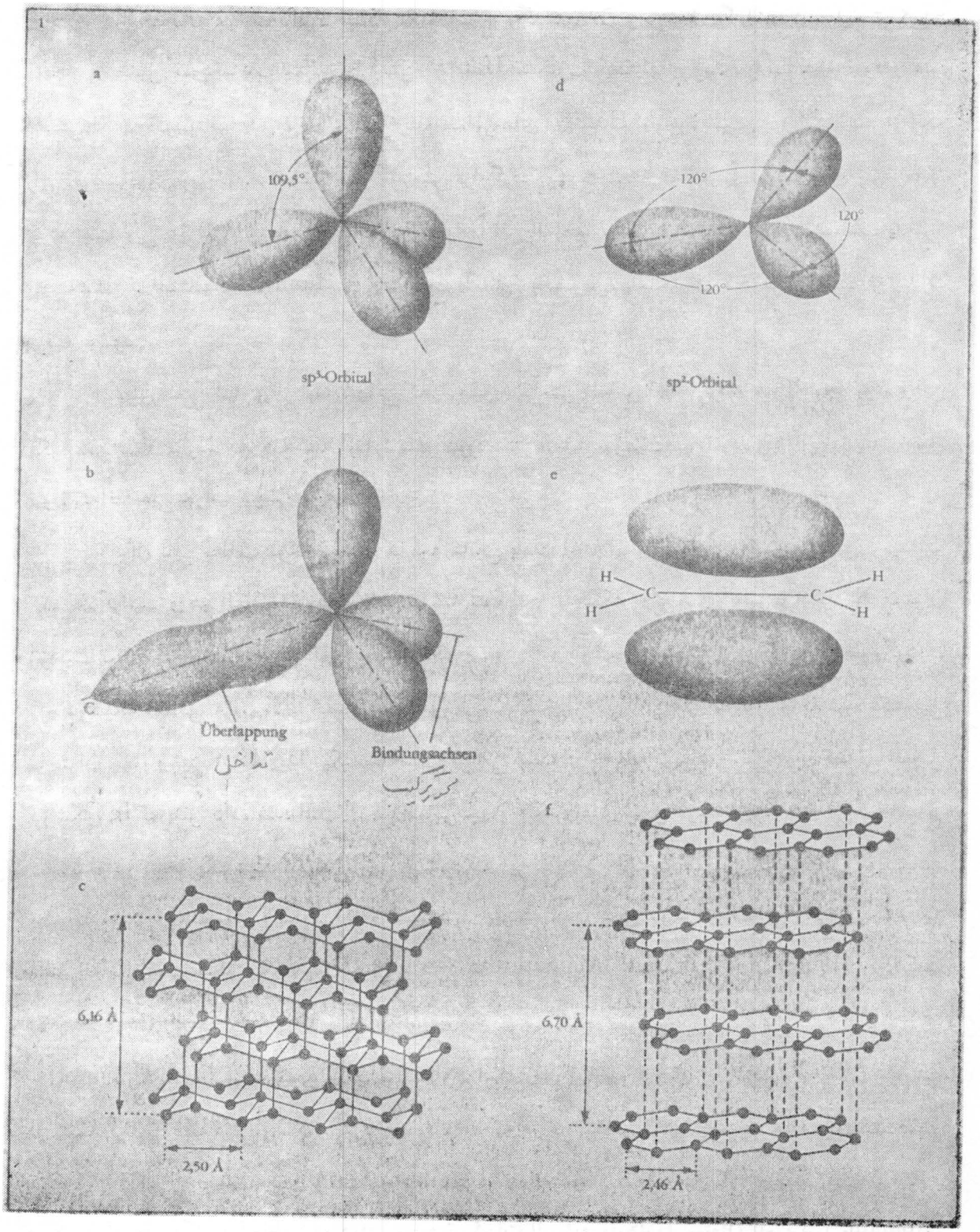
کربن که لازمه زندگی بشر است بصورت خالص در طبیعت به دو صورت یافت میشود . یکی بصورت حالت پایدار گرافیت و دیگری بصورت ناپایدار (متااستایبل) الماس . هردو نوع دارای خواص

مخصوصی هستند. گرافیت سیاه رنگ است ودارای درخشش فلزی میباشد. الماس شفاف بوده و دارای ضریب شکست زیاد است و نیز الماس دارای وزن مخصوص زیادتری ازگرافیت است. چنانچه الماس کاملا خالص باشد نمیتواند هادی الکتریسیته باشد. یکی از خواص الماس که باعث پربها بودن آن شده سختی زیاد آن است و این سختی است که الماس را مورد کاربرد در ابزارهای صنعتی قرار داده. همانطوریکه معروف است این سنگ پرارزش‌ترین جواهرات زینتی میباشد. و هیچ جسمی نمیتواند الماس را خراش دهد و این سنگ شدیدترین تأثیرات مکانیکی‌را میتواند تحمل کند. عوامل و تأثیرات مکانیکی که درطبیعت باعث تخریب سنگها میشود برروی الماس بدون تأثیر است درصورتیکه سنگهای مانند Ruby و Saphire طی گذشت زمان در اثر عوامل طبیعی شکسته شده خرد میشوند ولیکن الماس سطوح شفاف خود را حفظ میکند.

چون درطبیعت‌جسم سخت‌تری‌از الماس نمیتوان یافت لذا جهت برش و خرد کردن الماس‌بایستی ازخود الماس استفاده نمود. قدیمی‌ترین گواهی که در مورد سختی الماس میتوان یافت توسط ایرمایو (پیغمبری که درسال ۶۳۰ پیش‌از میلاد در هنگامی که دین یهود باضمحلال میرفته برخواسته) است و بطوروضوح راجع به سختی زیاد الماس بیان شده است گناههای برادر یوسف و پسر یعقوب یهود ابا قلم آهنی و نوك الماس برروی لوحهٔ مقدسی که آن لوحه شامل سطح جواهر نصب شده درعاج است حکاکی گشته است.

در حالیکه گرافیت سیاه رنگ نسبتاً در طبیعت زیاد یافت میشود و مواد کربن‌دار را میتوان توسط آن تهیه کرد بالعکس الماس خیلی بندرت وجود دارد و نبایستی موجب تعجب شود که عده‌ای ازشیمی دانها وکیمیاگران اکثر اوقات خود را صرف مسئله تبدیل کربن سیاه به الماس درخشنده مینمایند.از قدیم همیشه مسئله تبدیل گرافیت کم قیمت به‌الماس پر قیمت توجه دانشمندان را جلب کرده و راههای مختلف دراین زمینه با پشت کار وکنجکاوی زیاد پیدا شده است. دراین زمینه Maissan محقق فرانسوی در سال ۱۸۹۰ آزمایش معروف خود را منتشر ساخت. اوکربن را در آهن مذاب حل نمود و محلول مذاب‌را بسرعت سرد نمود و سپس در اسید حل کرد و بدین ترتیب کریستالهای کوچك بی‌رنگی را بدست آورد که فکر میکرد آنها کریستالهای الماس هستند و البته این آزمایش بعدها توسط تعداد زیادی از محققین تکرار شد ولی کلیه آزمایشات بعدی جهت تهیه الماس بطریقه فوق بدون نتیجه ماند و بعدها محققین بدین نتیجه رسیدند که امکان داشته آقای Maissan درآن زمان بتا ـ سیلیسم کاربید Sic که خیلی شبیه بالماس است ساخته باشد.

روش پرماجرای دیگری جهت تهیه الماس توسط Hanny محقق انگلیسی، درسال ۱۸۸۰ انجام گرفت و آن روش بدین ترتیب بود که او مخلوطی از هیدروکربورهای پارافین را با روغن استخوان


a
109,5°
sp³-Orbital
d
120°
120°
120°
sp²-Orbital
b
Überlappung
تداخل
Bindungsachsen
محورهای پیوند
c
H
C
C
H
H
H
e
6,46 Å
2,50 Å
f
6,70 Å
2,46 Å

شکل ۱

ولیتیوم در یک لوله حرارت داد تا اینکه مخلوط سرخ و گداخته شد و در حالت گداخته شده این ترکیبات ایجاد واکنش نمودند در باقیمانده واکنش Hanny تشکیل کریستالهای ریزی را مشاهده نمود و هنوز بعضی از این کریستالها در موزهٔ انگلیسی بنام الماس‌های Hanny موجود است. و البته پس‌از آنکه این کریستالهای ریز توسط محققین موردآزمایش قرارگرفت متوجه شدند که حقیقتاً کریستالهای ریز الماس بوده است ولی بازکاملا مشخص نیست که آیا واقعاً این الماسها توسط Hanny تهیه شده است یاخیر؟ بهر جهت کریستالهای Hanny یک نوع الماس بخصوص باساختمان مخصوص است که بندرت یافت میشود.

بطورکلی بسیاری از آزمایشهائی که درمورد ساختن الماس انجام گرفته بدون نتیجه بوده و این فکر بمغز انسان میرسد که چرا کلیه آزمایشهادر مورد سنتز الماس موفقیت‌آمیز نبوده و در این زمینه محقیق نتوانسته‌اند حتی جواب درستی بدهند.

حال باین مطلب توجه میکنیم که چه عاملی باعث اختلاف بین گرافت و الماس است. میدانیم که هم گرافیت و هم الماس از عنصر کربن ساخته شده‌اند. باکمک روش‌های آنالیز با اشعهٔ X میتوان موقعیت تک تک اتمها را در شبکهٔ کریستال تعیین نمود. و در نتیجه سنجش با اشعهٔ X معلوم گردیده که درشبکهٔ الماس هراتم کربن بصورت‌چهار وجهی توسط چهار اتم کربن های مجاور احاطه شده یک‌چنین ساختمان چهار وجهی ادامه پیدا میکند ساختمان فضائی شبکه‌ای ساخته میشود. ساختمان فضائی الماس درشکل 1c نمایش داده شده است. در الماس چهار الکترونهای کربن توسط پیوندهای زیگما اشباع شده‌اند و در نتیجه یک شبکه متقارن ایجاد میشود که این‌تقارن در یک الماس بزرگ که قابل رؤیت‌باشد بصورت منظم اکتائیدری و مکعبی ظاهر میشود. پیوسته شدن کربن در ترکیبات آلی (آلی فاتیک) نیز مانند الماس است شکل 1b (چون چربی‌ها در دسته Aliphatic هستند این ترکیبات، بنام ترکیبات چرب نیز نامیده میشوند).

درگرافیت کیفیت پیوند با الماس متفاوت است و در این مورد آنالیز با اشعه X نشان داده که درشبکهٔ گرافیت طبقه‌هائی‌ازاتمهای کربن وجود دارد که دراین طبقات کربنها بصورت حلقه‌های شش‌ضلعی هستند. شکل 1f و فاصلهٔ بین طبقات مجاور بیشتر از فاصله دو اتم مجاور در یک طبقهٔ گرافیت میباشد و هر کربن توسط سه کربن احاطه شده دراین مورد ترکیبات آلی آروماتیک را میتوان نام برد (Aromatic کلیه ترکیبات شیمی آلی است که از بنزن مشتق میشوند). درکیفیت‌این نوع پیوندها سه الکترونهای کربن توسط پیوندهای‌زیگما و یک الکترون توسط پیوند پی اشباع شده است. اتصال الکترونها در پیوند

π تقریباً ضعیف است و در داخل طبقه تقریباً بطور آزاد مانند الکترونهای فلزات متحرك هستند و این مطلب توضیحی است جهت هادی بودن و خاصیت جذب نور نسبتاً زیاد گرافیت.

در شکل ۱ـ اختلاف کلی بین الماس و گرافیت را میتوان از اختلاف پیوندها بین اتمهای کربن درهردو حالت (مدیفیکاسیون) تشریح نمود توضیح شکل ۱ بترتیب است :

a : اتمهای کربن که توسط پیوند σ مانند هیدروکربورهای اشباع در حالت هیبریدی قرار گرفته.

b : تأثیرات چهار پیوندی که بریك اتم کربن انجام میگیرد در رأس یك چهار وجهی قرار میگیرد.

c : بنابراین شبکهٔ الماس (C) تشکیل شده است از اتمهای کربن که توسط پیوند بایکدیگر بسته شده‌اند بطوریکه هراتم کربن در وسط یك چهار وجهی و هر اتم مجاور در یك رأس این چهاروجهی قرار گرفته است. ودراین صورت یك شبکه با تقارن زیاد بوجود میآورند و حلقه های شش وجهی که دریك صفحه واقع نشده‌اند مشاهده میشود. دراین شبکه اجتماع اتمهای کربن نسبتاً زیاد است.

d , e : در شبکه گرافیت اتمهای کربن بصورت sp^2 هیبرید شده درآمده‌اند شکل (d) مانند کربن در هیدروکربورهای اشباع نشده آلی فاتیك (Aliphatic) و یا هیدروکربورهای آروماتیك (مثلا اتیلن شکل C) و این هیبرید باعث میشود شبکه‌ای ایجاد شود که حلقه های شش و جهی آن در یك صفحه با یکدیگر ارتباط حاصل کرده ، بسته شوند . پیوند اتمهای کربن درگرافیت ، در امتداد عمود برصفحه حلقوی بمراتب سست‌تر از الماس میباشد. همچنین باید درنظر داشت که در درجه حرارت ۲۵ درجه سانتی گراد انرژی داخلی گرافیت در حدود ۰٫۴۵۳ $\left(\frac{\text{کیلوکالری}}{\text{مول}}\right)$ کمتر از الماس میباشد.

اختلاف بین پیوند الماس و گرافیت میتوان اختلاف سختی آنها را توضیح داد ، بدین ترتیب که اتمهای کربن در حلقهٔ گرافیت توسط والانس اصلی بایکدیگر اتصال داشته و بین طبقات فقط نیروی ضعیف و اندروالس تأثیر داد ، و برای انتقال دادن صفحات حلقوی روی یکدیگر درگرافیت کافیست که یك فشار جزئی را از خارج وارد سازیم تا اینکه طبقات در مقابل یکدیگرنقل مکان کنند و بهمین دلیل گرافیت بعنوان مادهٔ لغزنده مورد استفاده قرار میگیرد. در شبکهٔ الماس والانس های اصلی در تمام جهت‌های فضائی بسته شده‌اند و یك لغزش مانند گرافیت در الماس امکان‌پذیر نمیباشد ، و بهمین دلیل الماس یك جسم خیلی سخت است و تأثیر نیروهای خارجی را تحمل میکند . بطور کلی میتوان بیان کرد ، موادی که در حالت انجماد دارای انرژی باچگالی زیاد هستند ، و یابعبارت دیگردارای گرمای تبخیر زیادند ، تا زمانیکه کاملا متقارن هستند ، دارای سختی زیاد میباشند. این مسأله کاملا در مورد الماس مشهود است. بهمین جهت الماس در مقایسه با سایر اجسام از همه سخت‌تر میباشد.

پس‌لز مطالعه اختلاف ساختمان بلوری الماس و گرافیت مجدداً الماس را درنظر میگیریم بنابر

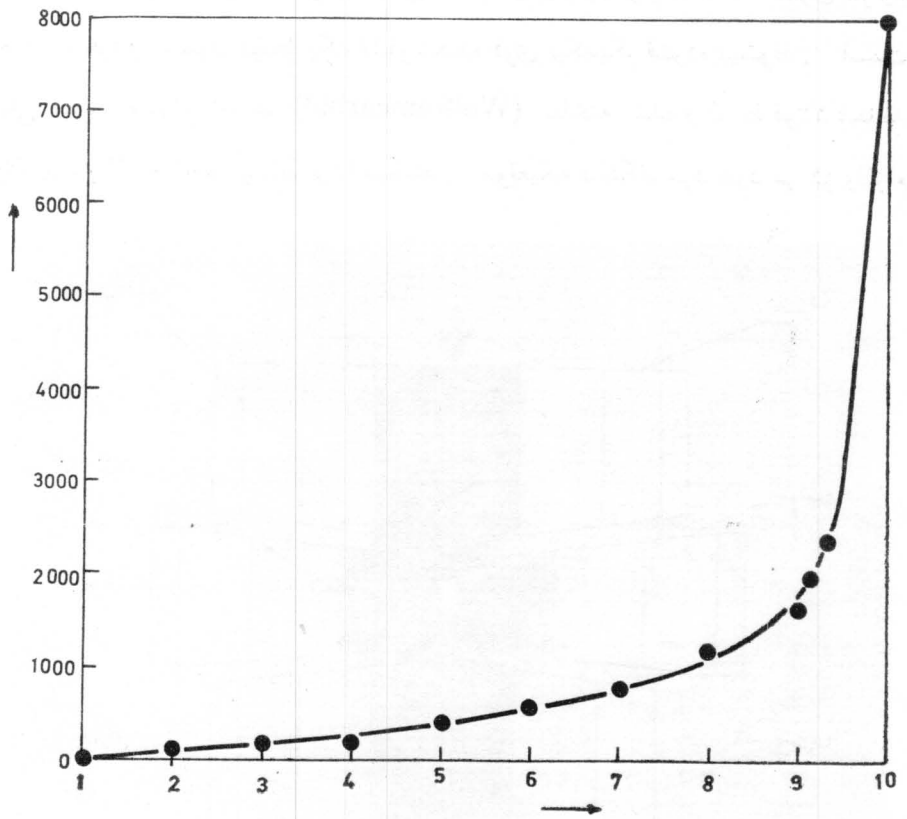
قانون جزء به جزء استوالد ، کربن هنگام جامد شدن از فاز مایع و یا گازی در فشار معمولی ابتدا به‌الماس که یک‌حالت غیر پایدار است تبدیل میشود ، سپس به گرافیت که در شرایط متعارفی پایدار است تبدیل میگردد. ولی میدانیم که در هنگام جامد شدن کربن ، بدون آنکه حالت میانی الماس ایجاد شود ، یکسره به گرافیت تبدیل میگردد. این حالت استثنائی را میتوان توسط تئوری جوانه زدن جامد از فاز مایع و یا گاز که توسط Volmer تشریح گردیده بیان داشت. بدین ترتیب که ، هنگامی یک کریستال میتواند ساخته شود که در مرحلهٔ اولیه چند عدد از اتمها و یا ملکولهای آزاد بتوانند گرد یکدیگر مجتمع شوند و بصورت نطفه(جوانه) درآیند بطور کلی همیشه حالت جامدی ابتدا ساخته میشود ، که دارای جرم مخصوص کمتری باشد خواه آن حالت در شرایط سنجش پایدار و یا غیر پایدار باشد. نظر به‌اینکه گرافیت دارای جرم مخصوص ۲٫۶۶ $\frac{\text{گرم}}{\text{cm}^3}$ و الماس دارای جرم مخصوص ۳٫۵۲ $\frac{\text{گرم}}{\text{سانتیمترمکعب}}$ است لذا گرافیت آسانتر ساخته میشود. بنابراین راه ساختن الماس توسط حالت غیر پایداری جامد یعنی گرافیت، ازبین میرود. (در مورد تهیه بسیاری ازاجسام ، جسم را ابتدا بحالت غیر پایدار در آورده ، و سپس آنرا در شرایط متعارفی بصورت پایدار میسازند) لذا باید دید، الماس تحت چه شرایطی از فشار و دما ، بصورت پایدار است درچنین شرایطی است که میتوان گرافیت غیر پایدار را به الماس تبدیل نمود.

حال باید دید ، حالت پایدار از نظر عوامل خارجی ، فشار و درجه حرارت ، چیست.

میدانیم اگر یخ گرما داده شود ، ذوب خواهد شد. بعبارت دیگر از نظر ترمودینامیکی ، یخ در کمتر از صفر درجه سانتی گراد و در فشار یک اتمسفر در مقایسه با آب دارای حالت پایدار است و این پدیده در بالای چنین درجه حرارتی عکس میباشد بدین معنی که در بالای درجه حرارت صفر و فشار یک اتمسفر ، آب در مقابل یخ حالت پایدار است. ضمناً حرارت داده شده باعث میشود که کیفیت جسم از حالت جامد بحالت مایع تبدیل گردد. ضمناً میدانیم علاوه‌بر عامل حرارت ، فشار نیز مؤثر است. بدین معنی اگر یخ را که دارای جرم مخصوص کمتری از آب ٤ درجه حرارت است نیز تحت فشار قرار دهیم ، حتی در پائین صفر درجه سانتیگراد ، میتوانیم آنرا بصورت مایع نگهداریم. دراین حالت میگوئیم اثر خارجی، که فشار باشد ، در فاز باقی میماند (قانون Le Chatelier). حال چنانچه این فکر ترمودینامیکی را در مورد سیستم گرافیت ـ الماس بکار ببریم متوجه میشویم ، حالت تعادل الماس گرافیت ، درفشار یک‌اتمسفر و کلیه درجه حرارتهائی که در آن درجات کربن بصورت جامد وجود دارد ، بسوی گرافیت متمایل است. بنابراین در شرایط معمولی امکان ساخته‌شدن الماس از کربن موجود نیست و فقط تنها راه برای بدست‌آوردن الماس آنست که ، گرافیت را تحت فشارهای زیاد قرارد داد.

طبق محاسبات تحقیقی ، لازمست مقدار فشار تعادل در درجه حرارت ۲۰۰۰ اتمسفر و در ۷۰۰ درجه سانتی گراد ۳۵۰۰ و در ۲۷۰۰ درجه سانتگی گراد برابر ۸۷۰۰ اتمسفر باشد ، بدین معنی که‌اگر

بخواهیم در درجه حرارت‌های فوق کار کنیم ، لازمست حداقل فشارهای بیان شده بکار برده شوند تا آنکه تبدیل گرافیت به الماس برقرار شود ودراینجا به این نکته میرسیم که چرا محققین در قدیم نتوانسته‌اندیک چنین شرایطی را ایجاد کنند ، ونیزمکانیسم روشهای سنتزی که ارائه داده‌اند نامشخص بوده است. ازاینرو برای تهیه الماس لازمست حتماً عمل در فشارهای زیاد صورت گیرد بدین جهت بوده که سیستم فشار قوی مورد توجه قرارگرفت . محقق آمریکائی بنام Bridgman در سال ۱۹٤۰ در دانشگاه هاروارد آمریکا



شکل ۲ : سختی الماس درمقایسه با سختی چند جسم دیگر . سختی مور ، توسط خراش دو جسم درمقابل یکدیگر تعیین میشود و جسمی که جسم دیگر را بتواند خط بیاندازد ، سخت‌تر است در این مورد چند نوع از اجسام معدنی بعنوان استاندارد انتخاب شده‌اند. سختی کنوپ (Knoop) روش مخصوصی است که درآن فشاری که روی جسم وارد میگردد محاسبه میشود. البته این فسار نسبت به الماس تراش داده شده انجام میگیرد ، و درمورد اجسام سخت یک درجه بندی مناسب‌تری بوجود میآورد ، و اختلاف بین‌اجسام استاندار در امناسبتر میتوان سنجید.
طبق : C.G. Suits ، Amer , Scientist 52 , 395 (1964)

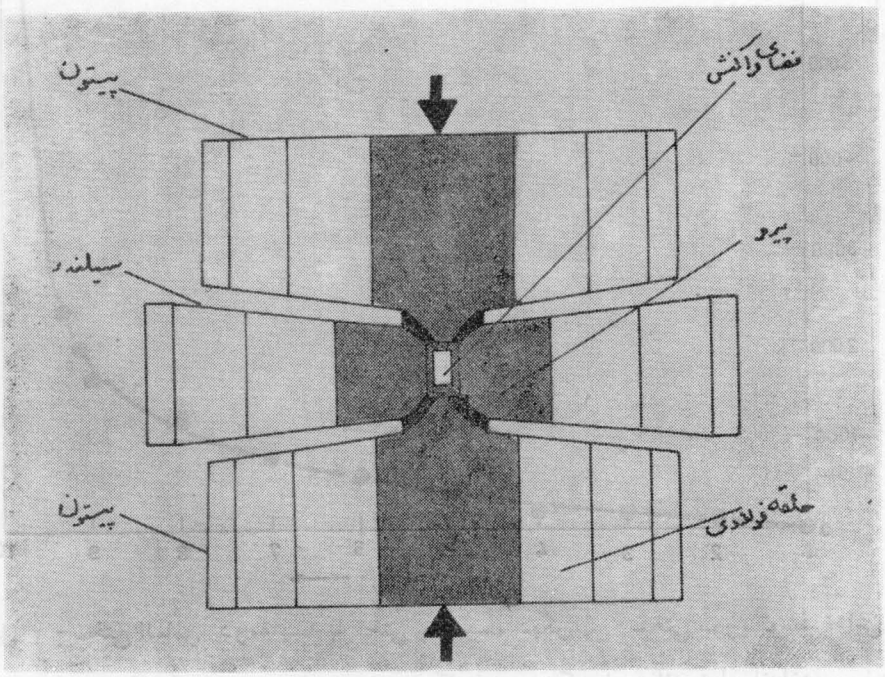
آزمایشی با پرس ۱۰۰۰ تنی و ایجاد فشار ۳۰۰۰۰ اتمسفر و حرارت ۳۰۰۰ درجه سانتی گراد در فضای واکنش انجام داد. ولیکن بعللی نتوانست الماس بسازد. اولین بار درسال ۱۹٥٤ چند تن از محققین

کمپانی جنرال الکتریک آمریکا توانستند توسط یک دستگاه تولید فشار زیاد ، که خود این دستگاه را تهیه و تنظیم نموده بودند ، الماس را بطور سنتزی تهیه کنند ، و در همان زمان شرکت سوئدی بنام :

Allmanna Svenska Elektrika Aktibolaget

تبدیل موفقیت‌آمیز گرافیت به الماس را منتشر نمود .

دستگاه توسعه یافته توسط جنرال الکتریک از دو پیستون و یک قطعه حلقوی در وسط (شکل۳) تشکیل شده است هردو پیستون توسط یک فشار دهنده قوی بیکدیگر فشرده میشوند . قسمت میانی حلقه از جسم خیلی سخت ولفرام کاربید (Wolframcarbid) ساخته شده و توسط فولاد احاطه شده است . حلقه‌های فولادی در اثر حرارت انبساط پیدا میکنند . موقعیکه دستگاه سرد شود مرکز ولفرام کاربید تحت



شکل ۳- نمایش مقطع یک پرس قوی با فشار و دمای زیاد از نوع «Belt»

H.T. Hall , Rev. Sci. Instruments 31/125 (1962)

فشار قرار میگیرد . و در نتیجه یک تأثیر نیرو در جهت عکس فشار پرس برقرار میشود . وجود یک چنین ساختمان حلقوی شکلی در دستگاه باعث شده که دستگاه را دستگاه Belt (کمربند) بنامند .

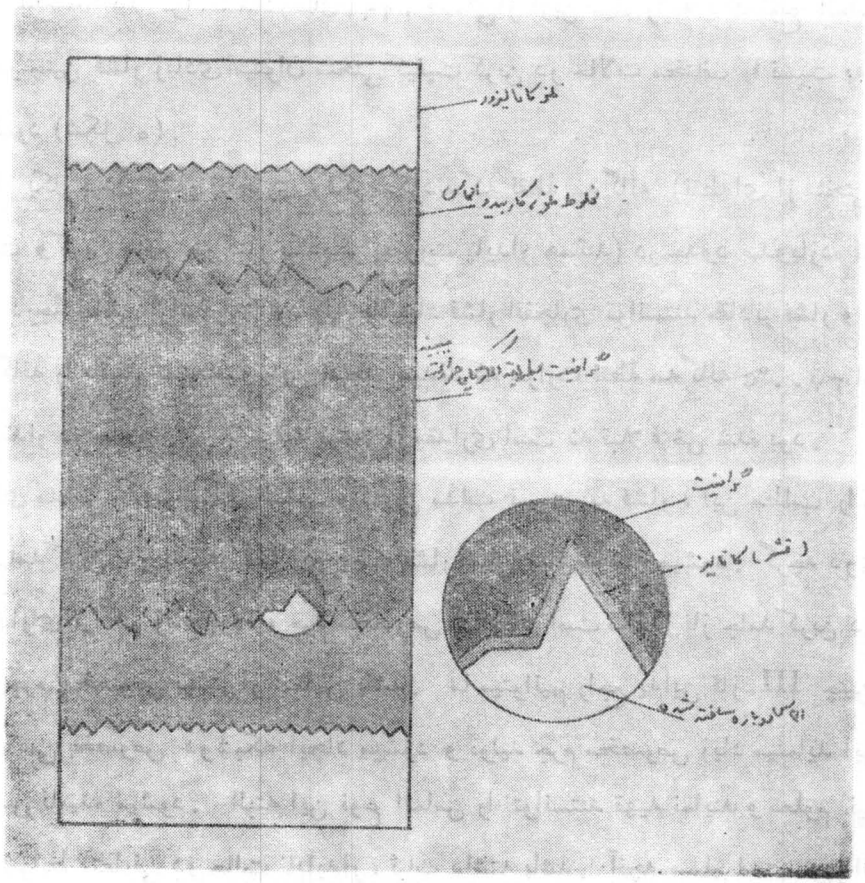
انتقال فشار برروی جسم مورد آزمایش توسط یک طبقه از جنس پیروفیلیت انجام میگیرد . ضمناً این طبقه باعث میشود که الکتریسیته از خارج بداخل نفوذ نکند و یک طبقهٔ عایق ایجاد نماید . میدانیم که پیروفیلیت یک جسم معدنی است از گروه سیلیکات‌ها که دارای ترکیبی نظیر تالک میباشد و این جسم موقعیکه تحت فشار قرار میگیرد دارای کیفیت پلاستیکی شده ، فشار را مانند یک مایع به کلیهٔ جهات انتقال

میدهد. بایستی درنظر داشت که حرارت دادن به جسم مورد آزمایش توسط روش های الکتریکی انجام میگیرد. فشارهائی برابر ۱۰۵۰۰۰ اتمسفر و حرارت‌هائی تا ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد را میتوان تا چند ساعت دراین دستگاه اعمال کرد و ضمناً در مدت زمان کوتاه میتوان به فشاری تا ۲۰۰۰۰۰ اتمسفر و ۵۰۰۰ درجه سانتی گراد رسید.

پرس های سوئدی در مقایسه با پرس های آمریکائی با شش پیستون کار میکند و حرارت جسم بطریقه الکتریکی تأمین میشود.

همانطوریکه متذکر گردید، گرافیت در حالت غیر پایدار نیز تشکیل میشود، و بطوریکه درشیمی متداول است برای افزایش سرعت واکنش کاتالیزور اضافه میکنند. دراین مورد فلزات گروه فرعی ردیف VI و VII و VIII جدول پریودیک، کاتالیزرهای مناسبی هستند. ازبین این فلزات اکثراً فلز نیکل (Ni) مورد استفاده قرارگرفته است. تأثیر کاتالیزر در مورد تبدیل گرافیت به الماس را میتوان باملاحظه (شکل ٤) چنین بیان داشت:

در یک فلز مذاب کربن میتواند تا اندازه‌ای حل شود، و موقعیکه جوانهٔ الماس ساخته شد،



شکل ٤: رشد الماس با کاتالیزر در فضای واکنشی

مطلب از: Bovenkerk etal., Nature 184, 1094 (1959)

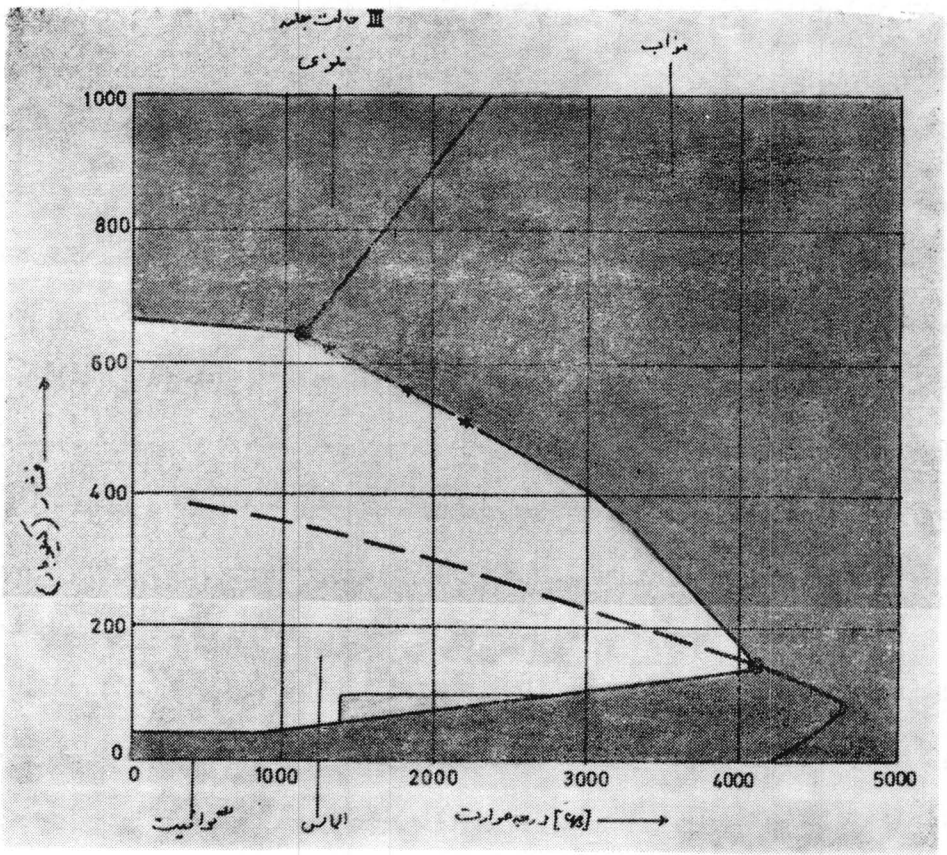
کربن های حل شده در فلز برروی جوانه رسوب کرده ، باعث درشتی جوانهٔ الماس میشوند ، و در نتیجه در فلز از مقدار کربن کاسته میشود و دراینحال فلز میتواند کربن گرافیت را جدا ساخته ، در خود حل و به الماس انتقال دهد. طبق سنجش هائی که انجام گرفته است چنین الماسی همراه با مقداری نیکل است و ضمناً کریستالهای ایجاد شده خیلی کوچک بوده ، بطوریکه بزرگی آنها حداکثر به ۱ر. میلی‌متر میرسد. در روش دیگری ، در حرارت ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد و فشار ۶۰۰۰۰ اتمسفر ، در هرسال تقریباً یک تن الماس ساخته میشود. البته کریستالهای خیلی کوچک بوده ، بطوریکه پودری از الماس ساخته‌میشود و این پودر در صنعت بعنوان پودر ساینده و یا صیقلی کننده مورد استفاده قرار میگیرد.

بایستی دانست که هرچه فشار بیشتر باشد تبدیل گرافیت به الماس بهتر صورت میگیرد. بطوریکه در حرارت ۳۵۰۰ درجهٔ سانتی گراد و فشار ۱۲۰۰۰۰ اتمسفر ، تبدیل مستقیماً و بدون نقش کاتالیزر انجام میگیرد.

فشارهای فوق‌العاده زیاد را میتوان توسط روش های دیگری نیز بدست آورد مثلا این فشارها را میتوان توسط امواج شوکی که از انفجار و تخلیه گازی بدست میآید تولید نمود. براساس این روش De Carli و Iamieson توانستند در سال ۱۹۶۱ قسمتی از کربن سیاه را به یک نوع الماس سیاه‌تبدیل کنند ، البته در چنین فشار زیادی میتوان منحنی کیفیت کربن در حالات مختلف را نسبت به درجه‌حرارت و فشار ترسیم نمود (شکل ۵).

قبل از بکار بردن فشار انفجاری ، فکر میکردند که نقطهٔ سه گانه (نقطه‌ای از منحنی ، که در آن الماس و گرافیت و کربن مایع در کنار یکدیگر بصورت پایدار هستند) در حدود صدویازده اتمسفر فشار و حرارت ۲۷۰۰ درجهٔ سانتی گراد قرار دارد ولی باایجاد فشار انفجاری توانستند مقادیر فشار و درجه حرارت این نقطهٔ سه گانه را دقیقتر بسنجند و باین نتیجه رسیدند که حرارت نقطهٔ سه گانه ۳۷۰۰°c است. بدین معنی که این مقدار در حدود ۱۰۰۰ مرتبه بیشتر از مقداری است که قبلا فرض شده بود.

انحنای منحنی ذوب برای الماس و کربن مذاب نسبت به فشار ، این مطلب را میرساند ، که نوعی از فاز جامد کربن در ناحیه III در یک فشار خیلی زیاد ساخته میشود. گرچه در شبکهٔ الماس اتمهای کربن دارای تراکم زیاد بوده ، جرم مخصوص آن زیاد است معهذا فاز جامد کربن در ناحیه III بایستی دارای جرم مخصوص بیشتر از الماس باشد. ما میتوانیم راجع به‌این فاز III چنین تصور کنیم که یک نظم اتمی بخصوص در شبکه ایجاد میشود و تولید جرم مخصوص زیاد مینماید این نوع کربن جامد سوپر الماس نامیده میشود. البته این نوع الماس را نتوانستند تهیه نمایند و معلوم نیست که این نوع الماس در شرایط متعارفی در حالت ناپایدار ، ثبات داشته باشد. آنچه مسلم است سوپر الماس بایستی دارای خاصیت فازی باشد.



شکل ۵ : منحنی کیفیت کربن که توسط دستگاه سنجیده شده است ضمناً درجه حرارب‌هائی که‌درآن درجات ، فشارهای تعادلی برقرار میشود توسط امواج شوکی برای فازهای پایدار سنجیده شده است. اصولا در محاسبات فشار قوی ، فشار را برحسب واحد کیلو بار (یک کیلو بار برابر با ۹۸۶٫۹ اتمسفر است) و درجه حرارت برحسب کلوین گزارش میشود ($K=C+273$) در قسمت پائین شکل تبدیل الماس به گرافیت توسط فلز کاتالیز انجام میگیرد. در قسمت فوقانی خطچین تبدیل آنی صورت میگیرد. نقاط ستاره نشان دهندهٔ مقادیری است که توسط سنجش فشار قوی ، با امواج شوکی صورت گرفته است.

مطلب از : F.P. Bundy Science 137. 1057 (1962)

روشهای سنتز فشار قوی‌احتیاج به دستگاههای زیاد و گران قیمت دارد ، ضمناً تا بحال بااین‌روش نتوانسته‌اند الماس های‌درشت‌بوجود آورند. لذابااین فکر رسیده‌اند ، که روشی برای الماسهای موجود ، که در حالت ناپایدار نمی‌توان آنها را ساخت،بوجود آورند تابتوان آنها را رشد داد و بدین ترتیب کریستالهای کوچک‌الماس رابه کریستالهای‌بزرگتر الماس‌تبدیل نمود ، بطورکلی‌درچنین روشهائی جوانه کریستالهای الماس مورد استفاده قرار میگیرد ، و عمل در حرارت ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد با هیدروکربور در فازگازی صورب میگیرد ، از هیدروکربورهامتان اولیتر است. در روشهای دیگر کربن های آزاد شده را از یک‌منبع گرافیتی توسط یک باند مذاب فلزی مناسب بسوی جوانهٔ الماس انتقال میدهند و البته بطورکلی امکان

رشد الماس در حالت ناپایدار موجود است. و میتوان بخوبی تصور نمود که اتمهای کربن بتدریج برروی الماس جذب میشوند ، و بدین ترتیب الماس رشد میکند. تنها اشکالی که دراین روش مشاهده میشود امکان رشد گرافیت در مکانهای خالی از اتم برروی سطح الماس است. طبق نظر Volmer ، که قبلا نیز بیان شد ، جوانه زدن که برای گرافیت ، بمراتب آسانتر از الماس است. البته میتوان بروش هائی ازجوانه زدن گرافیت برروی الماس جلوگیری نمود برای اینعمل لازمست باشباع کمی از کربن در گاز یا مایع کار کنیم بنابر روش مذکور امکان رشد الماس موجود است و این کار نیز عملی شده است. برای شستشو و ازبین بردن جوانه گرافیت از یک مدار بسته استفاده میشود ، ابتدا یک طبقه الماس را برروی جوانه رشد میدهیم و پس از آن سیستم گرافیتی که امکان داشته بوجود آید ، با جریان دادن هیدروژن در حرارت حدود ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد وفشار ۷۰ اتمسفر در هیدروکربور ازبین میبریم. دراین شرایط کربن گرافیت خیلی سریع تر از کربن الماس با هیدروژن ترکیب میشود. چنانچه روش فوق الذکر را توسعه دهند ، امکان آن میرود که در آتیه بتوان کریستالهای بزرگتری از الماس که توسط فشار قوی ایجاد میشود رشد داد.

در ابتدا متذکر گردیدیم که الماس در حرارت و فشار معمولی دارای حالت غیر پایدار است حال این سئوال پیش میآید که چرا تبدیل الماس به گرافیت فوری انجام نمیگیرد. تشریح این موضوع بدین ترتیب است که درشبکهٔ الماس هراتم کربن توسط چهار والانس اصلی با چهار کربن مجاور اتصال دارد ، درنتیجه پیوند هر کربن با کربن های دیگر خیلی محکم میباشد. حال اگر گرافیت به الماس بخواهد تبدیل شود ، بایستی در جهت عکس سنتز عمل نمود ، باین معنی که لازم است قسمت از پیوند شکسته شود. ودراین مورد باید انرژی مصرف نمود. اکتیو کردن واکنش گرافیت به الماس منوط بان است که از انرژی حرارتی استفاده شود و این انرژی حرارتی ابتدا در حدود حرارت ۱۷۵۰ درجه سانتی گراد بوجود میآید که دراین درجه سرعت تبدیل خیلی کم است و در درجات بالاتر سرعت تبدیل زیادتر میشود.

بالاخره میخواهیم بطور مختصر راجع به خواص مختلف انواع کریستالهای الماس صحبت کنیم.

الماس خالص از نظر الکتریکی عایق است چنانچه به مادهٔ اولیه تهیه الماس یعنی کربن قدری بر اضافه گردد (در حدود یک درصد) ، دراین صورت الماس نیمه هادی از نوع هادی‌ها بوجود میآید (در اجسام نیمه هادی P هدایت الکترونها توسط مکانهای اشتباهی باکم بود الکترونی انجام میگیرد وبرعکس این مطلب در نیمه هادی‌های N هدایت الکترونها توسط مکانهای اشتباهی با ازدیاد الکترونها انجام میگیرد. مثلا برای هراتم برکه در شبکهٔ جایگزین شده باشد چهار پیوند قرار میگیرد درصورتیکه بر فقط دارای سه والانس الکترون است و بدین ترتیب یک کم بود الکترون در شبکه برقرار شده و یک کیفیت مثبت ایجاد میشود. برعکس اگر اتمهای ازت در شبکهٔ الماس جایگزین شود جسم نیمه هادی از نوع

تیپ n ایجاد میشود بایستی متذکر شد چنین الماسی تابحال ساخته نشده است. رنگ کریستالهای نیمه هادی الماس و بر از نوع نیمه هادی‌های P آبی سیر است ورنگ الماس سنتزی بدون اتمهای اضافی زرد رنگ هستند. الماسهائی که در طبیعت یافت میشوند و در آنها ازت وجود دارد غیر هادی هستند).

توسعهٔ روش های فشار قوی و درجه حرارت زیاد باعث امکان انجام تعدادی از کارهای تحقیقاتی گردید. مثلا برای اولین بار توانستند در روی سطح زمین شرایطی را ایجاد کنند که در عمق زمین موجود است و یا اینکه چنان حالتی را ایجاد کنند که در اثر برخورد سنگهای آسمانی بوجود میآید.

در مورد بررسی علمی، راجع به چگونگی اجسام مختلف تحت چنین فشارهای زیاد میتوان ضمن روشن شدن مسائل تحقیقی، طرز تهیه مواد ناشناسی را پیدا نمود. بعنوان مثال نیتریدبور Bornitrid که در سیستم هگزاگونال بلوری میشود، جسم نرم و سفید رنگ است و دارای مقدار مساوی ازت وبور است این جسم که در شبکه‌ای نظیر شبکه الماس کریستال میشود میتوان آنرا شبکه‌مکعبی الماس نیز بلور نمود، چنین نیتریدبور که برازان Borazon معروف‌است‌ازالماس نیز سخت‌تر بوده، در مقابل تأثیرات اکسیژن در درجه حرارت‌های زیاد پابرجا است.

باتوسعهٔ دستگاهی که بالاخره بسوی سنتزالماس هدایت شده، کاربرد فشار قوی و تحقیق درمورد فشار قوی بوجود آمده است.

هنوز ما نمیتوانیم تصور کنیم که چه نتایج جالب توجه وچه اختراعاتی دراین زمینه در آتیه بعمل خواهد آمد.

فهرست مراجع

Literatur

R. S. Bradley: « Synthetic Diamonds » in J. Davidson Pratt und T. F. West (Hrsg): «Manufactured Carbon». Pergamon Press, Oxford – London – Edinburgh – New York – Toronto – Sydney – Paris – Braunschweig 1968.

Ubersicht über erfolglose Versuche zur Diamantsynthese:

A. Neuhaus, Über die Synthese des Diamanten, Angew. Chem. 66,525 (1954).

R. H. Wentorf jr.: «Diamond, Synthetic» in R. E. Kirk und D. F. Othmer (Hrsg): «Encyclopedia of Chemical Tednnology», Bd. 4, 2. Aufl., Interscience Publishers, New York – London – Sydney 1964.