

サイエンス・プラザ

ダイヤモンドの合成と成因

岡山大学地球物質科学研究センター教授 神崎 正美

ダイヤモンドというと高価な宝石というイメージが強いかもしれないが、ダイヤモンドを使ったやすり、研磨ペーパーおよび日曜大工用のドリルはホームセンターで売られており、ダイヤモンド自体は身近な存在となりつつある。これらに使われているのは合成ダイヤモンドであるが、合成ダイヤモンドが最初に作られたのは約60年前である。最近では宝石級のダイヤモンドも合成されている。天然のダイヤモンドは主に特殊な火山岩から産出するが、それ以外にも超高压変成岩、隕石、さらに宇宙の塵にも存在する。それらの成因を考えるには、合成実験での知見が必要不可欠である。本稿では天然のダイヤモンドと合成のダイヤモンドを対比して、天然ダイヤモンドの成因を解説する。また、意外かもしれないが、ダイヤモンドは地球科学や物理学における高压実験で必要不可欠な材料となっている。ダイヤモンドの高压科学での利用についても解説する。

1. ダイヤモンドとは

ダイヤモンドは炭素原子が規則正しくならんだ結晶の1つである。同じく炭素原子からなる結晶にはグラファイト（石墨）がある。グラファイトは黒く不透明な結晶で、身近なものでは鉛筆の芯に多く含まれている。両者の結晶構造を図1に示した。ダイヤモンドの結晶では、1つの炭素原子に注目すると、その周りにちょうど正四面体の頂点位置に炭素が配置している。つまり各炭素原子は近くの4つの炭素原子と共有結合している。それによって3次元的なネットワークを作っている。ダイヤモンドは自然界にある物質の中で最も硬く、その理由は強い共有結合とこの構造によっている。この構造は実は半導体のシリコンと全く同じで、ダイヤモンドも真性半導体である。

一方、グラファイトは各炭素原子が他の3つの炭素と共有結合をして、6つの炭素が環を作り、

◆ も く じ ◆

サイエンス・プラザ		トピックス	
ダイヤモンドの合成と成因	1	「刷り込み」(インプリンティング)をめぐる	16
クモの糸は夢の繊維か?	7		
においの謎に迫る	11	高校生へ私が選んだ1冊の本	
		ヒトはなぜ難産なのか	20

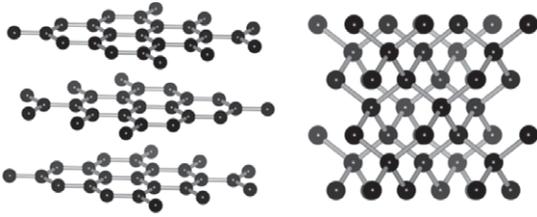


図1 左：グラファイトの結晶構造；右：ダイヤモンドの結晶構造。黒球が炭素原子を，棒が結合を示す。VESTAソフトウェアで描いた。

それがつながって亀の甲状の2次元のネットワークを作る。1つの環はちょうどベンゼン環と対応できる。これらの層が積み重なってグラファイト結晶を形成する。1つの層だけを取り出すことも最近可能となり、1層だけのものを特別にグラフェンと呼ぶ。また、この層を丸めて、チューブ状になったものがナノチューブ、球形になったものがフラーレンである。フラーレンとグラフェンの研究はノーベル賞の対象となった。グラファイトの層内では炭素-炭素間の結合は強く、ダイヤモンドのそれを凌ぐが、逆に層と層との間には非常に弱い分子間力でつながっているため、層状に剥がれやすい特徴がある。なお、グラファイトは電気をよく通すが、ダイヤモンドは半導体で電気をあまり通さない。このように同じ炭素元素のみから構成されていても、全く性質の異なる2つの構造が生じる。これは結晶構造とそれに伴う電子構造の違いによって生じるが、ここに物質科学の醍醐味がある。

2. ダイヤモンドは永遠か？

図2は炭素の相平衡図（相図）を示す。

相とは、ダイヤモンドの結晶のように化学的、物理的に均質な部分を意味し、気体や液体も含む。

相図とは、その温度・圧力で熱力学的に安定な相の領域を示す。図2からは、ダイヤモンドが低温・高圧側において安定で、グラファイトは高温・低圧側において安定であることが分かる。なお、圧力単位の1GPaは1万気圧であり、地下約30kmでの圧力に相当する。

図では、我々の住む1気圧室温の世界は左下隅

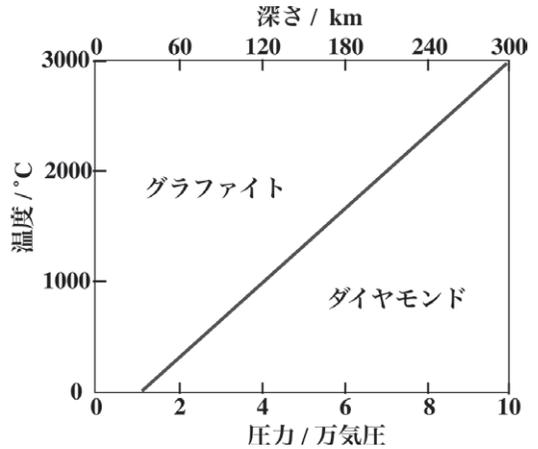


図2 炭素の相平衡図

にあたり、安定な相はグラファイトである。それではなぜ指輪のダイヤモンドはグラファイトにならないのだろうか？図1に示したように2つの構造には大きな違いがある。一方から他方に変わるには、強固な結合を切って、別の形につなげる必要がある。炭素-炭素の共有結合を切るには大きなエネルギーが必要で、普通それは熱エネルギーで与えてやる必要がある。室温での熱エネルギーは、炭素の結合を切るには極めて低い。そのため、室温に置く限り、ダイヤモンドは永久にそのままである。このように真の安定状態ではないが、実際的に安定な状態を準安定状態と呼ぶ。この準安定性によって、多くの高圧相は常圧下に回収して調べることができる。一部の高圧相は回収時に別の構造に変化するか、ガラスのような不規則な構造になる。これらの回収できない相については、高温高圧状態で調べる必要がある。話をダイヤモンドに戻すと、1気圧で摂氏1000度以上に加熱すると、炭素原子は十分な熱エネルギーを得てグラファイトへ変わる（空気中では燃えて二酸化炭素になる）。金は熔けても地金としての価値は残るが、ダイヤモンドに火事は大敵なのである。

3. 天然のダイヤモンド

天然のダイヤモンドの多くは、キンバーライトと呼ばれる特殊な火山岩から産出する。キンバーライトは二酸化炭素や水を多く含み、古い年代の

大陸でのみ噴出しており、日本には産出しない。図2を使うと、ダイヤモンドを含むキンバーライトは5万気圧以上、深さにして150kmより深くからきたと考えられる。また、キンバーライトマグマ自体の温度は1000度を越えるので、マグマがゆっくりと上昇してくると安定相のグラファイトに変わってしまう。よって、ダイヤモンドが安定な深さから1時間程度で地表に到達する必要がある、平均して新幹線並みの速度で上昇してきたと考えられている。キンバーライトのこの高速な上昇は凄まじい噴火をもたらしたと予想されるが、この噴火の多くは恐竜たちの時代に起こっており、人類はまだ経験していない。

キンバーライト等の火山岩以外での産出も報告されている。その1つは変成岩である。ダイヤモンドが特別な変成岩から見つかったが、大きさは0.1mm程度であり、宝石にはなれない。変成岩は元の岩石が異なった高温や高压条件におかれて、元の鉱物から別の鉱物に変化して出来た岩石である。この変成岩はダイヤモンドの安定領域である深部に持ち込まれて、その後地表に戻ってきたと考えられている。通常の変成岩に比べて非常に高い圧力温度条件で変成作用を受けており、超高压変成岩と呼ばれる。こちらはキンバーライトのように急速に地表に出てきた訳ではないが、変成作用で経験している温度自体が低いため、グラファイトへの変化速度が非常に遅く、そのため保存されたと考えられる。

上記は地球上でできるダイヤモンドであるが、隕石中にもダイヤモンドが見つかった。さらに宇宙空間に漂う塵にも微小なダイヤモンドが見つかった。

4. ダイヤモンドの合成

ダイヤモンドの合成の試みは19世紀より行われていたが、最初の合成は1955年に米国のジェネラル・エレクトリック(GE)社によって実現した。

相図からはダイヤモンドを合成するためにはその安定領域でグラファイトを保持することが必要である。GE社はベルト装置と呼ばれる高压装置

を開発して、5~6万気圧を発生することに成功した。しかし、その条件に単純にグラファイトを置いただけではダイヤモンドはできない。GE社はどうして合成できたのだろうか？ 彼らは鉄合金の溶媒を使った。鉄合金の融液は炭素を溶解する。ダイヤモンド安定領域では、鉄合金融液へのグラファイトの溶解度がダイヤモンドのそれよりも大きくなる。そのため、グラファイトは融液へ溶け込み、過剰な炭素はダイヤモンドとして結晶化する。この際、融液内では炭素は原子状にバラバラとなって溶け込んでいて、その状態からであればダイヤモンドを結晶化させることが容易となる。この合成方法を溶媒法と呼び、ほとんどの合成ダイヤモンドはこの溶媒法で作られている。図3に溶媒法で合成されている条件を相図に示している。

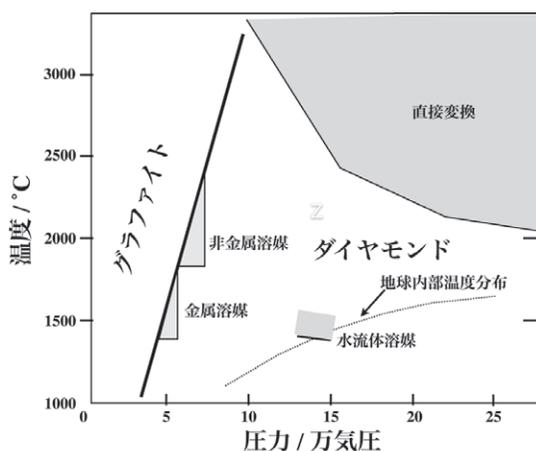


図3 炭素の相平衡図に合成条件と地球内部温度分布を示した

溶媒法では示したグラファイトとダイヤモンド境界の高压側で、温度は合金の溶ける温度以上の三角形の領域でダイヤモンドが合成できる。宝石級のダイヤモンド結晶を育成することもこの方法で実現されている。日本では無機材質研究所が非金属溶媒の研究を行い、炭酸塩、硫酸塩、水酸化物も溶媒として働くことを示した。この場合、炭酸塩融液等への炭素自体の溶解度は非常に低いが、二酸化炭素の形では溶解するので、融液中の二酸化炭素から炭素のみがダイヤモンドとして結晶化すると考えられる。

図3に示したように、金属の溶媒法の場合と比べると少し高い圧力と温度が必要となり、非金属溶媒法は工業的には使われていない。

先に述べたように、グラファイトからダイヤモンドへの直接の変換には、結合の切り替えが必要である。これはダイヤモンド安定領域でもかなり高い圧力、温度のところでないと実現できない(図3)。これを直接変換と呼ぶが、コスト的に非常に高くなり、工業的な合成では使われない。直接変換の条件で、GE社のウェントロフ博士はピーナッツバターを始めとする様々な有機物を高圧下で処理した。ほとんどの場合、ダイヤモンドが得られたと報告している。生物の死骸などは地球深部に持ち込まれると、その炭素成分は最終的にはダイヤモンドになる。実際天然ダイヤモンドの炭素の同位体分析から、ダイヤモンドの一部は太古の生物起源と考えられている。

以上の方法では相図のダイヤモンド安定領域で合成しているが、グラファイト安定領域の低圧条件下で合成することも可能である。その典型的な方法が化学気相成長法(CVD)である。この方法では、減圧状態でメタンなどの炭素源をプラズマ化し、低温部に置いた基板上にダイヤモンドを積層させることにより、膜状のダイヤモンドが得られる。基板としてはダイヤモンド自体や構造的に近いものが使われる。ここでも本来はグラファイトが安定であるが、基板表面の構造にならってダイヤモンドの方が成長しやすくなる。また、グラファイトが相対的に水素と反応しやすいことが知られており、水素を流すことでグラファイトの成長を抑える。最近では米国アポロ社が宝石級の大きい単結晶の合成に成功している。また、アルコールを原料にしてもダイヤモンドを合成でき、酒を原料にした報告もある。アルコールを原料にした場合、合成装置は単純であり、高校での実験で使われたこともある。

5. 天然ダイヤモンドの成因

天然のダイヤモンドの成因を解明するには、合成方法の知見が役立つ。キンバーライトと変成岩

に含まれるダイヤモンドは、ダイヤモンドが安定な温度・圧力領域において形成されたと考えられている。それはダイヤモンド以外にも高圧でのみ安定な鉱物が見つかるからである。それらによる推定される深さは150～250kmとなる。最近では400～600km相当の深さを示すものも見ついている。しかし、地球内部のその深さには溶媒となれる金属は存在しない(鉄などは酸化物になっている)。したがって、金属溶媒法と同様な環境でのダイヤモンド生成は起こりえない。図からわかるように、直接転換の領域は温度・圧力的にかなり高く、先ほどの深さと矛盾し、温度に関しては地球内部温度の推定よりもはるかに高い温度となる。したがって産出する天然ダイヤモンドが直接転換でできているとは考えづらい。

一方、地球内部では炭酸塩や水酸化物が存在するため、非金属溶媒法が天然の生成条件にもっとも近いと思われる。地球内部では炭酸塩や水酸化物は単体では存在しないので、実際の溶媒はマグマや水を主とした流体と考えられる。マグマは岩石が部分融解することで、流体は岩石中の含水鉱物が脱水することで生じる。後者は変成岩に対応する。マグマと流体の中には二酸化炭素が溶け込むことが知られている。したがって、炭素はまずマグマや流体に二酸化炭素として溶け込み、そこからダイヤモンドが結晶化していると考えられる。キンバーライトが二酸化炭素を含んでいたこともそれを支持する。キンバーライトからもたらされたダイヤモンドの表面を顕微鏡で見ると様々な成長模様が見える。これは結晶が成長する時にできたもので、ダイヤモンドが生成した環境を反映している。そのため「ダイヤモンドは地下からの手紙」と言われることがある。実はこれは「雪は天からの手紙である」という物理学者で名随筆家でもあった中谷宇吉郎の言葉をもじったものである。表面の成長模様からは、ダイヤモンドがグラファイトから直接変わったのではなく、液体中で成長したことが分かり、これも上記の説と一致する。ところでダイヤモンドが成長している時に周りがある結晶を取り込んでしまうことがある。これは

包有物と呼ばれている。ダイヤモンドは非常に強固な結晶なので、一度ダイヤモンドに取り込まれると、その生じた状態のままに保存される。そのため、ダイヤモンドの包有物を調べることで深さ150～250kmにおける環境が分かる。また、まれにもっと深い600km程度からもたらされたダイヤモンドも最近見つかった。包有物については「ダイヤモンドは地下からの宅配便」と言えるかもしれない。

実のところ、天然に近い条件でのダイヤモンド合成の試みはあまり行われておらず、特に150km相当の圧力での合成には成功していない。著者は含水鉱物の高压実験で流体が存在する条件でダイヤモンドの生成を観察した。図3に示したように、温度は地球内部の温度に近いところではあるが、圧力は12～13万気圧が必要であった。天然条件でまだ合成されていない理由は、極めて成長速度が遅いため実験的に観察できていないのか、実験でまだ見落としている点があるせいかもしれない。今後、含水マグマや流体を溶媒とした実験が行われることで解明されるであろう。

隕石中のダイヤモンドについては、隕石同士が衝突すると瞬間的にはあるが高温高压状態が実現し、ダイヤモンド安定領域の条件でダイヤモンドが生成されたと考えられる。隕石の場合、鉄合金もあるので、溶媒法に似た条件で生成したことも考えられる。なお、金属溶媒の元々のアイデアは隕石からのダイヤモンドの発見に着想を得ている。一方、宇宙空間の塵のダイヤモンドは、新星や超新星から放出された炭素が材料であり、プラズマ化していると考えられるので、そのような状態から既に存在する固体微粒子の上に結晶化したのではないかと考えられる。先に述べたようにこれは化学気相成長法と似た状況でのダイヤモンド生成と言える。このように様々な天然ダイヤモンドの成因は、これまで研究されている合成方法とよく対応させることができる。

6. ダイヤモンド窓から覗く超高压の世界

先にダイヤモンドは最も硬い物質であると言

た。この性質を利用すれば超高压を発生させることができる。そのためには0.2カラット程度の宝石級ダイヤモンドの尖った部分を少し削って直径0.3mm程度の平坦な面を作る(図4左)。このようにした1対のダイヤモンドの平たい部分を対向させる(図4右)。2つのダイヤモンドの間に試料を挟んで、力を加えると、そこに非常に高い圧力を発生させることができる。図では示していないが、実際には試料が逃げないように粘り気のある金属板に穴を開けたものをダイヤモンドに挟み、試料室として使う。この装置はダイヤモンドアンビルセルと呼ばれる。アンビルとは鍛冶屋が使う金床の意味で、この場合はダイヤモンド結晶を指す。圧力は試料室にいたルビーの発する蛍光を使って測る。ルビーをレーザーで照射すると赤い蛍光を発する。この蛍光の波長は圧力によって鋭敏に変化するので、この波長の変化を測ることで、内部の圧力を見積もることができる。地球深部では高温高压の世界であるので、高温も同時発生する必要がある。このためには高強度の赤外レーザー光をダイヤモンドアンビルに導入して、試料に集光することで高温を実現する。数千度の超高温まで発生させることができる。

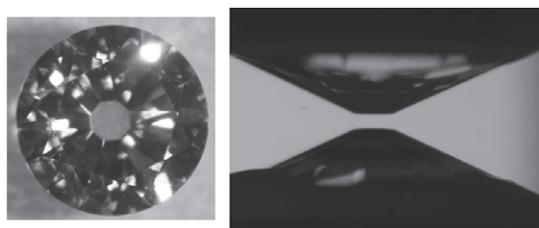


図4 左：先端を平たく削ったダイヤモンド（中心が削った部分） 右：削った面で対向させた一対のダイヤモンド。

ダイヤモンドアンビルセル装置はコンパクトで、手のひらに載る大きさである。圧力発生は装置のネジを締めて2つのダイヤモンドを接近させることで実現できる。ダイヤモンドは可視光に透明であり、顕微鏡下において試料を直接観察することができる。ちょうど水族館の巨大な水槽で厚いアクリル壁を通して海の世界を覗くように、ダイヤモンドの窓を通して超高压の世界を見ることが

きる。地球中心部の圧力にまで到達することが既に可能となっている。このコンパクトさと簡便さから高压科学分野では非常にポピュラーな高压装置となっている。ダイヤモンドはさらにX線にもほぼ透明で、高压下での結晶構造の変化などをその場で測定することが可能である。実際にSPring-8のような放射光施設で高温高压実験に使われており、地球や惑星の深部を解明する研究が行われている。

ダイヤモンドアンビルセル装置の大きな欠点は試料体積が非常に小さいことである。より大きな試料を扱う目的には、マルチアンビル高压装置が使われる。これはダイヤモンドアンビルセルが2方向だけからの加圧であったのに対して、6方向又は8方向から加圧することで体積を稼ぐことができる。8方向から押す場合の例を図5に示す。中心部分に八面体の空間があって、そこに試料を置き、周りから力を加えると中心部に高压が発生する。しかし、体積が増えるにつれて加圧するための装置は急激に巨大化し、数千トンの荷重がかけられる油圧プレスが必要とする。通常これらの装置ではWC（炭化タンゲステン）がアンビル材として使われるが、より高い圧力が必要な場合には焼結ダイヤモンドアンビルが使われる。焼結ダイヤモンドとはダイヤモンド粉末を高温高压下で押し固めた焼き物（焼結体）である。結晶のダイヤモンドと違って1cm角のものも作製できる。また、単結晶ダイヤモンドには特定の方向では割れやすい性質がある。ダイヤモンドアンビルセルではその方向をうまく避けて利用しているが、マルチアンビル装置で使用すると簡単に割れてしまう。焼結体では各結晶粒子がランダムな方向を向いているので、割れやすい方向を向いている結晶があっても他の結晶は別の方向を向いており、平均的な強度が単結晶に優る。このようにダイヤモンドはマルチアンビル高压装置においても、最先端の研究になくはない存在となっている。焼結ダイヤモンドは工業的にも生産されており、加工用の工具等に利用されている。我々の研究センターでは焼結ダイヤモンドを使ったマルチアン

ビル装置で100万気圧の圧力を発生させている。マルチアンビル装置もSPring-8をはじめ世界中の放射光施設に設置されていて、地球深部の研究に使われている。

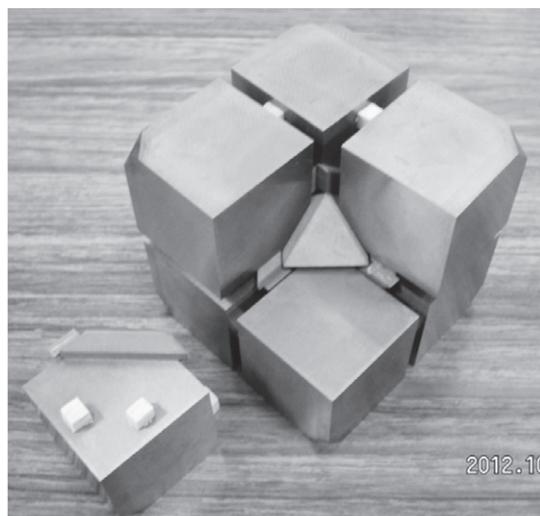


図5 サイコロ状のWCアンビルの角を削り、それを中心に向けて8個集合させると、中心部に八面体の空間が生じる。そこが試料空間となり、セラミックスでできた八面体が置いてある。この中に加熱用のヒーター、温度センサーと試料を組み込む。この集合体を油圧プレスで加圧すると中心部に高い圧力が発生する。なお、写真では見やすいように1個のアンビルを取り外している。

7. 最後に

ダイヤモンドの多くは地下150kmより深い、人類の手の届かないところに存在する。それがキンパーライトマグマという特殊な乗り物によって人類にもたらされたのである。そのため天然ダイヤモンドは地球深部の秘密を内包している。一方、人類はダイヤモンドを合成することに成功した。しかし、まだダイヤモンドを天然条件で合成することには成功しておらず、今後の研究の進展が待たれる。黒いグラファイトから光輝くダイヤモンドの合成は物質科学における偉大な成果であった。今後、有用な性質を持った新物質が高压・高温を利用して開発されることが期待される。そこにおいて活躍するのもダイヤモンドであろう。