

Теплоемкость продукта термодеструкции алмаза

С.А. Неустроев

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

Процесс термодеструкции алмаза представлен как последовательность стадий изменения энергосодержания при подводе и выделении энергии. Выявлена промежуточная стадия – продукт деструкции алмаза. Определены энергосодержание продукта деструкции и значение его теплоемкости, которое равно 1,188 Дж/(моль·К).

Ключевые слова: графит; алмаз; продукт деструкции; теплоемкость.

Thermal Capacity of Diamond Destruction Product

S.A. Neoustroev

National Research University of Electronic Technology, Moscow

The process of the diamond thermodesctruction has been presented as a sequence of the stages of changing the power contents during the power supply and emission. The intermediate stage – the diamond destruction product (DDP) has been revealed, the product destruction power contents and the value of its thermal capacity equal to 1.188 J/(mol·K) have been determined.

Keywords: graphite, diamond, product thermodesctruction, thermal capacity.

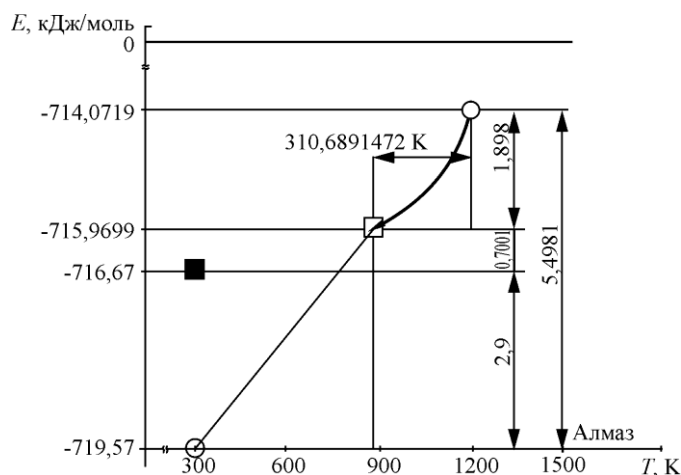
Теплоемкость природных форм углерода – графита (*g-C*) и алмаза (*c-C*) – известна: $(C_p)_{g-C} = 8,536$ Дж/(моль·К), $(C_p)_{c-C} = 6,109$ Дж/(моль·К) [1]. Информация о теплоемкости и энергетическом состоянии этих форм углерода на промежуточных стадиях взаимопревращения весьма ограничена.

Энергии образования графита и алмаза близки и по значению: 716,67 и 719,57 кДж/моль ($\Delta E = 2,9$ кДж/моль) соответственно. Известно, что графит как более устойчивая форма стабилен во всем температурном диапазоне, вплоть до плавления. Алмаз при температуре выше 1200 К переходит в графит с выделением энергии $\Delta E = -1,898$ кДж/моль.

При подводе и выделении энергии в диапазоне температур 300–1200 К превращение углерода можно представить в виде последовательных стадий: алмаз (300 К) → алмаз (1200 К) → продукт деструкции алмаза (ПДА) → графит в координатах температура – энергия (рисунок). Нагрев алмаза до температуры 1200 К и выделение энергии при этом отражается в изменении хода потенциальной кривой, что свидетельствует о фазовом переходе. Это изменение может быть связано с неопределенностью вида потенциальной кривой *c-C*, зависящей от смещения положения ее минимума при нагреве, а также различия расстояний между уровнями возбуждения в результате ангармоничности колебаний [2].

Энергетическое состояние алмаза в ходе нагрева от 300 до 1200 К возрастает от –719,57 до –714,0719 кДж/моль ($\Delta E = (C_p)_{c-C} \cdot \Delta T = 5,4981$ кДж/моль), затем происходит выделение энергии (–1,898 кДж/моль) и алмаз охлаждается до $T = 889,3108528$ К. Изменение температуры алмаза вследствие уменьшения его энергии равно: $\Delta T = 310,6891472$ К.

Энергосодержание ПДА после выделения энергии составляет –715,9699 кДж/моль, что не коррелирует с энергосодержанием графита, нагретого до температуры 889,3108528 К. Противоречие может быть устранено допущением, что переход алмаза в графит совершается через промежуточное состояние углерода – ПДА.



Процесс термодеструкции алмаза по стадиям изменения энергосодержания при подводе и выделении энергии: ○ – алмаз; ■ – графит; □ – ПДА

Дальнейшее охлаждение ПДА (от $T = 889,3108528$ К) до нормальных условий ($T = 300$ К) происходит с выделением энергии $0,7001$ кДж/моль. Это значение можно использовать для определения теплоемкости ПДА, которая равна отношению энергосодержания ПДА к перепаду температуры ПДА до нормальных условий:

$$(C_p)_{\text{ПДА}} = \Delta E / \Delta T = 0,7001 / (889,3108528 - 300) = 1,187997806 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/моль} \approx 1,188 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Очевидными причинами перехода алмаза в графит при нагреве являются изменение межатомных расстояний в пространственной ячейке и возбуждение уровней колебаний атомов. В результате смещается положение поворотной точки направления движения атомов. Можно полагать, что в момент нахождения атомов в точке поворота они окажутся на одной энергетической вертикали, которая пересекает потенциалы алмаза и ПДА. Это вероятностный процесс. Тем не менее каждый раз его результатом может быть переход из более высокого энергетического состояния (у алмаза) в низкое (у ПДА) с соответствующим выделением энергии ($-1,898$ кДж/моль).

На стадии ПДА алмаз охлаждается на $310,6891472$ К. Дальнейшая деструкция будет продолжаться при подводе энергии. Последующее охлаждение до нормальных условий позволит получить алмаз, в котором присутствует графит.

Подобные переходы встречаются при термодеструкции других соединений углерода, например метана, ацетилен. Продуктом этого процесса является технический углерод (сажа), который является хорошим теплоизолятором, обладает повышенной химической активностью, используется в различных отраслях, в том числе в электронике. Добавление сажи в заряд взрывчатых веществ при получении наноалмаза детонационным методом повышает выход годного продукта [3].

Полученные результаты могут применяться на практике, в том числе при синтезе алмаза, при осаждении алмазоподобных пленок из газовой фазы, содержащей атомы углерода.

Литература

1. Физические величины: справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1234 с.
2. Эткинс П. Кванты. Справочник концепций: пер. с англ. Е.Л. Ядровского / Под ред. Е.Л. Розенберга. – М.: Мир, 1977. – 496 с.
3. Результаты исследований физико-химических процессов детонационного синтеза и применения наноалмазов / Г.В. Сакович, А.С. Жарков, Е.А. Петров и др. // Российские нанотехнологии. Обзоры. – 2013. – Т. 8. – № 9. – С. 11–19.

Поступило 19 сентября 2014 г.

Неустроев Степан Архипович – доктор технических наук, профессор кафедры материалов функциональной электроники МИЭТ. *Область научных интересов:* электротехнология в микроэлектронном производстве. **E-mail:** doloto@list.ru