

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ФАЗ

**Загинайченко С.Ю., Матысина З.А.¹, Молодкин В.Б.², Щур Д.В.
Янкович В.Н.³, Поныткин А.П.³**

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

¹Днепропетровский национальный университет,
Днепропетровск, ул. Научная, 13, 49050, Украина

²Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,

³Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»,
Киев, Украина

Fax: 38 (8044) 424-03-81 E-mail: shurzag@materials.kiev.ua

Введение

В настоящее время известны четыре аллотропные модификации углерода: алмаз, графит, карбин, фуллерит.

Многообразие свойств углеродных материалов обусловлено электронным строением атома углерода. Перераспределение электронной плотности, формирование вокруг атомов электронных облаков разной модификации, гибридизация (образование смешанных) орбиталей (sp^3 -, sp^2 -, sp - гибридизации соответственно в алмазе, графите, карбине) обуславливают существование различных кристаллических аллотропных фаз. Структура алмаза трехмерная, пространственная, графита – квазидвумерная, слоистая, плоскостная, карбина – квазидвумерная, нитевидная, линейная.

Механизм перестройки кристаллических решеток, обусловленный формированием различных углеродных модификаций, состоит в изменении конфигураций облаков внешних валентных электронов. Он управляется зарядовым состоянием атомов углерода, их разновалентностью. Атомы углерода могут быть четырех-, трех- и двухвалентными. Разным может быть и тип связи между атомами углерода (одно-, двух-, и трехпарным).

На рис. 1 приведена экспериментальная фазовая диаграмма углерода, на которой обозначены интервалы температур и давлений реализации фаз алмаза А, графита Г, расплава Р и предполагаемой металлической фазы М. На диаграмме не отражены другие известные кристаллические формы углерода: карбина К и фуллерита Ф.

Представляет интерес исследование известных аллотропных модификаций углерода, расчет свободных энергий и термодинамических потенциалов фаз, их сопоставление для различных структур углерода, оценка энергетических параметров с целью установления условий возможных фазовых переходов из одной модификации в другую, построение диаграммы состояния углерода.

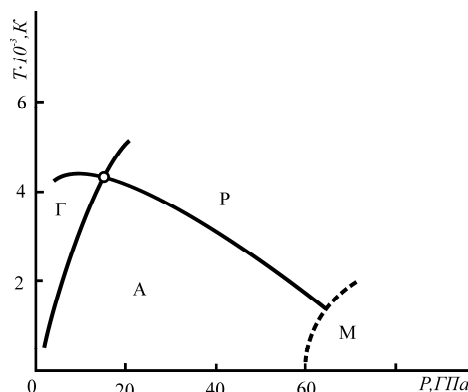


Рис.1. Экспериментальная диаграмма состояния фаз углерода. А – алмаз, Г – графит, Р – расплав, М – предполагаемая металлическая фаза. Кружочком отмечена тройная точка.

Теория

Расчеты выполнены на базе молекулярно-кинетических представлений без учета корреляции в замещении узлов кристаллической решетки атомами разного сорта (в фуллерите разными молекулами C_{60} , C_{70}) в предположении геометрической идеальности кристаллических решеток фаз и однодоменности кристаллов. Межатомное (межмолекулярное) взаимодействие учитывается в двух координационных сферах [1-36].

Сопоставляя выражения для свободных энергий фаз углерода можно записать общую формулу для свободной энергии алмаза, графита, карбина, фуллерита в расчете на один узел кристаллической решетки. Она имеет вид

$$f_i = e_i - \omega_i \eta_i^2 + \frac{1}{2} kT \Delta_i, \quad (1)$$

где e_i – энергетический параметр, ω_i – энергия упорядочения, η_i – степень дальнего порядка в кристалле каждой углеродной фазы, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, индекс i означает одну из фаз А, Г, К или Ф и

$$\Delta_i = (c_1 + \frac{1}{2} \eta_i) \ln(c_1 + \frac{1}{2} \eta_i) + (c_1 - \frac{1}{2} \eta_i) \ln(c_1 - \frac{1}{2} \eta_i) + (c_2 + \frac{1}{2} \eta_i) \ln(c_2 + \frac{1}{2} \eta_i) + (c_2 - \frac{1}{2} \eta_i) \ln(c_2 - \frac{1}{2} \eta_i). \quad (2)$$

Величины ϵ_i и ω_i в (1) для фаз А, Г, К, Ф соответственно равны

$$\epsilon_A = -2[c_1(v'_{11} + 3v''_{11}) + c_2(v'_{22} + 3v''_{22}) + c_1c_2(\omega'_D + 3\omega''_D)],$$

$$\omega_A = \frac{1}{2}(\omega'_D + 3\omega''_D) \quad \text{для фазы А,} \quad (3)$$

$$\epsilon_\Gamma = -\frac{3}{2}[c_1(v'_{11} + 2v''_{11}) + c_2(v'_{22} + 2v''_{22}) + c_1c_2(\omega'_G + 2\omega''_G)],$$

$$\omega_\Gamma = \frac{3}{8}(-\omega'_G + 2\omega''_G) \quad \text{для фазы Г,} \quad (4)$$

$$\epsilon_K = -\frac{2}{9}[c_1(11v'_{11} + \frac{5}{2}v''_{11}) + c_2(11v'_{22} + \frac{5}{2}v''_{22}) + c_1c_2(11\omega'_C + \frac{5}{2}3\omega''_C)],$$

$$\omega_K = \frac{5}{36}\omega''_C \quad \text{для фазы К,} \quad (5)$$

$$\epsilon_\Phi = -3[c_1(2v'_{11} + v''_{11}) + c_2(2v'_{22} + v''_{22}) + c_1c_2(2\omega'_F + \omega''_F)],$$

$$\omega_\Phi = \frac{1}{4}(2\omega'_F - 3\omega''_F) \quad \text{для фазы Ф,} \quad (6)$$

где v'_{ij}, v''_{ij} ($i, j = 1, 2$) – энергии взаимодействия C_1, C_2 с обратным знаком соответственно на расстояниях r_1, r_2 , c_1, c_2 – их атомные концентрации. Полученные формулы определяют зависимость свободных энергий углеродных фаз от состава кристалла, температуры, параметра порядка и энергетических констант.

Термодинамический потенциал в расчете на один узел кристаллической решетки может быть записан в виде

$$\phi_i = (\epsilon_{0i} - \omega_{0i}\eta_i^2)[1 + \frac{P}{P'} + n(\frac{P}{P'})^2] + \frac{1}{2}kT\Delta_i + \omega_{0i}(1 - \alpha P)P, \quad (7)$$

где ω_{0i} – атомный объем кристалла при $P=0$, $\alpha = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \approx 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ – сжимаемость кристалла.

Формула (7) определяет зависимость термодинамического потенциала от температуры, давления, параметра порядка и энергетических констант.

Для оценки энергетических констант по формуле (7) строились графики температурной зависимости термодинамических потенциалов ϕ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) для разных давлений $\sim P/P'$ (в соответствии с соотношениями между атомными объемами и средними значениями атомных радиусов фаз углерода). Для всех фаз $i = 1, 2, 3, 4$ термодинамический потенциал уменьшается с увеличением температуры, рост же давления, наоборот, увеличивает термодинамический потенциал.

По точкам пересечения кривых $\phi_i(T)$ для разных давлений построена диаграмма состояния, приведенная на рис. 2. Из рис. 2 видно, что начиная от значений $P/P' = 0,15$ температуры фазовых переходов увеличиваются с ростом давления, что соответствует экспериментальным данным для перехода алмаз-графит. При малых же давлениях возможно

незначительное уменьшение температуры фазового перехода с повышением давления, как это получено для кривой равновесия между фазами 2 и 3.

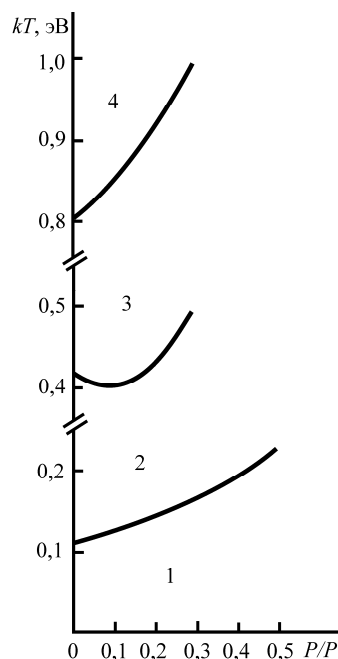


Рис. 2. Расчетная фазовая диаграмма углерода.

Выводы

Разработана молекулярно-кинетическая теория фазовых превращений между аллотропными модификациями углерода. Учтено возможное упорядочение атомов и фуллеренов в фазах. Выполнен статистический расчет свободных энергий и термодинамических потенциалов фаз углерода: алмаза, графита, карбина, фуллерита, определены их зависимости от состава фазы, температуры, давления, параметра порядка и энергетических констант.

Для подобранных значений энергетических параметров построены графики температурной зависимости термодинамических потенциалов для разных значений внешнего давления. По точкам пересечения этих кривых определены возможные значения температур и давлений фазовых переходов.

Построена диаграмма состояния углерода с оценкой областей температур и давлений возможной реализации различных углеродных фаз. Показано, что интервал давлений существования алмазной фазы сужается с увеличением температуры, для других же фаз он расширяется.

Представляет интерес экспериментальная проверка полученных закономерностей реализации фаз карбина и фуллерита.

Литература

1. Matysina ZA, Schur DV, Hydrogen and solid

phase transformations in metals, alloys and fullerites, Dnepropetrovsk: Nauka i obrazovanie, 420p (in Russian), 2002,

2. Matysina ZA, Pogorelova OS, Zaginaichenko SYu, Schur DV, The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56, 1, 9-14, 1995, Elsevier

3. Schur DV, Dubovoy AG, Zaginaichenko SYu, Savenko AF, Method for synthesis of carbon nanotubes in the liquid phase, *Extended Abstracts, An International Conference on Carbon Providence (Rhode Island, USA): American Carbon Society*, 196-8, 2004,

4. Isayev KB, Schur DV, Study of thermophysical properties of a metal-hydrogen system, *International journal of hydrogen energy*, 21, 11, 1129-1132, 1996, Pergamon

5. Zaginaichenko Svetlana Yu, Schur Dmitry V, Matysina Zinaida A, The peculiarities of carbon interaction with catalysts during the synthesis of carbon nanomaterials, *Carbon*, 41, 7, 1349-1355, 2003, Elsevier

6. Shul'ga YuM, Martynenko VM, Tarasov BP, Fokin VN, Rubtsov VI, Shul'ga NYu, Krasochka GA, Chapysheva NV, Shevchenko VV, Schur DV, On the thermal decomposition of the C₆₀D₁₉ deuterium fullerite, *Physics of the Solid State*, 44, 3, 545-547, 2002, Nauka/Interperiodica

7. Matysina ZA, Zaginaichenko SYu, Schur DV, Hydrogen solubility in alloys under pressure, *International journal of hydrogen energy*, 21, 11, 1085-1089, 1996, Pergamon

8. Schur DV, Lyashenko AA, Adejev VM, Voitovich VB, Zaginaichenko S Yu, Niobium as a construction material for a hydrogen energy system, *International journal of hydrogen energy*, 20, 5, 405-407, 1995, Elsevier

9. Nikolski KN, Baturin AS, Bormashov VS, Ershov AS, Kvacheva LD, Kurnosov DA, Muradyan VE, Rogozinskiy AA, Schur DV, Sheshin EP, Field emission investigation of carbon nanotubes doped by different metals, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, 123-130, 2004, Springer Netherlands

10. Schur DV, Lavrenko VA, Studies of titanium-hydrogen plasma interaction, *Vacuum*, 44, 9, 897-898, 1993, Pergamon

11. Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko SYu, Adejev VM, Voitovich VB, Phase transformations in metals hydrides, *Hydrogen energy progress*, 2, 1235-1244, 1996, UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA

12. Zaginaichenko SYu, Matysina ZA, Schur DV, The influence of nitrogen, oxygen, carbon, boron, silicon and phosphorus on hydrogen solubility in crystals, *International journal of hydrogen energy*, 21, 11, 1073-1083, 1996, Pergamon

13. Tarasov Boris P, Shul'ga Yuriy M, Lobodyuk Oleksander O, Onipko Oleksiy, Hydrogen storage in carbon nanostructures, *International Symposium on*

Optical Science and Technology, 197-206, 2002, International Society for Optics and Photonics

14. Матысіна ЗА, Загинайченко СЮ, Щур ДВ, Растворимость примесей в металлах, сплавах, интерметаллидах, фуллеритах, 2006, Laboratory 67

15. Lytvynenko, Yu M, Schur, DV, Utilization the concentrated solar energy for process of deformation of sheet metal, *Renewable energy*, 16, 1, 753-756, 1999, Pergamon

16. Veziroglu, T Nejat, Zaginaichenko, Svetlana Yu, Schur, Dmitry V, Baranowski, Bogdan, Shpak, Anatoliy P, Skorokhod, Valeriy V, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Hydrogen Materials Science an Chemistry of Carbon Nanomaterials, Sudak, Crimea, Ukraine, September 14-20, 2003*, 172, 2006, Springer Science & Business Media

17. Veziroglu, T Nejat, Zaginaichenko, Svetlana Yu, Schur, Dmitry V, Trefilov, VI, *Hydrogen materials science and chemistry of metal hydrides*, 82, 2002, Springer Science & Business Media

18. N.S. Anikina, S.Y. Zaginaichenko, M.I. Maistrenko, AD Zolotarenko, G.A. Sivak, D.V. Schur, L.O. Teslenko. Spectrophotometric Analysis of C₆₀ and C₇₀ Fullerenes in the Toluene Solutions / *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials // 2004, V. 172 NATO Science Series II. - P. 207-216*

19. Чеховский А.А., Загинайченко С.Ю. Подсосонный В.И., Адеев В.М., Дубовой А.Г., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Матысіна З.А., Золотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М.. Электросинтез фуллеритов / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП "Технопринт", 2002, С. 214-218 (4-8 июня 2002 г., Минск).

20. Золотаренко А.Д., Щур Д.В., Савенко А.Ф., Скороход В.В. Особенности процессов дугового синтеза углеродных наноматериалов. / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 121.

21. Залуцкий В.П., Дубовой А.Г., Щур Д.В., Золотаренко А.Д. Рентгеноструктурный метод исследования и диагностики углеродных наносистем / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 372.

22. Золотаренко А.Д., Щур Д.В., Савенко А.Ф., Скороход В.В. К вопросу дугового синтеза углеродных наноматериалов / Сб.тезисов 3-ей Межд. конф-ции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», М.: Изд. МГУ, 2004, С.110.

23. В.М., Коваль А.Ю., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю., Майстренко М.И., Власенко

А.Ю., Матысина З.А., Помыткин А.П., Золотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Шпилевский Э.М. Ориентированные углеродные нанотрубки, полученные каталитическим пиролизом ацетилена / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП "Технопринт", 2002, С. 204-207 (4-8 июня 2002 г., Минск).

24. Каверина С.Н., Загинайченко С.Ю., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Боголепов В.А., Матысина З.А., Золотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Шпилевский Э.М. Получение углеродных нанотрубок, заполненных переходными металлами / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП "Технопринт", 2002, С. 208-211 (4-8 июня 2002 г., Минск).

25. Каверина С.Н., Матысина З.А., Загинайченко С.Ю., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Боголепов В.А., Золотаренко А.Д. Заполнение углеродных нанотрубок переходными металлами / Материалы 1-ой Международной конференции "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", 17-19 октября 2002 г., Москва: Изд. Ратмир-Вест, 2002, С. 213.

26. Савенко А.Ф., Боголепов В.А., Каверина С.Н., Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Золотаренко А.Д., Пишук В.К. Метод синтеза спиралеподобных углеродных нанотрубок / Труды 8-ой Международной конференции "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов", Судак, Крым, Украина, сентябрь 14-20, 2003, С. 416-417.

27. Куций В.Г., Золотаренко А.Д., Боголепов В.А., Щур Д.В., Лысенко Е.А. Углерод-марганцевый электрод на основе наноструктурного углерода для источников тока / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 120.

28. Симановский А.П., Золотаренко А.Д., Лысенко Е.А., Щур Д.В. Синтез углеродных наноматериалов плазменнодуговым методом / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 127.

29. Майстренко М.И., Аникина Н.С., Золотаренко А.Д., Лысенко Е.А., Сивак Г.А., Щур Д.В., Определение коэффициентов экстинкции растворов C₆₀ и C₇₀ с помощью эвм, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 598-599, 2003

30. Аникина Н.С., Загинайченко С.Ю., Золотаренко А.Д., Майстренко М.И., Сивак Г.В., Щур Д.В., Количественный анализ толуольных

растворов фуллеренов C₆₀ и C₇₀ спектрофотометрическим методом, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 620-621, 2003

31. Золотаренко А.Д., Савенко А.Ф., Антропов А.Н., Майстренко М.И., Никуленко Р.Н., Власенко А.Ю., Пишук В.К., Скороход В.В., Щур Д.В., Степанчук А.Н., Бойко П.А., Влияние природы материала стенки реактора на морфологию и структуру продуктов дугового распыления графита, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 424-425, 2003

32. Щур Д.В., Астратов Н.С., Помыткин А.П., Золотаренко А.Д., Защита ценных бумаг с помощью фуллеренов, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 832-833, 2003

33. Янкович В.Н., Золотаренко А.Д., Власенко А.Ю., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю., Щур Д.В., Особенности использования люминофоров в источниках света с холодным катодом, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 853, 2003,

34. Н.С. Астратов, Д.В. Щур, А.П. Помыткин, Т.И. Шапошникова, И.В. Ляху, Л.И. Копылова, А.Д. Золотаренко, Использование фуллеренов для защиты ценных бумаг, Труды VII Международной Конференции НАНСИС-2004, 124, 2004

35. Н.С. Астратов, Д.В. Щур, А.П. Помыткин, И.В. Ляху, Б.П. Тарасов, Ю.М. Шульга, А.Д. Золотаренко, Введение фуллеренов в ценные бумаги, Труды Международной Конференции Углеродные фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология, Москва, Россия, 46, 2004

36. D.V. Schur, S.Yu. Zaginaichenko, A.F. Savenko, V.A. Bogolepov, S.N. Koverina, A.D. Zolotarenko, Helical carbon nanotubes, International conference Carbon "Carbon 04", Providence, Rhode Island, USA, 187, 2004