

به نام آنکه اتم را آفرید

الماس شگفت انگیز

پوپک مرعشی^۱

چکیده

دگرشکل های یک عنصر (آلوتروپ^۲) تفاوت ها و شباهت هایی با یکدیگر دارند. کربن نسبت به عنصرهای دیگر موجود در جدول تناوبی آلوتروپ های زیادی دارد. از آن جایی که همه دگر شکل های این عنصر از اتم کربن تشکیل شده اند پس تفاوت در خواص فیزیکی و شیمیایی آن ها را باید در ساختار هریک جستجو کرد. از معروف ترین دگر شکل های این عنصر می توان الماس و گرافیت را نام برد.

الماس نه تنها به عنوان گوهر گرانبها در جواهرات بلکه با توجه به کاربرد های صنعتی آن همیشه مورد توجه بشر قرار گرفته است. در طول زمان با بررسی خواص ترمودینامیکی و سینتیکی الماس و گرافیت، بشر موفق به کشف روش های نوینی برای تبدیل گرافیت به الماس گردید و الماس های ساختگی پا به عرصه وجود نهادند.

مقدمه

تشکیل پیوند کووالانسی کربن با اتم های خودش دگر شکل های مختلفی از عنصر کربن را به وجود آورده است. از زمانی که آنتوان لاوروزیه در سال ۱۷۹۲ و اسمیت سون تننت^۳ در سال ۱۷۹۷ نشان دادند که الماس و گرافیت دگر شکل های کربن هستند، بشر علاقه مند شد که گرافیت نسبتاً فراوان را به الماس بسیار نادر و گرانبها تبدیل کند [۱].

بررسی فرایند تبدیل گرافیت به الماس از نظر ترمودینامیک و سینتیک

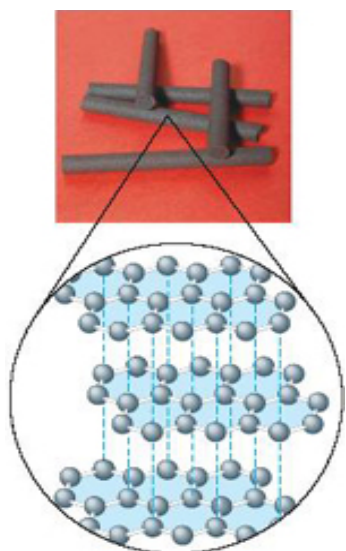
الماس و گرافیت هر دو از اتم های کربن تشکیل شده اند اما تفاوت در نحوه قرار گرفتن اتم های کربن در هریک از دگرشکل های آن، باعث ایجاد اختلاف در خواص فیزیکی و شیمیایی این مواد شده است. در الماس هر اتم کربن با ۴ اتم کربن اطراف خود پیوند دارد و یک بلور چهاروجهی تشکیل می دهد (شکل ۱).

^۱. کارشناس شیمی marashi32@yahoo.com

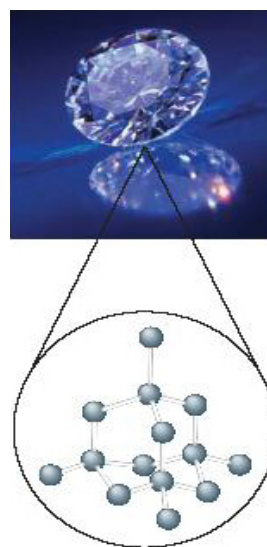
^۲. Allotrope

^۳. Smithson Tenet

به همین دلیل الماس فوق العاده سخت، دیر ذوب و پایدار بوده و رسانای الکتریسته نمی باشد [۲]. بلور گرافیت از لایه های تشکیلی شده که هر لایه، از حلقه های شش گوشه اتم های کربن ترکیب یافته است. این لایه ها با نیروی های بین مولکولی نسبتاً ضعیف به هم متصل هستند (شکل ۲). اتم ها در هر لایه بایکدیگر اتصال محکمی دارند ولی نیروی بین لایه ها ضعیف است و امکان می دهد که لایه ها به آسانی بریکدیگر بلغزند.



شکل ۲. گرافیت



شکل ۱. الماس

همان طور که در جدول ۱. مشاهده می کنید گرافیت به عنوان پایدارترین شکل کربن، آنتالپی استاندارد تشکیل آن صفر است، به عبارت دیگر از نظر ترمودینامیکی گرافیت از الماس پایدارتر است. آنتروپی گرافیت از الماس بیشتر است زیرا با توجه به اینکه چگالی الماس بیشتر از گرافیت است بنابراین در جرم های برابر از این دو، الماس حجم کمتری دارد، همچنین در گرافیت، اگرچه در هر لایه اتم های کربن با پیوند کووالانس به هم متصل شده اند ولی این لایه ها به راحتی می توانند بر روی یکدیگر بلغزند و در نتیجه آزادی عمل در گرافیت بیشتر از الماس است.

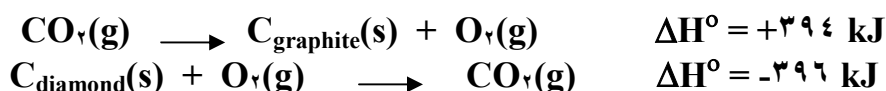
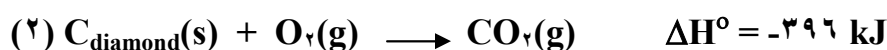
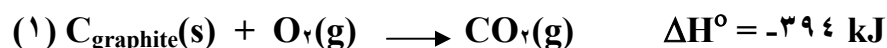
جدول ۱. برخی خواص ترمودینامیکی الماس و گرافیت. [۳]

۱ bar , ۲۹۸ °k	Graphite	Diamond
ΔH_f°	۰	۱.۸۹۵ KJ/mol
S°	۵.۷۴۰ J/mol °K	۲.۳۷۷ J/mol °K
ρ	۲.۲۶ g/cm ^۳	۳.۵۱۵ g/cm ^۳

محاسبه انرژی آزاد گیبس در فرایند تبدیل گرافیت به الماس به ما کمک می کند تا امکان انجام این فرایند را از نظر ترمودینامیکی بررسی کنیم.

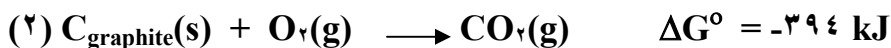
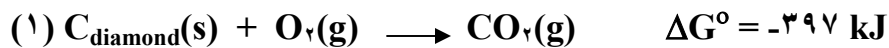
رابطه $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S$ نشان می دهد که دو عامل آنتالپی و آنتروپی سرنوشت این فرایند را رقم می زنند.

با استفاده از آنتالپی های سوختن گرافیت و الماس می توان آنتالپی استاندارد فرایند تبدیل گرافیت به الماس را در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و ۱ اتمسفر محاسبه کرد [۳].



بنابراین فرایند تبدیل گرافیت به الماس گرماگیر و طبق جدول ۱. با کاهش بی نظمی همراه است، هر دو عامل، انرژی و بی نظمی مخالف تبدیل گرافیت به الماس هستند.

با استفاده از معادله های زیر نیز، انرژی آزاد تبدیل گرافیت به الماس برابر $+۳ \text{ kJ/mol}$ است و بیانگر این است که این فرایند در شرایط معمولی خود به خود انجام پذیر نیست [۳].



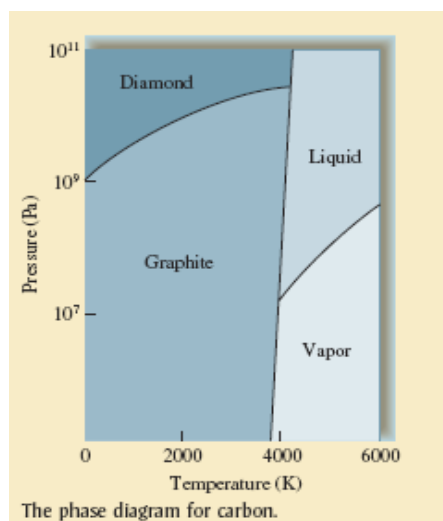
آیا روزی فرا خواهد رسید که الماس ها به گرافیت تبدیل شوند؟

همانطور که داده های ترمودینامیکی نشان می دهد فرایند تبدیل گرافیت به الماس از نظر آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد، نامساعد است بنابراین عکس این فرایند یعنی تبدیل الماس به گرافیت در دما و فشار معمولی از نظر ترمودینامیک قابل انجام است و بیم آن می رود که الماس انگشت شما روزی به گرافیت تبدیل شود ولی جای هیچگونه نگرانی وجود ندارد زیرا ترمودینامیک اطلاعاتی در باره زمان و سرعت انجام یک واکنش و ساز و کار آن به ما نمی دهد و چون باز آرایشی اتم های کربن در الماس که آرایش چهار وجهی دارند به گرافیت - فرایند تبدیل الماس به گرافیت- دارای انرژی فعال سازی بسیار بزرگی در حدود (728 kJ/mol) است، بنابراین فرایند از نظر سینتیکی بسیار کند انجام می شود و به همین دلیل به الماس شبه پایدار^۱ می گویند [۵].

نمودار فاز کربن

تبدیل گرافیت به الماس در شرایط دما و فشار معمولی انجام پذیر نیست. به هر حال الماس در معدن ها و اعماق زمین در شرایط ویژه ای تشکیل می شود. با توجه به نمودار فاز کربن (فشار- دما) برای حالت های مختلف کربن (نمودار ۱)، می توان مشاهده نمود که تبدیل گرافیت به الماس، فشار و گرمای زیادی لازم دارد [۶]. محاسبه فشار مورد نیاز برای تبدیل گرافیت به الماس نشان می دهد که این فرایند می تواند در فشار $1/5 \times 10^9$ پاسکال انجام شود [۶]. و همچنین برای شکستن پیوندهای قوی در لایه های گرافیت و باز آرایشی دوباره آن ها به شکل الماس، دمایی در حدود ۲۸۰۰ درجه سانتی گراد نیاز است.

◦. Meta Stable



نمودار ۱. فاز کربن (دما - فشار)

الماس های طبیعی

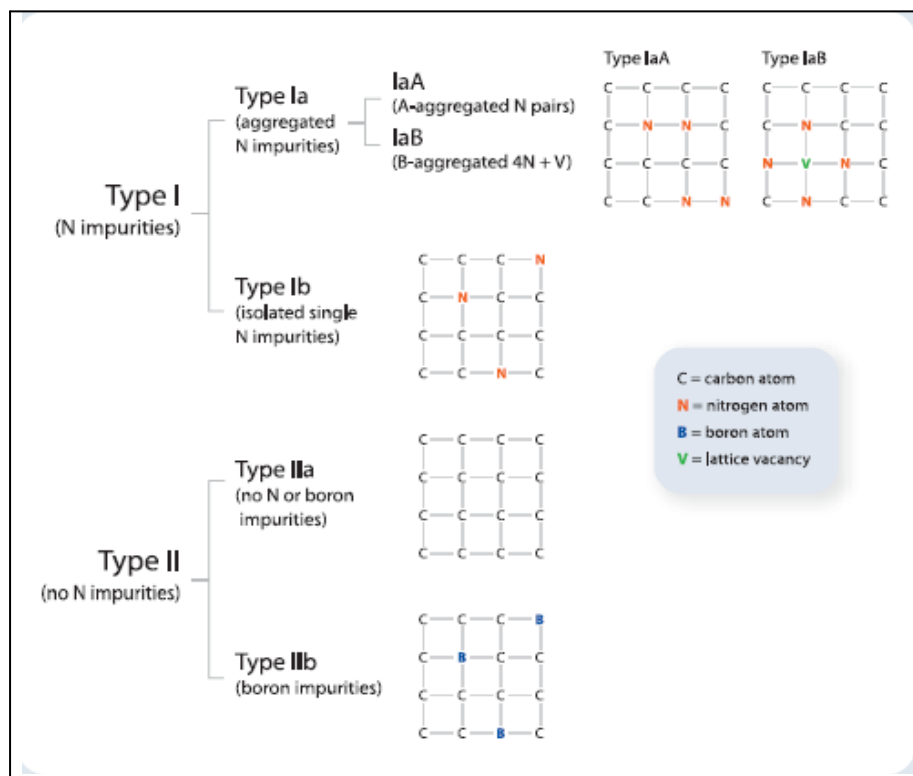
الماس های طبیعی با توجه به نوع و میزان ناخالصی های آن ها به ۴ دسته زیر طبقه بندی می شوند (شکل ۶):

الماس Ia: بسیاری از الماس های طبیعی در این گروه قرار می گیرند و بیشتر از ۳٪ نیتروژن در ساختار آن ها وجود دارد.

الماس Ib: بسیار کمیاب هستند و حدود ۰/۱٪ در طبیعت وجود دارد.

الماس IIa: در طبیعت بسیار نادر است و این نوع الماس خالص ترین نوع آن است و حاوی مقدار بسیار کمی نیتروژن است به طوری که نمی توان آن را به راحتی با اندازه گیری های طیف سنجی جذبی IR و UV تشخیص داد.

الماس IIb: این نوع الماس در طبیعت بسیار کمیاب است و به جای اتم های نیتروژن حاوی ناخالصی بور است و حدود ۰/۱٪ از الماس های طبیعی را تشکیل می دهد [۱۶].



شکل ۶. انواع الماس طبیعی

همبستگی بین نوع، و رنگ الماس

در الماس های طبیعی، نشان داده شده که نوع الماس به رنگ الماس ارتباط دارد برای مثال نوع Ia معمولا بی رنگ، قهوه ای، صورتی و بنفش هستند و الماس های طبیعی نوع IIb، اغلب قهوه ای، زرد یا نارنجی هستند.

الماس از کربن خالص ساخته شده است. دیگر عنصرهای طبیعی ممکن است توسط واکنش های شیمیایی در این شبکه مشارکت داشته باشند که باعث تغییر رنگ در الماس می شود. به عنوان مثال، اتم های نیتروژن، رنگ زرد در الماس ایجاد می کند، در حالی که بور به الماس رنگ آبی می دهد [۱].

الماس صورتی رنگ به طور طبیعی بسیار نادر است و بیش از نیمی از جواهر فروشان بر روی زمین حتی هرگز یکی از آنها را ندیده اند. زیبایی و نادر بودن این الماس خاص باعث می شود قیمت آن نجومی باشد. دریای نور بزرگترین الماس صورتی در جهان است که در حدود ۱۸۵ قیراط است.

الماس های ساختگی

با توجه به این که الماس طبیعی در عمق پوسته زمین در شرایط فشار بالا و دمای بالا ساخته می شود، دانشمندان شروع به آزمایش و تقلید از این وضعیت در آزمایشگاه نمودند. در سال ۱۹۵۳ برای اولین بار ذرات الماس با موفقیت به روش HPHT^۱ بدست آمد.

در این روش، گرافیت به همراه مقداری کاتالیزگر فلزی در دما و فشار بالا زیر پرس عظیم هیدرولیکی قرار می گیرند. پس از چند ساعت، گرافیت به الماس تبدیل می شود. الماس های بدست آمده از این روش برای استفاده در ابزارهای برش و دریل بسیار سودمند هستند [۱].

فیلم نازک الماس (CVD)^۲

روش رسوب دهی شیمیایی با بخار (CVD)، شامل رسوب مستقیم فیلم کربن از یک منبع کربن رادیکالی فعال شده و بهینه سازی پارامترهایی برای ثبات در فیلم کربن در حال رشد با ساختار الماس است. فرآیند CVD با قرار دادن ذره بسیار کوچکی از الماس در خلأ آغاز می شود. سپس گازهای هیدروژن و متان به محفظه خلأ جریان می یابند. در ادامه، پلاسمای تشکیل شده باعث شکافته شدن هیدروژن به هیدروژن اتمی می شود که با متان واکنش می دهد تا رادیکال متیل و اتمهای هیدروژن بوجود آیند. رادیکال متیل نیز به ذره الماس می چسبد تا الماس بزرگ شود [۹]. این روش نسبت به روش قبلی سریعتر است و اجازه می دهد که الماس های مصنوعی بدست آمده بزرگتر و دارای ناخالصی های کمتری باشند [۱۰].

این فناوری کاربردهای بسیار گسترده ای در زمینه های مختلف نظیر پوشش های مقاوم در برابر خوردگی، الکترودهای الکتروستتر، پوشش های سازگار با محیط زیست و غیره دارد [۵].

^۱ . High Pressure High Temperature

^۲ . Chemical Vapour Deposition

نتیجه گیری

تفاوت در ساختار دگرشکل های کربن باعث ایجاد خواص شیمیایی و فیزیکی گوناگون در هریک شده است. الماس از جمله با ارزش ترین و از نظر صنعتی دارای کاربردهای فراوانی است. بنابراین تبدیل الماس به گرافیت فرایندی است که از اهمیت ویژه ای برخوردار است. بررسی های ترمودینامیکی و سینتیکی این فرایند نشان داد که این فرایند خود به خود انجام نمی شود. سرانجام با تلاش دانشمندان، بشر توانست از روش های مختلف مانند HPHT و CVD به آرزوی خود که همان الماس مصنوعی دست یابد. البته این نکته قابل توجه است که الماس به دست آمده بر خلاف داده های ترمودینامیکی به گرافیت تبدیل نخواهد شد زیرا از نظر سینتیکی فرایند تبدیل الماس به گرافیت با توجه به انرژی بسیار زیاد فعال سازی آن خیلی به کندی امکان پذیر خواهد بود و به عبارت دیگر الماس شبه پایدار است و این دگرشکل شگفت انگیز کربن سال ها زینت بخش سنگ های قیمتی در جهان خواهد بود.

- [۱]. Hall, H. T. (۱۹۶۱). The Synthesis of Diamond. Journal of Chemical Education. Vol ۳۸, number ۱۰.
- [۲]. Raffi-Tabar, H. (۲۰۰۴). Computational modelling of thermo-mechanical and transport properties of carbon nanotubes, Physics Reports. ۳۹۰, ۲۳۵-۴۵۲.
- [۳]. Paolletti, A. Tucciarone, A. (۱۹۹۷). The Physics Of Diamond. IOS Press. Netherlands.
- [۴]. Zumdahl, Steven S, Zumdahl, Susan A. (۲۰۰۷). Chemistry. Seventh Edition. Houghton Mifflin Company. New York.
- [۵]. Shankar, P. Baldev, R. (۲۰۰۵). A Story of Diamonds. Iim Metal News. Vol. ۸, ۹-۱۳.
- [۶]. www.ncsu.edu/chemistry/franzen/public_html/.../Review_۲.pdf. Thermodynamic and Kinetics. . NC State University
- [۷]. Christopher M. Breeding, James E. Shigley. (۲۰۰۹). The "Type" Classification System of Diamonds and Its Importance in Gemology. Gems & Gemology. Volume ۴۵, Number ۲, ۹۶-۱۱۱ [۱۰].
- [۸]. مرعشی، طیبیه. (۱۳۸۲). الماس های طبیعی و مصنوعی. مجله شیمی. شماره ۳.
- [۹]. Spear, K. E., Dismukes, J. P. (۱۹۹۴). Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology. Wiley. New York.
- [۱۰]. Wiess, P. (۲۰۰۲). *Better-Built Diamonds*. Science News. Vol. ۱۶۲. P: ۱۶۲.