

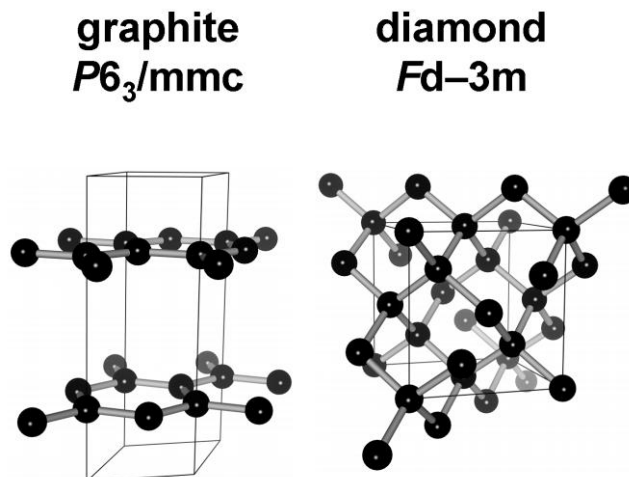
## Polski chemik wyjaśnia stabilność grafitu – z nieoczekiwanym wynikiem

Węgiel – pierwiastek chemiczny stanowiący podstawę życia organicznego – wykazuje szczególnie dużą różnorodność swych postaci w stałym stanie skupienia, z grafitem, **G**, i diamentem, **D** (a także fulerenami, nanorurkami i grafenem) jako sztandarowymi przykładami alotropii (polimorfizmu), o których uczy się każdy uczeń szkoły podstawowej na całym świecie (Rys. 1). Rzeczywiście, w 1772 r. Lavoisier pokazał w eleganckim (choć drogim!) eksperymencie, że jedynym produktem spalania diamentu jest dwutlenek węgla, co dowiodło, że diament to po prostu forma węgla. Ćwierć wieku później Tennant poszerzył te badania przez wykazanie, że spalanie **D** i **G** uwalnia tą samą ilość gazu, potwierdzając jednoznacznie równoważność chemiczną obu form. Powszechnie wiadomo, że te dwie prototypowe postaci węgla mają bardzo różne właściwości – lecz która z nich jest bardziej stabilna?

Wiedzą podręcznikową jest, że grafit jest termodynamicznie uprzywilejowaną postacią węgla w stanie stałym, zaś diament jest metastabilny w warunkach otoczenia i może być utworzony tylko w podwyższonych ciśnieniach przekraczających 4,5 GPa. Lecz teraz okazało się, że sprawa jest dużo bardziej złożona.

W swoim komunikacie Prof. Wojciech Grochala z Uniwersytetu Warszawskiego opisał najbardziej precyzyjne obliczenia przeprowadzone dotychczas dla dwóch polimorficznych odmian węgla. Grochala wykorzystał bardzo duże "kawałki" ciała stałego (tak zwane superkomórki) do 64 atomów węgla i zastosował bardzo dokładne lecz

wymagające użycia superkomputerów obliczenia oparte o tzw. hybrydowe funkcjonały gęstości elektronowej. Wielką niespodzianką dla naukowca było, iż diament okazał się być bardziej stabilny niż grafit jeśli rozważać tylko wkład elektronowy do całkowitej energii (Rys. 2). Przewaga diamentu jest bardzo mała, ok. 1,1 kJ / mol czyli inaczej 0,3 % ciepła wytwarzanego kiedy jeden mol węgla jest spalany w powietrzu.



Rys. 1. Struktury krystaliczne grafitu i diamentu.

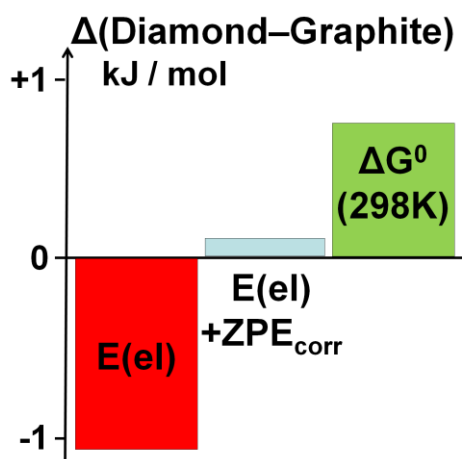


Fig. 2. Składowe względnej stabilności **D** w stosunku do **G**. Człon elektronowy,  $E(el)$ , faworyzuje **D**, podczas gdy poprawki oscylacyjne i entropowe odwracają ranking stabilności.

Okazuje się, że nad tą małą "preferencją elektronową" diamentu przeważają wkłady od energii drgań sieci krystalicznej (tzw. fononów), jak również inne człony wpływające na parametry termodynamiczne obu form węgla. W rezultacie, grafit jest bardziej stabilny niż diament w warunkach otoczenia. Względne wkłady do jego stabilności są podobne do tego, co ostatnio stwierdzono dla różnych odmian boru – pierwiastka chemicznego sąsiadującego z węglem w Układzie Okresowym.

Według Grochali "elektronowa przewaga" diamentu powinna być postrzegana jako spektakularny przejaw tego, co jest znane w chemii jako Zasada Maksymalnej Twardości Pearsona.

Artykuł "Diamond is the electronic ground state of carbon at temperatures approaching 0 K" zostanie opublikowany w *Angewandte Chemie*. Obliczenia zostały przeprowadzone z użyciem superkomputerów Interdyscyplinarnego Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego Uniwersytetu Warszawskiego (ICM); trwały one niemal półtora roku.