Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Н. Дубровинская, Пятьдесят восьмая грань бриллианта,
Квант, 2020, номер 5, 2–9

DOI: <https://doi.org/10.4213/kvant20200501>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 52.205.19.152

26 апреля 2023 г., 14:04:54

Пятьдесят восьмая грань бриллианта

Н.ДУБРОВИНСКАЯ

В ЭТОЙ СТАТЬЕ МЫ РАССКАЖЕМ о необычном инструменте для изучения физики и химии материалов при высоких давлениях и температурах – об алмазной наковальне.

Можете ли вы представить себе кузницу и ее главную принадлежность – наковальню? Не уверена, что в наше время это под силу каждому, ведь кузница и наковальня так же далеки от нашей повседневной жизни, как ушедшие в прошлое карета, примус или граммофон. Однако наковальня – это кузнечный инструмент для холодной и горячей обработки металлов, представляющий собой массивную металлическую опору, на которой куют металлические заготовки. Куют – значит с размаху бьют молотом по металлу на наковальне. Алмазная наковальня – это тоже опорный инструмент, на котором тоже «обрабатывают» металлы и другие вещества и который тоже может быть использован с нагревом и без нагрева. Но по этой наковальне не бьют молотом, а напротив, обращаются с ней исключительно деликатно. Что же это за инструмент, как он работает, как и для чего его используют ученые?

Для начала немного физики. Вернемся к ковке. В процессековки, под ударами молота, т.е. под влиянием давления и, как правило, высокой температуры, металл уплотняется, что повышает его прочностные характеристики. Ключевое слово здесь «давление», которое возникает всегда, когда к поверхности прикладывается сила. Под давлением объем сжатого материала уменьшается – это свойственно каждому веществу. При определенном, достаточно высоком давлении любой газ и жидкость

затвердевают, а твердая фаза переходит в новую, более плотную форму. Заставляя атомы адаптироваться к все меньшему и меньшему объему, давление изменяет вещество: под его воздействием атомы должны смещаться, образуя более плотно упакованные конфигурации. Это означает, что связи между атомами – взаимодействия электронов атомов – также должны измениться. Таким образом, давление служит мощным инструментом для изучения твердых тел и их электронной структуры, помогая понять, как устроен наш физический мир и что удерживает его таким, каков он есть. До каких же давлений можно сжать вещество?

Все предметы на поверхности Земли находятся под давлением в одну атмосферу, или приблизительно в один бар ($1 \text{ атм.} \approx 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 10^5 \text{ Н/м}^2$). Такое давление оказывает вес тела массой в 1 кг на площадь в 1 см^2 . С этой точки зрения большинство давлений, с которыми мы сталкиваемся в повседневной жизни, довольно скромные. Так, скороварка создает давление около полутора атмосфер, воздух в автомобильных шинах обычно находится под давлением около двух атмосфер, а женщина в туфлях «на шпильках» может создать давление в десятки атмосфер. Однако, когда исследователи говорят о высоком давлении, они имеют в виду значительно большие величины – давления в тысячи или миллионы атмосфер (килобары или мегабары). Как же они создаются?

Поскольку давление – это сила, деленная на площадь поверхности, к которой она приложена, то понятно, что поднять его можно за счет увеличения силы и/или уменьшения площади. Сила может созда-

Рис. 1. Схемы типовых устройств, используемых в науке и технике для создания давлений

ваться, например, гидравлическим прессом. Максимальный предел силы определяется прочностью на сжатие того материала, из которого изготавливают детали устройства, передающего давление на испытуемый образец. Современный аппарат с поршневым цилиндром (рис. 1, а) представляет собой простейшее устройство, используемое для создания давления приблизительно в 35–40 тысяч атмосфер – максимального давления, не разрушающего самого поршня, изготавливаемого из карбида вольфрама. Принцип работы этого аппарата – увеличение давления при передаче силы с большей поверхности на меньшую – известен с глубокой античности. Древние винные и масляные прессы работали по тому же принципу.

Хитроумный дизайн современных устройств для создания давления позволяет снизить нагрузку на их детали и тем самым увеличить предельное рабочее давление при использовании материалов с аналогичными прочностными характеристиками. Так, давление до 250–300 тысяч атмосфер создается в лабораториях с использованием мощных гидравлических прессов и многопуансонных аппаратов (рис. 1, б), в которых испытуемое вещество сжимается не с двух сторон, как в аппарате с поршне-

Рис. 2. Бриллиантовая огранка алмаза

вым цилиндром, а сразу с нескольких. Понятно, что размер испытуемого образца при таких давлениях очень мал – от долей миллиметра до нескольких миллиметров. Чтобы создавать интересные ученых давления в несколько миллионов атмосфер, потребовалось новое решение. Этим решением стала ячейка с алмазными наковальнями. Как же она устроена?

Полагаю, что не каждый из читателей держал в руках ювелирный алмаз и не каждый интересовался особенностями его огранки. Бриллиант (от фр. *brillant* – блестящий, сверкающий) – это алмаз, которому посредством обработки придана специальная форма: бриллиантовая огранка (рис. 2). В круглом бриллианте есть две основные части: верхняя и нижняя – корона и павильон. Корона имеет сверху самую большую грань, так называемую площадку, плюс еще 32 грани, вместе составляющие 33 грани короны. Павильон вытянут вниз и имеет 24 грани. Шестнадцать клиньев и восемь основных граней павильона сходятся в одной точке – шипе, нижней вершине бриллианта. Таким образом, круглый бриллиант «идеальной огранки» имеет 57 граней. Однако ученым нужна как раз та, которая в ювелирном бриллианте необязательна, – 58-я маленькая грань на месте шипа, параллельная площадке. Это – калетта. Она и выполняет роль алмазной наковальни (рис. 3).

Именно 58-гранный бриллиант стал первой эффективной наковальней в ячейке высокого давления, в которой таких наковален две – верхняя и нижняя (рис. 4). Вещество для исследований зажимается между двумя калетками, и чем меньше размер калетты, тем выше давление. Алмаз прозрачен для рентгеновского излучения, что позволяет изучать структуру и

Рис. 3. Алмазная наковальня под микроскопом — калетта бриллианта диаметром 0,5 мм с кристалликами, предназначенными для изучения под давлением

состав вещества, находящегося между наковальнями в камере высокого давления, методами рентгеновской дифракции. Энергия, необходимая для инициирования и осуществления химических реакций под давлением, обеспечивается путем нагрева вещества в камере с помощью лазерного излучения, подводимого с обеих сторон ячейки. Таким образом, эффект генерации очень высоких давлений достигается за счет применения самого твердого и самого нежелезистого из всех известных материалов — алмаза — для изготовления наковален и существенного уменьшения размера образца.

Рис. 4. Алмазные наковальни (слева) в ячейке высокого давления (в центре) с лазерным нагревом (справа)

Рис. 5. Камера для образца в ячейке с алмазными наковальнями под оптическим микроскопом (слева вверху) в сравнении с толщиной человеческого волоса (изображение под электронным микроскопом)

С калеттами диаметром в 40 микрон можно создавать давления до 4 миллионов атмосфер — больше, чем в ядре Земли. При этом камера для образца имеет мизерные размеры, а сам образец, как правило, это крупица вещества в несколько микрон, что в десятки раз меньше толщины человеческого волоса (рис.5). Сама ячейка, в которой закрепляются алмазные наковальни, изготавливается из металла. Она состоит из двухдвигающихся друг в друга частей, а давление между калеттами увеличивается путем постепенного закручивания винтов, скрепляющих обе части калетты. Понятно, что работа эта деликатная и молоту на таких наковальнях делать нечего. Приготовление ячейки, т.е. юстировка алмазов, подготовка камеры для образца и закладка в нее всех необходимых для экспериментов компонент, — дело тонкое, почти ювелирное, и выполняется исследователями под микроскопом. Кто же все это придумал? Как ученым пришла в голову такая конструкция?

Воистину неисповедимы пути научного поиска. Однако бывают обстоятельства, приводящие к ускоренному развитию определенного направления. Трудно пове-

рить, но это факт, что существенный вклад в развитие физики высоких давлений внесли... резолюция 181 (II) Генеральной Ассамблеи Организации Объединенных Наций по Палестине в 1947 году и контрабандисты. Контрабанда драгоценностей существовала всегда, но особенно большое количество алмазов попало в Америку после решения Великобритании вывести войска из Палестины в 1948 году. Прежде чем покинуть опасную зону, многие конвертировали свое богатство в бриллианты и пытались незаконно ввезти их. На таможенных США в 50-х годах было конфисковано драгоценных камней на миллионы долларов, но правительство отказалось выпускать их на тщательно регулируемый коммерческий рынок. Вместо этого они были переданы ученым государственного Национального Бюро Стандартов. Так исследователи Чарльз Вейр (Charls Weir), Элвин Ван Валкенбург (Alvin Van Valkenburg) и работавший с ними инженер Элмер Бантинг (Elmer Bunting) получили доступ к практически неограниченному запасу бриллиантов. Это именно им и пришла в голову идея ячейки высокого давления с противолежащими алмазными наковальнями, не только создающими давление, но и позволяющими оптически наблюдать сжимаемый образец через прозрачные алмазные «окна».

Казалось бы, идея лежала на поверхности. К тому времени аппарат с противолежащими коническими наковальнями (рис.1,в), сделанными из твердого материала, карбида вольфрама, позволял его изобретателю Перси Бриджману (Percy W. Bridgman), Лауреату Нобелевской премии по физике 1946 года, изучать материалы под давлениями в 100 тысяч атмосфер. Замени карбидные наковальни алмазными – и готово! Однако, нет. Путь к этому дизайну прямым не был.

Изначально прототипом для создания прозрачной миниатюрной ячейки высокого давления был аппарат с поршневым цилиндром. В качестве материала выбрали великолепный драгоценный камень – чистейшей воды кристалл алмаза изумрудной огранки в 7,5 карат (1 карат = 0,2 г) (рис.6)

Рис. 6. Бриллиант изумрудной огранки в 7,5 карат (размером 13,1×9,7×6,3 мм). Такой же был использован для изготовления прозрачной миниатюрной ячейки высокого давления

стоимостью около четверти миллиона долларов на сегодняшнем розничном рынке.

В такой ячейке алмаз играл лишь пассивную роль крепкой и прозрачной цилиндрической камеры, в которой двигался миниатюрный поршень из жесткой проволоки. Алмаз является самым твердым из всех известных материалов и на изготовление крошечного отверстия диаметром в 0,4 мм и длиной 6,3 мм потребовалось 4 полных месяца сверления. В результате была получена самая необычная в мире камера высокого давления. Увы, ненадолго. Распираемый изнутри высоким давлением, создаваемым металлическим поршнем, алмаз просто разлетелся вдребезги. Дело было не только в недостаточной крепости поршня – создатели «сверленной ячейки» не учли, что алмаз, будучи чрезвычайно прочным на сжатие, не выдерживает высоких нагрузок на растяжение. Потребовалось еще немало времени и... бриллиантов, пока, издербив изрядное их количество, исследователи сошлись на одном элегантном решении. Они разработали ячейки с противолежащими алмазными наковальнями, основанные на устройстве аппарата Перси Бриджмана. Интересно отметить, что параллельно с деятельностью «алмазодробителей» шла ин-

тенсивная работа «алмазопроизводителей» – ученых и инженеров, стремившихся реализовать искусственный синтез алмазов, т.е. победить в почти двухвековой гонке за тем, что раньше было прерогативой природы. Открытие коренных алмазных пород (кимберлитов) в Южной Африке в 1869 году позволило ученым оценить термодинамические условия формирования алмазов в недрах Земли и понять, хотя и не сразу, решающую роль давления для их синтеза. Первые «рукотворные» алмазы были получены 16 декабря 1954 года командой Американской фирмы «General Electric» в Бэлт-аппарате (от английского *belt* – пояс) (рис.1,2). А в 1959 году, после опубликования «рецепта» в журнале «Nature», каждый имеющий пресс для создания давлений в 55 тысяч атмосфер и температур в 1500 °С мог стать алмазопроизводителем. Но это уже другая история.

Для нашей же истории интересно то, что ученые сначала полагались на Землю, чтобы понять происхождение алмазов, а сегодня они полагаются на алмазы, чтобы понять происхождение и устройство самой Земли. Современные представления о фазовом составе мантии и ядра Земли основаны на результатах экспериментов в алмазных наковальнях. Только они позволяют создать в лаборатории необходимые статические давления и температуры (вплоть до 4 млн атм. и выше 5000 °С, как в ядре Земли) и изучить, что происходит с материалами в таких экстремальных условиях. Образцы в ячейках нагреваются лазерами, а физические и химические изменения, происходящие при этом с материалами, изучаются с помощью рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния, мёссбауэровской и инфракрасной спектроскопии, а также другими современными методами в лабораториях и на источниках синхротронного излучения. Спектр исследований, конечно же, не ограничивается проблемами наук о Земле и планетологии. Какие еще вопросы волнуют ученых в настоящее время?

Научные исследования с помощью ячеек с алмазными наковальнями охватывают

очень широкий круг фундаментальных и прикладных проблем физики, химии и материаловедения. Приведем лишь несколько примеров, касающихся трех особенно интересных и важных современных направлений – проверки теорий в физике твердого тела, синтеза новых материалов и изучения свойств твердых тел в условиях экстремальных давлений и температур. Это важно не только для углубления понимания природы вещей, но и для поиска возможностей целенаправленного синтеза материалов с заданными уникальными свойствами.

Поиск альтернативных источников энергии и новых технологий, которые позволяют использовать энергию максимально эффективно и с минимальными потерями, находится в центре внимания современного материаловедения. Сверхпроводимость, т.е. способность некоторых материалов проводить электрический ток без какого-либо сопротивления, – одно из самых захватывающих физических явлений в физике твердого тела с момента ее первого экспериментального обнаружения в 1911 году. При атмосферном давлении рекорд максимальной критической температуры сохраняется за купратами, которые проявляют сверхпроводимость при температурах до 138 К (–135 °С). Однако такие температуры еще слишком низки и применение сверхпроводников при технологически значимых температурах, близких к комнатной, до сих пор не представляется возможным. Хотя некоторые исследователи сомневаются, достижима ли сверхпроводимость при комнатной температуре вообще, она неоднократно обнаруживалась при температурах, которые ранее были неожиданными или считались невозможными (как в случае с высокотемпературными сверхпроводниками, работающими при температурах выше температуры жидкого азота 77 К). Обнаружение такого сверхпроводника имело бы огромное технологическое значение. Среди прочего, оно помогло бы решить мировые энергетические проблемы, создать еще более быстрые компьютеры, новые запоминающие устройства и сверхчувствительные датчики.

С тех пор как в 1935 году Юджин Вигнер (E. Wigner) и Хиллард Белл Хантингтон (H. B. Huntington) высказали предположение, что при достаточно высоких давлениях молекулярный водород должен перейти в атомарно-металлическое состояние, а в 1968 году Нейл Ашкрофт (Neil Ashcroft) предсказал, что твердый металлический водород при экстремально высоких давлениях должен стать сверхпроводящим при приблизительно комнатной температуре, попытки проверить эти прогнозы экспериментально не прекращаются. Хотя группа Гарвардских ученых в 2017 году заявила о наблюдении металлизации водорода при 495 ГПа, а группа французских ученых в 2019 году – при 425 ГПа, бесспорного экспериментального подтверждения металлизации и сверхпроводимости водорода при комнатной температуре пока нет, а современные теоретические расчеты предсказывают все более высокие давления перехода.

Альтернативный путь к сверхпроводимости при комнатной температуре основан на идее «насыщения» химических соединений атомами водорода. По теории, при химическом синтезе под давлением в гидридных системах (т.е. в соединениях, содержащих водород) можно достичь таких малых расстояний между атомами водорода, которые бы способствовали диссоциации молекул H_2 и образованию в структуре гидрида металлической «подрешетки» из атомов водорода. Недавно опубликованные результаты экспериментов в алмазных наковальнях показали возможность синтезировать богатые водородом гидриды металлов, которые при очень высоких давлениях, как утверждается, становятся сверхпроводящими при температурах до 260 К (-13°C), почти как в морозильной камере холодильника. Этот конкретный рекорд 2019 года относится к гидриду лантана высокого давления (LaH_{10}), предыдущий же был установлен тригидридом серы (H_3S), показавшим сверхпроводимость под высоким давлением при температурах до 203 К (-70°C). Хотя в обоих случаях речь идет о давлениях порядка 200–150 ГПа, что бесконечно далеко от технологически возможных, о

температурах, все еще далеких от комнатных, и материалах, которые нельзя сохранить при нормальных условиях, каждый новый шаг поиска ценен, потому что он ведет к прорыву в нашем понимании мироздания и открытию новых материалов и целых классов соединений, свойства которых еще только предстоит изучить.

Важным направлением современного научного поиска является создание материалов с высокой плотностью энергии, способных при определенных условиях под влиянием внешних воздействий к быстрому ее освобождению. Среди таких материалов одними из наиболее многообещающих являются полинитриды – азотные соединения, в которых несколько атомов азота связаны простыми одинарными связями. Запасенная в них энергия, по оценкам, может быть в несколько раз больше по сравнению с выделяемой известными в настоящее время наиболее эффективными взрывчатыми веществами. Работы нашей группы в Байройте показали принципиальную возможность синтеза полинитридов путем прямой химической реакции азота с металлами при высоких давлениях и температурах и сохранения их при нормальных условиях. Если бы мы могли производить их в существенных количествах, это произвело бы революцию в двигательной технике, например – в аэрокосмической промышленности. Однако пока их синтезируют только в алмазных наковальнях. Несмотря на все еще отдаленные перспективы применения, этот этап работы крайне необходим для понимания процессов формирования, структуры и состава новых материалов в деталях, что в будущем может помочь в решении вопросов их потенциального промышленного синтеза. Полинитриды интересны также и в связи с их уникальной и непредсказуемой химией и кристаллографией. Как говорил Козьма Прутков, «нельзя объять необъятного», поэтому приведем только несколько примеров наших собственных, самых свежих результатов.

Представьте, вы держите в руках хрупкий декоративный бумажный фонарик или картонную коробку с пирожными. Их лег-

ко раздавить, не прикладывая особых усилий. Раз – и от красивого фонарика останется жалкий комочек бумаги, а от пирожных липкая бесформенная масса. «Природа не терпит пустоты», – сказал Аристотель 24 сотни лет назад. Полости и незаполненные пространства «схлопываются» под давлением, а значит, можно было бы интуитивно предположить, что в процессе химического синтеза при высоких давлениях пористые кристаллические структуры формироваться не могут. Каково же было наше удивление, когда, изучая химические реакции между азотом и переходными металлами (Hf, W, Os) при высоких давлениях и температурах, мы обнаружили, что при гигантском давлении в 1000000 атмосфер (что соответствует давлению на глубине 2500 км внутри Земли) они образуют соединения с пористой структурой (рис.7). Мы назвали их «мифами», но не потому, что в их существование при таких давлениях трудно поверить, а потому, что они представляют собой металл-неорганические каркасы (от англ. *Metal-Inorganic Framework*, MIF). Образованные атомами металла и азота, эти трехмерные каркасы пронизаны каналами, заселенными молекулами азота N_2 .

В то время как открытые нами «мифы» существуют пока только при экстремальных давлениях и сохранить их в нормальных условиях еще не удалось, другие наши исследования показали, что принци-

пиально это возможно. Так, для нитрида рения ReN_2 , синтезированного изначально при очень высоких давлениях, нам удалось не только существенно снизить давление синтеза (что естественно увеличило количество получаемого вещества), но и сохранить и исследовать его в комнатных условиях. В результате мы обнаружили в этом новом материале уникальное сочетание необычных физических свойств – исключительно малую сжимаемость, сверхтвердость и металлическую проводимость. Эти свойства раньше считались несовместимыми.

Приведенные примеры наглядно показывают, насколько мощной термодинамической переменной является давление, позволяющее значительно изменять структуру, химическую связь и физические свойства вещества. Чем выше давление, тем сложнее электронные взаимодействия, тем разнообразнее материалы, которые могут быть синтезированы, и необычнее их свойства. Предел возможностей классической ячейки с алмазными наковальнями – это давления порядка 300–400 ГПа, соответствующие давлениям в центре Земли. Как же шагнуть дальше и заглянуть за пределы возможного? Конечно же, попробовать изменить конструкцию – перераспределить нагрузки так, чтобы алмазы не разрушались, а давления на образце увеличивались.

Несколько лет назад наша группа в Байройте придумала снабдить ячейку нако-

Рис. 7. Металл-неорганические каркасные структуры металл-азотных соединений, синтезированных при гигантских давлениях в 1 мегабар и температурах 2000 К в ячейках с алмазными наковальнями. Трехмерный каркас, образованный атомами металла и азота (серые и синие шарики соответственно), пронизан каналами, заселенными молекулами азота (красные шарики)

Рис. 8. Схема устройства ячейки с наковальнями второй ступени. Вторичными наковальнями здесь служат половинки шариков из суперпрочного нанокристаллического алмаза, которые сжимают образец металла размером в 0,004 мм

вальнями второй ступени (рис.8) – вторичными наковальнями. В такой ячейке давление передается на еще меньшую поверхность, что обеспечивает его дальнейшее увеличение по тому же принципу, как и в аппарате с поршневым цилиндром. Это позволило нам достичь давлений порядка 1 терапаскаля (1 ТПа = 10^7 атм.), которые отвечают давлениям в центре гигантских планет. До сих пор этот аппарат, в котором 58-я грань бриллианта (калетта) продолжает сохранять свое важное предназначение, – чемпион по созданию статических давлений. Французские исследователи предложили модифицировать профиль самой калетты, позволяющий как бы включить (инкорпорировать) вторичную наковальню непосредственно в классическую, что позволяет достигать давлений до 0,5–0,6 ТПа.

Если теперь взглянуть на корону бриллианта, она тоже претерпела изменения в дизайне. Немецкий исследователь Райни Булер (Reinhard Boehler) предложил придать ей коническую форму, что облегчило ее укрепление и увеличило ее стабильность в ячейке; при этом плоская площадка – оптическое окошко в камеру высокого давления – сохранилась. Наша группа пошла еще дальше – мы придали короне сферическую форму, поместив при этом центр калетты в оптический центр получившейся таким образом линзы (рис.9). Такое изменение короны дало возмож-

Рис. 9. Фотография алмазной наковальни со сферической короной, сделанная под микроскопом. Диаметр ее 2,5 мм

ность исследовать структуру монокристаллов в наковальнях при высоких давлениях с одновременным нагревом, т.е. в условиях, когда рентгеновский и лазерный лучи синхронно сфокусированы на образце во время эксперимента. Технически добиться этого очень сложно, поскольку рентгеновское исследование структуры требует вращения изучаемого кристалла. Если лазерный луч падает на плоскую площадку, то при вращении угол падения меняется и за счет преломления в алмазе лазерный луч теряет фокусировку. Благодаря сферическому дизайну короны, лазерный луч падает на нее всегда под одним и тем же углом – перпендикулярно касательной к сферической поверхности – и, несмотря на вращение наковальни, остается сфокусированным на кристалле.

В заключение рассказа о технике и содержании современных исследований в алмазных наковальнях хочется заметить, что подавляющая часть общей массы вещества, по крайней мере в Солнечной системе, находится под высокими давлениями в недрах планет. Так что исследования состояния материи при высоких давлениях и температурах – это очень важные шаги на пути к пониманию Вселенной.

Автор выражает искреннюю благодарность Т.Федотенко, Е.Быковой и М.Быкову за помощь в подготовке рисунков, а также члену редакционной коллегии «Кванта» Андрею Варламову, вдохновившему автора познакомить читателей журнала с такой необычной, но очень интересной областью современных научных исследований.