

H. J. Hall

# ПРИРОДА

---



ИЮНЬ

1957

ОТТИСК ИЗ № 6

*App*



With compliments  
29.VI.58

# ФИЗИКА СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Профессор Л. Ф. Верещагин

Лаборатория физики сверхвысоких давлений Академии наук СССР (Москва)

★

Физика сверхвысоких давлений — относительно новая область науки. Первоначально, когда диапазон достижимых в лаборатории давлений был небольшим, создалось убеждение, что в этой области существуют сравнительно простые соотношения между объемом вещества, давлением и температурой. Однако по мере развития исследований в этой, теперь уже имеющей самостоятельное значение, науке оказалось, что число новых, неожиданных явлений растет по мере увеличения давлений, достигаемых при исследовании.

При сверхвысоких давлениях в первую очередь были проведены исследования сжимаемости<sup>1</sup> веществ в трех различных его состояниях — твердом, жидком и газообразном.

Высокие давления так же, как и низкие температуры, дают возможность изучения вещества в конденсированном состоянии, т. е. в состоянии с высокой плотностью. Наиболее сильно сжимаемый металл — цезий уже при 12 000 ат достигает плотности цезия, охлажденного до абсолютного нуля. Достижение же этого давления в современной физической лаборатории — дело весьма нетрудное. Получение такой высокой

плотности путем всестороннего сжатия приводит к весьма заметному уменьшению расстояния между атомами этого металла.

Очевидно, что по мере уменьшения расстояния между атомами вещества, находящегося под высоким давлением, все большую роль начинают играть силы взаимного отталкивания, и это приводит к уменьшению сжимаемости по мере повышения давления. Таким образом, можно полагать, что после достижения некоторого давления начнется уже сжатие самих молекул или атомов, составляющих вещество.

Из измерений известного американского физика П. В. Бриджмена следует, что изменение объема различных органических и неорганических соединений в интервале давлений от 25 000 до 50 000 ат мало зависит от структуры молекул и даже химической природы атомов, образующих эти молекулы. Это означает, что по мере повышения давления первоначально выбираются все свободные расстояния между молекулами, а затем уже все свободные расстояния между атомами внутри каждой молекулы.

С другой стороны, известно, что атомные объемы элементов в таблице Д. И. Менделеева периодически зависят от порядкового номера элемента; так, в 1915 г. Ричардс показал, что сжимаемость элементов в твердом состоянии при давлении в 1 ат

<sup>1</sup> Сжимаемость, способность вещества изменять свой объем под действием внешнего давления, как известно, является одним из основных физических свойств вещества.

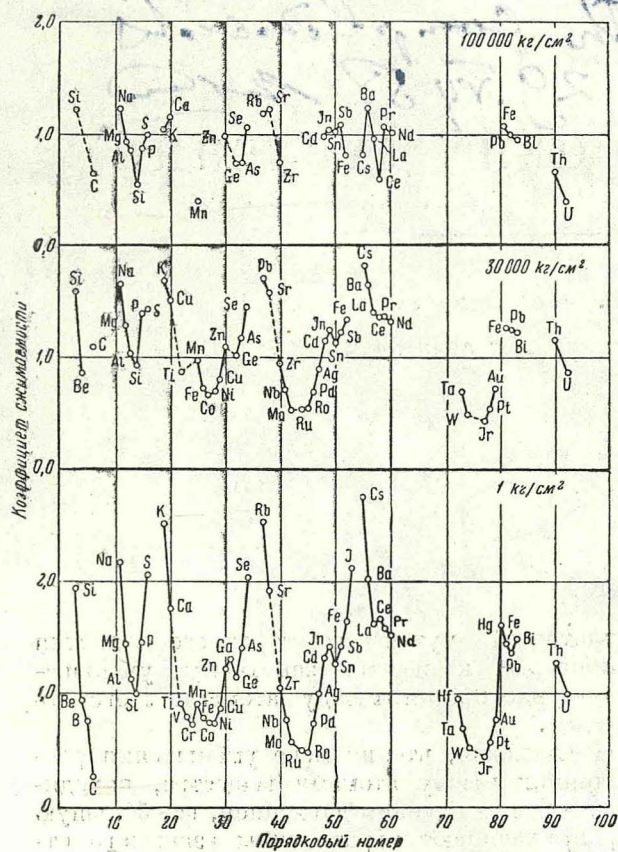


Рис. 1. Зависимость сжимаемости элементов от атомного номера для давлений  $1 \text{ кг/см}^2$  (внизу),  $30\,000 \text{ кг/см}^2$  (в середине),  $100\,000 \text{ кг/см}^2$  (сверху)

периодически меняется с изменением порядкового номера элемента.

За последнее десятилетие диапазон давлений, при которых была измерена сжимаемость, был значительно расширен, и теперь можно изучать вещества почти до  $100\,000 \text{ ат}$ . Для 51 элемента получены данные о сжимаемости до  $30\,000\text{--}50\,000 \text{ ат}$ , а для 34 элементов — до  $100\,000 \text{ ат}$ .

Автор этой статьи и А. И. Лихтер рассчитали сжимаемость ряда элементов для  $30\,000 \text{ ат}$  и  $100\,000 \text{ ат}$  и составили графики зависимости сжимаемости от атомного номера. На рис. 1 эти результаты сопоставлены с графиком, полученным Ричардсом для сжимаемости при  $1 \text{ ат}$ , который был дополнен и исправлен по новейшим измерениям. Из сопоставления видно, что общий характер периодичности сохраняется вплоть до

самых высоких давлений. Отсюда можно сделать вывод, что даже при давлении в  $100\,000 \text{ ат}$  сжимаемость определяется поведением внешних электронов атома. Обращает на себя внимание то, что полоса значений сжимаемости сильно сужается при переходе к давлению в  $30\,000 \text{ ат}$  и еще более сильно при переходе к давлению в  $100\,000 \text{ ат}$ .

Так, при  $1 \text{ ат}$  сжимаемость цезия в 310 раз больше сжимаемости алмаза. Однако уже при давлении в  $30\,000 \text{ ат}$  эта разница сильно сглаживается, и сжимаемость цезия оказывается только в 36 раз больше сжимаемости алмаза. При давлении в  $100\,000 \text{ ат}$  (рис. 2) наиболее сжимаемым оказывается барий, но его сжимаемость все же остается в этих условиях в 9 раз большей, чем сжимаемость алмаза. Это показывает, что роль внешних электронов в сжимаемости уменьшается с ростом давления. При еще более высоких давлениях сжимаемость, очевидно, будет приближаться к монотонной функции от атомного номера, как это следует из расчетов Инсена.

Гамбош высказал предположение, что в веществе, находящемся под высоким давлением, исчезает подразделение электронной структуры на оболочки и, в частности, стираются различия между валентными и другими электронами атомов. Происходит это потому, что атомы сжимаются в относительно небольшом объеме. При возрастании давления во взаимодействие включается все большее число внутренних электронов атомов, поэтому с ростом давления поведение различных элементов становится все более сходным.

Бриджмен и позднее автор этой статьи вместе с Е. В. Зубовой обнаружили в ряде случаев изменение валентности элементов в различных химических соединениях под давлением до  $50\,000 \text{ ат}$ .

Возвращаясь к рассмотрению рис. 1, необходимо обратить внимание еще на одну особенность — изменение порядка расположения элементов на кривых сжимаемости при  $100\,000 \text{ ат}$ . При  $1$  и  $30\,000 \text{ ат}$  наибольшей сжимаемостью обладают щелочные металлы. Однако при  $100\,000 \text{ ат}$  их сжимаемость становится меньше, чем у щелочноземельных металлов, сжимаемости которых, как видно из рис. 1, теперь перемещаются к вершинам пиков. Такое же явление на-

блюдается для калия и кальция, рубидия и стронция и особенно сильно выражено для цезия и бария. Иными словами, максимумы сжимаемости смещаются вправо на единицу в атомном номере. Естественно предположить, что эти изменения в порядке расположения элементов связаны не с уменьшением объема при повышении давления, а с какой-то перестройкой, происходящей в электронной оболочке атома. Рентгеноструктурными исследованиями Лауссона и Тинг-Ян-Танга по рентгенограмме церия, снятой ими под давлением около  $14\ 000\text{ ат}$ , было установлено, что тип решетки церия не изменяется, хотя под этим давлением и наблюдается скачок в объеме на  $7,7\%$ . Таким образом приходится сделать вывод, что этот переход связан с изменениями электронной структуры атома церия.

Расчеты Штернгеймера, выполненные им по предложению Ферми, показали, что при давлении около  $50\ 000\text{ ат}$  может происходить совмещение различных электронных уровней и вследствие этого может произойти переход электрона с наружной орбиты на внутреннюю, незаполненную орбиту.

Можно предположить, следовательно, что в пределе при давлениях порядка десятков и сотен миллионов атмосфер будет происходить переход к так называемому «раздавленному атому». Другими словами, при таких исключительно высоких давлениях кристалл будет находиться в состоянии, когда ядра атомов, образующих этот кристалл, будут как бы погружены в электронную плазму вследствие «коллективизации» электронов, вызванной высокой плотностью вещества.

Электропроводность, связанная с существованием свободных электронов, может дать ценные сведения о влиянии давления

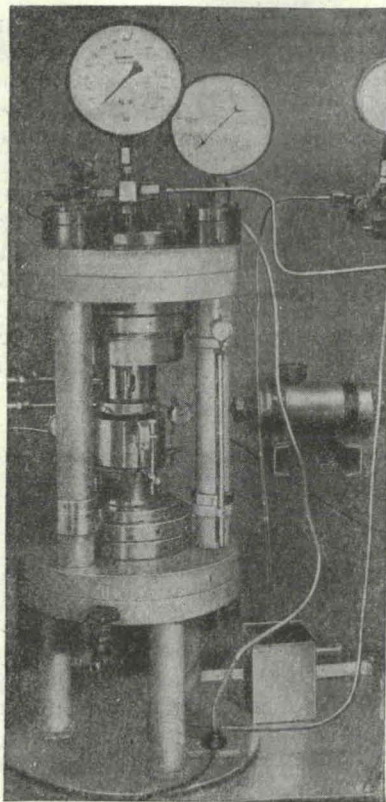


Рис. 2. Установка для изучения сжимаемости при давлениях до  $100\ 000\text{ ат}$

на изменение электронных уровней в кристалле. Бриджмен подробно исследовал электропроводность ряда металлов под давлением. Однако установить ясных закономерностей ему не удалось, так как наблюдение и возрастание электропроводности и ее уменьшение с давлением.

У теллура было обнаружено исключительно сильное изменение электропроводности с давлением. Например, при давлении в  $30\ 000\text{ ат}$  электропроводность теллура возросла почти в  $600$  раз по сравнению с электропроводностью этого же образца при атмосферном давлении и сильно зависела от ориентации кристалла относительно электрического поля. Бриджмен высказал предположение, что такое исключительно сильное возрастание электропроводности при повышении давления, по-видимому, связано с приближением

свойств теллура — типичного полупроводника — к свойствам металла по мере роста давления.

Бардин в своих расчетах показал, что с уменьшением расстояния между атомами теллура должно облегчаться возникновение свободных электронов в кристалле и при давлении несколько выше  $30\ 000\text{ ат}$  должен осуществляться переход в металлическую фазу. Так как у теллура наблюдается полиморфное превращение при давлении  $45\ 000\text{ ат}$ , очевидно, что в этой новой модификации теллур и приобретает свойства металла.

Недавно П. Т. Козырев и Д. Н. Наследов, исследуя зависимость электропроводности аморфного селена при давлениях до  $30\ 000\text{ ат}$  при различных температурах, нашли аналогичное явление и у селена.

В последнее время высказано предположение, что водород, а также аммоний при низких температурах и очень высоких

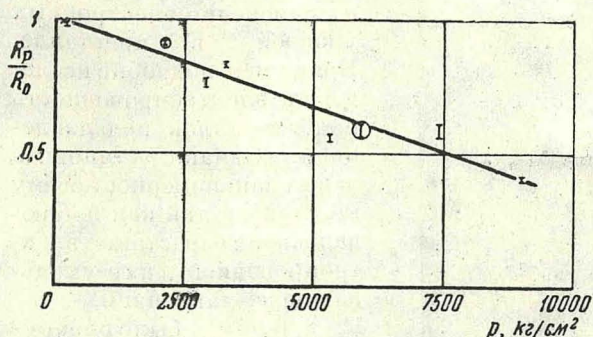


Рис. 3. График зависимости постоянной Холла в висмуте от давления.  $\frac{R_p}{R_0}$  — относительный коэффициент Холла

давлениях должны перейти в металлическое состояние. Так, например, Бернал и Массей теоретически показали возможность образования металлического аммония под давлением уже начиная от 80 000 ат и выше при низких температурах.

Если поместить пластинку металла или полупроводника в постоянное магнитное поле и пропустить через нее ток, то, как известно, в ней возникнет перпендикулярно к направлению тока и магнитного поля некоторая разность потенциалов. Это явление (так называемый эффект Холла) имеет исключительно важное значение для выяснения механизма электропроводности, так как, измеряя возникающую разность потенциалов, можно, зная величину напряженности магнитного поля и величину силы тока, определить так называемую постоянную Холла<sup>1</sup>. Как показывает теория, из постоянной Холла и коэффициента электропроводности можно определить концентрацию свободных электронов и величину свободного пробега электрона в решетке кристалла.

Исследования эффекта Холла в висмуте, проделанные автором этой статьи и Лихтером при давлении до 10 000 ат при комнатной температуре, показали, что постоянная Холла с повышением давления уменьшается (рис. 3). Так как постоянная Холла обратно

<sup>1</sup> Постоянная Холла  $R = \frac{1}{nec}$  является непосредственной мерой числа имеющихся носителей тока, где  $n$  — число носителей тока,  $e$  — заряд электрона,  $c$  — скорость света.

пропорциональна концентрации свободных электронов, очевидно, что с повышением давления концентрация свободных электронов растет, и можно сделать вывод, что число «коллективизированных» электронов с давлением увеличивается.

При увеличении давления до 30 000 ат, при котором висмут переходит в новую кристаллическую модификацию, аномально большая величина электродвижущей силы в эффекте Холла, а также наблюдавшаяся при меньших давлениях зависимость электропроводности от величины внешнего магнитного поля, исчезли. Следовательно, висмут в новой модификации под давлением выше 25 000 ат ведет себя как нормальный металл. Как показал ранее Бриджмен, а позднее В. П. Бутузов и М. Г. Гоникберг, это относится также к характеру изменения температуры плавления висмута с давлением, который перестает быть аномальным.

Из изложенного видно, что исследования кристаллических структур, возникающих при полиморфных превращениях, и изменение расстояний между атомами в кристаллах при высоких давлениях могут в значительной степени прояснить наши представления о веществе, находящемся в конденсированном состоянии. Следуя этой идее, Джекобс сконструировал камеру для рентгеноструктурных исследований кристаллических веществ под давлением. Давление в этой камере передавалось на исследуемое вещество при помощи сжатого гелия (рис. 4), который сравнительно мало поглощает рентгеновы лучи. При помощи этой камеры он успешно определил структуры новых кристаллических форм, возникающих при полиморфных превращениях под давлением. Так, на-

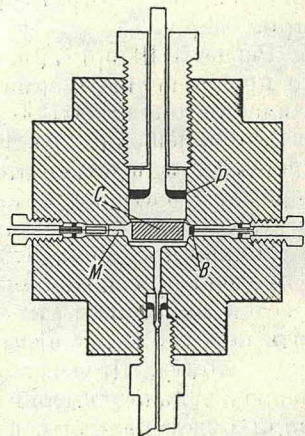


Рис. 4. Камера Джекобса для рентгеновских снимков под давлением. C — рентгеновская камера; M — катушка манганинового манометра для измерения давления; B — бериллиевое окно для пропуска рентгеновых лучей; P — obturator

пример, йодистый рубидий, который кристаллизуется при атмосферном давлении так, что атомы йода и рубидия (точнее ионы, так как это соединение образовано из ионов рубидия и йода) образуют кубическую решетку с центрированными гранями. При высоком давлении происходит такая перестройка атомной структуры, что во вновь возникшей решетке уже нет атомов в центре каждой из граней, но зато появляется один атом в центре куба. Здесь особый интерес представляет следующее: как известно из кристаллографии, типами решеток с наиболее плотными упаковками считаются: первой — решетка типа куба с центрированными гранями и второй — гексагональная структура. Поэтому полученный нами переход кубической гранецентрированной структуры в структуру объемноцентрированного куба явился несколько неожиданным.

Автором этой статьи совместно с И. В. Бранд была разработана конструкция бериллиевой камеры для рентгеноструктурных исследований веществ под давлением до 30 000 ат. Это стало возможным после того, как нам удалось найти такую форму сосуда из бериллия, которая увеличивает сопротивляемость конструкции на разрыв. Бериллий выбран потому, что он мало поглощает рентгеновы лучи. При помощи этой камеры и было установлено, что выше точки превращения висмута в новую, полиморфную модификацию (при 26 000 ат) кристаллическая структура висмута изменяется и, таким образом, наблюдающийся скачок в объеме не связан с электронными переходами внутри атома. В дальнейшем автором совместно с С. С. Кабалкиной была определена кристаллическая структура хлористого рубидия (рис. 5), которая осталась не исследованной в работе Джекобса, так как необходимое для полиморфного превращения давление было ему недоступно. Эти исследования по-

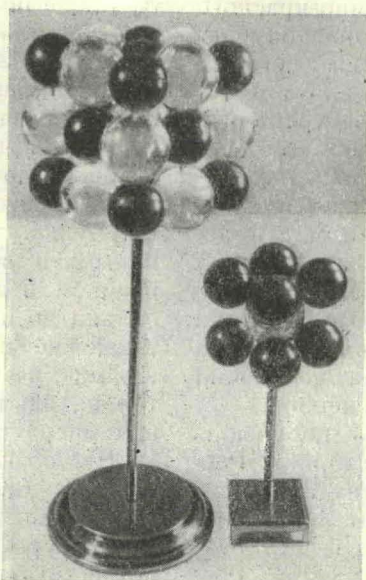


Рис. 5. Структуры хлористого рубидия. Слева — при атмосферном давлении; справа — при давлении выше 6000—7000 ат. Черные шарики — ионы рубидия; белые — ионы хлора

казали, что хлористый рубидий, кристаллизующийся при атмосферном давлении в решетке куба с центрированными гранями, под давлением переходит в структуру объемноцентрированной кубической решетки. При этом происходит некоторый выигрыш в объеме, необходимый для того, чтобы переход под давлением оказался возможным. Важнейшим следствием из данных опытов явилась возможность решить давно стоящую перед наукой проблему получения искусственного алмаза из углерода, так как известно, что алмаз и графит — это полиморфные кристаллические модификации одного и того же элемента — углерода. Различие в их физических свойствах вытекает из различия расположения атомов углерода в решетках алмаза и графита. Можно предполагать, что в специальных усло-

виях удастся произвести необходимую перестройку атомов углерода и тем самым осуществить превращение графита в алмаз.

Считалось, что эта перестройка в расположении атомов может произойти при высоких температурах и давлениях, и с этой целью были поставлены сотни опытов. Некоторые из них привели к получению мелких, высокой плотности и высокой твердости кристалликов. Однако тщательный анализ этих результатов впоследствии показывал, что полученные кристаллики алмазами не являлись.

В 1880 г. Генней поставил около 80 опытов, в трех из них были получены мелкие кристаллики, которые Генней считал алмазами. Его опыты были весьма примитивны и заключались в том, что смесь, в которую вошло 90% легких углеводородов, около 10% фракции костяного масла и небольшого количества лития, помещалась в трубу из лауморовского сварочного железа (способного свариваться кузнечным способом), изготовленную по принципу орудийного ствола. Затем труба помещалась

в печь, где нагревалась до темно-красного каления в течение 14 час. Генней опубликовал свои опыты, а кристаллики вещества, полученные им во время опытов, были помещены в Британский музей, где хранились под этикеткой «Искусственные алмазы Геннея». В 1943 г. Баннистер и Лонсдейл опубликовали результаты рентгенографических исследований алмазов Геннея. Ими было с достоверностью показано, что 11 из 12 алмазов, хранящихся в музее, действительно алмазы. Однако многочисленные попытки различных ученых повторить опыты Геннея не привели к успеху, и тайна получения этих алмазов осталась невыясненной.

После неудач в опытах по получению искусственных алмазов в лабораториях, Россини и Джессоп сделали попытку на основе термодинамических соображений вычислить диаграмму равновесия алмаза и графита в зависимости от давления и температуры. Россини и Джессоп подсчитали, что при 0° шкалы абсолютной температуры (в градусах Кельвина) равновесное давление составляет около 13 000 ат, при 300° К — около 16 000 ат и при 470° К — около 20 000 ат. Позднее О. И. Лейпунский также на основе термодинамических соображений проделал вычисления, из которых получил кривые равновесия графит — алмаз в широкой области температур и давлений. Лейпунский высказал предположение, что температура 2000° К, при которой алмаз переходит в графит, является минимальной температурой, когда еще возможен с достаточной скоростью и обратный переход графита в алмаз при соответствующем давлении в 60 000 ат.

В соответствии с предположением Лейпунского не удалось получить алмаза, подвергая графит при комнатной температуре давлению порядка 400 000 ат.

В дальнейшем по более правильному пути пошли в своих исследованиях Гюнтер, Гезелле и Ребенитц, которые поставили опыт таким образом, что графит, нагретый предварительно до 3000° К, сжимался на очень короткое время стальным поршнем до давления в 120 000 ат. Однако эти опы-

ты также не привели к успеху, что, по мнению авторов, явилось результатом слишком короткого времени действия давления.

Бриджмен при помощи промышленного гидравлического пресса, способного развивать силу в тысячу тонн, поставил опыты с графитовым цилиндром, который подвергал также воздействию высокой температуры. Ему удалось поддерживать высокую температуру в 3000° К только очень короткое время, хотя давление удерживалось стабильно в пределах 30 000 ат. Бриджмен также не наблюдал превращения графита в алмаз, несмотря на то, что он в своих опытах находился в нужной области давлений и температур.

В 1955 г. появился ряд сообщений о работе Бэнди, Холла, Стронга и Вентропа, потративших более четырех лет на создание аппаратуры, при помощи которой можно было достигать давления 100 000 ат при температуре внутри камеры, превышающей 2300° К в течение многих часов. Так как в этой работе была достигнута большая продолжительность опыта, удалось получить искусственные алмазы с линейными размерами до 1 мм и больше.

Примененный метод можно считать надежным, так как алмазы были синтезированы более чем в ста случаях. Есть основания считать, что в ближайшее время этот метод получения искусственных алмазов станет промышленным методом получения алмазов, которые раньше экспортировались из Англии.

Интересно, что пока искусственные алмазы стоят примерно в два раза дороже естественных. Вследствие их желтой окраски они применяются только для технических надобностей. Искусственные алмазы обладают очень высокой твердостью, они царапают даже наиболее твердые грани естественных алмазов.

Успешное решение этой увлекательной и чрезвычайно трудной в экспериментальном отношении задачи стало возможным только благодаря достижениям в физике твердого тела и технике эксперимента при очень высоких давлениях.

