

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ*)

Г. Холл

Согласно классическому представлению, давление определяется как сила, действующая на единицу площади. Обычно в качестве единицы давления используют атмосферу. Одна (физическая) атмосфера равна давлению 14,70 фунта на квадратный дюйм или $1,033 \text{ кг/см}^2$.

В природных или искусственных условиях давление может возникать либо самопроизвольно, либо создаваться преднамеренно. Величины давлений могут изменяться в чрезвычайно широких пределах. Так, например, давление, создаваемое ручным насосом для накачки шин, достигает 2 или 3 атм, при ударе молотком — до 5000 атм, при ударе пули о броневую плиту — до 100 000 атм; давление фронта обычной взрывной волны 300 000 атм, давление на границе ядра Земли $1,4 \cdot 10^6 \text{ атм}$. «Атомные снаряды», создаваемые современными ускорителями частиц, при ударе о покоящееся вещество создают мгновенное давление 10^{10} атм ; давление внутри некоторых звезд может достигать 10^{15} атм . В некоторых из перечисленных случаев возникает статическое давление, в других только мгновенное.

АППАРАТУРА

Для большинства экспериментальных работ необходимо статическое давление. Современные лабораторные установки способны создавать давления, достигающие 200 000 атм при температуре 3000°C , и поддерживать эти давления часами.

Успехи исследований при высоких давлениях непосредственно связаны с достижениями в конструировании аппаратуры высокого давления. Естественно поэтому рассмотреть некоторые вопросы, относящиеся к конструированию аппаратуры, и современные достижения в этой области. Характерными частями устройств, создающих высокие давления, являются цилиндр и поршень. Цилиндр с одной стороны закрывается, а к поршню с другой стороны прикладывается сила, сдавливающая образец, находящийся внутри цилиндра. В таком устройстве, основные узлы которого изготовлены из цементированного карбида вольфрама, можно достичь давлений в 50 000 атм. Цементированный карбид вольфрама обладает наивысшим сопротивлением к сжатию среди всех доступных в настоящее время материалов. Однако разрывающее усилие для цементированных карбидов очень невелико. Поэтому такие детали конструируют

*) Science 128, 445 (1958). В оригинале подзаголовок: «Неожиданные физические и химические явления, происходящие при сверхвысоких давлениях». В качестве Дополнения к статье приводится другая статья того же автора в которой приведены дополнительные сведения по тому же вопросу. Перевод И. И. Першина и В. А. Угарова.

ции, как, например, цилиндры, которые подвержены растягивающему усилию, должны быть упрочнены ободом из стальных сплавов или каким-либо другим способом. Верхний предел в 50 000 атм в цилиндро-поршневом устройстве обусловлен пределом прочности поршня.

Теоретически, за счет использования каскадного процесса, при котором одно из цилиндро-поршневых устройств расположено внутри камеры большего устройства и т. д., давление можно увеличивать беспредельно. Следует лишь беспокоиться о том, чтобы разность давлений между каждой из ступеней не превосходила 50 000 атм. Однако практически не используют устройства с числом ступеней, большим двух. Даже при наличии двух степеней возникают экспериментальные затруднения, и в настоящее время двухступенчатые устройства применяются только для определения зависимости давления от объема при комнатной температуре.

Как было уже упомянуто, верхний предел достижимых давлений в цилиндро-поршневых устройствах определяется прочностью лучших конструкционных материалов. Материалы с более высокой прочностью позволили бы естественно расширить возможности любых устройств высокого давления. Современные усилия в этой области направлены на улучшение свойств цементированных карбидов и создание аналогичных цементированных составов из порошков алмаза или кубической разновидности нитрида бора. Так как алмаз и кубический нитрид бора имеют напряжение сжатия в три раза превосходящее напряжение сжатия для твердых карбидов металлов, то исследования различных применений цементированных составов из этих материалов заслуживают внимания.

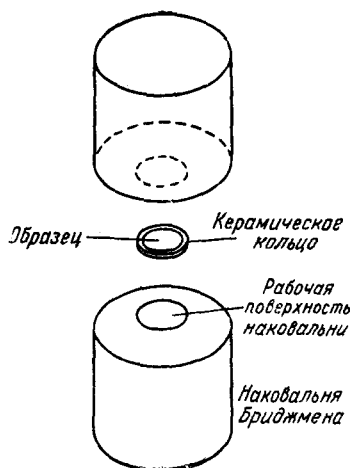


Рис. 1. Пресс-наковальня Бриджмена.

Аппаратура для давлений свыше 50 000 атм (помимо упомянутой выше двухступенчатой аппаратуры), применяемая в настоящее время, основывается на том, что многоступенчатый эффект можно получить и в одноступенчатом устройстве.

Лауреат Нобелевской премии П. В. Бриджмен, долгое время пионер в области высоких давлений, впервые использовал идею так называемого пресса-наковальни, получившего впоследствии название пресса-наковальни Бриджмена (Bridgman anvil apparatus) (рис. 1). В этом устройстве две цементированных вольфрамовых «наковальни» расположены друг над другом. Рабочая поверхность каждой из них представляет собой широкий усеченный конус. Угол раствора конуса равен приблизительно 170° . Образец, подвергающийся сжатию, имеет форму тонкой вафли диаметром 0,375 дюйма (0,9525 см) и толщиной 0,010 дюйма (0,0256 см). Образец заключен в керамическое кольцо (pipestone ring) с внешним диаметром 0,500 дюйма (1,27 см). Крышки вафли, керамическое кольцо и образец сжимаются между рабочими поверхностями пресса. Керамическое кольцо действует как прокладка, предотвращающая утечку образца между наковальнями. Устройство этого типа позволяет создать давления до 200 000 атм. Такие давления в данном случае достижимы потому, что рабочие поверхности наковален составляют одно целое с массивами карбида, создающими опору огромной прочности; нагрузка на поверхности наковален отводится через эти массивы. Некоторая доля этой нагрузки является растягивающей и поглощается стальным цилиндрическим коль-

цом, охватывающим карбидные наковальни. Относительное движение вдоль оси наковален, которое необходимо, чтобы создать сжатие образца, возможно из-за того, что вышеупомянутое керамическое кольцо изготовлено из катлинита (catlinite), материала с замечательными свойствами. Катлинит представляет собой водный железосодержащий алюминиевый силикат, родственник пиррофиллиту и тальку, сжимающийся пропорционально нагрузке, и в то же время обладающий как внутренним, так и поверхностным сцеплением, достаточным для удержания образца и предотвращения его просачивания между поверхностями наковален. Пресс-наковальня Бриджмена с успехом использовался для исследования зависимости электрического сопротивления от давления при комнатной температуре. С использованием внешнего подогрева этот пресс применялся также для выяснения вопросов, связанных с синтезом минералов.

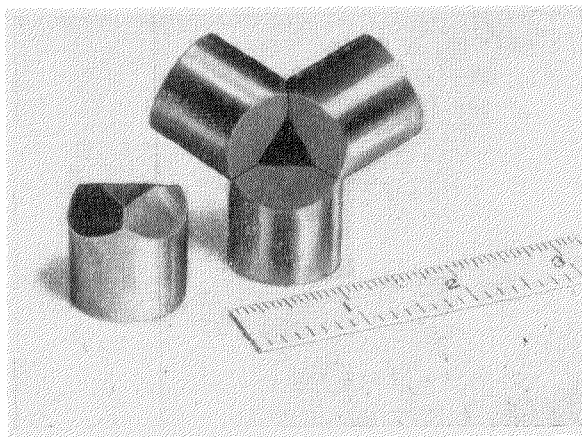


Рис. 2. Детали тетраэдрального пресса.

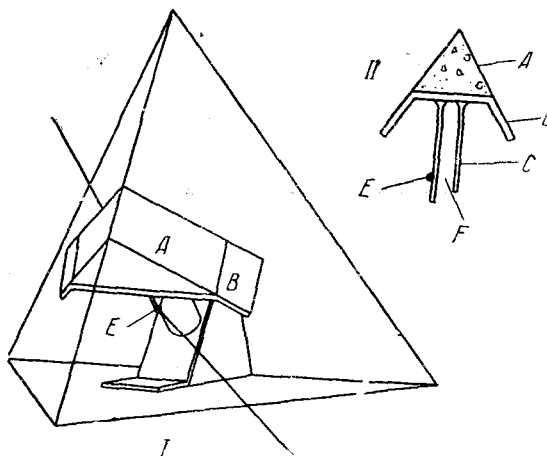


Рис. 3. I—детали пиррофиллитового тетраэдра с диагональным нагревателем и контейнером, содержащим образец; II—детали нагревателя и контейнера.

Из-за снижения прочности карбидов с ростом температуры, давление, достижимое при внешнем нагреве, должно естественно уменьшаться. Так, при 1000°C , максимальное достижимое давление доходит лишь до $20\,000\text{ атм.}$

Принцип массивной опоры и «подвижно-сжимающейся» прокладки используется также и в устройстве, известном под названием «тетраэдрального пресса» («tetrahedral-anvil apparatus») (см. рис. 2, 3, 4). Это устройство имеет больший объем, чем пресс-наковальня Бриджмена и, кроме того, обеспечивает возможность нагрева и ввода

электрических проводников для выполнения температурных и других измерений. К настоящему времени подобные установки использовались для получения давлений вплоть до $130\,000\text{ атм.}$ Устройство для внутреннего электрического обогрева, в котором в качестве нагревателя используется электрическое сопротивление, позволяет при наличии высокого давления поддерживать температуру в 3000°C в течение нескольких часов.

В тетраэдральном прессе четыре наковальни из цементированного карбида вольфрама (рис. 2) сжимаются гидравлическими штоками вдоль

линий, перпендикулярных к поверхностям треугольников. Эти осевые линии пересекаются в центре объема правильного тетраэдра, образованного рабочими поверхностями наковален. Карбидные наковальни охвачены стальными связывающими кольцами, которые поглощают растягивающую нагрузку. Правильный пирофиллитовый тетраэдр (рис. 3) с ребрами, имеющими длину на 25% большую, чем соответствующие ребра треугольных поверхностей наковален, служит средой, передающей давление, термической и электрической изоляцией и образует необходимую сжимаемую прокладку.

Испытываемый образец содержится в трубке, являющейся вместе с тем и электрическим нагревателем. Эта трубка расположена внутри пирофиллитового тетраэдра так, что составляет диагональ, соединяющую

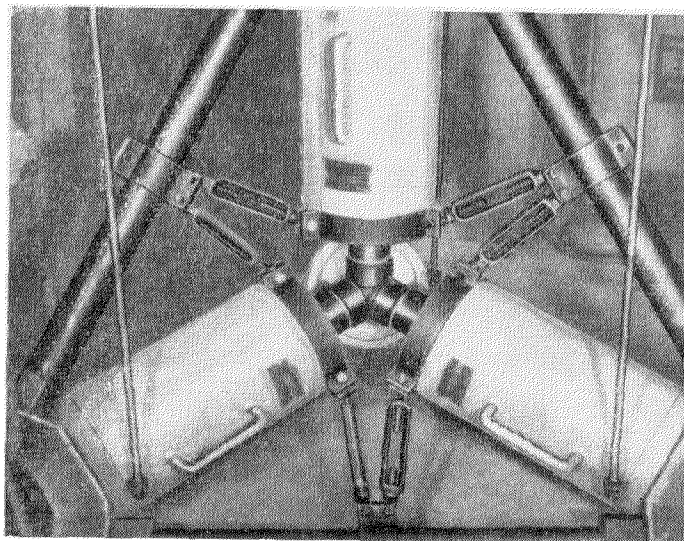


Рис. 4. Тетраэдральный пресс (общий вид).

противоположные ребра тетраэдра (рис. 3, I). Электрический контакт с трубкой (С на рис. 3, II) выполнен с помощью металлических полосок, конфигурация которых показана на рис. 3, II. Эти полоски приварены к торцам металлической трубки С так, что скрыты в ее массе. Металлические полоски от каждого из концов трубки с испытываемым образцом образуют электрический контакт с плоскостями наковален, через которые и подводится ток для нагрева образца. Пирофиллитовая призма А обеспечивает тепловую изоляцию конца контейнера, содержащего образец. Термоспай Е приварен к трубке С, а проводники от него выведены через противоположные грани тетраэдра. Трение пирофиллита о тонкий проводник оказывается достаточным для того, чтобы удержать его на месте во время подачи высокого давления.

В начале опыта тетраэдр центрируют по отношению к плоскостям наковален, затем наковальни одновременно сдвигают к центру. Так как треугольные плоскости пирофиллитового тетраэдра больше, чем треугольные плоскости наковален, некоторое количество пирофиллита вжимается между смежными сторонами наковален, образуя прокладки. При непрерывном сближении наковален происходит сжатие прокладок тетраэдра и, следовательно, образца.

Калибровка данного устройства по давлению производится путем определения величин гидравлических нагрузок на раму пресса, при которых происходят известные скачкообразные изменения в величине электрического сопротивления таких металлов, как висмут, барий, таллий.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ, ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛЯ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Понятие давления четко определено для случая непрерывной жидкой среды, но оно становится довольно неотчетливым, когда мы имеем дело с атомными явлениями. Так, например, один моль газообразного гелия в объеме 22,4 литра при 0°C , оказывает на стенки давление, равное 1 атм. Согласно кинетической теории, это давление создается молекулами газа, ударяющимися о стенки. Однако в каждый данный момент места ударов молекул гелия о стенки составляют 0,013% полной площади стенок. Следовательно, среднее мгновенное давление, рассчитанное на один атом гелия, в точке контакта будет равно 7500 атм.

Давление подобно температуре обладает свойством интенсивности и если его умножить на множитель, соответствующий емкости, то мы получим энергию. При увеличении температуры соответствующим фактором емкости является удельная теплоемкость. Если к системе приложено давление, то соответствующим фактором емкости является объем, и интеграл $\int P dv$ определяет энергию, вводимую в систему за счет давления.

Давление и температура в некотором смысле противоположны по их действию на вещество. Увеличение температуры вызывает «разрыхление» системы, причем ее энтропия возрастает, тогда как увеличение давления ведет к возрастанию плотности системы и уменьшению ее энтропии. Тело, являющееся твердым при низкой температуре, при нагреве последовательно претерпевает изменение своей кристаллической структуры, становится жидким, газообразным и затем, пройдя стадию молекулярной диссоциации, испытывает электронную ионизацию. С другой стороны, газ, подвергнутый постепенно повышающемуся давлению, сконденсируется в жидкость, затем перейдет в различные модификации твердого состояния, затем, когда атомы окажутся в достаточно плотной упаковке, проходит через различные переустройства электронной оболочки и, наконец, при давлении в миллионы атмосфер атомы сближаются до расстояний 10^{-13} см, при которых начинается слияние ядер.

Изменения, происходящие с определенным количеством вещества при получении им энергии, качественно связаны с величиной фактора интенсивности, соответствующего данному типу энергии. Тепловая энергия является тем видом энергии, которую можно подводить с целью получения преобразований в веществе в любых количествах и на длительный срок. Температуры от 1000 до 1500°C , легко достижимые в пламени и печах, сообщают энергию, равную по порядку величины 10 ккал. Эта энергия соответствует средней энергии химической связи и, таким образом, воздействие такой тепловой энергии может обусловить возникновение атомных и молекулярных перестроек.

Возникает вопрос, какова величина давления, эквивалентного с энергетической точки зрения температуре 1000 — 1500°C , т. е. давления, способного вызвать изменения, подобные тем, которые обуславливаются воздействием указанной температуры? Для конденсированных систем, т. е. для жидкостей и твердых тел (газы вообще неинтересны с этой точки зрения, так как воздействие больших энергий сводится

в основном к большим изменениям объема), соответствующие давления должны быть порядка от 100 000 до 200 000 *атм*. При давлении 1000 *атм* в одном *см*³ идеального газа содержится энергия, эквивалентная температуре 12,19° К (здесь градусы равны энергии, деленной на постоянную Больцмана).

Ученый, который имеет дело с преобразованием вещества от одного химического или физического состояния к другому, сталкивается с двумя группами вопросов. Первую из них составляют вопросы термодинамики, вторую — вопросы скоростей реакций, скоростей переходов, скоростей изменений и т. п. Термодинамические уравнения дают сведения о возможности перехода от одного состояния к другому в определенных условиях (температуры, давления, внешних полей и т. д.). Уравнения, определяющие скорость переходов, дают сведения о времени, требующемся для установления термодинамического равновесия.

Для осуществления необходимых термодинамических свойств и скоростей переходов широко используется введение в систему тепловой энергии. Однако использование давлений для этих целей пока очень ограничено. Совместное использование давления и температуры в качестве «рычага» для воздействия на систему (в смысле создания определенных термодинамических условий и определенных скоростей реакций) создает значительно большие возможности, чем использование каждого из этих факторов в отдельности. Фактически многие переходы (например, переход графит — алмаз) могут возникнуть только при использовании обеих типов воздействий.

Следует упомянуть о некоторых общих диаметрально противоположных проявлениях давления и температуры. Это относится, вообще говоря, к области, определяющей скорость протекания реакций. В то время, как скорость реакций возрастает с ростом температуры, увеличение давления уменьшает скорость реакций. Очень желательно поэтому располагать аппаратурой, в которой можно было бы одновременно иметь высокую температуру и высокое давление.

СИНТЕЗ АЛМАЗОВ

Почти 100 лет основным побуждением к исследованиям в области высоких давлений являлось стремление к синтезу алмазов. Прогресс в этой области был очень неопределенен. Имеются, однако, признаки того, что, в конце концов, успех был достигнут, поскольку для производства большинства находящихся в настоящее время в употреблении алмазных шлифовальных кругов использовалась алмазная пудра, поставляемая фирмой Джeneral Электрик. Эта фирма объявила в октябре 1957 г. о том, что ею изготовлено 100 000 карат алмазной пыли и что в течение 1958 г. она изготовит свыше миллиона карат.

В настоящее время цена искусственного алмазного песка равна 3,48 доллара за карат, в то время, как цена естественного материала 2,80 доллара за карат. Однако большая цена (на 24%) на искусственный алмаз не уменьшает спроса, так как испытания показали, что шлифовальные свойства искусственного алмаза на 35% выше. До настоящего времени не удалось синтезировать достаточно больших искусственных алмазов для изготовления украшений.

Мы не имеем возможности описать детали метода синтеза алмазов, поскольку они засекречены. Известно, однако, что для синтеза необходимо использование давления около 100 000 *атм* и температуры около 2000° С.

ДРУГИЕ МИНЕРАЛЫ

В последние годы с помощью высоких давлений были синтезированы и другие минералы, встречающиеся в природе, в том числе гранаты: пиропы, андрадиты, альмандины, спесартиты, гроссуляры и уваровиты. Эти гранаты легко синтезируются из оксидов металлов в присутствии воды при давлениях от 20 000 до 30 000 *атм* и температурах, близких к 1000° С. Кроме гранатов, встречающихся в естественных условиях, при высоких давлениях и температурах были получены гранаты, неизвестные в природе. Значение лабораторных опытов по синтезу минералов с точки зрения изучения природы геологических процессов достаточно очевидно.

В лабораторных условиях синтезированы два исключительно интересных «минерала», неизвестных в природе. Первый из них — коэзит. Химический состав коэзита тот же, что и кварца — SiO_2 . Однако коэзит имеет показатель преломления 1,6 и плотность 3,0, в то время, как соответствующие величины для кварца равны 1,5 и 2,7. Кроме того, коэзит замечательно стоек по отношению к длительному нагреванию в плавиковой кислоте. Коэзит легко образуется из кварца или других силикатов при давлении 35 000 *атм* и температуре 750° С в присутствии таких минерализаторов, как вода, борная кислота, диамоний фосфат. Коэзит может быть синтезирован непосредственно из кварца без минерализаторов при давлении 90 000 *атм* и температуре 2000° С.

Второй замечательный «минерал» — боразон (Borazon), кубическая форма нитрида бора с химическим составом BN. Нитрид бора имеет электронную оболочку такую же, как у графита, и в нормальной гексагональной форме представляет собой белое, скользкое, твердое тело, имеющее кристаллическую структуру, подобную графиту. Боразон может быть приготовлен при давлениях, близких к 65 000 *атм* и при температурах около 1500° С. Этот материал полностью сходен с алмазом. Он сравним с алмазом по твердости и превосходит его по величине сопротивления, стойкости к окислению и термической устойчивости. Производимый в настоящее время материал сравним по размерам с зёрнами алмаза, которые готовятся для шлифовальных кругов. Не приходится сомневаться, что этот шлифовальный материал в будущем займет место рядом с алмазом.

Несомненно, что будущие исследования в области высоких давлений и температур создадут много новых материалов, обладающих новыми полезными свойствами.

Многие материалы, синтезированные при высоких давлениях и высоких температурах, оказываются термодинамически неустойчивыми при комнатной температуре и атмосферном давлении. Алмаз, с практической точки зрения замечательно стойкое вещество, является прекрасным примером подобного явления; для алмаза неустойчивость по отношению к переходу в графит составляет при обычных условиях около 450 *кал*. Термодинамически неустойчивые материалы, для которых, с практической точки зрения, скорость перехода к устойчивой форме оказывается бесконечной, принято относить к метастабильным.

Метастабильные материалы, стабильные при высоких давлениях, можно синтезировать в лаборатории, если соблюдать следующую последовательность операций:

1. Исходный материал подвергается действию высокого давления.
2. Сохраняя это давление, материал подвергают нагреву до достаточно высокой температуры, чтобы перестройка материала происходила с необходимой скоростью (давление и температура должны быть такими,

чтобы метастабильный конечный продукт в данных условиях являлся стабильным).

3. Температура понижается до комнатной.

4. Давление снижают до атмосферного.

Четвертая ступень может вывести конечный продукт из стабильного состояния и перевести его в нестабильное. Однако температура на третьем этапе может быть понижена и так, чтобы материал, ставший метастабильным, не перешел в нестабильную форму при завершении четвертого этапа.

Данную последовательность операций в условиях лабораторий в настоящее время прекрасно удается выдерживать. В «естественной лаборатории» высоких давлений и температур такая последовательность выдерживается очень редко. Если материал извергается из глубин Земли, где он находился при высокой температуре и давлении, то температура и давление будут при этом падать и вещество, находившееся в стабильной форме в глубине Земли, по достижении поверхности Земли будет переходить в нестабильную форму. Можно лишь удивляться тому, что алмазы вообще существуют.

Независимое управление давлением и температурой в лаборатории создает условия для синтеза многих, неизвестных в природе веществ.

ВНУТРЕННОСТЬ ЗЕМЛИ

С появлением аппаратуры, обеспечивающей высокие давления и температуры, появляется возможность модельного исследования внутренности Земли. Наши сведения о внутренности Земли очень ограничены. Непосредственное личное наблюдение может быть выполнено лишь до глубины в 1 милю (1609 м) — такова глубина наиболее глубоких шахт. Нефтяные скважины пробурены до глубин в 4 мили (около 6,5 км); пробы грунта при бурении, а также показания аппаратуры, опущенной в скважины, дают некоторые сведения, относящиеся к этим глубинам. Давление в 130 000 атм соответствует глубине 260 миль (416 км). Существует некоторая неопределенность в значении температуры на этих глубинах, но температура там, по-видимому, не превышает величины температур, получаемых одновременно с высоким давлением в современных лабораториях.

Вероятно, некоторые неувязки в сейсмических данных о внутренности Земли обусловлены присутствием фаз, неизвестных в условиях земной поверхности. Так, например, недавно была выдвинута гипотеза о том, что ядро Земли состоит из оливина, а не из железа и никеля, как это предполагалось ранее. Оливин при гигантских давлениях $1,4 \cdot 10^6$ атм, существующих на границе земного ядра, превращается в металлический материал с плотностью, близкой к 10. Тот факт, что наименьшие планеты солнечной системы Марс и Меркурий не имеют ядра, подтверждает эту гипотезу. Вычисления показывают, что эти планеты недостаточно велики, чтобы даже в центре планеты в них возникло давление в $1,4 \cdot 10^6$ атм, необходимое для существования ядра.

Давления, необходимые для проверки этой гипотезы, находятся за пределами возможности современной аппаратуры. Однако следует отметить, что для некоторых из элементов известны металлические и неметаллические формы.

Неметаллическое серое олово имеет плотность 5,75. Воздействие давления на материал ведет к переходу в белую металлическую форму с плотностью 7,28! Мышьяк известен в двух разновидностях

неметаллической с плотностью 2,0, встречающейся при низких давлениях, и с плотностью 5,73 при высоких давлениях. Фосфор при низком давлении имеет желтую форму с плотностью 1,82, а при высоком давлении черную форму с плотностью 2,70.

В этой связи вычисления показывают, что водород может переходить в металл при давлениях свыше 400 000 *атм* и что $\text{NH}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2$ может становиться металлическим при давлениях выше 200 000 *атм*. При таких явлениях давление воздействует на электронную оболочку. Эти эффекты составляют увлекательную тему для дальнейших исследований в области высоких давлений. Так как химическое поведение элементов зависит от конкретных электронных конфигураций, большие нарушения этих конфигураций при экстремально высоких давлениях могут создать совсем новые элементы. С химической точки зрения экстремально высокие давления могут создать новую периодическую систему.

Точка плавления веществ при приложении высокого давления значительно меняется. Так, например, точка плавления германия, которая равна 936° С при 1 *атм*, снижается до 360° С (изменение на 576° С) при давлении 180 000 *атм*. Германий является исключением из общего правила, согласно которому точка плавления возрастает с ростом давления.

Высокие давления значительно (иногда на 1000° С) увеличивают точку плавления некоторых огнеупоров. Это обстоятельство делает возможным производить работу при более высоких температурах и при более высоких давлениях, чем это возможно при 1 *атм* (в предположении, что изолирующий материал, окружающий образец, подвержен действию высокого давления, как это имеет место в аппаратуре, использующей тетраэдральный пресс). По существу при высоких давлениях можно работать с «жидкими» огнеупорами. Вещество может течь только тогда, когда в нем существуют полости, в которых могут двигаться молекулы. При давлениях, превосходящих 100 000 *атм*, число полостей в расплавленном огнеупоре может сильно уменьшиться. В соответствии с этим, вещество становится чрезвычайно вязким.

Исследования смещения точки плавления вещества при высоких давлениях могут пролить некоторый свет и на старый вопрос о существовании критической точки между твердым веществом и жидкостью, которая аналогична критической точке между жидкостью и газом. Более того, поскольку плавление представляется явлением, при котором в твердом теле создаются полости, и поскольку давление оказывает сильное влияние на концентрацию полостей, изучение процесса плавления под давлением может явиться лучшим средством для понимания процессов плавления.

МЕТАЛЛУРГИЯ

Металлургия должна создавать сплавы с желаемыми физическими свойствами методом тепловых воздействий. Обычно тепловые воздействия осуществляются при атмосферном давлении. В условиях высоких давлений возникают новые, неожиданные модификации твердых тел. Например, если для висмута при одной атмосфере известна только одна разновидность, то при нарастании давления до 130 000 *атм* и температуры до 500° С появляется восемь разновидностей висмута. Существование новых модификаций тел в твердом состоянии и увеличение растворимости под влиянием давления приводят к возможности использования в области металлургии давления наряду с температурой.

ДОПОЛНЕНИЕ

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР*)

В настоящее время стало возможным проводить в небольшом масштабе эксперименты в области давлений около 3 000 000 фунтов на квадратный дюйм (т. е., примерно, 200 000 кг/см²) вплоть до температур 5000° С. Эта новая область температур и давлений сделалась доступной благодаря устройству, изобретенному автором статьи в 1953 г. и известному под названием «пояс» (belt). Именно в этом устройстве автору удалось получить несколько позже, в 1954 г., искусственные алмазы. На рис. 5 указана новая область температур и давлений сравнительно с той областью, которая была доступна до этих экспериментов.

Значение проникновения в эту до сих пор недостижимую экспериментальную область и будет сейчас рассмотрено. Физические и химические изменения, вносимые в систему, качественно связаны с определенным «фактором интенсивности» (давление, температура, напряжение) энергии, передаваемой системе.

Естественно, что энергия может вводиться в систему в самых разнообразных формах. Одной из наиболее важных форм энергии является тепловая энергия; вместе с тем 1 см³, находящийся под давлением 1000 атм, эквивалентен по энергии температуре 12,19° К.

Можно ожидать поэтому, что изменения, вызываемые в конденсированных системах приложением только одного давления, сравнимы по своей величине с изменениями, вызываемыми только одним изменением температуры.

Однако во многих отношениях давление и температура являются диаметрально противоположными; высокие давления оказываются эквивалентными низким температурам. С возрастанием температуры твердые тела превращаются в жидкости, которые в свою очередь пре-

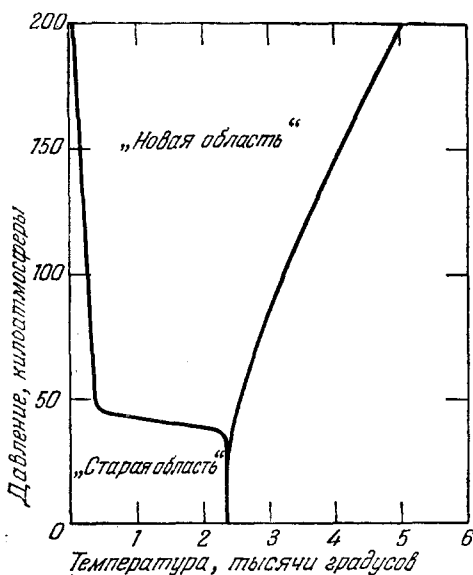


Рис. 5. Область температур и давлений, ставшая достижимой в последнее время, сравнительно с ранее доступной областью.

вращаются в пар. Далее, образовавшаяся система превращается в продукты молекулярной диссоциации и, в конце концов, при достаточно высокой температуре атомные ядра отделяются от электронов в результате электронной диссоциации. С другой стороны, увеличение давления при достижении определенного значения превращает газовую систему в жидкость, которая в свою очередь становится твердым телом. Вслед за этим процессом происходит разрушение электронных оболочек и, наконец, при давлениях в биллионы атмосфер — слияние ядер.

Общее влияние высоких давлений на скорости химических реакций сводится к тому, что скорости химических реакций уменьшаются. Поэтому, чтобы осуществить химические реакции при высоких давлениях в обозримое время, почти всегда приходится использовать очень высокие температуры.

*) Journal of the Washington Academy of Science 47, 281 (1957).

Подробное рассмотрение соответствующих термодинамических вопросов, а также скорости химических реакций в различных системах проведено в ¹.

Общая проблема нахождения области температур и давлений, в которой интересующая нас реакция идет с измеримой или удобной для поставленных целей скоростью, состоит в том, чтобы, получив из термодинамических соображений кривую, определяющую нулевую свободную энергию системы, сопоставить ее с решением задачи о нахождении кривой, соответствующей минимуму скорости реакции в функции давления и температуры. Желаемые продукты реакции могут быть получены из исходных реагентов в области, охватываемой этими кривыми, над кривой нулевой свободной энергии системы.

Достижимые в настоящее время давления достаточно велики, чтобы заметным образом воздействовать на внешнюю электронную конфигурацию атомов. Поскольку химические свойства определяются особенностями

H																	He								
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe								
Cs	Ba	La [⊗]	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn								
37	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm																
⊗	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu											

Рис. 6. Периодическая система элементов (подчеркнутые элементы имеют незаполненные внутренние оболочки).

внешних электронов, обычные химические свойства атомов чрезвычайно сильно меняются при применении высокого давления. Действительно, применение высоких давлений делает возможным загонять внешние электроны на вакантные места внутренних оболочек. Такое действие давления на внешние электроны атомов является наиболее привлекательным направлением исследования в области высоких давлений для ближайшего будущего, потому что в условиях высокого давления становится возможным образование совершенно новой периодической системы элементов, в которой привычные химические свойства элементов могут так измениться, что прежние элементы станут неузнаваемыми.

Взглянем на периодическую систему элементов, изображенную на рис. 6. Обсуждая электронную структуру различных атомов, мы будем пользоваться терминологией, применяемой обычно к свободным атомам (т. е. к атомам, не входящим в соединения или молекулы). Качественные результаты, получаемые этим способом, оказываются правильными.

Рассматривая влияние высокого давления на различные элементы, мы начнем с углерода, азота и кислорода в порядке их размещения в периодической таблице, соответственно атомному номеру. Эти элементы содержат неспаренные *p*-электроны. Может ли давление принудить *p*-электроны с параллельными спинами принять противоположные друг другу направления спинов и тем самым уменьшить магнитные свойства этих атомов? Совершенно аналогичная ситуация имеет место в случае кремния, фосфора и серы. Мне кажется, что на поставленный вопрос следует дать утвердительный ответ.

Другого типа вопрос возникает в связи с калием, обладающим вакантной $3d$ -оболочкой. Может ли давление загнать $4s$ -электроны в эти $3d$ -состояния? Аналогичный вопрос имеет смысл для всех элементов от калия до никеля. Все элементы, подчеркнутые на рис. 6, обладают незаполненными внутренними оболочками и, следовательно, существуют возможности, чтобы их внешние электроны под достаточно высоким давлением были перемещены в незаполненные внутренние состояния; тем самым будут изменены привычные химические свойства этих элементов. Подчеркнутые элементы составляют около двух третей таблицы элементов. Я думаю, что и в этом случае следует утвердительно ответить на поставленный вопрос.

Элемент цезий занимает совершенно особое и выделяющееся место в периодической системе благодаря тому, что он обладает $6s$ -, $5d$ - и $4f$ -состояниями, которые энергетически чрезвычайно близки друг к другу, а атом цезия обладает единственным внешним электроном, который в нор-

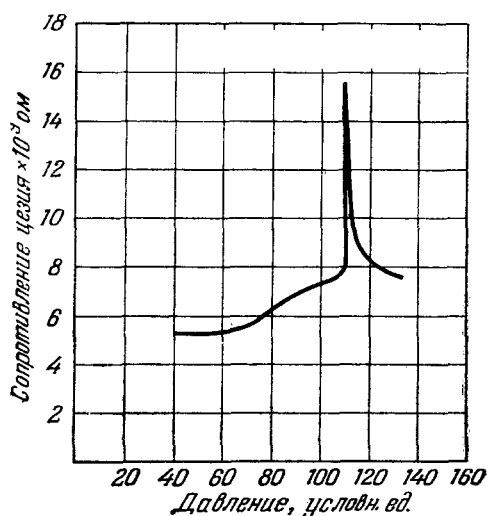


Рис. 7. Превращения в цезии при давлении около 53 200 атм.

мальных условиях занимает состояние $6s$. Подвергая металлический цезий высокому давлению, можно достичь перевода этого электрона в состояние $4f$ и превратить тем самым цезий в изолятор. Дальнейшее повышение давления открывает возможность перевода электрона в состояние $5d$, причем при этом элемент снова становится проводником электричества; возрастание энергии в этих состояниях идет в следующей последовательности: $6s$, $4f$ и $5d$. Увеличение давления соответствует введению увеличивающихся количеств энергии внутрь системы и, вероятнее всего, заставит электроны следовать указанной энергетической последовательности.

Рис. 7 показывает изменение электросопротивления метал-

лического цезия при увеличении давления². При давлении 53 200 атм электрическое сопротивление резко возрастает, как будто бы вещество превращается в изолятор. Однако при дальнейшем незначительном увеличении давления сопротивление резко уменьшается. Фактически здесь, по-видимому, имеет место некоторое перераспределение электронов среди различных допустимых энергетических состояний. Исследование этого явления при низких температурах может дать сведения, обосновывающие справедливость приведенных заключений.

Обычно во всех книгах, рассматривающих ядерные явления, подчеркивается, что на радиоактивные явления невозможно воздействовать изменением температуры и давления. Это утверждение, без сомнения, справедливо, когда речь идет об обычно применяемых давлениях и температурах. При давлениях порядка 200 000 атм и выше становится возможным воздействовать на внутренние электроны, расположенные глубоко внутри атомов. И может оказаться весьма вероятным, что K -захват—явление, при котором электрон K -оболочки захватывается ядром атома, окажется чувствительным к наличию высокого давления. В настоящее время Кистлер и его сотрудники заняты исследованием этого явления.

В последние годы человечество перебралось от внимательного изучения свойств, связанных с внешней частью атомов (т. е. электронных оболочек), к изучению внутренних частей атомов — атомных ядер. У меня есть сильное подозрение, что существует некий «промежуточный мир», который ждет, чтобы его создали путем применения сверхвысоких давлений. В этом мире нормальная электронная система будет смещена со своего обычного места в положения, теснее прилегающие к ядру.

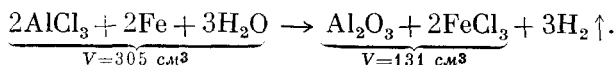
Вернемся теперь от этих общих электронных явлений к некоторым частным вопросам, в которых высокие давления могут оказать определенное влияние. Геохимия представляет нам готовую область практического применения высоких температур и высоких давлений. В особенности это справедливо для природы центральной части Земли (ядра). Непосредственное проникновение человека в глубь Земли, естественно, очень ограничено; наибольшая глубина, на которую может опуститься человек внутрь Земли, равна примерно 1 *миле* (1609 м), штольня этой глубины имеется на золотом прииске в Южной Африке. Нефтяные скважины бурятся на глубину до 4 *миль* (около 6,5 км); разумеется, на такую глубину могут быть опущены и приборы, позволяющие получить информацию о свойствах горных пород на этих глубинах.

Очень интересные мысли по поводу природы центральной части Земли были недавно высказаны Рамсеем³. В противоположность обычной точке зрения, утверждающей, что ядро Земли железо-никелевое с плавающим на поверхности силикатным расплавом, Рамсей предполагает, что сердцевина Земли образована оливином, который превратился под действием чудовищного давления порядка 1,4 млн. *атм* в некую металлическую субстанцию с плотностью около 10. Для обоснования этой теории Рамсей изучил существующие соотношения среди планет солнечной системы и выяснил, что только две самые малые планеты — Марс и Меркурий по своим размерам недостаточно велики, чтобы создать давление в 1,4 млн. *атм*, согласно расчету необходимого для создания ядра. Металлические и неметаллические состояния элементов известны и в лабораторных условиях. Серое олово является неметаллическим веществом при плотности 5,75 г/см³. Подвергая серое олово действию высокого давления, мы получаем белую металлическую разновидность олова с плотностью 7,28 г/см³. Мышьяк обладает желтой модификацией, соответствующей низким давлениям с плотностью 2,0 г/см³, и металлической модификацией, соответствующей высокому давлению с плотностью 5,73 г/см³. Фосфор образует при низких давлениях желтую модификацию с плотностью 1,82; при высоких давлениях фосфор становится черным и приобретает плотность 2,70 г/см³. Е. Вигнер и Г. Хантингтон⁴ подсчитали, что для превращения водорода в соответствующую металлическую форму требуется применение давления около 250 000 *атм*.

Другие геологические проблемы могут найти свое разрешение осуществлением синтеза минералов в лабораторных условиях при высоких давлениях и высоких температурах. Значение синтеза минералов не ограничивается только геологическими приложениями, а имеет также, конечно, и промышленное применение; в качестве примера можно указать на недавно осуществленный синтез алмазов и нитрида бора кубической модификации. При синтезе минералов желательно использование катализаторов или минерализаторов. При высоких давлениях и высоких температурах все окислы и силикаты, по-видимому, обладают заметной растворимостью в воде. Поэтому возможно, что вода является наиболее важным минерализатором. Вместе с тем можно указать довольно большое число других материалов, которые могут быть использованы для этих целей; среди них оказываются различные соли, особенно те из них, которые

содержат азот, фтор, двуокись углерода и водород. В оборудовании для получения высоких давлений, которое я использовал, было возможно изготовлять вмещающий сосуд или капсулю из тантала, никеля или другого металла, которые свободно пропускают водород, когда контейнер достаточно нагрет. В связи с этим одной из возможностей скомпенсировать непрерывную утечку водорода из зоны реакции является соответствующее уменьшение объема.

Поскольку реакции, идущие при высоком давлении, развиваются в непрерывно уменьшающемся объеме, представляется почти всегда возможным предусмотреть схему для синтеза желаемого продукта при высокой температуре и высоком давлении. Рассмотрим, например, следующую реакцию, приводящую к образованию окиси алюминия.



Поскольку высокие давления имеют тенденцию превращать «открытые» структуры в структуры, соответствующие «плотной упаковке», и заставляют атомы группироваться в положения, определяемые максимумом трехмерной симметрии, всякие системы, отличные по своей симметрии от кубической или плотно упакованной гексагональной, являются заслуживающими внимания объектами изучения при высоких давлениях и высоких температурах, потому что в этом случае остается возможность образования системы с более высокой плотностью.

В этой связи уместно рассмотреть синтез материалов высокой твердости. Твердость — это свойство, появляющееся в результате существования высокой плотности энергии связи и наличия высокой симметрии. Мерой высокой плотности энергии связи является плотность так называемой энергии сцепления. Плотность энергии сцепления определяется как тепло испарения вещества, рассчитанное на один кубический сантиметр. В тех случаях, когда мы не располагаем такими сведениями, относительное значение плотности энергии связи может быть получено путем деления точки кипения данного вещества на его молярный объем. Графит и алмаз имеют наивысшую плотность энергии сцепления по отношению к остальным известным веществам. Тем не менее графит очень мягок, тогда как алмаз является наиболее твердым из всех известных веществ. Причина этого заключается в том, что графит не удовлетворяет второму требованию — высокой трехмерной симметрии связей. Карбиды, нитриды, бориды, окислы и сульфиды элементов, расположенных вблизи от углерода и кремния, а также некоторые тяжелые металлы периодической системы, обладают большой энергией сцепления. Некоторые из этих веществ, полученные в обычных условиях, не обладают высокой симметрией связей. Поскольку применение высоких давлений заставляет связи занять положение, соответствующее наивысшей трехмерной симметрии, применение высоких давлений и высоких температур к некоторым из этих материалов может привести к образованию до сих пор неизвестных материалов чрезвычайно высокой твердости. Недавно осуществленный синтез материала, именуемого «боразон», является ярким примером такой возможности.

Мне кажется, что в области металлургии имеются великолепные перспективы для экспериментальной работы с высокими давлениями и высокими температурами. Хорошо известно, что рассчитанное разрушающее усилие для многих металлов оказывается в $10^2 \div 10^4$ раз больше определенного экспериментальным путем. Разрушающее усилие является свойством, очень чувствительным к структуре вещества; это означает, что значение разрушающего усилия в значительной мере определяется вакантными

местами, дислокациями, остроугольными и тупоугольными границами и т. д. Удаление вакансий и пр. должно приводить к увеличению величины разрушающего усилия для металлов. Такое удаление должно также вести к уменьшению объема материала; а так как приложение высокого давления в общем действует в направлении уменьшения объема, то влияние высокого давления в этом смысле может оказаться благоприятным. Несомненно, существуют определенные «активационные барьеры», препятствующие перемещению вышеупомянутых объектов. Эти барьеры могут быть уменьшены при использовании высокой температуры и катализаторов (флюсов); следовательно, требуемое удаление дефектов может быть осуществлено с разумной скоростью.

Большинство металлов является поликристаллическими веществами. Это обстоятельство является второй причиной, вызывающей заниженные значения разрывающего усилия по сравнению с теоретическими. Конечно, монокристаллы имели бы меньший объем, чем поликристаллы, так как плотность границ зерен, примерно, на 10% меньше, чем плотность самих зерен. С границами зерен связано также определенное количество свободной энергии. Применение высоких давлений благоприятствует уменьшению границ зерен и росту монокристаллов из поликристаллов.

Горячая обработка металлов является совершенно неизбежным процессом в современной промышленности. Создание желаемых свойств металлов путем термической обработки в общем производится разогреванием материала, например стали, до достаточно высокой температуры, при которой происходят определенные превращения. Затем материал закаляют (быстро охлаждают до достаточно низкой температуры). Эта закалка приводит к образованию желаемой структуры материала. В этом случае температура (для заданного состава) является единственной переменной величиной, находящейся в распоряжении металлурга. Разумеется, в качестве еще одной переменной может быть введено давление и в качестве примера можно указать следующую последовательность операций, обеспечивающих получение заданных свойств металла:

1. Металл нагревается до определенной температуры при давлении в 1 атм.
2. Затем металл подвергается действию высокого давления.
3. Далее температура уменьшается и, наконец,
4. давление понижается.

Эта последовательность операций, возможно, создаст такие свойства, которые невозможно получить никаким другим путем.

Высокие давления открывают новые возможности для технической кристаллизации. Обычно металлы получают охлаждением расплава. Однако можно получить металл, оставляя температуру неизменной, но увеличивая давление. В многокомпонентных системах такая процедура может привести к совершенно неожиданным результатам.

В настоящее время объем материала, который может быть подвергнут действию высокого давления и высокой температуры, довольно мал, практически этот размер не превышает нескольких кубических сантиметров. С экономической точки зрения тем самым подразумевается, что материалы, полученные при высоких давлениях, должны быть достаточно ценными.

На ум приходят две категории материалов, удовлетворяющих этому требованию: это алмазы или другие материалы аналогичной твердости и медикаменты, или другие биологические материалы. Весьма возможно, что некоторые непосредственные, но сложные перестановки в сложнейших молекулах, имеющих существенное значение для биологии, могут быть произведены только путем применения высокого давления.

Давление порядка 200 000 *атм* очень сильно влияет на величину температуры плавления вещества. Например, недавно было отмечено⁵ понижение точки плавления германия на 600° С. Безусловно, германий является исключением из общего правила, согласно которому точка плавления увеличивается с ростом давления. Точка плавления некоторых огнеупоров благодаря применению высоких давлений возрастает, примерно, на 1000° С. Это обстоятельство открывает возможность работы при более высоких давлениях со значительно большими температурами, чем температуры, доступные при нормальном давлении. Фактически становится вполне возможным работать с «жидким» огнеупором, если применяется значительное давление. Жидкость может течь лишь постольку, поскольку в ней имеются «дыры», в которые могут устремляться молекулы. При давлении в 200 000 *атм* число дырок в расплавленном огнеупоре может быть резко снижено, и тем самым материал становится чрезвычайно вязким.

Исследование поведения точек плавления различных веществ при высоких давлениях имеет немалое значение, потому что оно может пролить некоторый свет на старый вопрос о том, может ли существовать критическая точка между жидкостью и твердым телом, аналогичная критической точке между газом и жидкостью.

Высокие давления увеличивают электрическую проводимость большинства металлов, примерно, на 20% на 100 000 *атм*. Однако проводимость некоторых металлов возрастает в тех же условиях, примерно, на 400%. Это явление, безусловно, стоит в одном ряду с тем фактом, что в общем действие высокого давления сходно с действием низкой температуры. В связи с этим встает вопрос, возможна ли сверхпроводимость при достаточно высоких давлениях?

Очевидно, многочисленные возможности применения высоких давлений при высоких и низких температурах открываются в атомной физике, геологии, химии, физике и других отраслях науки.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Hall, H. Tracy, Proceedings of symposium, High-temperature—a tool for the future (1956).
 2. Впервые обнаружено Бриджменом. Proc. Amer. Acad. Arts and Sci. 81, 165 (1952).
 3. Nature 168, 177 (1951).
 4. Journal Chem. Phys. 3, 764 (1935).
 5. Hall, H. T. Journ. Phys. Chem. 59, 1144 (1955).
-