

KEMIJA POD EKSTREMNIMI POGOJI

Matic Lozinšek^{1,2}, Blaž Alič,¹ Mirela Dragomir³, Kristian Radan³

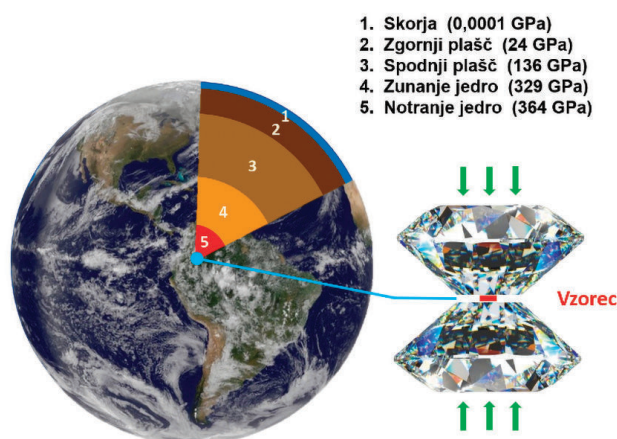
¹ Odsek za anorgansko kemijo in tehnologijo (K1), Institut »Jožef Stefan«, ² Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani, ³ Odsek za elektronsko keramiko (K5), Institut »Jožef Stefan«

Snov pod visokim pritiskom

Snov, ki nas obkroža je v veliki meri izpostavljena le ozkemu razponu temperatur in pritiskov. Ti pogoji se le malo odmikajo od specifičnih vrednosti temperature in tlaka, ki jih po IUPAC imenujemo standardni pogoji (angl. standard ambient temperature and pressure) – to je 25 °C in 1 bar. A snovni svet okoli nas, s katerim smo vsakodnevno v stiku, je le izjemno majhen delež snovi v vidnem vesolju. Že na Zemlji veljajo standardni pogoji temperature in tlaka le v ozkem pasu površja. Večina snovi, ki

sestavlja naš planet, je izpostavljena visokim temperaturam in tlakom v območju gigapaskalov (1 GPa = 10 000 bar) (slika 1). Glavnina našega znanja o snovi pa izvira iz eksperimentov, opravljenih pod bolj ali manj standardnimi pogoji. Čeprav je pritisk zelo pomembna in uporabna termodinamska spremenljivka, pa ostaja njegov potencial pri raziskavah še precej neizkoriščen.

Zanimiva je primerjava temperaturnega razpona, ki ga navadno uporabljamo pri sintezah v laboratoriju, z mogočim tlačnim razponom. Medtem ko je pri temperaturi ta do nekaj 1 000 K, ali 3 rede velikosti, pa lahko v sodobnih celicah z diamantnimi nakovali presežemo 100 GPa oziroma kar 11 redov velikosti!



Slika 1: Z uporabo celice z diamantnimi nakovali (DAC), lahko poustvarimo tlačne razmere v središču Zemlje

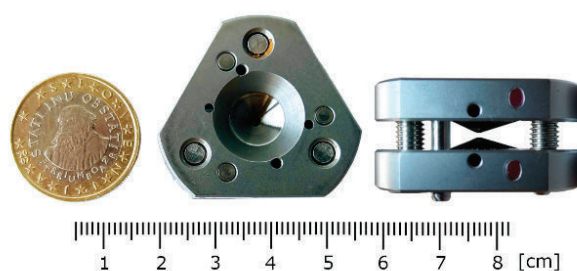
Pod takšnimi pogoji tlak znatno vpliva na kemijo, reaktivnost in strukturo spojin [1], ki so sicer dobro znane in okarakterizirane pod navadnimi pogoji.

Da ima visok tlak lahko presenetljive učinke na snov, se je mogoče prepričati že z bežnim pregledom največje literature. Smrdljivi vodikov sulfid, H_2S , postane konvencionalen BCS-superprevodnik pri 90 GPa in pri temperaturi $-70\text{ }^\circ\text{C}$ [2]. Ta antarktična temperatura je bila rekord za superprevodnost vse do letos, ko je bila odkrita spojina LaH_{10} , ki je superprevodna pri temperaturah od $-23\text{ }^\circ\text{C}$ do $-13\text{ }^\circ\text{C}$ in tlakih od 170 GPa do 200 GPa [3,4]. Tlak lahko vpliva tudi na stereoelektronske lastnosti molekul v kristalu. Pri policikličnem derivatu anulena, se je pokazalo, da tlak zniža resonančno energijo, kar vodi v delno lokalizacijo ene od resonančnih konfiguracij te aromatske spojine [5]. Pod visokim pritiskom lahko dobimo presenetljive rezultate s še tako vsakodnevno snovjo, kot je sladkor. V tem primeru je bila odkrita dolgo iskana druga polimorfna kristalna oblika saharoze [6]. Ekstremni pogoji vodijo do zanimivih kemijskih transformacij. Na primer, amonijak, NH_3 , pod visokim pritiskom avtoionizira in preide v ionsko spojino amonijev amid, $NH_4^+NH_2^-$ [7], k-kristal benzen-heksafluorobenzen pa se pretvori v fluorografan [8].

Pod visokim tlakom je tako mogoče pripraviti spojine in materiale, ki jih še ne poznamo in ki jih ni mogoče sintetizirati pod običajnimi pogoji [9]. Celo spojine, za katere na podlagi kemijske intuicije domnevamo, da jih sploh ni mogoče tvoriti, lahko nastanejo pod ekstremnimi pogoji (Na_3Cl , Na_2Cl , Na_3Cl_2 , $NaCl_3$, $NaCl_7$ [10]). Visok pritisk lahko vodi tudi do še nekaterih zanimivih fizikalnih pojavov, kot so na primer metalizacija (vodik [11]), že omejena superprevodnost (H_2S [2], LaH_{10} [3,4]), tvorba elektridov (natrij [12], Na_2He [13]), elektronski in magnetni fazni prehodi in drugo. Lahko se celo izkaže, da snovi, ki nastanejo pod visokimi pritiski obstanejo tudi pri navadnih pogojih, torej da so metastabilne. Najbolj znan primer snovi, za katero to velja, je ogljik, ki se globoko v Zemljinem plašču, pod visokimi pritiski in temperaturami pretvori v diamant. Najobstojnejša oblika ogljika pri standardnih pogojih je namreč grafit.

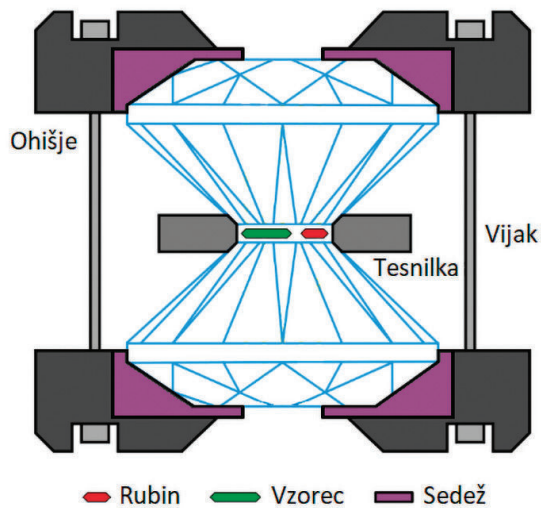
Kako DAC ustvari visok tlak?

Celica z diamantnimi nakovali, za katero se je uveljavila okrajšava DAC (angl. Diamond Anvil Cell), je dokaj preprosta naprava, ki na enostaven način omogoča doseganje izjemno visokih pritiskov. Poznamo več različnih izvedb celic z diamantnimi nakovali, ki so bile razvite za različne vrste raziskav in so prilagojene specifičnim eksperimentalnim tehnikam. Najpogosteje srečamo celice tipa Merrill-Bassett, ki zaradi svoje velikosti in zasnove omogočajo širok nabor spektroskopskih in difrakcijskih analiz [14] snovi, izpostavljenih visokim tlakom (slika 2).



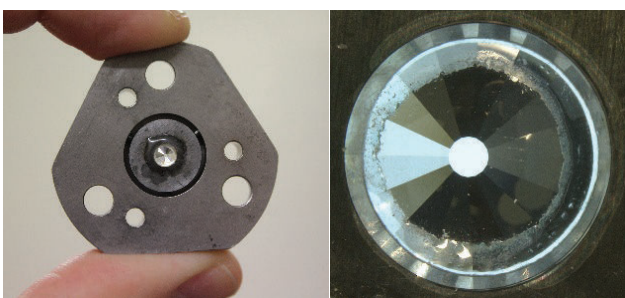
Slika 2: Celica z diamantnimi nakovali tipa Merrill-Bassett, ki je primerna za rentgensko difrakcijo na monokristalu v primerjavi z evrskim kovancem

Merrill-Bassett DAC sestavljajo štiri glavne komponente, in sicer: dvodelno jekleno ohišje z vijaki, dva sedeža, navadno iz volframovega karbida, dva diamanta z odrezanima konicama in kovinska tesnilka (slika 3).



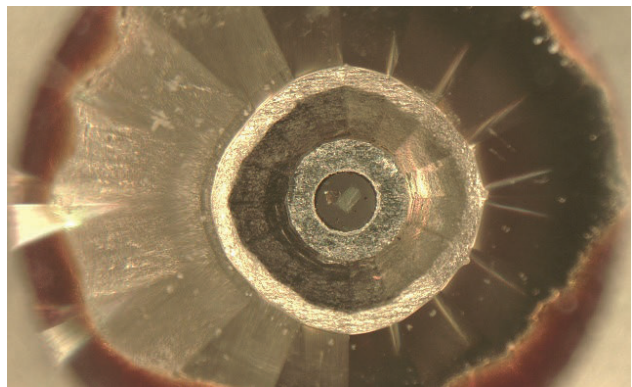
Slika 3: Shematski prikaz celice z diamantnimi nakovali, ki ga sestavlja ohišje z vijaki ter dva sedeža, v katera sta vpeti diamantni nakovali. Zrcalno orientirana diamanta skupaj s tesnilko tvorita visokotlačno komoro. Vzorec pod pritiskom lahko analiziramo preko odprtih v sedežih in skozi diamantna nakovala. Shema ni v merilu – diamantna nakovala, tesnilka, vzorec in rubin so zaradi preglednosti prikazani močno povečani v primerjavi z ohišjem in sedežema.

Oblika diamantov, ki se uporablja v DAC še najbolj spominja na klasični briljantni rez, a s pomembno razliko v tem, da je konica prirezana. Spodnja ploskev diamantnega nakovala, kjer se ustvarja visok tlak, se imenuje kaleta. Diamant je s svojim širšim delom vpet oziroma nalepljen v sedež, slednji pa v jekleno ohišje, kar je polovica simetrične celice (slika 4).



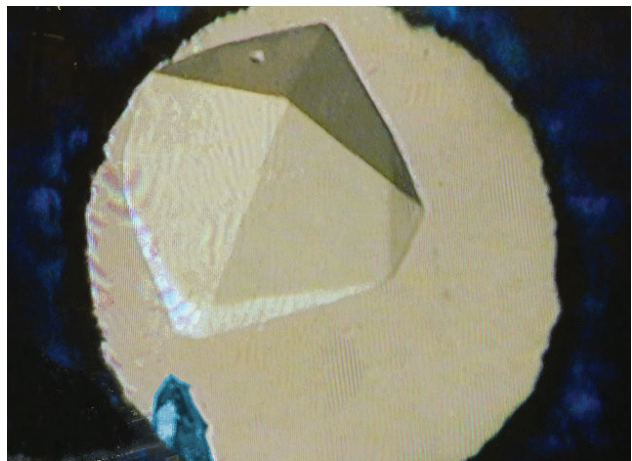
Slika 4: Levo: Polovica ohišja z diamantnim nakovalom premera 4 mm, nalepljenim v sedež. Desno: Diamantno nakovalo s 16 fasetami in kaletom premera 0,6 mm.

Med kaletu diamanta je vstavljena še kovinska tesnilka navadno iz renija, volframa ali nekaterih vrst nerjavečega jekla. V kovinsko tesnilko je izvrtana luknja premera 50–300 μm , kamor se poleg preiskovane snovi vstavi tudi »senzor« pritiska in hidrostatski medij, ki zagotavlja hidrostatske pogoje in enakomeren pritisk na vzorec (slika 5). Tlak povečujemo z



Slika 5: Pogled skozi diamantno nakovalo, ki ima premer kaleta 600 μm . Luknja v tesnilki iz volframa pa ima premer 300 μm . V njej se poleg tekočega hidrostatskega medija in manjšega drobca rubina (levo) nahaja še monokristal ksenonove spojine.

zelo pazljivim rahlim privijanjem vijakov kovinskega ohišja, ki potiska diamanta skupaj.

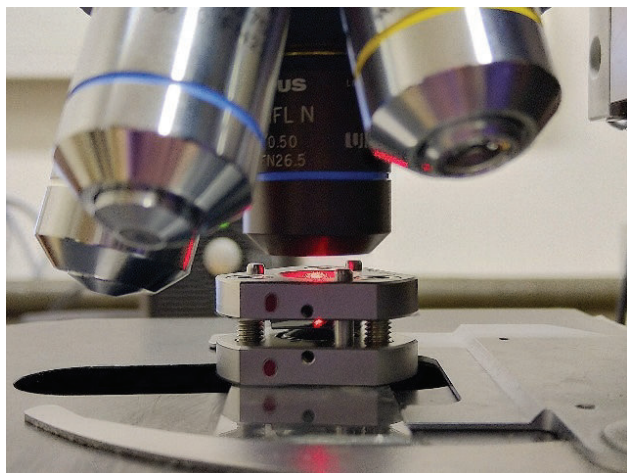


Slika 6: Kristal ledu VI v DAC, ki je nastal iz tekoče vode pri sobni temperaturi in pritisku približno 1 GPa, fotografiran skozi diamantno nakovalo pod mikroskopom. V spodnjem levem kotu je viden drobec rubina, s katerim se določa tlak v celici. Premer luknje v tesnilki je 300 μm .

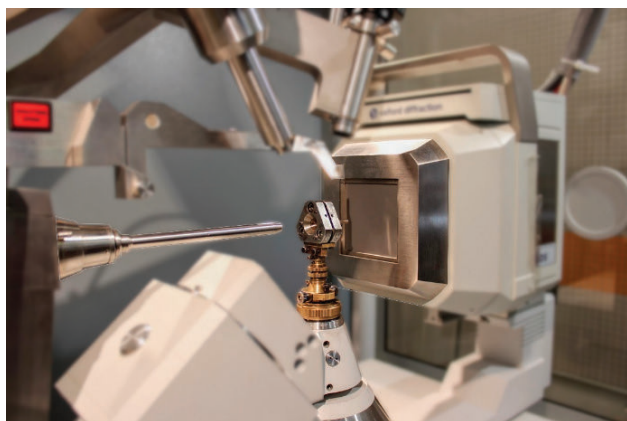
Ekstremnim pritiskom navkljub pa je celica z diamantnimi nakovali izjemno varna, saj je prostornina komore za vzorec le delček mikrolitra. Specifične oblike in rezi diamantov omogočajo doseganje pritiskov v območju kilobarov pa vse do nekaj megabarov, na primer 400 GPa (4 000 000 bar), kar je pritisk v samem jedru našega modrega planeta (slika 1).

Za meritve doseženega tlaka je bilo vzpostavljenih več metod. Najbolj priljubljen »senzor« pritiska v celici z diamantnimi nakovali je kar drobec rubina (sliki 5 in 6). Rubin pri osvetljevanju z zeleno lasersko svetlobo namreč fluorescira. Valovna dolžina izsevanne svetlobe pa je odvisna od tlaka, pod katerim se nahaja rubin.

Za raziskovanje snovi pod visokimi pritiski torej poleg diamantov potrebujemo še rubine. Takšen seznam »laboratorijske opreme« pa zagotovo pritegne pozornost tudi za znanost povsem nezainteresirane družčine.



Slika 7: Celica z diamantnimi nakovali pod mikroskopom ramanskega spektrometra



Slika 8: Merrill-Bassett DAC, nameščen na goniometer monokristalnega rentgenskega difraktometra, omogoča določanje kristalne strukture snovi pod visokim pritiskom

Prednost preučevanja snovi pod visokimi tlaki v celici z diamantnimi nakovali je tudi v tem, da lahko vzorec, izpostavljen ekstremnim pogojem, direktno opazujemo in preiskujemo z različnimi spektroskopskimi in difrakcijskimi metodami. Diamanti namreč prepuščajo širok razpon elektromagnetnega valovanja in tako omogočajo direktno oziroma *in situ* fizikalno-kemijsko karakterizacijo vzorcev pod visokim pritiskom (sliki 7 in 8).

Z raziskavami snovi pod izjemno visokimi pritiski v celicah z diamantnimi nakovali se bomo na Institutu »Jožef Stefan« ukvarjali avtorji pričujočega prispevka v okviru laboratorija za kemijo pod ekstremnimi

pogoji, čigar ustanovitev je omogočil Direktorjev sklad 2019.

Literatura:

- [1] W. Grochala, R. Hoffmann, J. Feng, N. W. Ashcroft: The Chemical Imagination at Work in Very Tight Places. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007), 3620–3642
- [2] A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, S. I. Shylin: Conventional Superconductivity at 203 Kelvin at High Pressures in the Sulfur Hydride System. *Nature*, 525 (2015), 73–76
- [3] M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, R. J. Hemley: Evidence for Superconductivity above 260 K in Lanthanum Superhydride at Megabar Pressures. *Phys. Rev. Lett.*, 122 (2019), 027001
- [4] A. P. Drozdov, P. P. Kong, V. S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. F. Balakirev, D. E. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz, M. I. Eremets: Superconductivity at 250 K in Lanthanum Hydride under High Pressures. *Nature*, 569 (2019), 528–531
- [5] N. Casati, A. Kleppe, A. P. Jephcoat, P. Macchi: Putting Pressure on Aromaticity along with *in situ* Experimental Electron Density of a Molecular Crystal. *Nat. Commun.*, 7 (2016), 10901
- [6] E. Patyk, J. Skumiel, M. Podsiadło, A. Katrusiak: High-Pressure (+)-Sucrose Polymorph. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012), 2146–2150
- [7] T. Palasyuk, I. Troyan, M. Eremets, V. Drozd, S. Medvedev, P. Zaleski-Ejgierd, E. Magoš-Palasyuk, H. Wang, S. A. Bonev, D. Dudenko, P. Naumov: Ammonia as a Case Study for the Spontaneous Ionization of a Simple Hydrogen-Bonded Compound. *Nat. Commun.*, 5 (2014), 3460
- [8] Y. Wang, X. Dong, X. Tang, H. Zheng, K. Li, X. Lin, L. Fang, G. a. Sun, X. Chen, L. Xie, C. L. Bull, N. P. Funnell, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, J. Chen, D. K. Hensley, G. D. Cody, Y. Ren, H. H. Lee, H.-k. Mao: Pressure-Induced Diels–Alder Reactions in C_6H_6 - C_6F_6 Cocrystal towards Graphane Structure. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58 (2019), 1468–1473
- [9] L. Zhang, Y. Wang, J. Lv, Y. Ma: Materials Discovery at High Pressures. *Nat. Rev. Mater.*, 2 (2017), 17005
- [10] W. Zhang, A. R. Oganov, A. F. Goncharov, Q. Zhu, S. E. Boulfelfel, A. O. Lyakhov, E. Stavrou,

- M. Somayazulu, V. B. Prakapenka, Z. Konôpková: Unexpected Stable Stoichiometries of Sodium Chlorides. *Science*, 342 (2013), 1502–1505
- [11] R. P. Dias, I. F. Silvera: Observation of the Wigner-Huntington Transition to Metallic Hydrogen. *Science*, 355 (2017), 715–718
- [12] Y. Ma, M. Eremets, A. R. Oganov, Y. Xie, I. Trojan, S. Medvedev, A. O. Lyakhov, M. Valle, V. Prakapenka: Transparent Dense Sodium. *Nature*, 458 (2009), 182–185
- [13] X. Dong, A. R. Oganov, A. F. Goncharov, E. Stavrou, S. Lobanov, G. Saleh, G.-R. Qian, Q. Zhu, C. Gatti, V. L. Deringer, R. Dronskowski, X.-F. Zhou, V. B. Prakapenka, Z. Konôpková, I. A. Popov, A. I. Boldyrev, H.-T. Wang: A Stable Compound of Helium and Sodium at High Pressure. *Nat. Chem.*, 9 (2017), 440–445
- [14] A. Katrusiak: High-Pressure Crystallography. *Acta Crystallogr.*, A64 (2008), 135–148