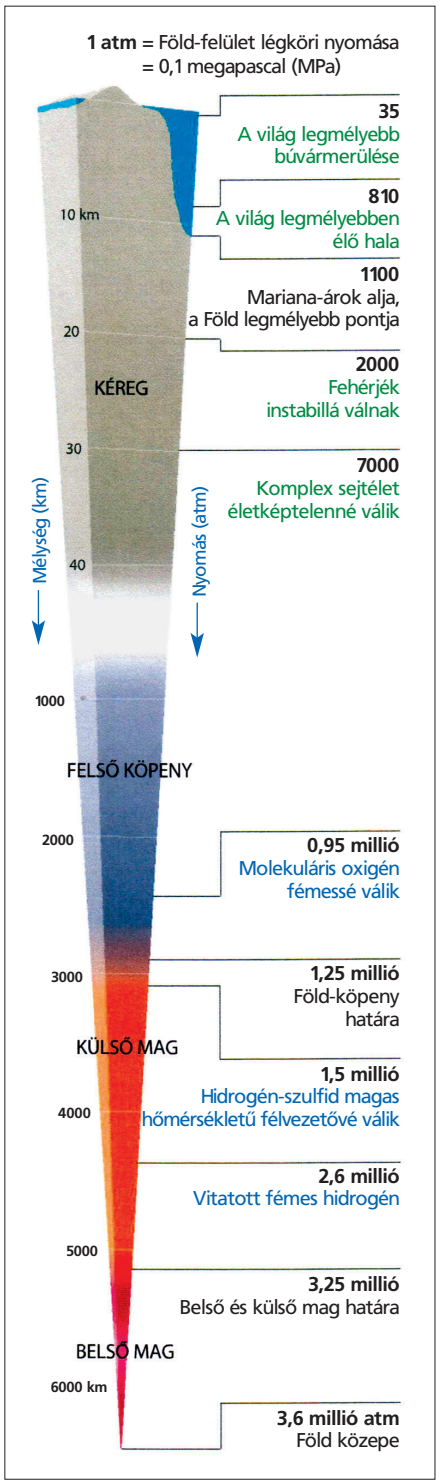
Braun Tibor
ELTE Kémiai Intézet, MTA Könyvtár és Informatikai Központ | braun@mail.iif.hu

Gyémántsatuba szorított kémia

Atomok és molekulák viselkedése nagy nyomáson

Bevezetés

Azzal a megjegyzéssel kell kezdenünk, hogy a kémiáról szóló tudásunk és ismereteink java olyan tanulmányokból származik, amelyeket a Föld közeli légköri vagy ahhoz hasonló nyomáson végeztek. Ennek tudatában tekintetbe kell vegyük, hogy a világegyetem anyagának nagy része sokkal nagyobb nyomáson létezik például az űrben és/vagy a csillagokban, vagy a Föld belsejében **(1. ábra)**. Mint az ábrán látható, minél mélyebben hatolunk a Föld központja felé, annál nagyobb a nyomás és annál változatosabb a kémia. A kémia az atomok legkülső elektronjaival „foglalkozik", amelyek meghatározzák a molekulák és szilárd testek kötéseit, reaktivitását és szerkezetét. Ha egy tipikus szilárd testet vagy folyadékot néhány százezer atmoszféra nyomásnak teszünk ki, moláris térfogata körülbelül 50%-kal csökken. Amint a megabár nyomásértéket elérjük (ez kb. 1 000 000 atm, 100 GPa), az átlagos atomtávolságok körülbelül kettes faktorral csökkenhetnek. Várhatóan nagy változások történnek a külső elektronhéjakban is extrém nagy nyomáson, és ezek lényeges változást okoznak a kémiai és fizikai tulajdonságokban. Ismert, hogy nagy nyomások az atomi, molekuláris és elektronszerkezetekben valóban bekövetkeznek, és felvetődik az is, hogy az elemek periódusos rendszere változtatásra szorulna magas nyomásos körülmények között. Egyszerű példaként vehetjük az olyan tipikus alkáliföldfémeket, mint a Ca és Sr, amelyek földi környezetben teljesen zárt fcc szerkezetűek. Azonban P > 200 kbar (20 GPa) nyomás bcc szerkezetűvé változtatja a Ca-t az atomok alacsonyabb koordinálásával. Hasonló átmenet történik kisebb nyomásnál (3,5 GPa) a Sr-nál. Ez a változás a nyomás alatt történő 3d és 4f elektronhéjak keveredéséből adódik, és a Ca-t és Sr-t nagy nyomáson alkáliföldfémből átmenetifém jellegűvé változtatja. Ilyen változások a kémiai reaktivitásban vagy szilárd anyagszerkezetekben jelentős változásokhoz vezethetnek a preferált oxidációs állapotokban, valamint szokatlan vegyértékeket és kötéseket idézhetnek elő. Érdekes lenne arra gondolni, hogy milyen eltéréseket okozhatott volna, ha több mint 195 évvel ezelőtt *Mengyelejev* tekintetbe vehette volna a nagy nyomásnál bekövetkezhető változásokat **(2. ábra)**.



1. ábra. A Föld keresztmetszete [1]

Mint a címben is jelöltük, ebben a dolgozatban a nagy nyomású kémiát szeretnénk röviden körbejárni. A téma hatalmas irodalmából csak áttekintést adhatunk annak érdekében, hogy az olvasó képet nyerjen a nagy nyomások előállításáról és a nagy nyomású kémiai kutatás legérdekesebb aktuális kérdéseiről. Mielőtt a részletekre rátérnénk, röviden bemutatjuk a nagy nyomások mértékegységeit és a berendezéseket, amikkel ezek a nyomások főleg laboratóriumi körülmények között létrehozhatók.

Nagy nyomások

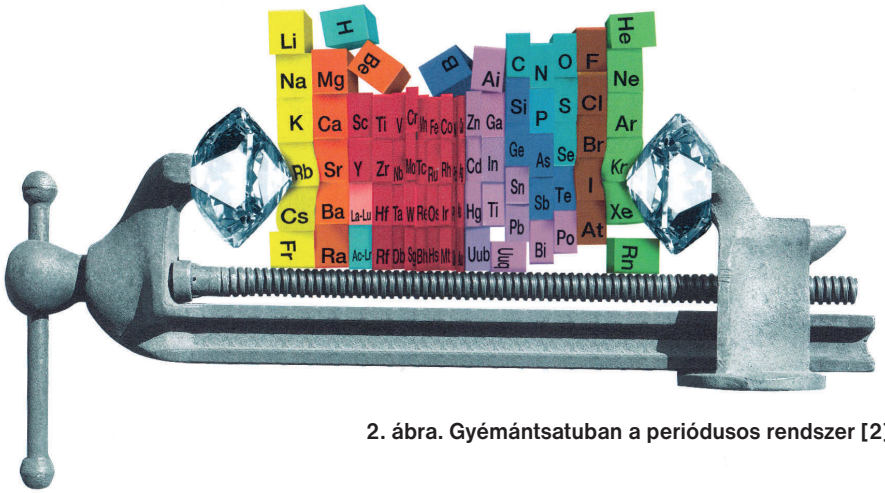
A nagy nyomású kémia extrém nyomásokon is folyhat, ezek elérhetik a 10 000 bart (10^9 pascal) a szilárd, folyadék és gáz fázisokban. 1 bar 10^6 dyn/cm^2 vagy 0,9869 atm. A bár többszörösei a kilobár (1 kbar = 10^3 bar = 10^8 Pa) és a megabár (1 Mbar = 10^6 bar = 10^{11} Pa). Az **1. táblázat** a nyomásmértékegységeket és összefüggéseiket mutatja be.

Nagy nyomások előállítása

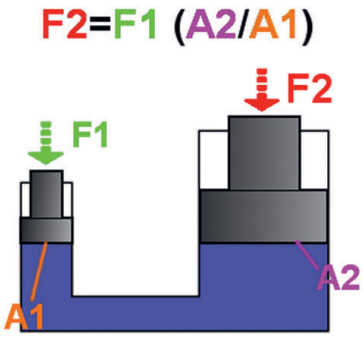
Részletezés helyett a nagy nyomások előállítására itt csak lehetőségeket, illetve berendezéseket említenénk meg. Az egyik a hidraulikus prés, amit az angol *Bramah* talált fel már 1705-ben, és ami a Pascal-elv szerint működik, azaz aszerint, hogy egy zárt rendszerben a nyomás állandó. Egy ilyen rendszer alapján a présben egy szivattyúként működő dugattyú szerény mechanikai erővel gyakorol nyomást egy megfelelően nagyobb felületű dugattyúra **(3. ábra)** [4]. A gyakorlatban az ilyen elven

	pascal Pa	bár bar	technikai atmoszféra at	fizikai atmoszféra atm	torr és mmHg	font per négyzethüvelyk psi
1 Pa	≡ 1 N/m²	10^{-5}	$10{,}197 \cdot 10^{-6}$	$9{,}8692 \cdot 10^{-6}$	$7{,}5006 \cdot 10^{-3}$	$145{,}04 \cdot 10^{-6}$
1 bar	100 000	≡ 106 dyn/cm²	1,0197	0,98692	750,06	14,504
1 at	98 066,5	0,980665	≡ 1 kp/cm²	0,96784	735,56	14,223
1 atm	101 325	1,01325	1,0332	≡ 101 325 Pa	760	14,696
1 torr	133,322	$1{,}3332 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3595 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3158 \cdot 10^{-3}$	≡ 1 mmHg	$19{,}337 \cdot 10^{-3}$
1 psi	$6{,}89476 \cdot 10^{3}$	$68{,}948 \cdot 10^{-3}$	$70{,}307 \cdot 10^{-3}$	$68{,}046 \cdot 10^{-3}$	51,715	≡ 1 lbf/in²

1. táblázat. Nyomásmértékegységek [3]



2. ábra. Gyémántsatuban a periódusos rendszer [2]



3. ábra. A hidraulikus prés elve: minél nagyobb a dugattyúk felületei között a különbség, annál nagyobb a nyomás [4]

4. ábra. Hidraulikus prések [4,5]

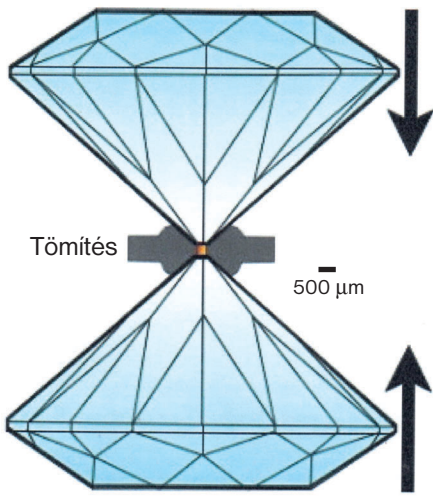
működő prések több tonna súlyúak (**4. ábra**), és a nagy nyomású kémiai kutatásban nem, vagy alig használatosak.

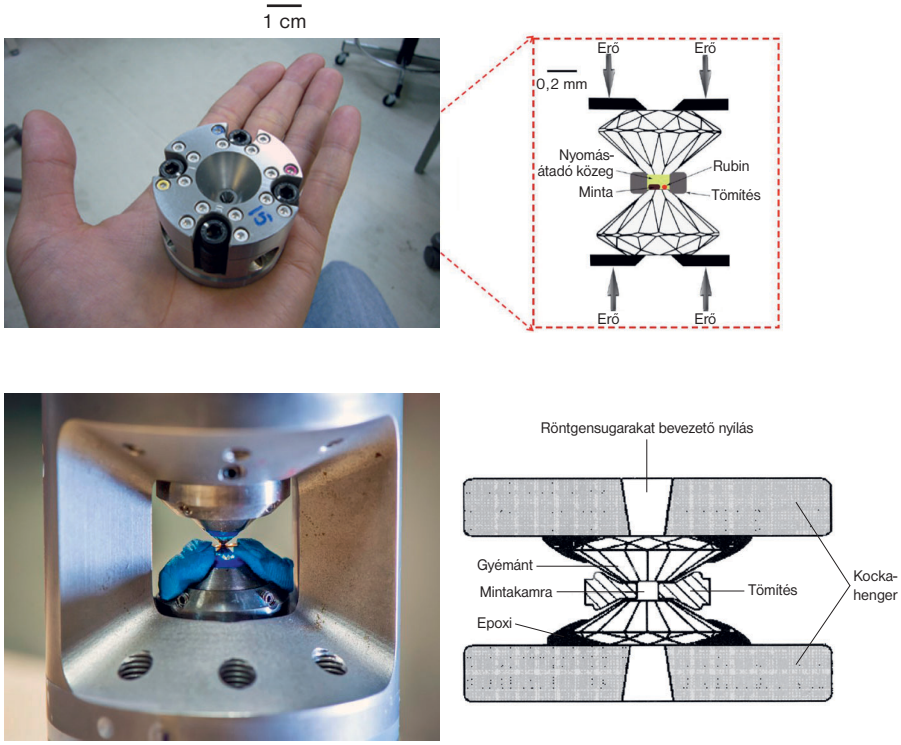
A berendezés, amit a nagy nyomású kémia kezdetétől használ, elvileg a következő összefüggés szerint működik:

$$\text{Nyomás} = \frac{\text{Erő}}{\text{Felület}}$$

Ennek a másik berendezésnek az elve lényegében hasonló a fentebb leírt préséhez, kivéve, hogy a nyomás felerősítéséhez nagyságrendekkel csökkenti a felületet, amire az erő hat. Egy ilyen berendezés például 1000 tonna nyomóerőt is gyakorolhat egy 346,44 mm² felületű, 10 mm-es oktaéderes testre, körülbelül 8,31 GPa-nyi nyomást hozva létre a testben. Összehasonlításul: egy nagyobb felületre az elsőnek említett hidraulikus prés szerény 0,3 GPa-t tudna kifejteni. A másodikként leírt berendezés 2 briliáns (gyémánt) legalsó facettája egymásra helyezésével, mint a későbbiekben látni fogjuk, nagyon nagy nyomást tud előállítani. Egy így összeállított berendezést az angol nyelvű szakirodalom *Diamond Anvil Cell (DAC)*-nek nevez. Ez szó szerinti magyar fordításban „gyémántüllő cella" lenne. Sajnos az angol „anvil" fordítása „üllő" lévén, a magyar nyelvben mást jelent, és félrevezető lenne. Jelen szerző a jobb érthetőség érdekében a *diamond anvil*-t *gyémántsatura* magyarosította (**2. ábra**). A továbbiakban a gyémántsatut az angol *diamond anvil* megfelelőjeként fogjuk használni. Az **5. ábra** elvileg két, körülbelül 0,25 karátos briliáns fazettái egymásra helyezését ábrázolja, míg a **6. ábra** a gyémántsatu felépítésének vázlatát mutatja be. A nagy nyomások kémiai kutatása, mérése során, amikor a gázokra gyakorolt ha-

5. ábra. A gyémántsatu működési elve [6]





6. ábra. A gyémántsatu felépítése [7]

tásukat vizsgálják, a tenyérnyi méretű **(6. ábra)** gyémántsatut a vizsgált gázzal töltött, teljesen légmentes dobozba helyezik. Látható, hogy a gyémántsatuba szorított anyagmennyiség körülbelül annyi lehet, amennyi a két egymásra helyezett briliáns közötti 100–300 µm-es „kamrába” belefér.

A szakirodalom szerint egy jól megépített gyémántsatu egyszerűen kezelhető, csavarok forgatásával (szorításával) több mint 300 GPa nyomást is létre tud hozni. Ez a nyomás például nagyobb, mint a Föld belső magjában uralkodó nyomás **(1. ábra)**.

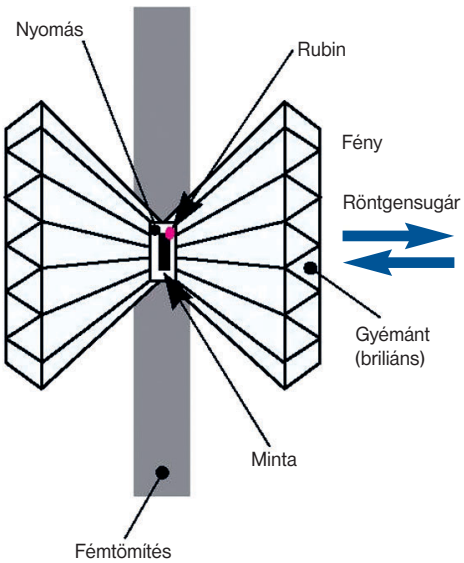
A gyémántsatuban létrehozott nyomás mérése

Több lehetőség áll rendelkezésre nagy nyomások mérésére. Ezek közül példaként csak egyet említünk. Annak érdekében, hogy a gyémántsatuban létrehozott nyomás mérhető legyen, a vizsgált anyagminta mellé a gyémántsatuba egy referencia anyagot helyeznek, aminek valamilyen mérhető tulajdonsága ismert módon reagál a nagy nyomásra. Ezt általában „nyomáskalibrálásnak”, vagy „nyomásskálának” nevezik. Ilyen anyag, illetve tulajdonság a rubinkristály, illetve annak fluoreszcenciája (lásd a piros pöttyöt a **6. ábrán**). A rubin oxidionokkal körülvett Cr^{3+}-ionokból áll, és a Cr^{3+}-ionok vegyértékelektronjai szobahőmérsékleten, lézersugárral megvilágítva 694 µm-nél fluoreszcenciát hoznak létre. Amikor a rubin nyomás alá kerül, az oxidionok közelebb kerülnek a Cr^{3+}-ionokhoz, így a fluoreszcencia-vonal eltolódik. A gyémántsatuba szorított rubin lézersugarakkal való átvilágítása közben, a fluoreszcencia hullámhosszát mérve, ki lehet számítani a gyémántsatuban fennálló nyomást. [8]

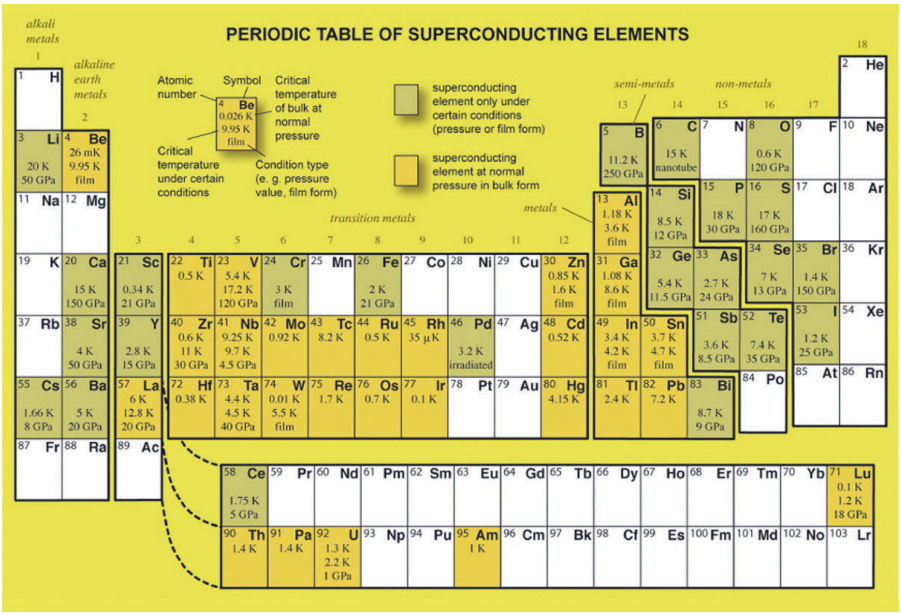
A gyémántsatuban létrehozott termékek azonosítása

Mint a **7. ábrán** látható, a gyémántsatubriliánsokba oldalról vékony csatornák (lásd a kék nyilakat) fúrhatók. Ezeken keresztül mérhetők különböző műszeres analitikai és szerkezetkutató módszerek alkalmazásakor a bevezetett vagy kibocsátott jelek. A **7. ábrán** a röntgendiffrakciós nyomásmérés szerepel. De alkalmazható például az infravörös spektroszkópia, a Raman-spektroszkópia, a Brillouin-szóródás, vagy az ultrahangos interferometria is. [9] Meg kell még említenünk, hogy a nagy nyomás hatását az atomokon és molekulákon elméleti kémiai módszerekkel is tanulmányozták.

7. ábra. Gyémántsatuban képződött termékek analízise [9]



8. ábra. A szupravezető elemek periódusos rendszere [18]



Atomok, molekulák és vegyületek nagy nyomáson

A továbbiakban néhány válogatott példát szeretnénk bemutatni atomok, molekulák és vegyületek viselkedéséről a gyémántsatu által létrehozható nagy nyomáson. Normális (Föld közeli) nyomáson a fémes elemek a periódusos rendszerben jól meghatározott helyen szerepelnek. Nagyon nagy nyomáson azonban fémesedést mutattak ki olyan elemeknél, mint az oxigén [11,12], a halogének (jód és bróm) [13,14] és a nemesgázok [15]. Több esetben, különösen a periódusos rendszer IV. és V. csoportjába tatozó elemek esetében megfigyelték, hogy nagy nyomáson úgy viselkednek, mint ugyanazon csoportok nehezebb elemei. Nagyon nagy nyomáson az argon olvadáspontja magasabbá válik, mit a vasé. [16,17] Egyszerű fémek és félfémek, például a Rb, Sr, Ba, Te, Sn és Ga szokatlan diszproporcionálódási reakciókat mutatnak nagy nyomáson: különböző alrácsokat alkotnak, amelyekben az atomoknak különböző a formális oxidációs állapota. [17] Végül meg kell említenünk, hogy nagy nyomáson a periódusos rendszer számos eleme szupravezetővé válhat **(8. ábra)**. [18]

Utószó

A fentiekben be kívántuk mutatni a nagy és az extrém nagy nyomások létrehozására kidolgozott technológiát. Ez megvalósította a szobányi, nagyméretű présgépek **(4. ábra)** helyettesítését kisméretű, laboratóriumokban használható berendezésekkel **(6. ábra)**. Néhány választott példán hangsúlyozni szerettük volna az irodalmi „marokbaszorítás” hasonlatával élve egy új kémia, a gyémántsatuba szorított kémia kialakulásának kezdeteit. Meggyőződésünk, hogy a világűrben és a Föld mélyén lejátszódó folyamatok még jobb megértéséhez vezethet.

IRODALOM
[1] M. Chalmer, Elements at the extreme, New Scientist (2015) szeptember 12.
[2] Braun András grafikus fikciós alkotása
[3] https://hu.wikipedia.org/wiki/Nyom%C3%A1s
[4] https://en.wikipedia.org/wiki/Hydraulic_press
[5] https://en.wikipedia.org/wiki/Synthetic_diamond
[6] http://www.spring8.or.jp/en/news_publications/press_release/2010/100405/
[7] http://www.esrf.eu/exp_facilities/ID18/pages/technique/tech_hp.html
[8] H. K.Mao, J. Xu, P. M.Bell, Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar Under Quasi-Hydrostatic Conditions, J. Geophys.Res. (1980) 91, 4673.
[9] https://en.wikipedia.org/wiki/Mineral_physics
[10] M-S. Miao, Caesium in high oxidation states and as a p-block element, Nature Chem. (2013) 5, 846.
[11] Y. Akahama, H. Kawamura, D. Häusermann, M. Hanfland, O. Shimomura, New High-Pressure Structural Transition of Oxygen at 96 GPa Associated with Metallization in a Molecular Solid, Phys. Rev. Lett. (1995) 74, 4690.
[12] G. Weck, S. Desgreniers, P. Loubeyre, M. Mezouar, Single-Crystal Structural Characterization of the Metallic Phase of Oxygen, Phys. Rev. Lett. (2009) 102, 255503.
[13] N. Sakai, K.-I. Takemura, K. Tsuji, Electrical Properties of High-Pressure Metallic Modification of Iodine, J. Phys. Soc. Jpn. (1982) 51, 1811.
[14] A. San Miguel, H. Libotte, J. P. Gaspard, M. Gauthier, J. P. Itié, A.Polian, Bromine metallization studied by X-ray absorption spectroscopy, Eur. Phys. J. (2000) 17, 227.
[15] K. A. Goettel , J. H. Eggert, I. F. Silvera, W. C. Moss, Optical evidence for the metallization of xenon at 132(5) GPa, Phys Rev Lett. (1989) 62, 665.
[16] A. P. Jephcoat, Rare-gas solids in the Earth's deep interior, Nature (1998) 393, 355.
[17] P. F. McMillan, Chemistry at high pressure, Chem. Soc. Rev. (2006) 35, 855.
[18] C. Buzea, K. Robbie, Assembling the puzzle of superconducting elements: A Review, Supercond. Sci. Technol. (2005) 18, R1.

Mikor sérül a tudomány szabadsága?

Az európai tudományos akadémiákat összefogó ALLEA (All European Academies) és az európai tudományos akadémiaként működő Academia Europaea – Lovász László, az MTA elnöke meghívására – a Magyar Tudományos Akadémián rendezte első közös éves konferenciáját és közgyűlését.

A konferencia fő témája az volt, hogy milyennek ítélik a tudósok Európa jövőjét és fenntartható fejlődését a kulturális örökség, a szociális ellátórendszerek, az egészségügy, a gazdaság, a klíma és a tudomány területén.

Az ALLEA alelnöke, Ed Noort egy interjúban azt is kifejtette, hogy aggályos, ha a politika vagy a magáncégek – a finanszírozáson keresztül – megpróbálnak saját céljaik eléréséért beleszólni az akadémiai tevékenységbe. Arra kérdésre, hogy milyen hatással volt Donald Trump elnökké választása az európai tudományos életre, a következőt válaszolta: „Trumpnak nem elég levelet írni vagy tweetet küldeni, amit inkább nem is erőltetünk. Mint intézménynyel mi az amerikai Nemzeti Tudományos Akadémiával (NAS) vagyunk szoros kapcsolatban, amellyel kölcsönösen segítjük egymást. Amerikában jelenleg a legégetőbb problémát a klímaváltozáshoz való hozzáállás és az álhírek terjedése jelenti. Trump tevékenységének egyik legrosszabb következménye a tudomány hitelességébe vetett bizalom megrendítése. Jelenleg épp egy olyan munkacsoport megalapításán dolgozunk, amely a közvélemény tudományba vetett bizalmát vizsgálja az úgynevezett post-truth (valóság utáni) korszakban.”

FOTÓ: MTA.HU/SZIGETI TAMÁS

A tudományos élet kétsebességes Európájának lehetőségét latolgatva Ed Noort kijelentette: „A legaktívabb akadémiák Nyugat-Európában vannak. Ahogy kelet felé haladunk, ezek száma csökken, ami alól az MTA, az ALLEA egyik alapító tagja még kivétel. Az ALLEA filozófiája a szélesebb körű, Európán átívelő együttműködés kialakítása. Fontos, hogy legyen egy jó mérőeszköz, amivel össze lehet hasonlítani az országok tudományos teljesítményét. Ilyen lehet például az ERC (Európai Kutatási Tanács) grantjeinek rendszere. Az elnyert ERC-granteket tekintve Magyarország kiemelkedő helyen szerepel a régiójában.” *(mta.hu)*