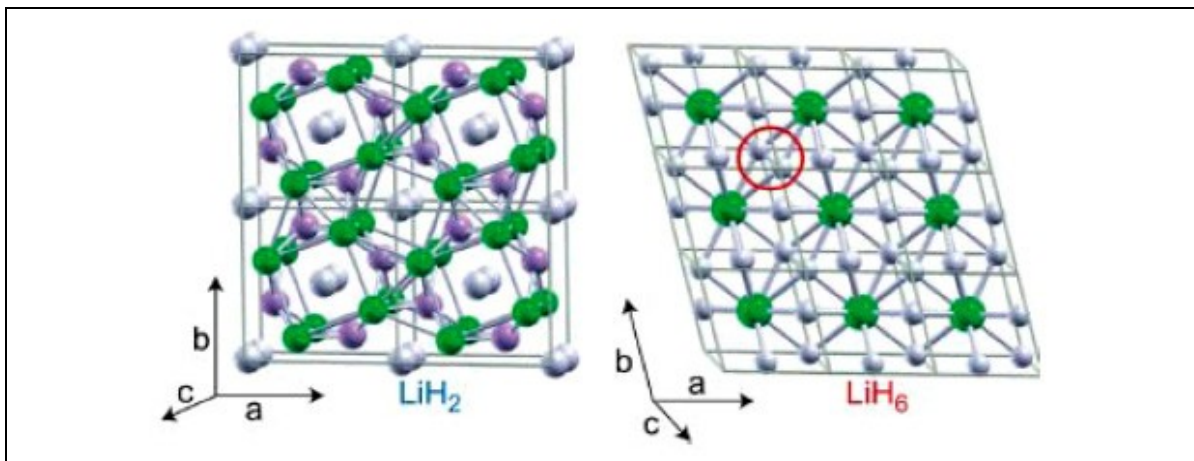


## Гидриды лития помогают изучать свойства металлического водорода

25.11.09 | [Физика](#), [Химия](#), [Юрий Ерин](#)



**Рис. 1.** Кристаллическая решетка металлических  $\text{LiH}_2$  и  $\text{LiH}_6$  под давлением 150 ГПа. Зеленым цветом показаны атомы лития. Фиолетовым — атомы водорода, связанные с литием. Белым цветом отображены атомы водорода, «принадлежащие» молекуле водорода  $\text{H}_2$ . Можно сказать, что оба гидрида лития представляют собой сплав двух металлов: первый металл образуют химически связанные атомы лития и водорода, второй — атомы, объединенные в молекулу  $\text{H}_2$ . Красным цветом на правом рисунке обведено одно из таких молекулярных объединений  $\text{H}_2$ . Структурные параметры  $\text{LiH}_2$  и  $\text{LiH}_6$  приведены в [дополнительных материалах](#) к обсуждаемой статье в *PNAS*

В нормальных условиях водород — газообразный диэлектрик. Согласно теоретическим предсказаниям, сжатый под давлением в 4 млн атмосфер водород должен перейти в металлическое состояние. Большой интерес к проблеме металлического водорода связан прежде всего с вероятным существованием в нём комнатнотемпературной сверхпроводимости. Кроме того, некоторые ученые предполагают, что в определенном интервале температур и напряженностей внешнего магнитного поля водород-металл будет сверхтекучим сверхпроводником — жидкостью с нулевой вязкостью и нулевым сопротивлением. Однако до сих пор подобный переход диэлектрик–металл в водороде не наблюдался, поскольку необходимое для такой трансформации давление находится на пределе экспериментальных возможностей. Американско-российская группа ученых предлагает для изучения экзотических свойств металлического водорода использовать «обогащенные» водородом гидриды лития —  $\text{LiH}_n$  ( $n$  = от 2 до 8). Компьютерное моделирование, проведенное исследователями, показало наступление металлической фазы в  $\text{LiH}_n$  при давлении, в 4 раза меньшем, чем требуется для водорода, то есть уже в технологически реализуемых условиях.

В периодической системе химических элементов водород находится в одной группе с щелочными металлами, и казалось бы, должен, как и они, обладать хорошей электропроводностью. Однако в нормальном состоянии (при комнатной температуре и атмосферном давлении) водород — диэлектрик. По-видимому, это логическое противоречие заставило Юджина Вигнера и Хилларда Хантингтона задаться вопросом, при каких условиях водород будет вести себя как металл. В 1935 году вышла их статья [On the Possibility of a Metallic Modification of Hydrogen](#), в которой высказывалась гипотеза,

что в водороде, сжатом до 25 ГПа (250 тыс. атмосфер, см. таблицу), будет наблюдаться переход диэлектрик–металл, то есть водород станет металлическим. Подчеркнем, что термин «металлический водород» подразумевает не твердое агрегатное состояние, а характер проводимости — низкое электрическое сопротивление. (Говоря об агрегатных состояниях водорода, на всякий случай напомним, что получить жидкий водород можно, охладив его до 20 К, а понижение температуры еще на 6 К переводит его в твердое состояние.)

#### Сравнительная таблица величин давлений

Примеры	Давление (в ГПа)	Давление (в атмосферах)
Атмосферное давление на поверхности Земли	0,0001	1
Давление на дне <a href="#">Марианской впадины</a>	0,109	1090
Давление в центре Земли	330–360	3,3–3,6 млн
Давление в центре Юпитера	3000–4500	30–45 млн

Интерес к получению металлического водорода подогрела теоретическая работа советских физиков во главе с Юрием Коганом, появившаяся в начале 70-х годов прошлого века. В ней доказывалось, что водород–металл — метастабильное вещество: будучи один раз получен под высоким давлением, после снятия давления он не превратится обратно в диэлектрик, а останется металлом. Правда, из статьи Юрия Когана и его коллег не было ясно, насколько продолжительным окажется существование металлического водорода.

Дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования показали, что оценка Вигнера и Хантингтона оказалась сильно занижена. Согласно современным представлениям, водород должен «металлизироваться» при давлении 400 ГПа (4 млн атмосфер). Достижимы ли сейчас такие давления? Есть два пути их получения — статическое сжатие с помощью алмазных наковален (подробности см. в обзоре: С. Блок, Г. Пьермарини. [Алмазные наковальни открывают новые возможности в физике высоких давлений](#), PDF, 2,81 Мб // УФН, 1979. Том 127, вып. 4, 705) и импульсное, реализуемое в течение короткого периода с помощью взрывной волны. В первом случае ученые способны «выжать» максимум около 300 ГПа, что недотягивает до теоретических оценок по «металлизации» водорода. Импульсное сжатие производит значительно большее давление, достигающее 1500 ГПа, однако имеет существенные недостатки. В этом процессе происходит сильный нагрев сжимаемого вещества, что позволяет исследовать объект лишь в его жидком состоянии. Помимо этого, такие сверхвысокие давления образуются в течение очень ограниченного времени (порядка микросекунды и меньше), поэтому физики-экспериментаторы не всегда успевают зафиксировать в полной мере необходимые для них характеристики изучаемого материала. Разумеется, ученые всеми возможными способами пытаются уменьшить паразитный нагрев в процессе импульсного сжатия и избежать перехода вещества под давлением в жидкость.

Долгое время существенного прогресса в этом направлении не наблюдалось, однако совсем недавно, в 2009 году, сотрудники [Ливерморской национальной лаборатории](#) усовершенствовали импульсный способ, научившись получать давление более 1000 ГПа без значительного увеличения температуры — так что вещество остается в кристаллическом (твердом) состоянии. Благодаря этой технологии ученые изучили

механические свойства алмаза, сжатого до 1400 ГПа (подробности эксперимента вместе с описанием методики достижения таких давлений без существенного температурного эффекта можно найти в статье [Diamond at 800 GPa](#) в журнале *Physical Review Letters*).

## Эксперименты по «металлизации» водорода

Первые намеки на переход диэлектрик–металл в водороде появились в 1969 году. Группа советских физиков-экспериментаторов, возглавляемых Леонидом Верещагиным из [Института физики высоких давлений](#), при температуре 4,2 К и давлении около 100 ГПа (статический способ) наблюдала скачкообразное уменьшение электрического сопротивления водорода на 6 порядков (в миллион раз). Правда, исходя из этих данных, идентифицировать водород как металл ученые не решились, назвав свою статью [Возможность перехода водорода в металлическом состоянии](#) (PDF, 103 Кб).

Из работ, которые близки к нашему времени, стоит упомянуть исследования американских ученых из Ливерморской национальной лаборатории в середине 90-х годов прошлого века. Используя импульсное сжатие (температура составляла около 3000 К), они [обнаружили](#) уменьшение сопротивления жидкого водорода в 10 тыс. раз при увеличении давления от 93 до 140 ГПа. Правда, говорить, что в этом эксперименте наблюдался переход водорода из диэлектрического состояния в металлическое, по-прежнему нельзя: дополнительное исследование внутренней структуры показало, что он так и не стал металлом. Фактически, всего лишь имела место жидкость с типом проводимости, напоминающим металлическую.

Один из последних значимых экспериментов в этой области был осуществлен в 1998 году. Сжимая статическим образом твердый водород до 342 ГПа (3,42 млн атмосфер), группа ученых из США так и [не увидела](#) в нём признаков металлической проводимости. Заметим, что приложенное давление приблизительно было равно давлению в центре Земли (см. таблицу).

Итак, подведем промежуточный итог. Несмотря на локальные достижения, прямых свидетельств «металлизации» водорода нет до сих пор.

## Чем интересен металлический водород?

Попытки получения металлического водорода важны не только для фундаментальной науки, но и связаны с потенциальными прикладными аспектами его использования. Особое внимание к металлическому водороду привлекла [работа](#) американского физика-теоретика Нэйла Ашкрофта, датированная 1968 годом. Отталкиваясь от уже созданной на тот момент теории сверхпроводимости БКШ (Бардина–Купера–Шриффера), он представил расчеты, согласно которым металлический водород оказывается высокотемпературным сверхпроводником. Причем его критическая температура  $T_c$  (температура перехода из нормального состояния в сверхпроводящее) должна быть на уровне комнатной! С учетом предполагаемой метастабильности металлического водорода (см. выше) в нашем распоряжении может оказаться вожделенное вещество с комнатнотемпературной сверхпроводимостью. Между прочим, последние теоретические работы в этой области лишь укрепляют гипотезу Ашкрофта (см. новость [Металлический водород — сверхпроводник с наибольшей критической температурой?](#), «Элементы», 09.07.2008).

Но это еще не всё. Как оказалось, металлический водород может обладать и другими экзотическими физическими свойствами. Егор Бабаев, Асле Судбё и тот же Нэйл Ашкрофт в статье [A superconductor to superfluid phase transition in liquid metallic hydrogen](#) (доступной также [здесь](#)), опубликованной в 2004 году в журнале *Nature*, обнаружили, что

в металлическом водороде в присутствии внешнего магнитного поля возникает уникальный фазовый переход «сверхпроводник — сверхтекучая жидкость». Более того, в определенном интервале температур и напряженности магнитного поля водород представляет собой жидкостью с нулевой вязкостью и одновременно с нулевым сопротивлением — то есть является сверхтекучим сверхпроводником.

В общем, дело осталось за малым — добиться «металлизации» водорода.

## Обогащение веществ водородом — путь к его «металлизации»

И вот здесь ученые изобрели обходной путь — для решения проблемы «металлизации» были задействованы соединения, содержащие водород в большом количестве. Первым, кто догадался о таком альтернативном подходе, снова был Нэйл Ашкрофт. Он [предложил](#) использовать гидриды элементов из 4-й группы периодической системы Менделеева — кремния, олова, германия. По мнению Ашкрофта, силан ( $\text{SiH}_4$ ), герман ( $\text{GeH}_4$ ) и гидрид олова ( $\text{SnH}_4$ ) должны становиться устойчивыми стабильными металлами при давлениях, в несколько раз меньших 400 ГПа, необходимых для получения металлического водорода. Кроме этого, вышеупомянутые соединения, согласно некоторым расчетам, обязаны быть еще и высокотемпературными сверхпроводниками. Например, гидрид олова, как следует из [этой](#) работы, — стабильный металл в интервале давлений от 70 до 160 ГПа, имеющий критическую температуру перехода 80 К при 120 ГПа.

Что касается экспериментов, то не далее как в 2008 году ученые из Германии, Канады и России [обнаружили](#) у силана, сжатого приблизительно до 100 ГПа, сверхпроводимость с  $T_c = 17$  К. Конечно же,  $\text{SiH}_4$  оказался далеко не комнатным сверхпроводником, да и высокотемпературным его назвать сложно. Тем не менее данный эксперимент подтвердил гипотезу Ашкрофта о возможности изучения металлического водорода и его высокотемпературной сверхпроводимости с помощью веществ, обогащенных водородом.

Среди исследований подобного рода выделяется свежая теоретическая работа американо-российской команды ученых [A little bit of lithium does a lot for hydrogen](#), опубликованная в журнале *Proceedings of the National Academy of Sciences*. В числе авторов — всё тот же Нэйл Ашкрофт, а от России — Артём Оганов и Андрей Ляхов. Авторы статьи, используя компьютерное моделирование, показали, что гидриды лития могут помочь решить проблему «металлизации» водорода. Читателя может смутить множественное число в словосочетании «гидриды лития», так как известно, что литий и водород одновалентны, а значит, и гидрид лития может быть только один —  $\text{LiH}$ . На самом деле никаких противоречий нет. Численные расчеты, выполненные учеными, свидетельствуют о существовании еще семи гидридов лития с общей формулой  $\text{LiH}_n$  ( $n = \text{от } 2 \text{ до } 8$ ) с металлическим характером их проводимости. В нормальных условиях эти соединения «жить» не могут, однако сверхсильное сжатие делает литиевые гидриды метастабильными, а некоторые из них — даже стабильными веществами. Как утверждают исследователи, чтобы гидриды лития стали устойчивыми или почти устойчивыми металлами, к ним нужно применить давление приблизительно 100 ГПа. Эта величина, во-первых, в 4 раза меньше, чем та, что требуется для чистого водорода, а во-вторых, что самое главное, находится в диапазоне давлений, спокойно получаемых статическим путем.

Особое внимание в статье авторы уделяют двум разновидностям гидридов —  $\text{LiH}_2$  и  $\text{LiH}_6$ . Область их стабильности начинается от 130 и от 140 ГПа соответственно. Кристаллические структуры гидридов лития, находящихся под давлением 150 ГПа, изображены на рис. 1. В обеих решетках видны «одинокие» атомы (отмечены белым цветом), образующие молекулы водорода. Сжатие этих «одиноких» атомов и порождает металлический водород. Грубо говоря,  $\text{LiH}_2$  и  $\text{LiH}_6$  представляют собой как бы сплав двух

металлов. Первый металл состоит из нераздельно связанных между собой атомов лития и водорода, а второй — из молекул  $H_2$ .

Мы уже неоднократно упоминали о металлическом водороде в контексте высокотемпературной сверхпроводимости. Возникает вопрос: будет ли сверхпроводящим семейство литиевых гидридов и если да, то какова критическая температура? Авторы статьи сосредоточили свое внимание на  $LiH_6$ , поскольку это наиболее перспективный высокотемпературный сверхпроводник. Они вычислили, что [температура Дебая](#) этого члена семейства при давлении 100 и 300 ГПа чрезвычайно велика — 4200 и 5165 К соответственно.

Каково значение температуры Дебая для сверхпроводимости? Чтобы это понять, совершим небольшой экскурс в теорию этого явления. На микроскопическом уровне причина сверхпроводимости — объединение всех электронов проводимости вещества в куперовские пары. Притяжение между электронами возникает за счет взаимодействия между ними и кристаллической решеткой фоонов (безмассовых частиц — квантов колебательного движения атомов кристаллической решетки) и носит название электрон-фоонного. «Силу» электрон-фоонного притяжения определяют безразмерной величиной — константой электрон-фоонного взаимодействия. Обычное кулоновское отталкивание между электронами никуда не делось — просто в сверхпроводнике оно слабее, чем электрон-фоонное взаимодействие. В теории сверхпроводимости кулоновское взаимодействие характеризуется специальной безразмерной константой, именуемой псевдопотенциал Мореля–Андерсона, или кулоновский потенциал. Именно через псевдопотенциал Мореля–Андерсона — вместе с константой электрон-фоонного взаимодействия и температурой Дебая — выражается формула Макмиллана для  $T_c$  сверхпроводника, у которого куперовские пары образуются за счет фоонов. Чем выше температура Дебая, чем больше константа электрон-фоонного взаимодействия и чем меньше потенциал кулоновского отталкивания, тем выше критическая температура вещества

Ученые в обсуждаемой работе говорят об очень сильном электрон-фоонном взаимодействии. Наряду с очень высокой дебаевской температурой логично ожидать и высокую  $T_c$ . И хотя авторы статьи не приводят значение критической температуры, благодаря формуле Макмиллана можно эту температуру оценить. Пусть константа электрон-фоонного взаимодействия равна 2 (это действительно очень сильное притяжение), а псевдопотенциал Мореля–Андерсона равен типичному значению для металлов, то есть 0,13. Для  $LiH_6$ , сжатого до 100 и 300 ГПа, получим  $T_c = 426$  и 524 К. Это более чем на 100 и 200 К выше, чем комнатная температура!

Конечно же, приведенные числа выглядят немного спекулятивно, так как, например, константа электрон-фоонного взаимодействия и величина кулоновского потенциала взяты лишь приблизительно. Однако впервые речь идет о веществах, содержащих водород, как о действительно высокотемпературных сверхпроводниках, чья критическая температура не уступает  $T_c$  чистого водорода. К тому же данная статья также впервые предсказывает «металлизацию» соединений, сильно обогащенных водородом по сравнению с гидридами элементов из 4 группы периодической системы. И, что тоже немаловажно, давления, необходимые для этого, находятся в технологически достижимых пределах.

**Источник:** Eva Zurek, Roald Hoffmann, N. W. Ashcroft, Artem R. Oganov, Andriy O. Lyakhov. [A little bit of lithium does a lot for hydrogen](#) // PNAS. October 20, 2009. V. 106. P. 17640–17643.