

般核弹小很多。但是,我们在这里也要指出,中子弹并不是什么“干净”的核武器,而且和所有的“新式武器”一样,中子弹的作用是有有限度的,也是可以防御的。

首先,中子弹的作用是有有限度的。当1千吨当量的通常核弹爆炸时,正如表2中数据所示,在距爆心一公里处,早期核辐射可以产生致死剂量(500伦姆)。假定中子弹放出的中子10倍于这样一个1千吨的普通核弹,它造成同样(500伦姆)剂量的半径有多大呢?对于核爆中释放出来,在空气中传播的中子,在距爆点 R 米处,每平方厘米面积上穿过的中子数可以用下面类型的式子表示:

$$N = \frac{C}{R^2} e^{-\frac{R}{100}} \text{ 个中子/厘米}^2, \quad (6)$$

式中 C 是一个比例常数,它和核弹所放出的中子总数成比例。根据(6)式,可以计算,当 C 增加为10倍时,造成同样剂量(和同样 N 值相应)的距离会从 $R = 1000$ 增大为 1000α ,这里 α 由下列超越方程决定:

$$10 = \alpha^2 e^{\frac{1000}{100}(\alpha-1)}. \quad (7)$$

这方程之解不难用作图法求出为 $\alpha = 1.33$,可见,造成同样致死剂量(500伦姆)的距离,中子弹不过比相应的通常核弹增加了三分之一。这说明中子弹的作用是

有限度的。

其次,中子弹是否如它的吹嘘者鼓吹的那样是十分“干净”的呢?诚然,如上所述,中子弹的剩余核辐射应当是较小的。但是也不能完全避免放射性沾污和沉降。而且,由于它放出的大量中子辐射,还会使土壤中的各种元素,特别是钠和锰因俘获中子而感生放射性。另外,空气中的氮也会因俘获中子,通过 (n, p) 反应而产生放射性的碳-14。土壤中的感生放射性可能在空中爆炸后,最初沉降尚未发生之前就在地面出现了,虽然这种感生放射性的衰减比沉降要快得多,但也使爆炸后某段时间要进入感生区的人员有遭受辐照的危险。而碳-14的半衰期长达5760年,更可以长期留存在自然界中起着放射性污染的作用。所以,中子弹也决不是什么“干净”的核武器。

最后,中子弹是可以防御的,对于一向以其“装甲师”和“坦克群”炫耀的苏修军事头目来说,中子弹确是一种很伤脑筋的武器,因为中子辐射很容易穿透二三十厘米厚的钢铁。但是,对于贯彻毛主席“深挖洞”方针的我国军民来说,中子弹也没有什么了不起。据估计,1米厚的泥土可以把中子辐射减小至其原有强度的3%(即约减小30倍)。所以,中子弹和通常核弹一样,也是可以通过深挖洞来进行防御和减小其损失的。

金 属 氢

徐济安 朱宰万

(中国科学院物理研究所)

一、引 言

自然界中,物质存在的形式是千变万化的。外界条件不同,物质的状态就不一样。例如,我们从不同的导电特性把物质分成绝缘体、半导体和导体。近代科学技术的发展,尤其是近代超高压技术的发展揭示出物质的导电特性不是一成不变的,一个绝缘体在足够大的压强下往往都可以变成半导体、导体。由于导电性是金属的特征,因此,我们常常把这种在压力下变成导体的现象叫做金属化。例如,良好的绝缘体——“塑料王”聚四氟乙烯的金属化压强是210—240千巴(1巴 $=10^6$ 达因/厘米 $^2=0.98692$ 大气压)。磷的金属化压强只是40—50千巴。而公认的半导体锗和硅,金属化压强分别是100千巴和125千巴。这些现象,证实了英国物理学家贝尔纳(J. B. Bernal)早在1925年提出的假设:任何材料在足够大的压强下就可以变成金属^[1]。

固体理论认为,金属的导电性是由于金属能带的满带和导带的交迭造成的。我们知道,每一个孤立原子都有它电子的能级(如图1中的1, 2)。在原子互靠近(即近邻原子间距离 r 减小)形成晶体时,能级就变成了能带,能带被电子占满的称为满带,没有电子的

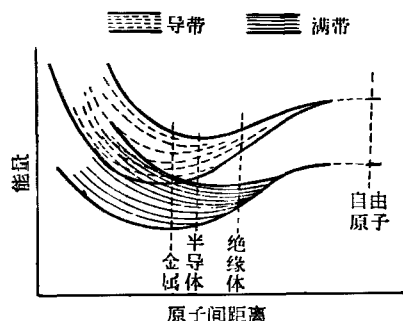


图1 原子间距离 r 与能量 E 的关系
能带是导带,在导带和满带之间由禁带分隔开,这时,

物质是绝缘体。而在禁带宽度不太大时，某些满带上的电子可以激发到导带去，于是，导带上就有了电子，同时在满带上出现了空穴，这些电子和空穴都可以对导电有贡献，这时，物质的导电行为出现了典型的半导体电导特征，物质属于半导体。而当 r 进一步减小时，禁带不复存在，满带与导带互相完全重叠起来，这时，物质就变成了金属。因此，对绝缘体施以压力，使物质内部原子间距离不断减小，最后，就使该物质金属化了。

这个向金属态转变的过程，也可以这样来理解：在自由原子状态下，电子属于原子，以电子云的形式在原子附近运动。当形成晶体时，如果这种情况没有发生很大变化，原子间相互作用很弱，电子仍局域在原子附近，这时，物质呈现绝缘体或半导体的特征。而在压力作用下，原子间距不断减小，原子间的相互作用就变得很强烈，最后，就有一些电子脱离各自的原子，成为公有化的电子，这时，物质就是金属。

氢是周期表第一号元素，由一个质子和一个电子组成，其原子半径为 $1a_B$ (玻尔半径)¹⁾，氢有三种同位素： H^1 (氢)， H^2 (氘) 和 H^3 (氚)，通常的氢是氢和氘的混合物。

在常温常压下，氢是分子气体，分子键长 $2l=1.4$ ，平均每原子键结合能 $\mathcal{E}_D = 0.08225$ 。20.36°K 时，气体氢液化，14.02°K 成为固体氢。

固体氢是分子晶体，就是说，在固氢晶格中，每一个格点都由一个氢分子占据。固体氢属于六角晶系，零压强下其晶格常数 $a = 3.76 \text{ \AA}$ ， $c = 6.13 \text{ \AA}$ 。而受应力状态的固体氢是面心立方结构，晶格常数 $a = 5.210 \text{ \AA}$ 。固氢的质量密度 $\rho_s = 0.089 \text{ 克/厘米}^3$ 。

1935 年威格纳 (E. P. Wigner)，亨廷顿 (H. B. Huntington)^[2] 计算表明，金属氢作为氢的金属相是可能存在的，而且，在不低于 400 千巴的压强下，固氢可以向金属氢转变，此后，不同的作者对这个问题进行了很多研究，预言金属转变压强在 0.25 到 18 兆巴之间。

二、金属氢的转变压强

从热力学可知，在发生由固氢向金属氢转变时，固氢(用下标 s 表示)和金属氢(用下标 m 表示)的化学势相等：

$$\mu_s = \mu_m. \quad (1)$$

在零温度下，

$$\mu = \mathcal{E} + p\mathcal{Q},$$

其中， \mathcal{E} 是能量， p 是压力， \mathcal{Q} 是体积。代入 (1) 式，有：

$$p = -(\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_s)/(\mathcal{Q}_m - \mathcal{Q}_s). \quad (2)$$

因此，求转变压强的问题就归结为求出金属氢和固氢的能量问题。

由于氢是周期表的 IA 族元素，金属氢的能量计

算很自然地一般都采用对一价碱金属能量计算获得成功的威格纳-塞茨 (T. Seitz) 元胞法。设想金属氢的结构与一般碱金属相同，是体心立方。这样，我们可以写出金属氢的能量：

$$\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_{mv} + \mathcal{E}_{mz}.$$

\mathcal{E}_{mv} 和 \mathcal{E}_{mz} 分别表示能量中的位能和零点振动能部分，而：

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{mv} = & c_1 Q^{-2/3} - c_2 Q^{-1/3} + c_3 - c_4 Q^{1/3} \\ & - c_5 Q^{2/3} + c_1 \ln Q, \end{aligned} \quad (3)$$

其中位系数 $c_1 = 2.87137$ ， $c_2 = 2.18909$ ， $c_3 = 0.447992$ ， $c_4 = 73.925 \times 10^{-4}$ ， $c_5 = 2.1856 \times 10^{-4}$ ， $c_6 = 82.5 \times 10^{-4}$ 。

固体氢的能量计算是这样考虑的：固体氢分子间的相互作用是玻恩排斥势和范得瓦耳斯吸引，考虑到分子取向的平均之后，分子间的相互作用势可以写成

$$p = a \exp(-bR) - cR^{-6}(1 + dR^{-2})e^{-400R^{-6}}, \quad (4)$$

其中 R 是分子中心距离， $a = 3.39$ ， $b = 1.85$ ， $c = 10.9$ ， $d = 10.6$ ，因子 $e^{-400R^{-6}}$ 是高压修正因子。

采用上述相互作用势，按面心立方结构，对所有氢分子求和就可以得到固氢的位能 \mathcal{E}_{sv} 。实际上，相距很远的氢分子的相互作用很小，只有近邻才有较大的

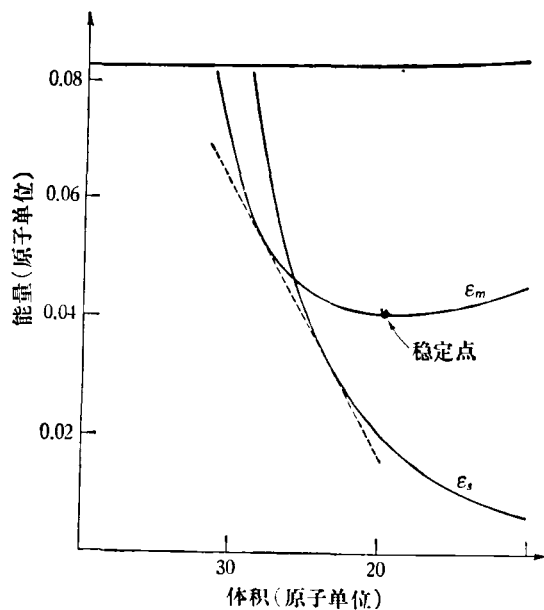


图2 金属氢和固氢的 $\mathcal{E}-Q$ 曲线

1) 为了讨论方便起见，本文中除特殊注明单位的数值以外，一般数据均采用原子单位制 $[a, u]$ ，在原子单位制中，电子质量 m ，电子电荷 e ，普朗克常数 k 都等于 1。 $[a, u]$ 的长度单位是玻尔半径 $a_B = \frac{\hbar^2}{mc^2} = 0.529177 \text{ \AA}$ ，能量单位是 $e^2/a_B = 27.2$ 电子伏 = 2 里德伯，压强单位是 $C^2/a_B^3 = 294$ 兆巴 = 2.89×10^8 大气压。

相互作用,由于排斥项 $a \exp(-bR)$ 收敛比较快,而范得瓦耳斯项收敛比较慢,所以,具体求和时,后面一项要考虑较多分子的作用。

由于氢的原子质量很小,能量计算中必须计入零点能 (\mathcal{E}_{mz} 和 \mathcal{E}_{sz}) 的影响,计算表明,这一项能量约为总能量的1/10。

应当指出,在计算金属氢和固氢能量时,能量零点应当一致,一般都把孤立氢分子作为能量零点。

用一些经验方程也可以计算固氢的能量。我们曾经采用穆尔斯 (Moorse) 势和状态方程方法。

这样,可以画出金属氢和固体氢的能量 e -体积 ρ 关系(图2)。由(2)可知,曲线的公切线的斜率就是转变压强 $p = 1.35$ 兆巴。

从图2可以看到,在 $\rho = 20.083$ 处,金属氢能量有一极小值,这对应着金属氢的零压原子体积,相应的零压密度是 0.562 克/厘米³。

表1列出了不同作者关于金属氢的计算结果。可以看到,预计的转变压强值偏差虽然很大,但都是几百万大气压的数量级,因此,金属氢的制备就给超高压物理和超高压技术提出了新的课题。

表1 不同作者的氢的金属转变压强计算值

作者	金属氢		固氢		转变压力 (兆巴)
	稳定点 密度 (克/厘米 ³)	结合能 [a,u]	转变点 密度 (克/厘米 ³)	转变点 密度 (克/厘米 ³)	
Wigner, Huntington	0.62	0.025			不低于 0.4
Kronig, Ko- rringa, De- Boer	0.47		0.8	0.4	0.7
Абрикосов			1.12	0.625	2.4
De Marcus	0.525				1.93
Carr		0.029			
Трубицын	0.57		1.40	1.0	4.6
Schneider			1.39		2.52
Neesse, Ro- ger, Hoover		0.0365	0.83	0.48	0.80
朱宰万, 徐济安	0.562	0.04146	0.926	0.668	1.35

三、金属氢的特性及其可能的应用

虽然,目前人类还没有获得金属氢,但是,从理论上和从液氢、固氢的实际应用上可以知道,获得金属氢,不仅有重大的理论意义,而且有广泛的应用的前景。总的说来,作为新的材料,金属氢是可能的高密度、高储能材料,高 T_c (超导转变温度)材料和高导电、导热材料。

1. 高密度、高储能材料

目前,液氢、固氢广泛应用于火箭技术。由于金属氢的密度达到 0.562 克/厘米³,比固氢 (0.089 克/厘米³) 高6.3倍,比液氢 (0.071 克/厘米³) 高7.9倍,因此,用作火箭燃料,就比固氢和液氢优越得多,有可能大大减小火箭的体积和重量,从而大大促进火箭技术的进展。

从计算可知,金属氢的结合能大约是 $414.6 \times 10^{-4} = 26$ 千卡/克分子,是 TNT 储能的24.7倍,因此,如果金属氢是亚稳定态的话,可以作为高爆炸力的炸药。

从金属氢的 ρ - ρ 关系可以计算金属氢的体弹性模量为 1.232 兆巴,假定其泊松比 $\sigma = 0.35$, 它的杨氏模量 $E = 1.109$ 兆巴,与铜相近。而从林德曼 (Lindermann) 方程可以算出,金属氢在常温常压下的熔点 $T_m = 408^\circ\text{K} = 135^\circ\text{C}$ 。由于金属氢的结合能与钠 (25.9 千卡/克分子) 相近,其沸点也应有相近的数值,因而可以估计,金属氢以表面蒸发的方式失去它的稳定性的可能不大。

由于氢可以燃烧,金属氢作为人类无污染的、取之不尽、用之不竭的新能源,很可能在航空、交通和燃料电池等各方面得到它的应用。

另外,氘是实现热核聚变的主要原料,由于金属氘密度高,实现热核聚变要求的点火条件可以降低,从而,金属氘的获得将大大加速受控核聚变的实现,使人类对能源的利用发生革命性的变化。同时,也可以为国防的现代化作出巨大的贡献。

2. 高 T_c 材料

我们知道,由于低温技术的发展,超导现象得到了广泛的应用,但是,目前超导转变温度最高的材料是铌三锗 (Nb_3Ge),其 T_c 值为 23.2°K ,所以超导材料都需要在液氮条件下使用。阿什克罗夫特^[3]指出:金属氢可能是室温超导体,也就是说,利用金属氢就可以把超导现象的应用从零下二百多度提高到室温附近,那么,利用金属氢就可以实现没有电力损耗的电力输送,不用低温装置的超导强磁场、储能线圈、高速磁悬浮列车、高灵敏的超导陀螺和超导天线等,从而大大开拓超导技术应用的前景。

我们从派恩斯的理论出发,考虑到阿什克罗夫特的修正,导出了金属氢的超导转变温度的公式。计算表明, T_c 在 80°K 左右,比阿什克罗夫特的预计数值低很多,但比铌三锗仍高出三倍以上。我们认为,金属氢的超导性质可能在液氮温度 (77°K) 附近实现,这对于超导技术的发展必然也会起着革命性的作用。

3. 高导电、导热材料

从塞曼方程出发可以计算金属氢在零压下的电阻

率为 0.638×10^{-6} 欧姆·厘米,比电的良好导体铜(1.692×10^{-6})还小。从高的导电性能可以预期金属氢具有良好的导热性能。计算表明,金属氢的热导率为 10.5 瓦/度·厘米,比铜大一倍以上。

我们知道,在宇宙空间存在很多所谓“氢星”,和地球一起属于太阳系行星的木星和土星就是这样的星球,它们的温度很低,内部压力很高,是金属氢存在的很有利的条件,同时,它们的强大的磁场,正好是金属氢存在超导性的证据。德马库斯^[4] (C. DeMarcus)认为,木星和土星金属氢含量分别达到 78% 和 63% 。金属氢良好的导热性表明,在这些星球内部,不应当有很大的温度不均匀性。

四、金属氢的研究现状

在1935年威格纳进行金属氢的计算的时候,认为实现金属氢转变所需的 40 万大气压是难以达到的。然而,近代超高压技术的发展提供了实现金属氢转变的条件。目前,在动态高压和静态高压两方面都取得很大进展。

动态高压是利用爆炸或高速冲击等办法,在样品内部产生强烈的冲击波。从而,瞬时达到很高的压力。利用这个办法很容易达到百万大气压以上,其缺点是一般作用时间太短。美国洛斯阿拉莫斯实验室^[5]采用磁压缩方法。他们用炸药引爆后压缩磁场,使磁场在瞬间达到很高的值(约一千万高斯),从而压缩放在内部的液氢(可以达到 $1-4$ 兆巴)。由于采用磁压缩,样品的温度升高比直接用炸药爆炸低得多,而且,作用时间也可以由爆炸的几十毫微秒达到 10 微秒左右。压缩时的测量表明,液氢在高压下变成了导电的金属氢。苏联的格里戈里耶夫(Ф. В. Григорьев)等采用炸药爆炸产生的激波直接压缩气体氢,发现氢的 p (压力)- ρ (密度)曲线在 $p = 2.8$ 兆巴处有一个拐点,他们认为,这正好对应着金属氢的相变点^[6]。

为了采用静态压缩的方法制备金属氢,考虑到需要达到兆巴以上的压强,因而,世界各国竞相制造大吨位的油压机作为实现兆巴压强的压力源。苏联高压物理和化学研究所为此设计了高五十米的五万吨压机,

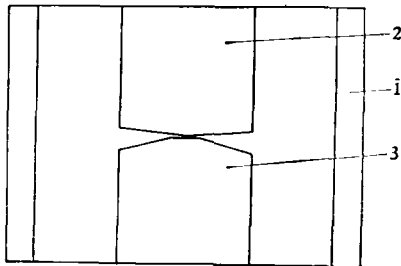


图3 金属氢静压实验装置

他们声称在这台压机工作以后就可以实现氢的金属化转变。

可是,首先实现氢的金属化转变的静态实验却是在精巧得多的金刚石尖顶型压力容器上完成的。1975年维尔夏金(Л. Ф. Верещагин)等^[7]发表的实验对固氢施加的总力不超过 30 公斤。

他们的实验装置如图3所示。在低温(4.2°K)装置1里放置一对聚晶金刚石。一个金刚石3磨成平面,固定于底面,另一个金刚石2磨成尖顶,它可以上下运动。在1中吹入氢气,就可以在2,3的表面生成一层很薄的固氢“霜”。这时,在2上加上砝码,2与3接触后就在接触点产生很高的压力。由于2的尖顶磨得很尖,接触面积很小,因此,在加上不到三十公斤的砝码时就可以产生金属氢转变。

图4,5,6是他们的实验结果。图4表明,在开始

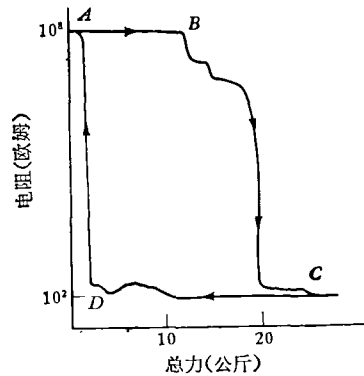


图4 金属氢转变的实验曲线

加压时(A点),由于固氢是绝缘体,2—3间的电阻很大,为 10^8 欧姆,一直加压到 20 公斤左右的B点时,固氢开始向金属氢转变,电阻开始下降,一直到C点完成了金属氢转变,以后卸压,金属氢保持到D点又转变成固氢。

图5表明,在完成金属氢转变后,卸压到D点时,

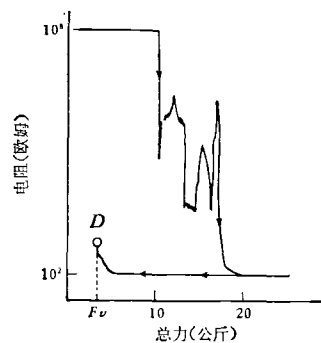


图5 在压力 F_0 时保持金属氢相

不再继续卸压,这时,金属氢相可以保持下来。因而,为了维持金属氢需要有一定的压力 F_0 。

在 F_0 的压力下升温,图 6 表示在升温到 20°K 以前时,可以保持金属氢相,而在更高的温度下,金属氢回复成固氢。这个实验不仅表明,金属氢可能是室温的不稳定相;同时也说明,在他们实验中的导电现象并不是短路造成,而是确实实现了氢的金属化相变。

五、结束语

维列夏金的实验,首次较好地完成了固氢的金属化转变,是人类在获得金属氢的问题上取得的重要进展。但是,由于高压容器的结构决定了金属氢的量十分少,也不能进行金属氢的物理性能测试。因此,要真正获得金属氢,还有很长的路程。

首先,为了要得到可以应用的金属氢,必须有足够的处在兆巴压强下的压力空间,而这一点,正是目前超高压技术努力的方向。

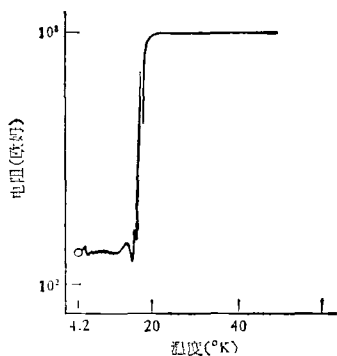


图 6 金属氢随温度增加而回复成固氢

另外,由于固氢的压缩率很大,目前的一些有可能达到很高压强的技术途径(比如分割球技术)很难以直接应用。因此,金属氢的研究的进一步开展,必然会引起高压技术的发展。

虽然,维列夏金的实验表明金属氢在常温常压下可能是不稳定的,但是,可能存在保持金属氢的临界温度和压强,这些值的大小显然是很重要的。另外,实验中金属氢量很少,是不是低于金属氢在常温常压下存在的临界晶核的大小? 这些问题有待于研究工作的进一步开展。

可以注意到在上面的讨论中,实现金属氢相变的考虑总是从固氢出发的。实际上,由于在氢的现有的各种相中,固氢能量最高,最接近金属氢的能量,以固氢作为始态,最利于实现金属氢转变。但是,是否存在其他的可能的途径呢?

我们知道,人们提出金属氢的问题并不是从威格纳的计算开始的。早在1869年格雷厄姆(Graham)研究钡-氢系的性质发现^[9],随着氢量的增加,钡-氢的力学性能、电阻等都连续地变化,同时,还保持金属的外

观和可观的延展性能。因此,他认为钡-氢系实际上是钡和氢的金属相组成的合金,这个氢的金属相,就称为“金属氢”。

近年来,对钡-氢系的研究表明,氢进入钡之后确实要交出它的部分电子。同时,虽然钡不是超导元素,但是,在钡中加入氢却引起了超导性:钡-0.8氢的 T_c 在 1°K 以上,而氢量达到0.9时, T_c 就超过了 5°K 。而用钡铜合金做成箔,用离子注入法注入氢, T_c 可以达到 16.6°K 。这种结果,有人认为正是由于金属氢的高 T_c 造成的。

巴拉诺斯基(B. Baranowski)^[9]测定了钡的晶格常数随氢量增加的情况。根据他的实验,我们计算了钡中氢原子的体积,计算表明,这个数值为 20.2 (原子单位体积: a_0^3) 与金属氢的原子体积 20.083 十分接近,而明显地区别于氢的负离子体积 $60-100$,这表明,在钡中氢确实可能是以金属氢的形态存在着。

实际上,基于在高压下把碳(石墨)转变成金刚石的实践中常采用一些能与碳生成化合物的金属作触媒从而大大降低转变压强的情况,我们曾经设想,通过一些氢的化合物来制备金属氢有可能不需要那么高的压强,同时,也可能在常压下把金属氢稳定下来。虽然,初步的估计表明,金属氢不可能从钡-氢系中在压力作用下分解出来。

国外,也有类似的考虑,吉尔曼(J. J. Gilman)^[10]曾设想用氢化锂和氟化氢产生一种新的物质——锂二氢氟(LiH_2F),这样,可能在氟化锂的格子里形成稳定的金属氢晶格。

虽然,新的始态的考虑还没有取得成功,但是,这条研究工作中的更为艰巨的道路仍然是人类有可能大量获得金属氢的途径,有待我们更进一步的工作。

参 考 文 献

- [1] Gross, E. *Science News*, **97-26** (1970), 623.
- [2] Wigner, E. Huntington, H. B., *J. Chem. Phys.*, **3** (1935), 764.
- [3] Ashcroft, N. W., *Phys. Rev. Letter*, **21** (1968), 1748.
- [4] DeMarcus, W. C., *The Astronomical J.*, **63** (1958), 2.
- [5] *Soviet and US Groups seek Hydrogen's Metallic Phase*, *Phys. Today*, **26-3** (1973).
- [6] Григорьев, Ф. В. 等 *Письмо ЖЭТФ*, **16** (1974), 286.
- [7] Верещагин, Л. Ф. Яковлев, Е. Н. Тимофеев, Ю. А., *Письмо ЖЭТФ*, **21** (1975), 190.
- [8] Lewis, F. A. *The Palladium-Hydrogen System*, Academic Press, (1967).
- [9] Baranowski, B., *J. Phys. F. Metal Physics*, **1** (1971), 258.
- [10] Gilman, J. J., *Phys. Rev. Letter*, **26** (1971), 546.