

金属氢研究新进展*

陈良辰[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘要 简要介绍了金属氢的研究意义和应用前景,详细评述了有关的高压实验方法和最近的研究成果及进展,特别是固体氢的相图、结构和相变.近十多年来,随着超高压技术的发展,已能在金刚石对顶砧(DAC)上产生300GPa的静态压力,并可进行高压原位实验研究.对固体氢进行了高压拉曼、同步辐射X射线、光反射和吸收、同步辐射红外光谱等一系列高压物性和相变研究.从而确定了固体氢的三个相,并提出了可能的相结构.

关键词 高压,金属氢,相图

Recent studies on metallic hydrogen

CHEN Liang-Chen[†]

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Studies on metallic hydrogen and its applications are presented. The experimental methods at high pressure and recent progress in investigations on solid hydrogen are reviewed in detail, with emphasis on its phase diagram, phase structures and phase transitions. In the last decade, with the development of high-pressure techniques, it is now possible to generate static pressures of 300GPa in diamond anvil cell (DAC) and to carry out experiments in situ at high pressure. A series of techniques, including Raman scattering, synchrotron radiation X-ray diffraction, optical absorption and reflection and synchrotron infrared spectroscopy, have been used to study the physical properties and phase transitions of solid hydrogen at high pressure. Thus, three phases of solid hydrogen have been determined and their possible structures proposed.

Key words high pressure, metallic hydrogen, phase diagram

1 引言

氢是周期表的第一号元素,由一个质子和一个电子组成.在室温常压下,氢是分子气体.当温度降到20K时,气体氢变为液体,其密度为0.071 g/cm³.到14K时,成为固体氢.固体氢是分子晶体,属于六角晶系,其晶格常数为 $a = 0.376\text{nm}$, $c = 0.613\text{nm}$,密度为0.089 g/cm³.在室温下,加压到5.4GPa(1GPa = 10⁴atm)时,氢将变为固氢^[1].所以,压力、温度都是决定氢的状态、相变和物性的重要条件.由于氢是周期表中的I A族元素,因此它应该是最简单的金属.1935年,Wigner和Huntington从理论上证明^[2],金属氢作为氢的金属相是可能存

在的,而且在高压下固氢可以变为金属氢.此后,金属氢的理论和实验研究继续不断,获得金属氢成为物理学家尤其是从事高压物理研究工作者的梦想.

金属氢的问题,在理论上涉及状态方程、能带结构、晶格动力学、结构和电子转变、相稳定性、超导性等一系列凝聚态物理中重要的基础理论研究.在实验技术上则涉及DAC超高压技术、同步辐射X射线、激光技术、拉曼光谱、光吸收和光反射等一系列最新实验技术在超高压物理研究中的应用.同时,金属氢本身还有令人感兴趣的理论意义和实际应用.在天体中,氢又是最丰富的元素,在太阳、木星、土星里,氢是主要成分.在这些星体里,

* 2003-06-20收到初稿,2003-12-02修回

[†] E-mail: zhenlc@aphy.iphy.ac.cn

内部处于极高压状态,氢以金属态存在.因此,研究金属氢的性质,对于了解和解释这些物质的内部结构和强磁现象是很重要的.此外,金属氢还是室温超导体,它的高密度使它成为核聚变的高效燃料.因此具有广阔的应用前景.无疑,氢的金属化研究具有重要和深远意义.

高压可以改变物质中原子、电子结构及相互作用,是改变物性,产生新现象和合成新物质的重要条件和手段.近十多年来,随着超高压技术的发展,已能在金刚石对顶砧(DAC)上产生250—300GPa的静态压力,并可进行高压原位物理研究.1988年,美国卡内基研究所地球物理实验室毛河光等人观察到氢在150GPa、77K时发生分子内伸缩振动的Vibron频率不连续变化的相变^[3].一年后,哈佛大学的Silvera小组证实了它^[4].1989年,毛河光小组把压力提高到250GPa^[5],证明氢仍是分子态,在250GPa以上,发现氢样品变黑,成为不透明,认为有可能氢分子拆键成为原子氢.不过,这些有待于实验的进一步证实.随后,围绕着氢的150GPa的相变,进行了许多相变机制的理论探讨和实验研究.从此,开始了氢的金属化相变的最新系列研究和进展.

2 高压方法和 DAC 技术

早期研究金属氢的高压实验方法分动态和静态两类.动态方法有冲击波法、等熵压缩法等,它们的特点是压力高,很容易到百万大气压以上,但是作用时间短.1972年,苏联的Григорьев等采用等熵压缩法^[6],发现在280GPa和720K下,氢的密度随压力曲线存在拐点,认为氢变为金属氢.1978年,Hawke等采用磁压缩方法使液氢在200GPa时密度达到 $1.06\text{g}/\text{cm}^3$,变成导电的金属氢^[7].早期的静态方法是由苏联的Верещагин等人于1975年用金刚石尖顶型容器进行的实验^[8],发现在4.2K和100GPa下电阻率有几个数量级的下降,认为发生金属转变.自从1978年美国的毛河光和Bell在金刚石对顶砧容器(DAC)中使压力达到172GPa后^[9],并率先进行百万大气压下的物性研究,金属氢的研究在实验技术上有了突破. DAC技术的特点不仅是产生高达300GPa的压力,而且由于金刚石窗口可透过高能X射线、 γ 射线(能量 $>10\text{keV}$,即波长 $<0.125\text{nm}$)和低能紫外线、可见光、红外线(能量 $<5\text{eV}$,即波长 $>250\text{nm}$)因此通过它可以进行光吸收和反射、拉曼和布里渊散射、X射线和中子衍射等各种物性测

量和相变研究^[10]. DAC装置如图1所示,两个对顶金刚石压砧和中心带有样品空腔的封垫组成了高压容器.压力由红宝石荧光R线随压力的移动进行标定,或采用一些已知状态方程的元素内标进行标定.压力越高,样品体积越小,检测难度就越大.近年来,探测技术已大大进步,一方面是强力的辐射源,如激光、同步辐射的发展.另一方面多道探测器技术的进展,如能散X射线探测器、电荷耦合多道探测器、傅里叶变换红外干涉仪等,大大提高了超高压下微小样品研究中的测量灵敏度.

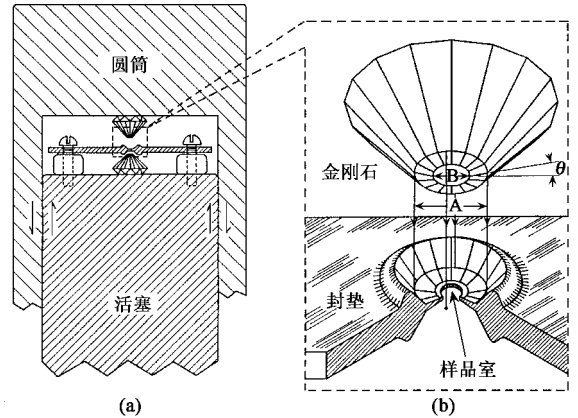


图1 金刚石对顶砧高压容器

(a) 活塞、圆筒驱动系统 (b) 压砧、封垫、样品室

3 固体氢的结构和相变

在低压下,氢是双原子分子固体,分子内由强的共价键结合在一起,分子间由弱的范德瓦耳斯力结合在一起.它有着大的能带隙,是绝缘体.氢具有转动自由度,根据转动量子数(J)的奇偶分为两类,偶数($J=0$)为仲氢($p\text{-H}_2$),形状是球对称的,奇数($J=1$)为正氢($o\text{-H}_2$),是各向异性的.在低温下,氢分子都是仲氢;在室温以上,氢气中75%是仲氢,25%为正氢,这种氢称为正常氢($n\text{-H}_2$).

固体氢的双原子分子结构中,存在振动和电子的两种激发.振动激发包括分子内伸缩振动(振子)、转动(旋子)及晶格振动(声子),如图2所示.拉曼光谱是用来探测这些激发的重要手段,可以测量这些激发频率随压力的变化.近年来发展的同步辐射红外振动光谱,也已成为探测分子间相互作用的有力工具.而紫外到红外的光吸收和光反射光谱,则可以用来探测电子的转变.

氢有三种同位素: H^1 (氕)、 H^2 (氘)和 H^3

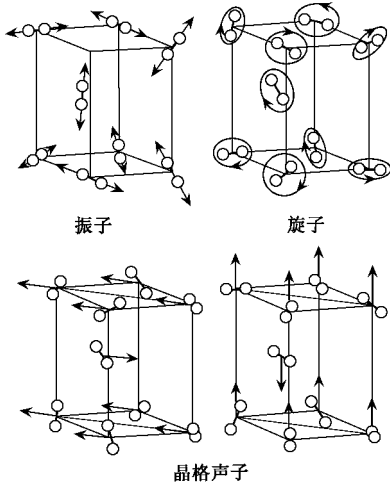


图2 固氢的振动激发 振子、旋子和声子

(氢) 通常的氢是氢和氘的混合物. 近几年, 对氢和氘的相图已有了深入的研究和结果^[10-15]. 从相图来看, 氢和氘相似(见图3), 它们都有三个相: I相, 绝缘量子分子相, hcp 结构, 具有球对称性, 旋转无序, 无红外活性; II相, 低温对称破缺相, 分子角动量有序, 特殊 hcp 结构(见图4)^[16]; III相, “分子金属相”, 取向有序, 特殊 hcp 结构. 三相交于三相点(153GPa、120K). 最近毛河光小组认为, 氘的三相点(167GPa、129K)以上, 还有两个临界点, 分别为168GPa、166K和182GPa、235K. 氢的相图及各相的物性正待继续深入研究, 三个相的结构也有待进一步确定. 从相图可以看到, 分子固体氢有三类相变: (1) 分子取向有序相变; (2) 分子相内由于能带重叠转变为分子金属氢, 其转变压力约为150—300GPa; (3) 分子拆键成为原子相金属氢, 转变压力约为300—500GPa.

如上所述, 正氢是各向异性的, 实验上发现在常压和2.8K下, 它将发生取向有序变化. 而仲氢是球对称的, 但在压力下基态波函数发生各向异性畸变, 它将发生取向有序相变, 称为对称破缺相变. Lorenzana 等发现氢在110GPa和8K下发生对称破缺相变^[17,18].

1988年, 毛河光等在高压拉曼实验中发现氢在150GPa、77K下发生Vibron不连续变化相变, 其频率下降 100cm^{-1} , 如图5所示. 此后, 人们围绕这个相变进行了各种理论探讨和实验研究, 这里着重介绍毛河光等和Silvera等的两个研究小组有关工作和机理探讨. 最初认为, 这个相变是低压下已存在的无序-有序相变的延伸, 但根据氢的同位素氘的Vibron频率不连续实验(1989年)^[19], 排除了取向

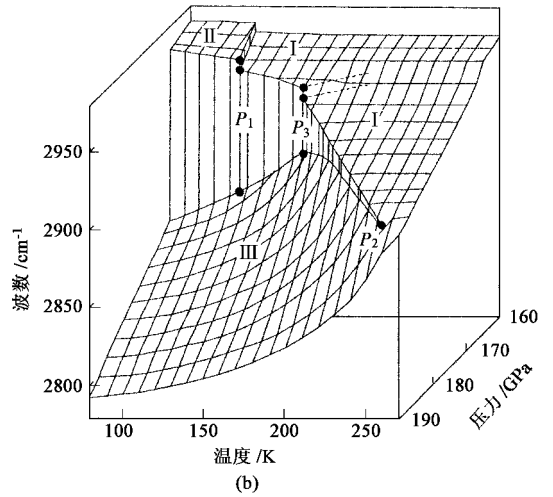
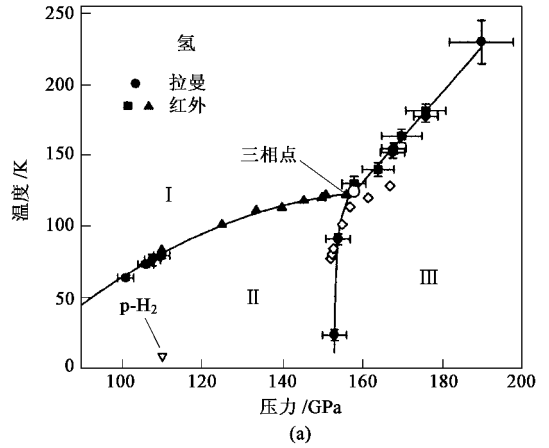


图3 (a) 氢的相图; (b) 氘的相图

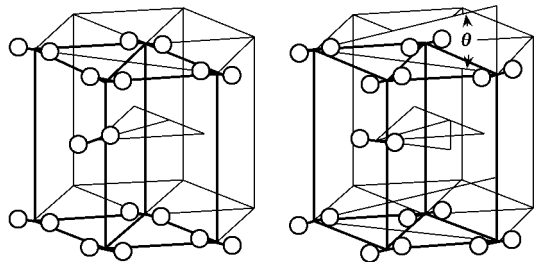


图4 分子角动量有序的特殊 hcp 结构

有序化的解释, 因为在较重同位素 D_2 中, 旋转常数小一半, 按理相变压力更低, 但事实是 D_2 的相变压力为190GPa, 因此Vibron频率不连续, 不能用取向有序化机制加以说明. 进一步从氢的150GPa相变的温度相关性实验(1990年)发现^[4,20], 当温度增加时, 不连续变化量从 100cm^{-1} 逐渐减少, 最后到零, 即存在临界点(170GPa、150K). 在临界点以上, Vibron频率从不连续变为连续变化(见图6), 从而也排除了这个相变是结构相变的解释. 接着Silvera等从氢的80GPa折射率实验(1990年)^[21], 提出了

带隙闭合而变为金属相,而毛河光等的 170GPa 实验^[22]却认为,直接能隙闭合在 300GPa 以上,如果闭合,也是间接能隙.从毛河光等的 177GPa 和 295K 时在 0.5eV 处红外反射率从 1% 上升到 4.5%(1990 年)^[23]和 172GPa、295K 时吸收的类似上升实验(1991 年)^[24],认为氢具有金属化标记的 Drude 特征.然而 Silvera 等^[25]的 230GPa 和 77—295K 实验却表明吸收比预计的更弱,Drude 模型不适用.1992 年毛河光等发展了同步辐射红外光谱技术,压力到 180GPa,并于 1993 年^[18]报道了氢在 150GPa、85K 时红外 Vibron 频率的不连续性(见图 5)和在这个压力下吸收强度的显著上升(见图 7),表明相变是电子变化.但直到 1995 年, Silvera 等仍认为金属化证据不足.此外,关于低频拉曼光谱实验(1992 年)^[26]在 240cm^{-1} 处发现有强的拉曼带,随温度上升而减弱,在临界点消失,也说明是电子变化.总之,由这个相变得到能带重叠的分子相金属氢仍然是没有定论.

至于,分子拆键成为原子相金属氢,由于相变压力高达 300—500GPa,只能作为下一步的实验目标.毛河光等从 250GPa 以上氢变为不透明而推测氢分子开始拆键变成原子相金属氢,有待今后的实验证实.

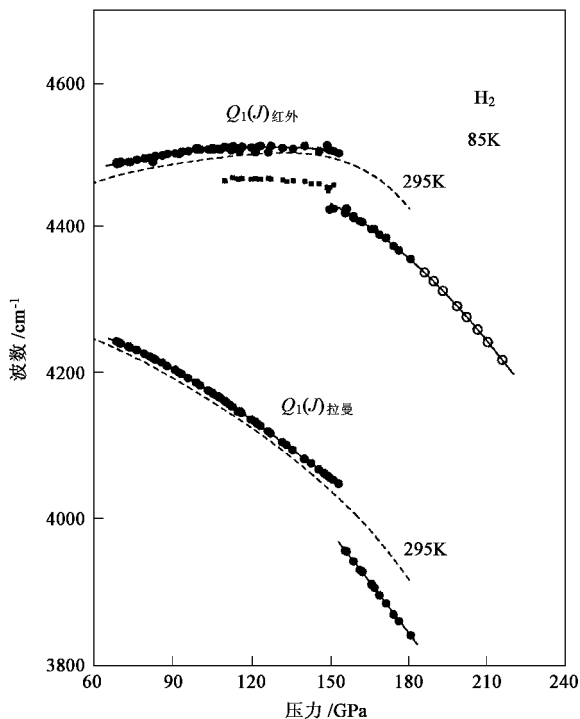


图 5 拉曼和红外振动频率随压力的变化
(圆点为低温数据,虚线为室温数据)

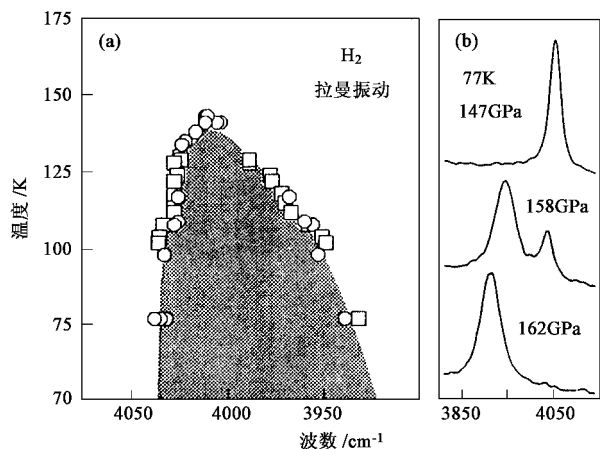


图 6 150GPa 相变时两相共存的两个拉曼振动频率随温度的变化

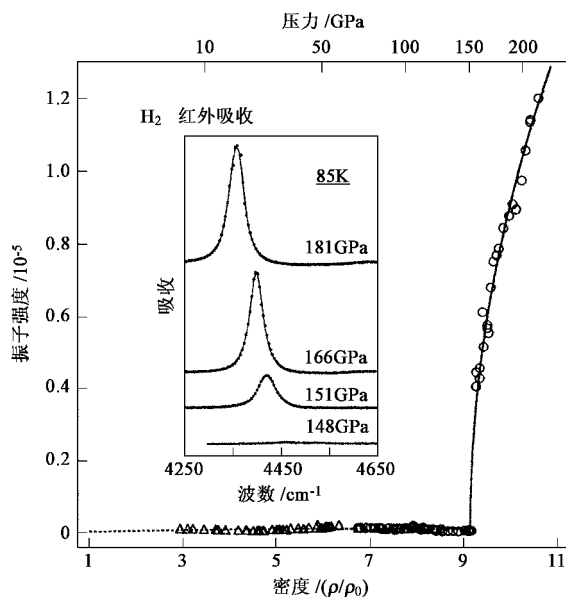


图 7 红外振动吸收随压力的变化

4 金属相和转变压力

如上所述,氢的金属相有两种:一种是分子金属氢,就是说在高压作用下,仍保持分子态,分子键未解体,但由于能带发生重叠而具有金属性,当然它的相变压力相对会低些.原来以为 150GPa、77K 时相变为分子金属相,但后来种种实验表明,仍不能确定.因此,转变压力从原来估计的 150—250GPa 上升为 300GPa 以上.另一种是原子金属氢,也就是分子拆键组成原子晶体,转变为原子金属相.从拉曼振子频率和声子频率作为密度的函数外推得到转变压力为 495GPa(相应密度为 $0.74\text{mol}/\text{cm}^3$).从光吸收边、共振拉曼散射、干涉法条纹测量等方法能够得

到直接或间接能隙作为密度的函数变化,由能隙闭合得到转变压力为 325—385 GPa(相应密度为 $0.6—0.65 \text{ mol/cm}^3$)^[27].

虽然氢的 III 相没有确定为金属相,但通过各种理论和实验的积累已形成一些金属相的判据.首先,金属的特征就是存在自由电子,它将形成金属的光学性质和行为,并可用 Drude 自由电子模型来表征.那么,自由电子的等离子频率将频谱分隔成两个范围:一边是高频透射和不反射;另一边是低频不透光和反射.从而可以从实验判断金属特征.其次,从直接或间接能隙的闭合来看金属相的形成,也是重要的依据.当然最直接的证据是电阻率的测定,由于压力高,样品小,测量有一定难度,目前仍未有很好的结果.

关于金属相的稳定性和降低转变压力的办法也是人们关心的问题,因为不仅要获得金属氢,而且希望把它的许多特性加以应用,那么稳定性就是重要的前提.另外,金属氢的转变压力如此高,体积小,离实用就很远,因此也提出了一些降低转变压力的办法,如注入杂质或缺陷以降低价带和导带间的能隙,用强光源照射产生内部负压力等^[28],也许能在这些地方打开缺口,获取可以实用的金属氢.

5 结束语

同步辐射、红外反射和吸收、拉曼光谱等已经成功地用来得到氢中的分子取向有序、分子相互作用强度、晶体结构、相变和电荷转移等的有关情况.从拉曼光谱来看,压力直到 285 GPa 氢仍然是分子相,它的金属化压力估计为 325—495 GPa^[27].几年来的实验虽然未能肯定得到氢的金属相,但对于氢在超高压下的物性已经有很多了解,氢及金属化研究的方方面面工作,如状态方程、各相新的低频拉曼和红外谱、零点能和质子的非谐振动等,在不断开展和进步.^[10 29—36]在理论上,也在不断采用新的方法,结合高压特性,继续探索固体氢的 3 个相结构^[10—15 37].今后的方向是把压力范围提高到 300 GPa 以上,研究氢的结构和相变,包括分子金属相和原子金属相.同时,进行高压原位电阻率和磁化率的直接测量,以证明真正获得了金属氢.

参 考 文 献

[1] Mao H K, Bell P M. *Science*, 1979, 203 : 1004

- [2] Wigner E, Huntington H B. *J. Chem. Phys.*, 1935, 3 : 764
 [3] Hemley R J, Mao H K. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 61(7) : 857
 [4] Lorenzana H E, Silvera I F, Goettel K A. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, 63(19) : 2080
 [5] Mao H K, Hemley R J. *Science*, 1989, 244 : 1462
 [6] Григорьев Ф В *et al.* *Письмо ЖЭТФ*, 1974, 16 : 286
 [7] Hawke P S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1978, 41 : 994
 [8] Верещагин Л Ф *et al.* *Письмо ЖЭТФ*, 1975, 21 : 190
 [9] Mao H K, Bell P M. *Science*, 1978, 200 : 1145
 [10] Mao H K, Hemley R J. *Rev. Mod. Phys.*, 1994, 66(2) : 671
 [11] Cui L J, Chen N H, Jeon S J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 72(19) : 3048
 [12] Cui Lijing, Chen N H, Silvera I F. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, 74(20) : 4011
 [13] Cui L J, Chen N H, Silvera I F. *Phys. Rev. B*, 1995, 51(21) : 14987
 [14] Goncharov A F, Mazin I I, Eggert J H *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1995, 75(13) : 2514
 [15] Mazin I I, Hemley R J, Goncharov A F *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78(6) : 1066
 [16] Kaxiras E, Broughton J, Hemley R J. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 67 : 1138
 [17] Lorenzana H E, Silvera I F, Goettel K A. *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 64(16) : 1939
 [18] Hanfland M, Hemley R J, Mao H K. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, 70(24) : 3760
 [19] Hemley R J, Mao H K. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, 63(13) : 1393
 [20] Hemley R J, Mao H K. *Science*, 1990, 249 : 391
 [21] Eggert J H, Goettel K A, Silvera I F. *Europhys. Lett.*, 1990, 11(8) : 775
 [22] Hemley R J, Hanfland M, Mao H K. *Nature*, 1991, 350(6318) : 488
 [23] Mao H K, Hemley R J, Hanfland M. *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 65(4) : 484
 [24] Hanfland M, Hemley R J, Mao H K. *Phys. Rev. B*, 1991, 43(10) : 8767
 [25] Eggert J H *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 66(2) : 193
 [26] Hemley R J, Mao H K. *Phys. Lett. A*, 1992, 163 : 429
 [27] Goncharov A F, Gregoryanz E, Hemley R J *et al.* *P. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2001, 98(25) : 14234
 [28] Carisson A E, Ashcroft N W. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 50 : 1305
 [29] 徐济安, 朱宰万. *物理*, 1977, 6(5) : 296 [Xu J A, Zhu Z W. *WuLi (Physics)*, 1977, 6(5) : 296 (in Chinese)]
 [30] 王积方. *物理*, 1992, 21(12) : 705 [Wang J F. *WuLi (Physics)*, 1992, 21(12) : 705 (in Chinese)]
 [31] Hemley R J, Soos Z G, Hanfland M *et al.* *Nature*, 1994, 369 : 384
 [32] Hemley R J, Mao H K, Goncharov A F *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 76(10) : 1667
 [33] Loubeyre P, Letoullec R, Hausermann D *et al.* *Nature*, 1996, 383 : 702
 [34] Goncharov A F, Hemley R J, Mao H K *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 80(1) : 101
 [35] Takezawa T, Nagara H, Nagao K. *J. Phys. : Condens. Matter*, 2002, 14 : 10411
 [36] Matsuishi K, Gregoryanz E, Mao H K *et al.* *J. Phys. : Condens. Matter*, 2002, 14 : 10631
 [37] Cui T, Ma Y, Zou G. *J. Phys. : Condens. Matter*, 2002, 14 : 10901