

Metalizacja wodoru

Andrzej P. Kądziaława

Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński



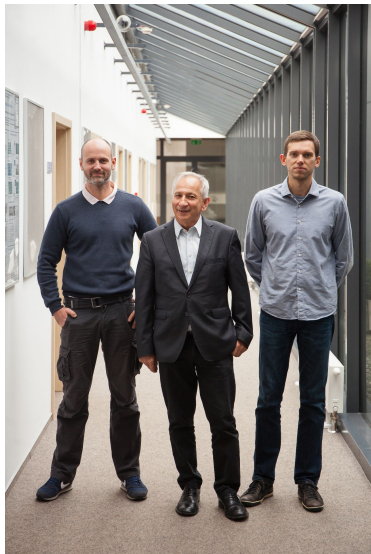
e-mail: kadzielawa@th.if.uj.edu.pl

Kraków, 2 marca 2017



NATIONAL SCIENCE CENTRE

Współpracownicy



Grupa naukowa: Układy Kwantowe i Modelowanie ACMiN

- **dr Andrzej Biborski**
(z lewej)
- **dr Michał Zegrodnik**
(z prawej)

prof. dr. hab. Józef Spałek
(w środku - IF UJ)

Plan

- 1 Wstęp
 - Wodór w mediach
 - Metalizacja - kontekst historyczny
- 2 Wodór jako ciało stałe
 - Układy wodorowe – metalizacja
 - Fazy nie budzące kontrowersji
 - Fazy kontrowersyjne
- 3 Obliczenia numeryczne
 - Dwuwymiarowy układ molekularny - toy model
 - Wyniki
 - Entalpia
 - Parametry strukturalne
 - Przejście typu Motta-Hubbarda

26 stycznia 2017

About 87,400 results (0.39 seconds)



Overhyped 'Miracle' **Metal Hydrogen** Miraculously 'Disappears'

Gizmodo - Feb 27, 2017

Lots of people went wild last month at the news that scientists had suddenly discovered some sort of physics holy grail: **metallic hydrogen**, ...

World's only metallic hydrogen sample disappears, if it indeed ...

Christian Science Monitor - Feb 28, 2017

Scientific breakthrough lost? Unique **metallic hydrogen** sample ...

Fox News - Feb 27, 2017

Harvard researchers say they've created **metallic hydrogen**

PRI - Feb 25, 2017

World's first **metallic hydrogen** sample disappears

Highly Cited - The Indian Express - Feb 27, 2017

World's Only Piece of **Metallic Hydrogen** Disappears Weeks After ...

International - Racing Junky - Feb 28, 2017



The Indian E...



Christian Sci...



Fox News



PRI



Science Rec...



Newsmax

[View all](#)



The World's Only **Metallic Hydrogen** Sample Has Disappeared

ScienceAlert - Feb 22, 2017

The **metallic hydrogen** was being stored at temperatures around 80 Kelvin (-193 degrees Celsius and -316 degrees Fahrenheit), and at ...

Researchers Lose World's First and Only Sample of **Metallic Hydrogen**

Interesting Engineering - Feb 23, 2017

Researchers say they recreated **metallic hydrogen**

Daily Sundial - Feb 21, 2017

World's only piece of a **metal** that could revolutionise technology has ...

Highly Cited - The Independent - Feb 22, 2017



Interesting E...



The Indepen...



Daily Sundial



Forbes



International...

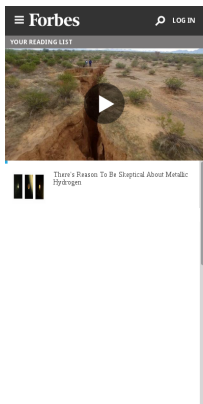


International...

[View all](#)



26 stycznia 2017



Forbes

LOG IN

YOUR READING LIST

There's Reason To Be Skeptical About Metallic Hydrogen

JAN 22, 2017 @ 04:42 PM 35,704 VIEWS

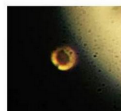
There's Reason To Be Skeptical About Metallic Hydrogen

**Sam Lemonick**, CONTRIBUTOR

FULL BIO

Opinions expressed by Forbes Contributors are their own.

Scientists say they've succeeded in making metallic hydrogen, a form of the element that's proved elusive for 80 years. But other researchers aren't buying it just yet.



Harvard physicists say they photographed hydrogen in three different forms, from left to right: transparent hydrogen, black hydrogen, and finally, shiny metallic hydrogen. (R. Dias and J.F. Schler)

26 stycznia 2017



INDEPENDENT

News Voices Culture Lifestyle Tech Sport Daily Edition Charity Appeal

News > Science

World's only piece of a metal that could revolutionise technology has disappeared, scientists reveal

Exclusive: Harvard University physicists say first-ever piece of metallic hydrogen on Earth has been lost after catastrophic failure of diamond holding it under enormous pressure

26 stycznia 2017





SECTIONS HOME SEARCH

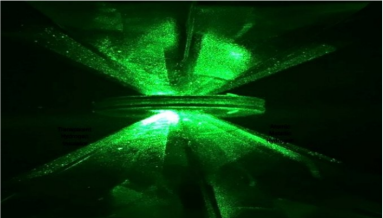
The New York Times

SCIENCE


Hydrogen Squeezed Into a Metal, Possibly Solid, Harvard Physicists Say

By KENNETH CHANG JAN. 26, 2017



RELATED COVERAGE

 **The Big Squeeze** DEC. 14, 2013

Harvard scientists used this apparatus — two diamonds with a gaslet, illuminated with green laser light — to squeeze hydrogen to ultra-high pressures. The hydrogen was transformed into metallic hydrogen, the

26 stycznia 2017

FOX NEWS Tech

Home Video Politics U.S. Opinion Business Entertainment Tech Science Health Travel Lifestyle World On Air

TECH HOME COMPUTERS GOOGLE VIDEO GAMES MILITARY TECH WAR GAMES SLIDESHOWS

INNOVATION

Scientific breakthrough lost? Unique metallic hydrogen sample disappears

By James Rogers · Published February 28, 2017 · FoxNews.com

f t g e c



Harvard's seal is atop a gate to the athletic fields at Harvard University in Cambridge, Massachusetts Sept. 21, 2009. (REUTERS/Brian Snyder)

Scientists say that the world's only sample of metallic hydrogen, which was touted as potentially revolutionizing technology, has disappeared

26 stycznia 2017

indiatoday **in** NEWS *Live!* TV

INDIA TODAY CONCLAVE 2017 ASSEMBLY ELECTIONS 2017 MAIL TODAY INDIA TODAY

World's first metallic hydrogen sample disappears

Last month physicists from Harvard University in the US had claimed to have successfully turned hydrogen into a metal - something researchers had been struggling to achieve for more than 80 years.



PTI | Posted by Bijin Jose
Boston, February 27, 2017 | UPDATED 19:20 IST

A+ A-



26 stycznia 2017

RMF 24 NAJBLIŻEJ FAKTÓW

FAKTY ▾

OPINIE ▾

AKCJE RMF FM ▾

ROZRYWKA ▾

ZDJĘCIA

FILMY

RMF 24 ▸ Fakty ▸ Nauka ▸ Metaliczny wodór, materiał marzeń, stał się rzeczywistością

Metaliczny wodór, materiał marzeń, stał się rzeczywistością

Czwartek, 26 stycznia (23:40)

Facebook Like 62

Jego istnienie fizycy przewidywali od 80 lat. Teraz wreszcie stał się faktem. Naukowcy z Uniwersytetu Harvarda ogłosili właśnie, że udało im się stworzyć metaliczny wodór, materiał o potencjalnie rewolucyjnych właściwościach. Na razie jego wytworzenie wymaga skrajnie niskiej temperatury i olbrzymiego ciśnienia, większego, niż w samym środku Ziemi, jeśli okazałby się stabilny w normalnych warunkach, mógłby być w temperaturze pokojowej nadprzewodnikiem. To oznaczałoby rewolucję w wielu dziedzinach, choćby związanych z przesyłem energii. Pisz o tym w najnowszym numerze czasopismo "Science".

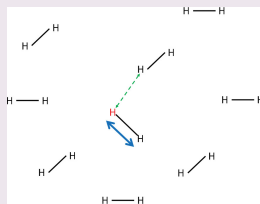
Metalizacja wodoru

Stan Metaliczny

E. Wigner i H. B. Huntington, J. Chem. Phys. **3**, 764 (1935)

Oszacowanie odległości $H - H$ w atomowym wodorze i porównanie jej z promieniem Wignera-Seitz'a ($r_s \equiv (\frac{3}{4\pi n})^{1/3}$).

	r_s (a_0)	$2r_s$ (a_0)	d_{H-H} (a_0)
faz. mol.			1.45
faz. at. @ $p = 0$	1.5	3.0	6.3
faz. at. @ $p = p_c$	1.8	3.6	3.5



V. Labet, P. Gonzalez-Morelos, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft, J. Chem. Phys. **136**, 074501 (2012);

Ciśnienie metalizacji $\sim 25 \text{ GPa}$.

Stan Nadprzewodzący

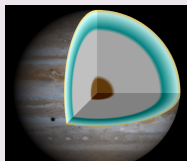
N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **21**, 1748 (1968)

Start: formuła McMillana:

$$T_C = 0.85\Theta_D e^{-f(\lambda)}, \quad (1)$$

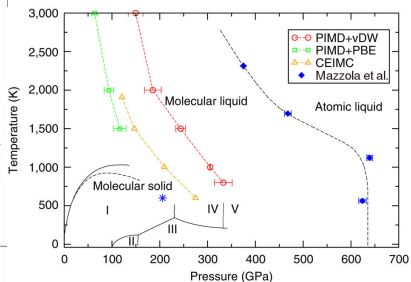
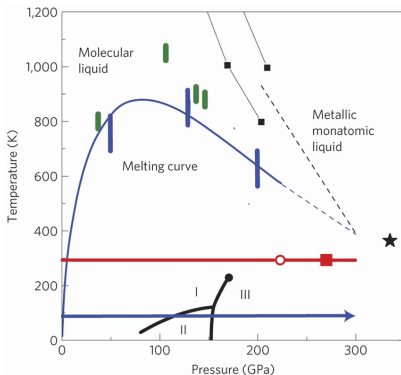
gdzie f jest skomplikowaną funkcją, $\Theta_D \equiv 3.5 \cdot 10^3 K$ to temperature Debye, a λ to stała sprzężenia elektron-fonon. Przybliżamy $\lambda^2 \approx 0.166r_s$.

	r_s (a_0)	T_C (K)
powierzchnia Jowisza	0.1	2×10^{-27}
jądro Jowisza	0.8	283.4



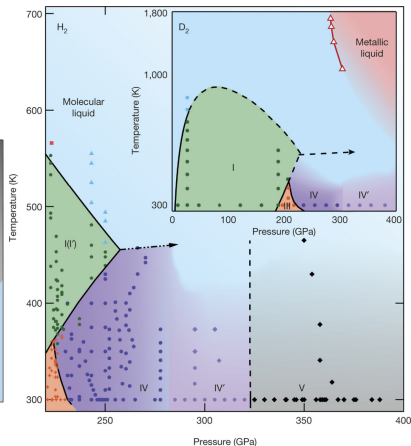
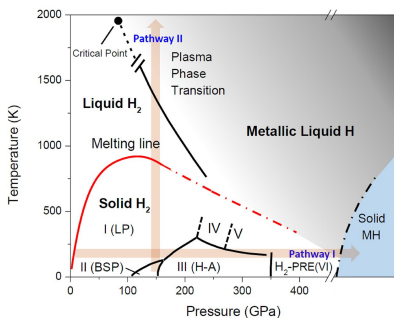
Jądro Jowisza - potencjalnie nadprzewodzący wodór w temperaturze pokojowej!

Diagram fazowy



L: M. I. Eremets, I. A. Troyan *Nat. Mat.* **10**, 927 (2011); P: G. Mazzola, S. Yunoki, S. Sorella, *Nat. Commun.* **5**, 3487, (2014);

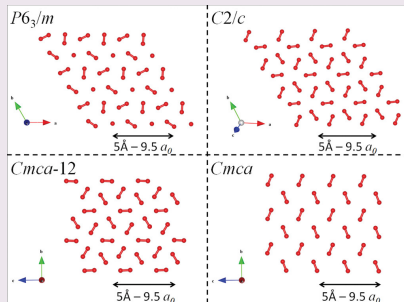
Diagram fazowy



L: R. P. Dias, I. F. Silvera *Science*: 10.1126/science.aal1579 (2017); P: P. Dalladay-Simpson, R. T. Howie, E. Gregoryanz, *Nature* 529, 63 (2016);

Fazy I, II i III

Wizualizacja faz



V. Labet, P. Gonzalez-Morelos, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft, J. Chem. Phys. 136, 074501 (2012);

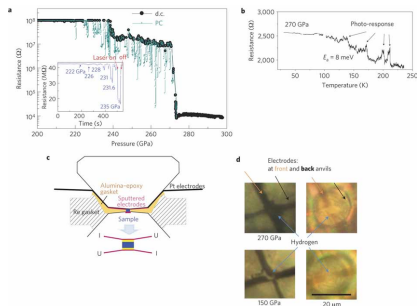
Fazy:

- I $P6_3/m$ - u. heksagonalny
- II $C2/c$ - u. jednokośny
- III $Cmca - 12$ - u. rombowy (Picard, Needs Nature, 2007)

Faza IV

Odkrycie I

Nowa *metaliczna* faza IV została zaproponowana w 2011 przez M. I. Eremetsa i I. A. Troyana, w ich pracy w *Nat. Mat.* **10**, 927 (2011) (ET-MH).

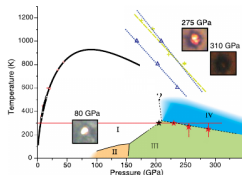


from ET-MH a) Oporność próbki vs. ciśnienie. Do 240 GPa próbka była doświetlana laserem helowo-neonowym, powyżej tego ciśnienia przewodziła samoistnie. b) Zależność temperaturowa oporności. c) Schemat przedstawiający układ doświadczalny. d) Zdjęcie próbki wodoru z widocznymi (lewa) i niewidocznymi (prawa) elektrodami

Faza IV - kontrowersje

Interpretacja: płatki "nibygrafenu"

R.T. Howie *at al.* (Phys. Rev. Lett. **108**, 125501 (2012)), twierdzą, że obserwowane przez nich przejście (w tym samym reżimie ciśnień i temperatur) jest jedynie przejściem strukturalnym do grafenopodobnej kwazidwuwymiarowej struktury, bez metalizacji wodoru. Ta interpretacja wyników również budzi kontrowersje (np. *A fresh look at dense hydrogen under pressure. I-IV.*, V. Labet, P. Gonzalez-Morelos, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft, J. Chem. Phys. **136**, 074501/074502/074503/074504 (2012)).



Faza IV - kontrowersje

Metodologia

W swojej pracy (arXiv:1201:0407) Nellis, Ruoff i Silvera postawili Eremetsowi i Trojanowi zarzuty:

- mierzenie oporności, a nie oporności właściwej próbki;
- ignorowanie innych skoków w oporności i traktowanie wyłącznie ostatniego jako przejścia MI;
- niewystarczające udokumentowanie zakresu mierzenia oporności;
- mała liczba wyników sugerujących metaliczność (5 z 70 przebiegów);
- nieuwzględnienie deformacji kowadełek diamentowych;
- ignorowanie wcześniejszych wyników przeczących metaliczności pod danym ciśnieniem;

Faza V

Faza niemetaliczna

W 2016 Ph. Dalladay-Simpson, R. T. Howie i E. Gregoryanz (Nature **529**, 63) zaproponowali nową fazę niemetaliczną, porównując otrzymane pod ciśnieniem 345 GPa spektra ramanowskie do proponowanych wcześniej faz. Nowa faza leży z dala od obszaru, dla którego spodziewalibyśmy się fazy metalicznej.

Faza VI

Nowa faza

W 2016 M. I. Eremets, I.A. Troyan i A. P. Drozdov (arXiv:1601.04479) zaproponowali szóstą fazę występującą w niskich temperaturach ($< 200K$) pod wysokim ciśnieniem (360-380). Zaobserwowali zanikanie pików charakterystycznych dla fazy V, jednak do dziś nie udało się opublikować bardziej dokładnych wyników. Grupa I. A. Silvery twierdzi, że to ona zaobserwowała tę fazę pierwsza jako H_2 -PRE (arXiv:1603.02162).

Obliczenie Monte-Carlo

Prowadzone w tym reżimie obliczenia Monte-Carlo (S. Azadi, N. D. Drummond, W. M. C. Foulkes, Phys. Rev. B **95**, 035142 (2017)) pokazały, że dla struktur-kandydatów na fazy stałego wodoru przerwa łądarkowa zamyka się dla $p \in (420, 480) GPa$.

Faza atomowa

Obliczenia DFT

Obliczenia DFT (C. J. Pickard, R. J. Needs, Nat. Phys **3**, 473 (2013)), sugerują, że powyżej 490 GPa istnieć będzie metaliczna, atomowa faza stałego wodoru o strukturze $I4_1/amd$. Również inne grupy (N. A. Kudryashov, A. A. Kutukov, E. A. Mazur, JETP Letters, **104**, 460 (2016)) obserwują metaliczność, a nawet nadprzewodnictwo o $T_C = 217\text{ K}$.

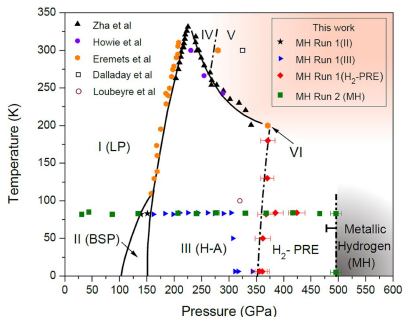
Krytyka

Obliczenia DFT wskazują, że już faza III jako $Cmca - 12$ powinna być metaliczna, czego eksperyment nie potwierdza.

Faza metaliczna

Odkrycie II

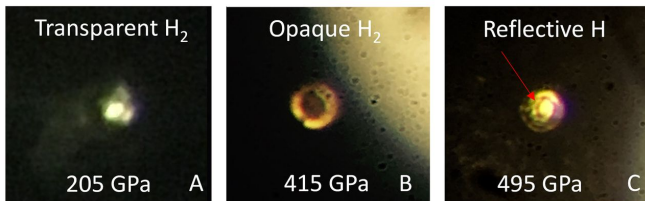
W styczniu 2017 roku ukazała się praca R. P. Dias, I. F. Silvera
 Science: 10.1126/science.aal1579 (2017) - (DS-MH), jasno
 stawiająca tezę o przejściu z fazy V do nowej, atomowej i
 metalicznej fazy MH.



Faza metaliczna

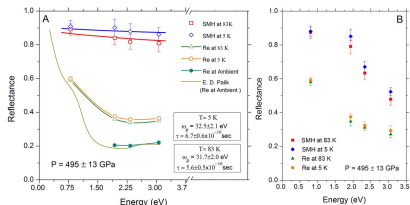
Metoda

Autorzy ścisnęli ciekły wodór w kowadełku diamentowym badając odbite i przechodzące przez próbkę promieniowanie podczerwone.



Science: 10.1126/science.aal1579 (2017)

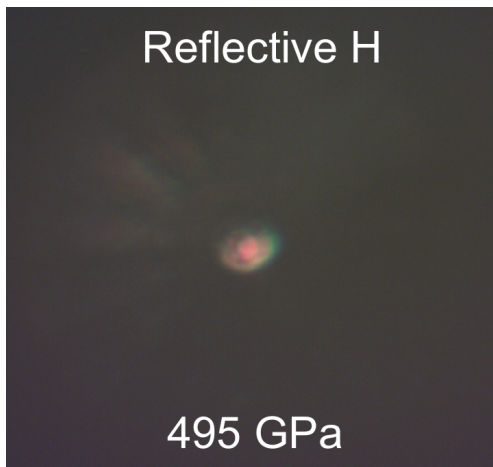
Przewodnictwo



Science: 10.1126/science.aal1579 (2017)

Współczynnik odbicia jako funkcja energii fotonu. (B): Dane bez poprawki na absorbcję diamentu. (A): Dane po poprawkach. Do górnych linii dofitowany jest model swobodnych elektronów Drudego. Współczynnik odbicia zachowuje się charakterystycznie dla metalu. Wyznaczone $r_s = 1.255 - 1.34 a_0$

Konsekwencje odkrycia

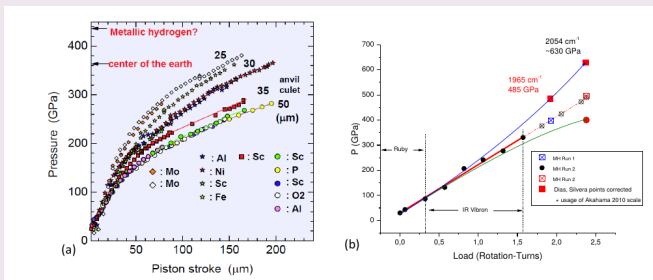


Faza Metaliczna - kontrowersje

M. I. Eremets, A. P. Drozdov

W parę tygodni po ukazaniu się pracy DS-MH ukazał się komentarz stawiający następujące zarzuty:

- poprawność obliczania ciśnienia (sposób opisany w pracy daje rozrzut (380, 630) GPa);



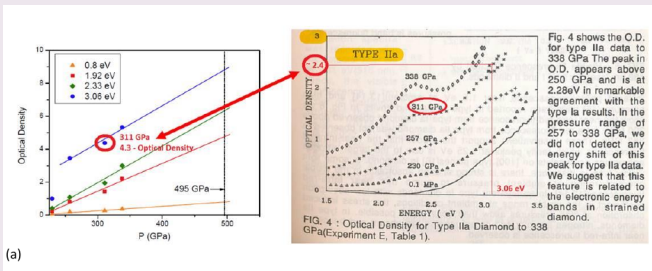
arXiv:1702.05125

Faza Metaliczna - kontrowersje

M. I. Eremets, A. P. Drozdov

W parę tygodni po ukazaniu się pracy DS-MH ukazał się komentarz stawiający następujące zarzuty:

- poprawność obliczania ciśnienia (sposób opisany w pracy daje rozrzut (380, 630) GPa);
- Z powodu słabego przybliżenia ciśnienia, poprawki do współczynnika odbicia mogą być błędne

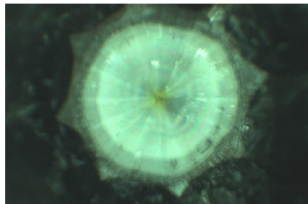
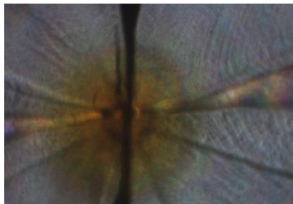


Faza Metaliczna - kontrowersje

M. I. Eremets, A. P. Drozdov

W parę tygodni po ukazaniu się pracy DS-MH ukazał się komentarz stawiający następujące zarzuty:

- poprawność obliczania ciśnienia (sposób opisany w pracy daje rozrzut (380, 630) *GPa*);
- Z powodu słabego przybliżenia ciśnienia, poprawki do współczynnika odbicia mogą być błędne
- Obserwacja poprawienia się współczynnika odbicia na ilustracji nie może być dowodem naukowym. Inni badacze również obserwują odbicie światła dla ciśnień ~ 300 *GPa*.



Faza Metaliczna - kontrowersje

M. I. Eremets, A. P. Drozdov

W parę tygodni po ukazaniu się pracy DS-MH ukazał się komentarz stawiający następujące zarzuty:

- poprawność obliczania ciśnienia (sposób opisany w pracy daje rozrzut (380, 630) *GPa*);
- Z powodu słabego przybliżenia ciśnienia, poprawki do współczynnika odbicia mogą być błędne
- Obserwacja poprawienia się współczynnika odbicia na ilustracji nie może być dowodem naukowym. Inni badacze również obserwują odbicie światła dla ciśnień ~ 300 *GPa*.
- Dias i Silvera zaobserwowali fazę VI.

P. Loubeyre, F. Occelli, P. Dumas

Inna grupa (arXiv:1702.07192) również szacuje ciśnienie w eksperymencie DS-MH na ~ 380 *GPa*. Co więcej sugeruje, że zwiększony współczynnik odbicia pochodzi od warstwy Al_2O_3 .

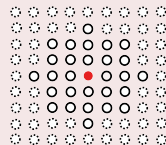
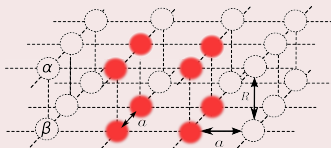
Porównanie wyników różnych grup

Temat metalizacji wodoru badany był pod wieloma kątami przez grupy:

praca	metoda	r_s (a_0)
J. McMinis et al. (arXiv:1309.7051)	DMC	2.27
G. Mazzola et al. (Nat. Commun. 5 , 3487 (2014))	DMC	1.28
J.-L. Li et al. (Phys Rev. B 66 , 035102 (2002))	LSDA	2.78
J.-L. Li et al. (Phys Rev. B 66 , 035102 (2002))	GGA	2.50
B. I. Min et al. (Phys. Rev. B 33 , 324 (1986))	LMTO-LSDA	2.85
A. Svane et al. (Solid State Commun. 76 , 851 (1990))	SIC-LSDA	2.45
B. G. Pfommer et al. (Phys. Rev. B 58 , 12680 (1998))	GGA-PW91	2.5
A. Biborski et al. (arXiv:1702.06575)	EDABI	1.265
R. P. Dias et al. (Science: 10.1126/science.aal1579 (2017))	eksperyment.	1.255 - 1.34

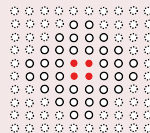
Dwuwymiarowy układ molekularny - toy model

Dwuwymiarowy kryształ



$$t_{\alpha\beta}^{\alpha\beta} \neq 0, t_{\alpha\alpha}^{\alpha\alpha} \neq 0, t_{\beta\beta}^{\beta\beta} \neq 0$$

$$t_{\alpha\beta}^{\alpha\beta} = t_{\alpha\alpha}^{\alpha\alpha} = t_{\beta\beta}^{\beta\beta} = 0$$



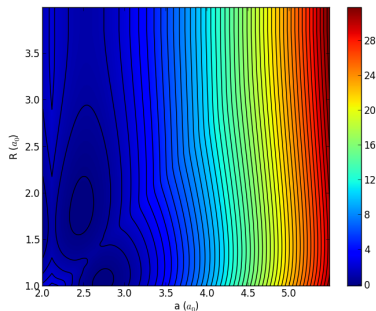
$$K_{\alpha\beta}^{\alpha\beta} \neq 0, K_{\alpha\alpha}^{\alpha\alpha} \neq 0$$

$$K_{\alpha\beta}^{\alpha\alpha} \neq 0, K_{\alpha\alpha}^{\alpha\beta} \neq 0, K_{\beta\beta}^{\beta\beta} \neq 0, K_{\beta\beta}^{\alpha\alpha} \neq 0$$

$$K_{\alpha\alpha}^{\alpha\alpha} = K_{\alpha\alpha}^{\beta\beta} = K_{\beta\beta}^{\beta\beta} = 0$$

- okresowe warunki brzegowe w płaszczyźnie xy
- 8 atomów w superkomórce
- hoppingi do 13go sąsiada
- odpychanie kulombowskie K_{ij} do 13go sąsiada

Funkcja stanu



Uogólniona entropia w pobliżu przejścia MI

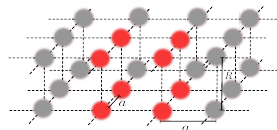
Entalpia $2d$

Uogólnione ciśnienie

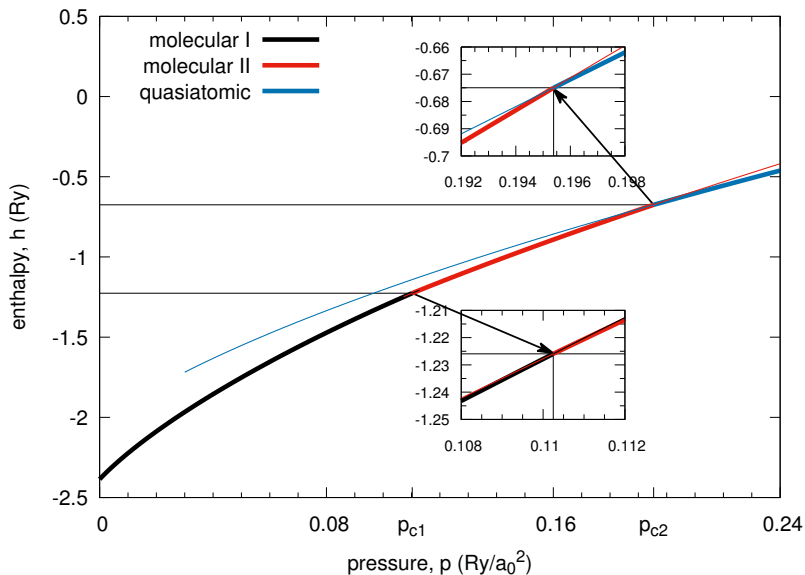
$$p \Leftrightarrow p_{2D} (Rya_0^{-2})$$

$$H/\text{mol} \equiv E_G/\text{mol} + p_{2D}a^2/2$$

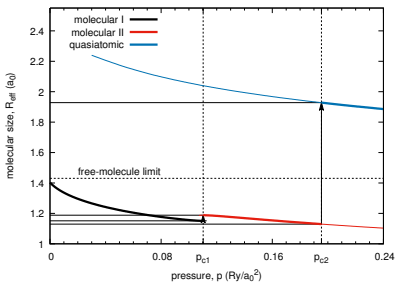
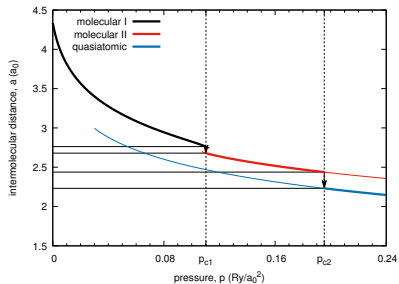
$$p_{2D}^c = 0.166(Rya_0^{-2})$$



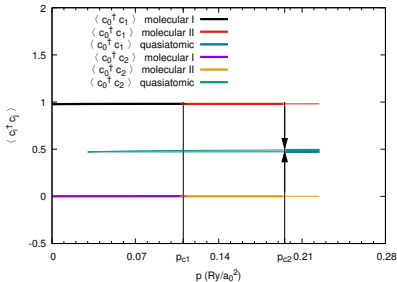
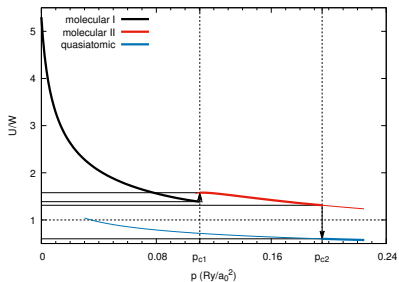
Entalpia



Parametry strukturalne



Przejsie typu Motta-Hubbarda



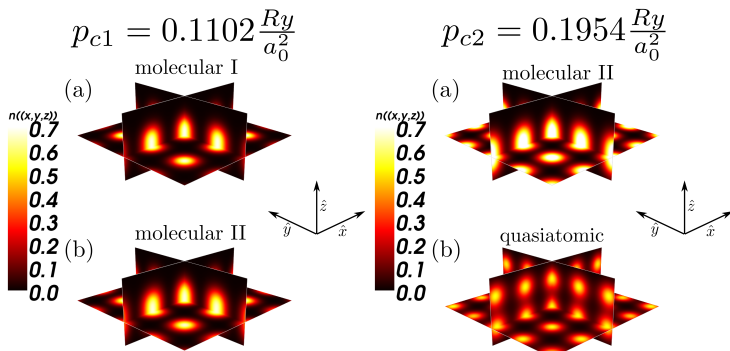
Kryteria Motta i Hubbarda

$$a_B N_c^{1/2} |_{c,mol} = \frac{1}{\zeta_{c,mol} a_{c,mol}} = 0.410$$

$$a_B N_c^{1/2} |_{c,atom} = \frac{1}{\zeta_{c,atom} a_{c,atom}} = 0.327$$

$$\frac{U}{W}_{c,mol} = 1.296 \rightarrow \frac{U}{W}_{c,atom} = 0.629$$

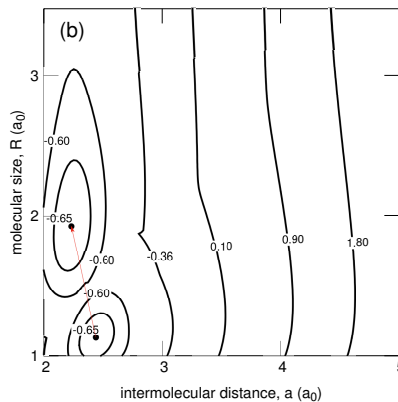
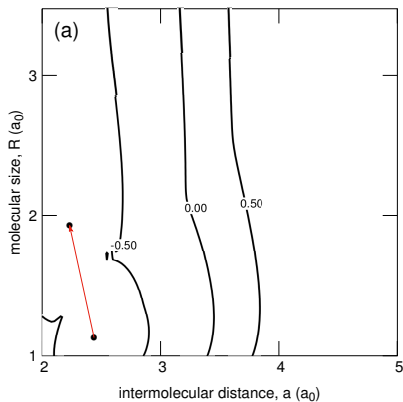
Przejsie typu Motta-Hubbarda



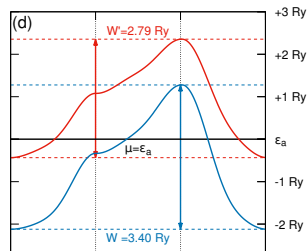
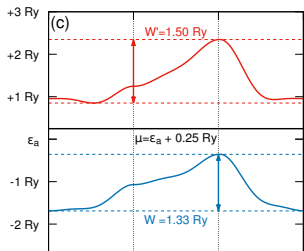
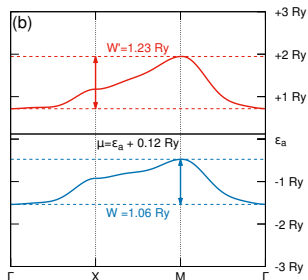
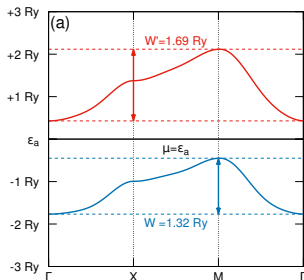
Dziękuję za uwagę!



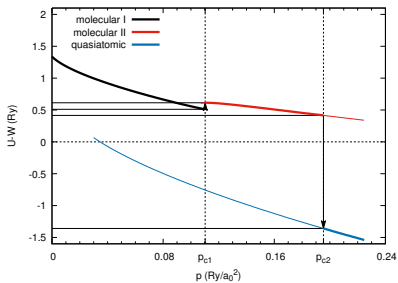
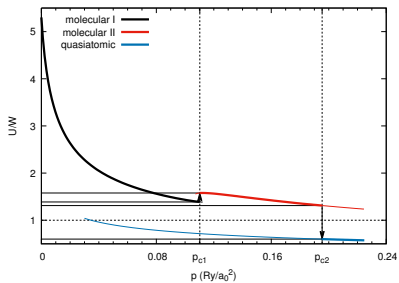
Entalpia



Relacja dyspersji



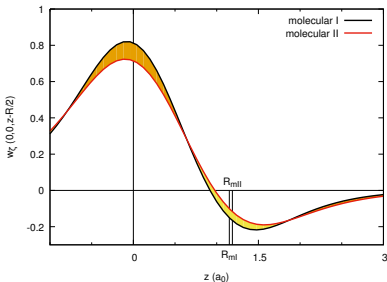
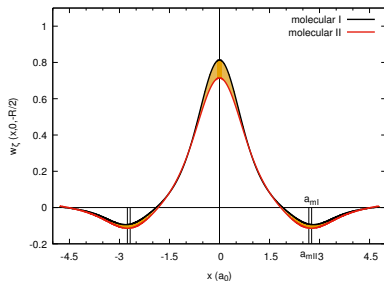
Kryterium Hubbarda i przerwa



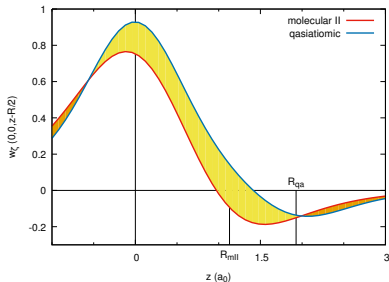
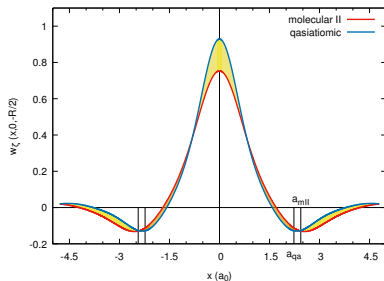
Funkcje Wanniera



Funkcje Wanniera na przejściu MI–MII



Funkcje Wanniera na przejściu MII-QAt



Nadprzewodnictwo

Stosując przybliżenie Ashcrofta:

praca	metoda	r_s (a_0)	T_c (K)
J. McMinis et al. (arXiv:1309.7051)	DMC	2.27	1800
G. Mazzola et al. (Nat. Commun. 5 , 3487 (2014))	DMC	1.28	920
J.-L. Li et al. (Phys Rev. B 66 , 035102 (2002))	LSDA	2.78	2000
J.-L. Li et al. (Phys Rev. B 66 , 035102 (2002))	GGA	2.50	1900
B. I. Min et al. (Phys. Rev. B 33 , 324 (1986))	LMTO-LSDA	2.85	2000
A. Svane et al. (Solid State Commun. 76 , 851 (1990))	SIC-LSDA	2.45	1900
B. G. Pfrommer et al. (Phys. Rev. B 58 , 12680 (1998))	GGA-PW91	2.5	1900
A. Biborski et al. (arXiv:1702.06575)	EDABI	1.265	800
R. P. Dias et al. (Science: 10.1126/science.aal1579 (2017))	eksperyment	1.255 – 1.34	890 – 1000