

Metalizacja wodoru

Andrzej P. Kądzielawa

Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński



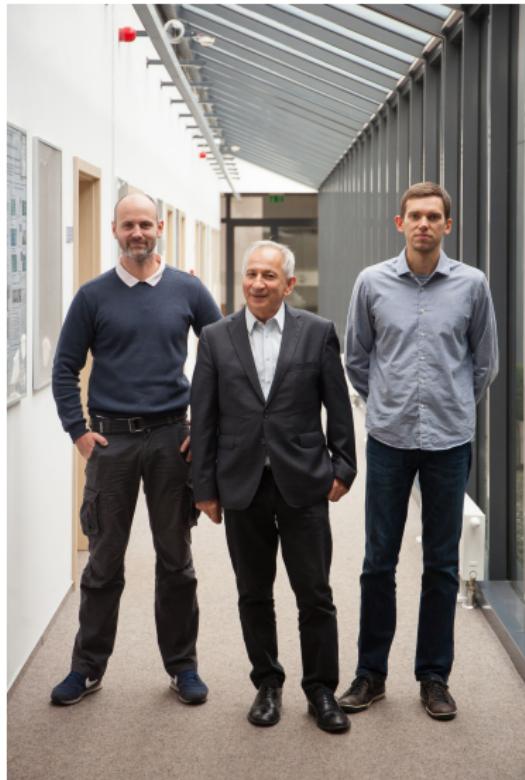
e-mail: kadzielawa@th.if.uj.edu.pl

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...



[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...



[View all](#)

26 stycznia 2017

The screenshot shows a news article from Forbes. At the top left is the Forbes logo and a search bar. Below it is a "YOUR READING LIST" section with a video thumbnail. The main headline is "There's Reason To Be Skeptical About Metallic Hydrogen" by Sam Lemonick. Below the headline are social sharing icons (Email, Facebook, Twitter, LinkedIn) and a "FULL BIO" link. A small note states: "Opinions expressed by Forbes Contributors are their own." The article summary discusses the creation of metallic hydrogen and its skepticism.

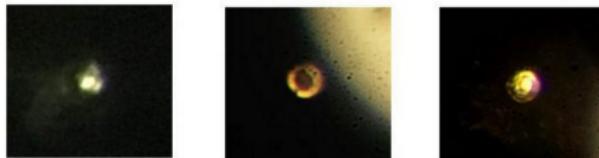
There's Reason To Be Skeptical About Metallic Hydrogen



 **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 I.F. Silvera)

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

The New York Times

SECTIONS HOME SEARCH

MATTER Scientists Say Canadian Bacteria Fossils May Be Earth's Oldest

SCIENCE Mount Etna, Europe's Most Active Volcano, Puts On a Show

In California, a Move to Ease the Pressures on Aging Dams

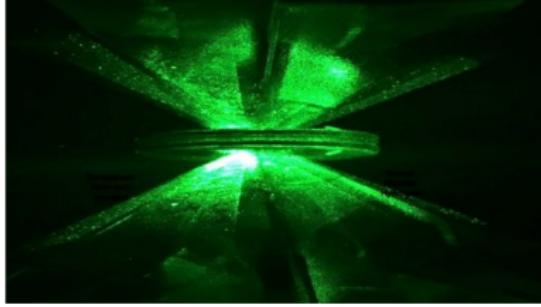
Edward E. David Jr., Who Elevated Science Under Nixon, Dies at 92

Before Vaquitas Vanish, a Desperate Bid to Save Them

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

By KENNETH CHANG JAN. 26, 2007

1 2 3 4 5



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

RELATED COVERAGE

The Big Squeeze DEC. 16, 2013

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 SLIDESHOVS

INNOVATION

Scientific breakthrough lost? Unique metallic hydrogen sample disappears

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



Harvard's seals sit 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.

Konwersatorium PTF

Kraków, 2 marca 2017

4 / 28

26 stycznia 2017

The screenshot shows the header of the India Today News website. At the top left is a menu icon (three horizontal lines). To its right is the 'indiatoday.in' logo with a red 'in' icon. To the right of the logo is a red box containing the word 'NEWS'. To the right of 'NEWS' is a red box with the word 'TV' and a small 'live' indicator above it. Below the main header are several smaller navigation links: 'INDIA TODAY CONCLAVE 2017', 'ASSEMBLY ELECTIONS 2017', 'MAIL TODAY', and '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



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)

62

Jego istnienie fizyczne przewidywali od 80 lat. Teraz wreszcie stał się faktem. Naukowcy z Uniwersytetu Harwarda 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. Pisze o tym w najnowszym numerze czasopisma "Science".

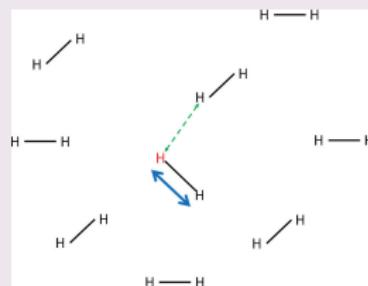
Metalizacja wodoru

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-Seitza ($r_s \equiv (\frac{3}{4\pi n})^{1/3}$).

	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 $\sim 25 GPa$.

Stan Nadprzewodzący

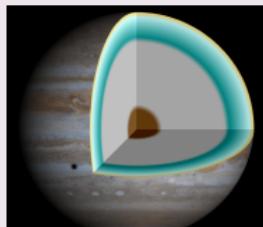
N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **21**, 1748 (1968)

Start: formuła McMillana:

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

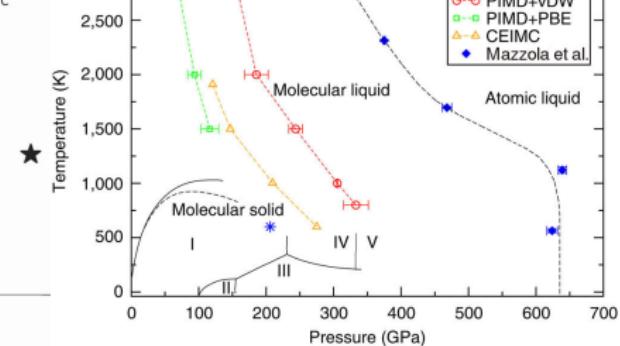
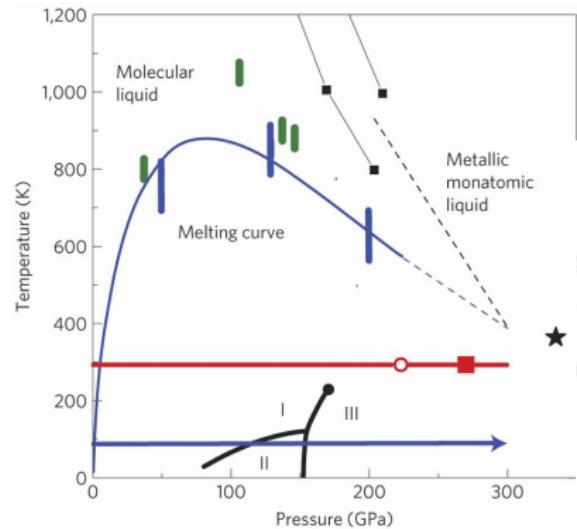
gdzie f jest skomplikowaną funkcją, $\Theta_D \equiv 3.5 \cdot 10^3 K$ to temperatury Debye, a λ to stała sprzężenia elektron-fonon. Przybliżamy $\lambda^2 \approx 0.166r_s$.

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



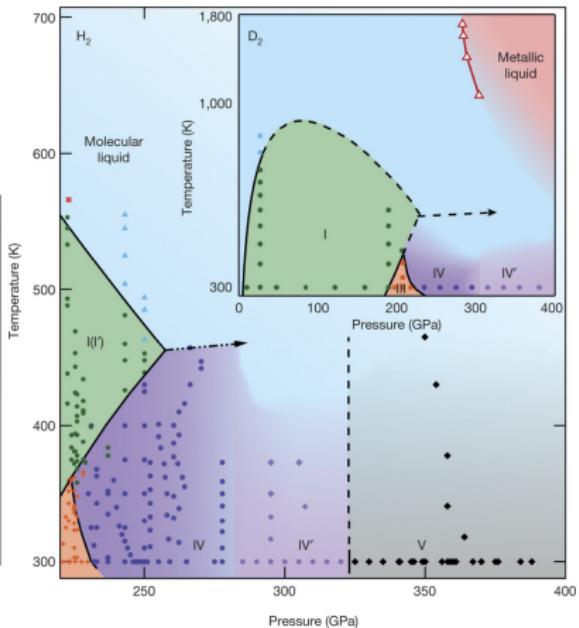
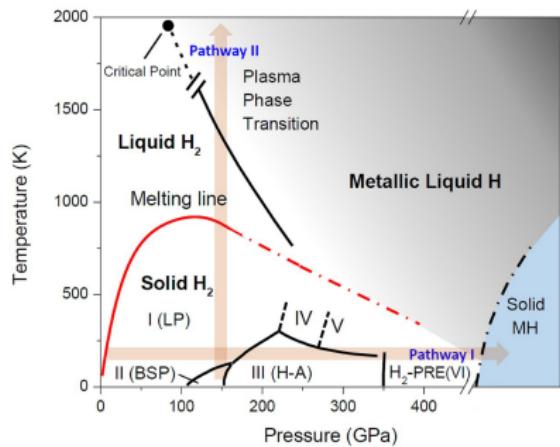
Jądro Jowisza - potencjalnie nadprzewodzący wodór w temperaturze pokojowej!

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);

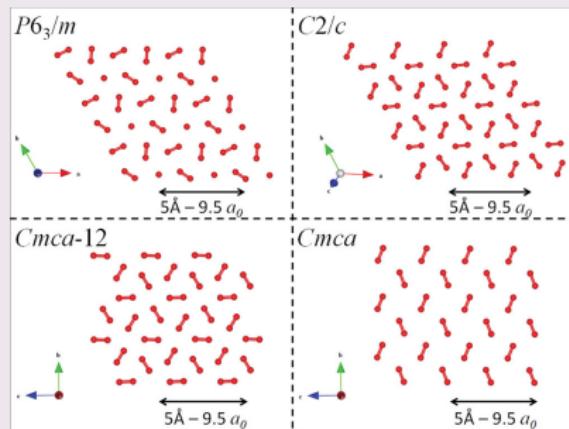
Diagram fazowy



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);

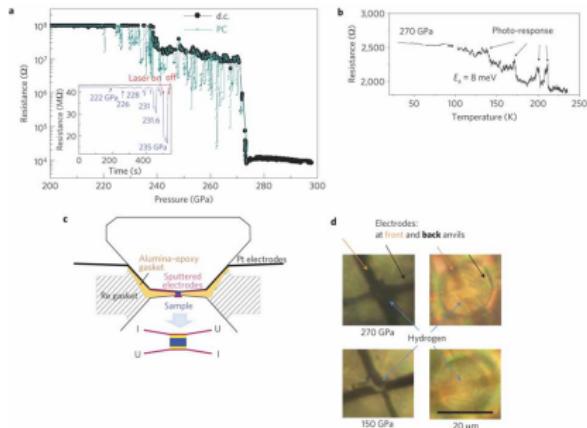
Fazy:

- 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).

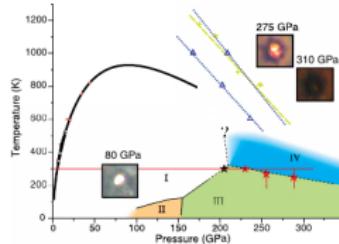


from ET-MH a) Oporność próbki vs. ciśnienie. Do 240 GPa próbka była doświetlana laserem helowo-neonowym, powyżej tego ciśnienia przewodziła samoistnie. b) Zależność temperaturowa oporności. c) Schemat przedstawiający układ doświadczalny. d) Zdjęcie próbki wodoru z widocznymi (lewa) i niewidocznymi (prawa)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

Faza IV - kontrowersje

Interpretacja: płatki “nibygrafenu”

R.T. Howie *et 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 kwazidwuwydymiarowej 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 Troyanowi zarzuty:

- mierzanie 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 przeczytających 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 tą fazę pierwszą 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 ładunkowa 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 $I4_1/\text{amd}$. Również inne grupy (N. A. Kudryashov, A. A. Kutukov, E. A. Mazur, JETP Letters, **104**, 460 (2016)) obserwują metaliczność, a nawet nadprzewodnictwo o $T_C = 217\text{ K}$.

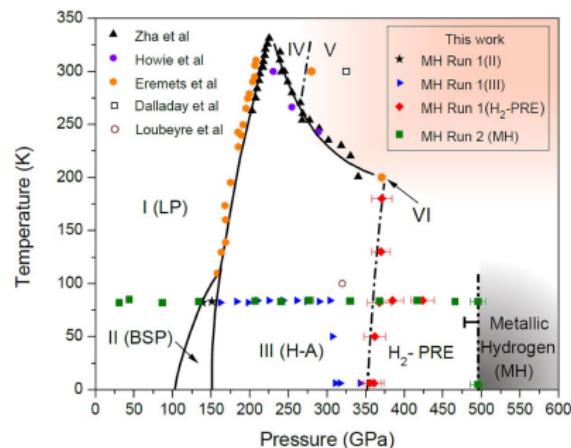
Krytyka

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

Faza metaliczna

Odkrycie II

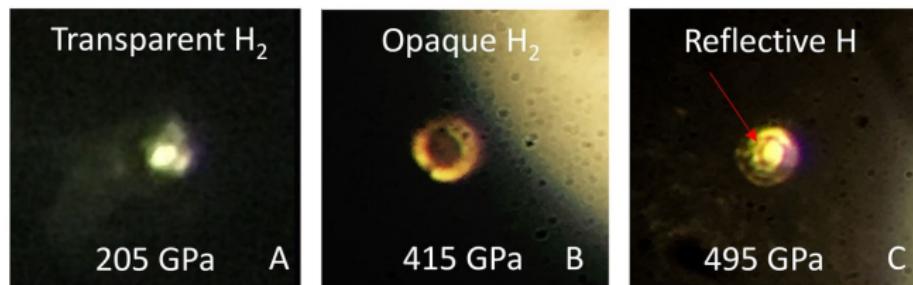
W styczniu 2017 roku ukazała się praca R. P. Dias, I. F. Silvera Science: 10.1126/science.aal1579 (2017) - (DS-MH), jasno stawiająca tezę o przejściu z fazy V do nowej, atomowej i metalicznej fazy MH.



Faza metaliczna

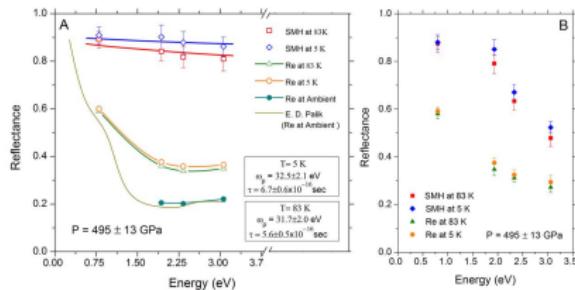
Metoda

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

Reflective H



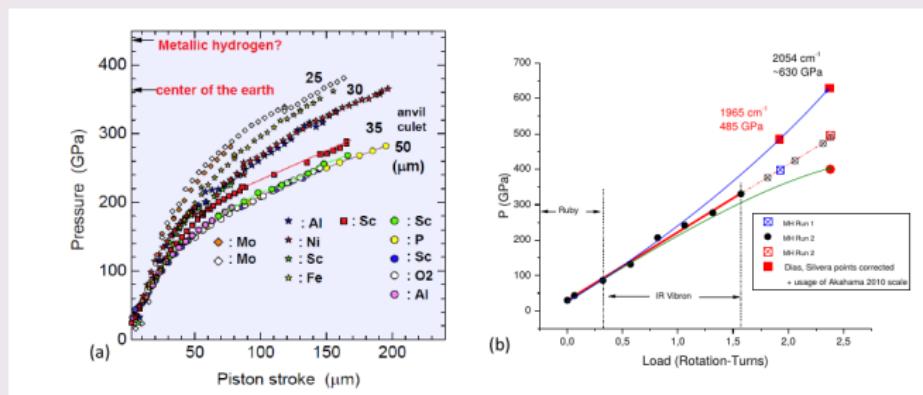
495 GPa

Faza Metaliczna - kontrowersje

M. I. Eremets, A. P. Drozdov

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

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



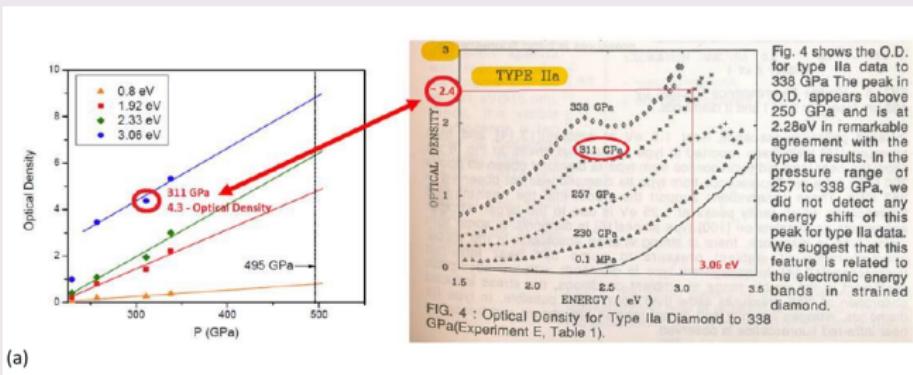
arXiv:1702.05125

Faza Metaliczna - kontrowersje

M. I. Eremets, A. P. Drozdov

W parę tygodni po ukazani 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

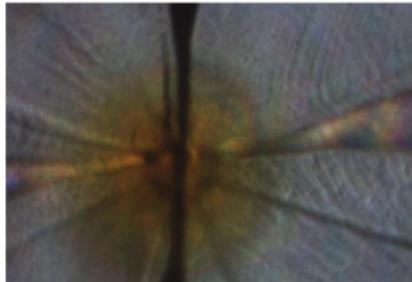


Faza Metaliczna - kontrowersje

M. I. Eremets, A. P. Drozdov

W parę tygodni po ukazani 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.



Konwersatorium PTF



Kraków, 2 marca 2017

Faza Metaliczna - kontrowersje

M. I. Eremets, A. P. Drozdov

W parę tygodni po ukazani 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 zwiększyły współczynnik odbicia pochodzi od warstwy Al_2O_3 .

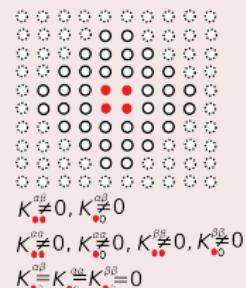
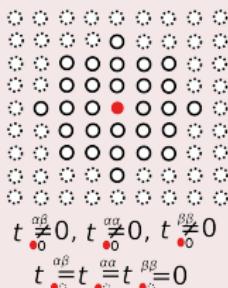
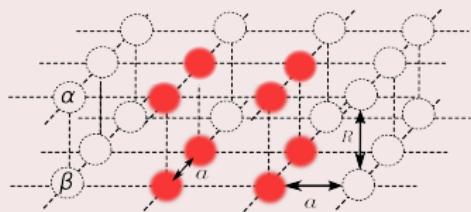
Porównanie wyników różnych grup

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. Pfrommer 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

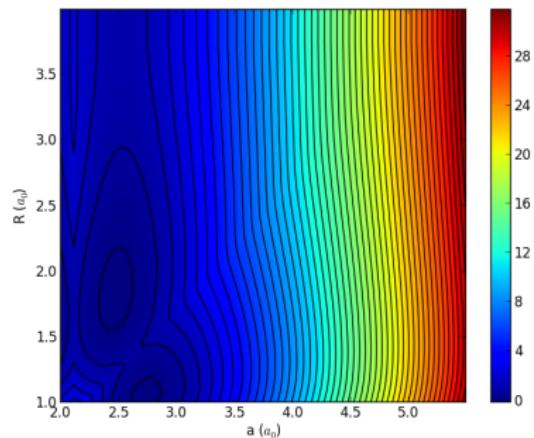
Dwuwymiarowy układ molekularny - toy model

Dwuwymiarowy kryształ



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

Funkcja stanu



Uogólniona entropia w pobliżu przejścia
MI

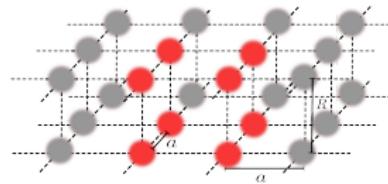
Entalpia 2d

Uogólnione ciśnienie

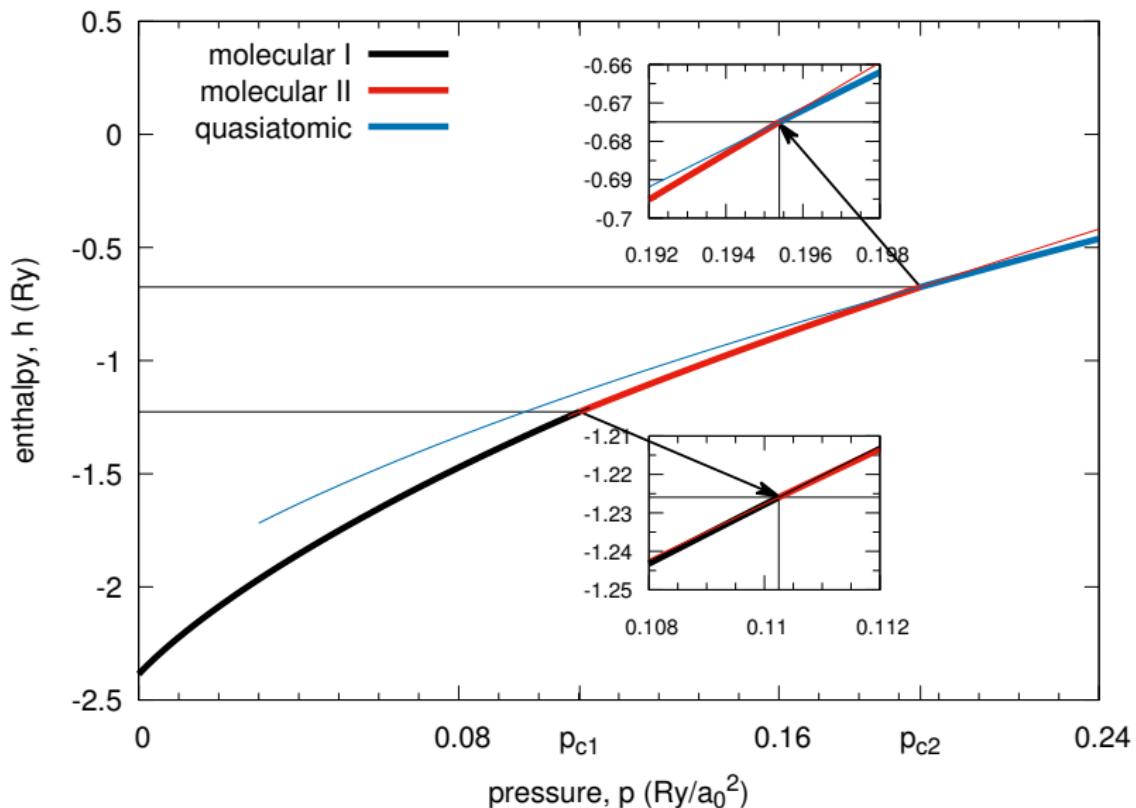
$$p \Leftrightarrow p_{2D} (Rya_0^{-2})$$

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

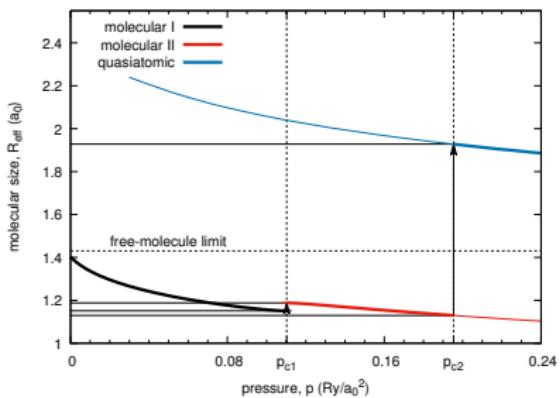
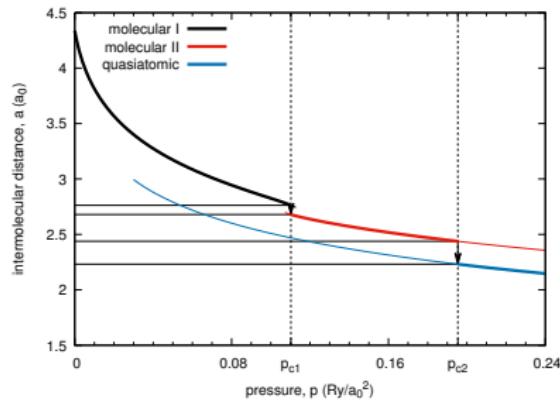
$$p_{2D}^c = 0.166(Rya_0^{-2})$$



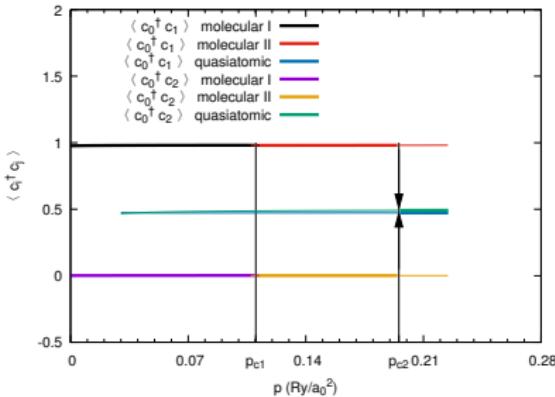
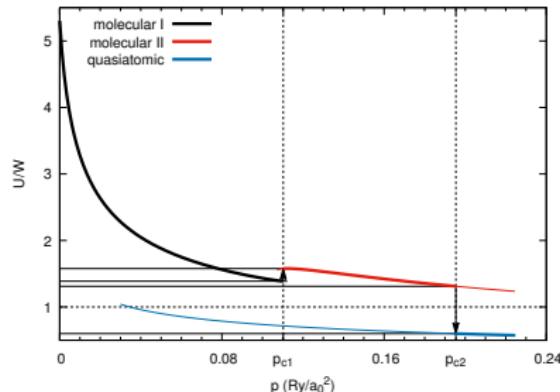
Entalpia



Parametry strukturalne



Przejście typu Motta-Hubbarda



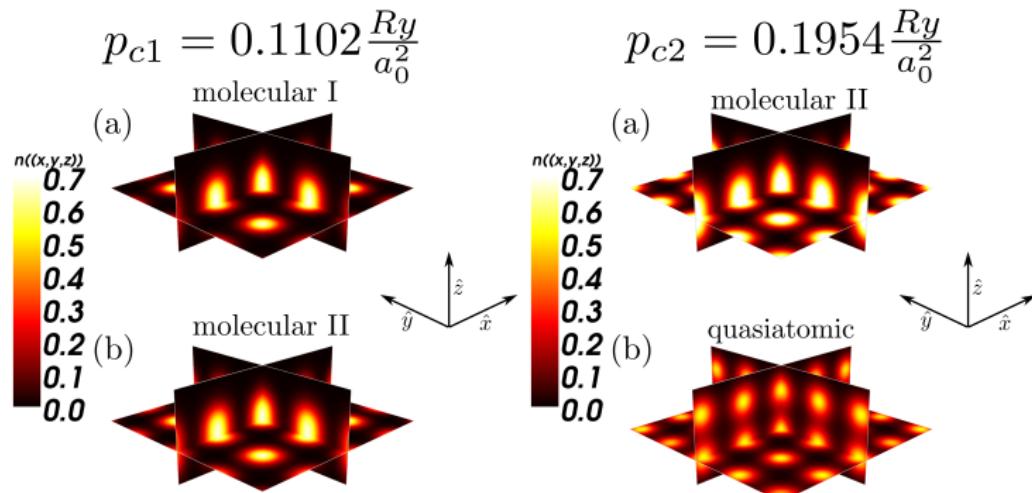
Kryteria Motta i Hubbarda

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

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

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

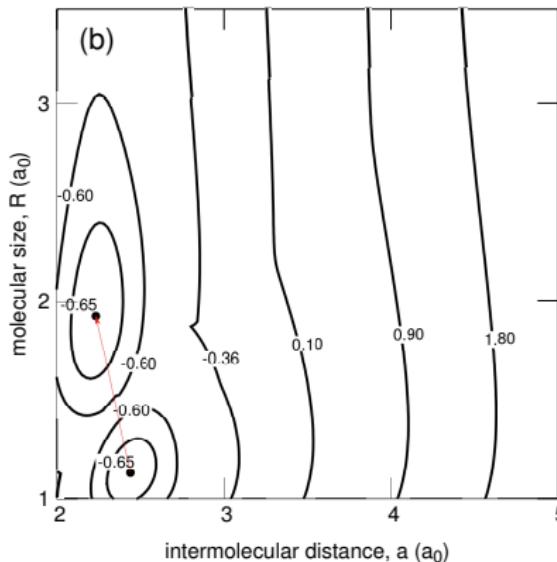
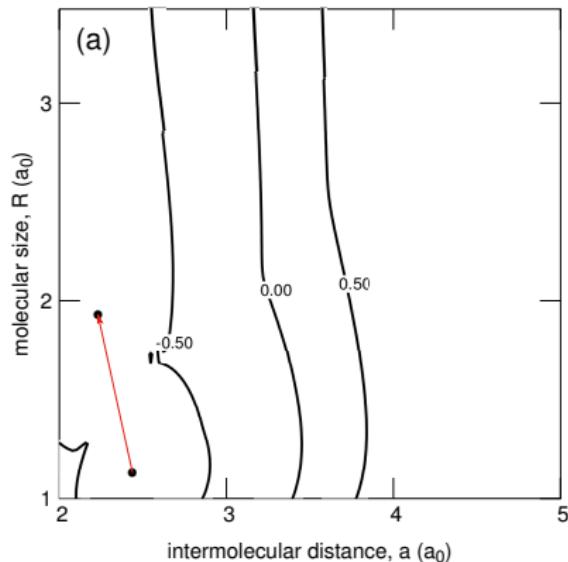
Przejście typu Motta-Hubbarda



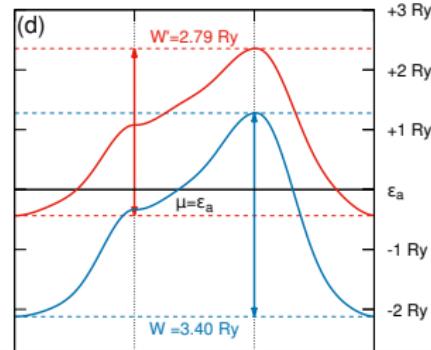
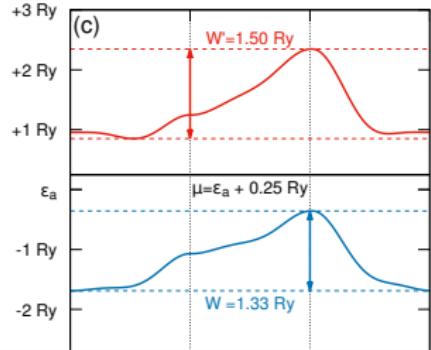
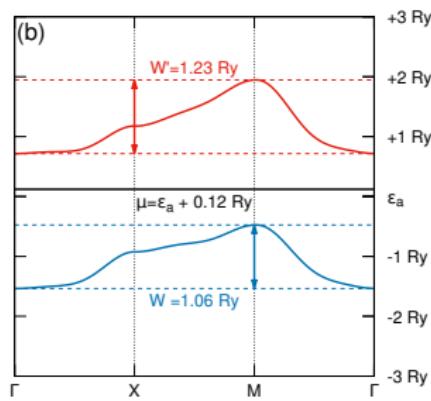
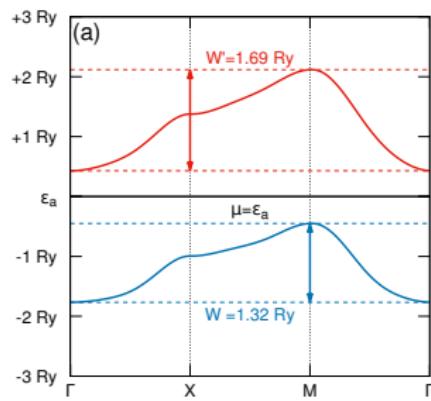
Dziękuję za uwagę!



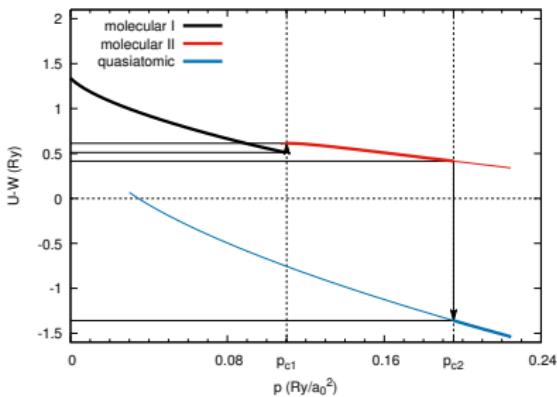
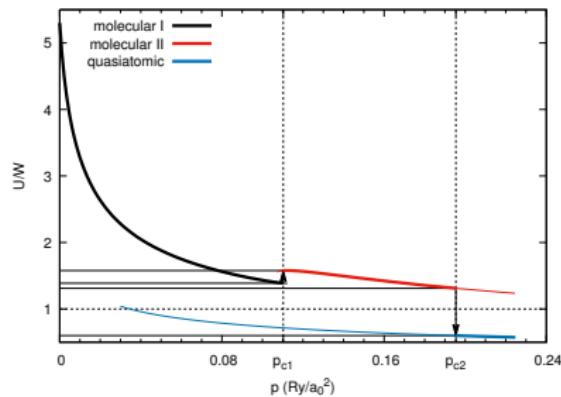
Entalpia



Relacja dyspersji



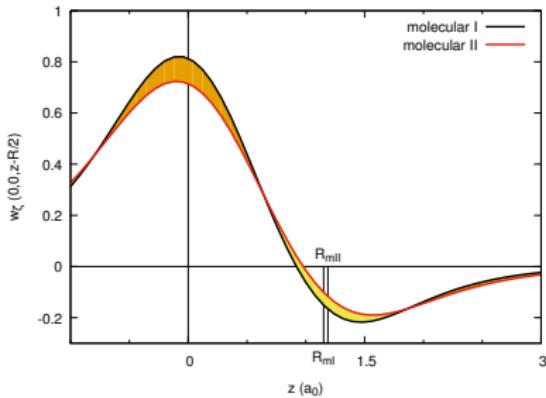
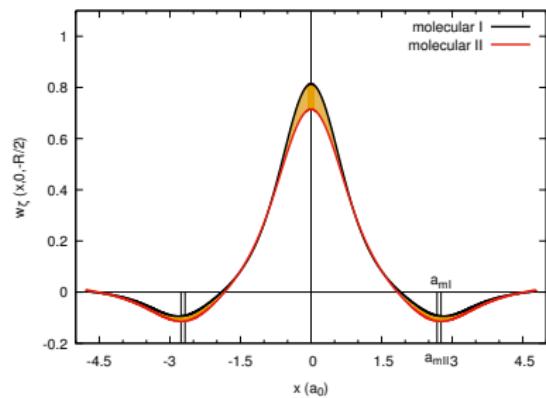
Kryterium Hubbard'a i przerwa



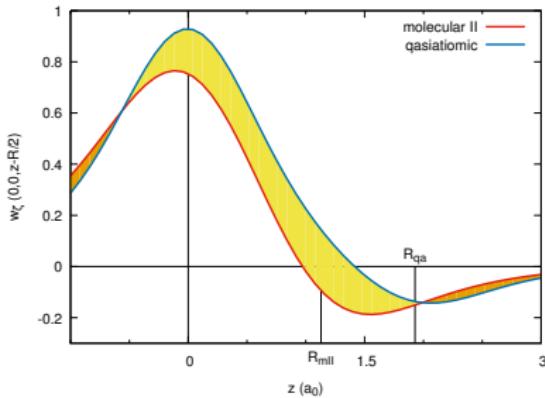
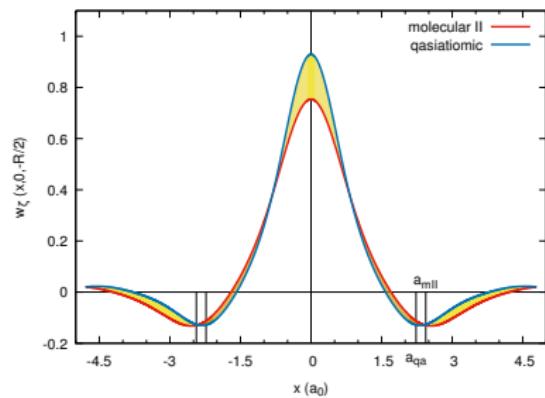
Funkcje Wanniera



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