



Научная сессия ОФН РАН
«Старое и новое в физике фазовых переходов»

Водород и гидриды при экстремальных давлениях

А.В. Михеенков, А.Н. Утюж
ИФВД им. Л.Ф. Верещагина РАН

Физические единицы давления



Внесистемная, техническая и СГС

1 бар = 10^6 дин/см² ≈ 1 атм (0,987 атм)

1 Мбар = 10^3 кбар = 10^6 бар

СИ

1 Па = 1 Н/см² = 10^{-5} бар

1 ГПа = 10 кбар

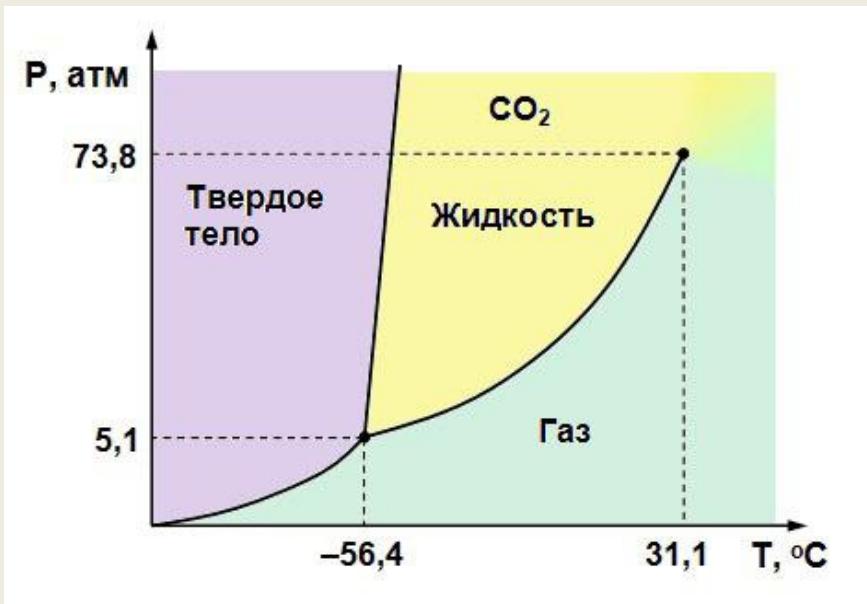
100 ГПа = 1 Мбар

- Футбольный мяч – 1 бар
- Автошины – 2-15 бар
- Кислородный баллон – 150 бар
- Марианская впадина – 1100 бар
- Ледовая бомба – 2000 бар

Давление в природе

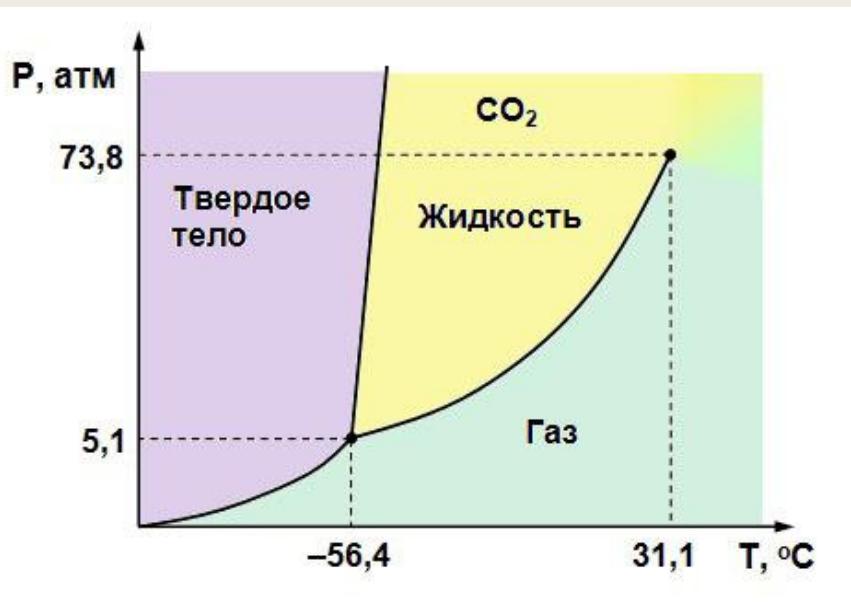
	Давление Мбар	Плотность г/ см ³
Земля (центр)	4	~10-20
Солнце (центр)	10^5	10^2
Белые карлики	10^{10}	10^6
Нейтронные звезды	10^{22}	10^{14}

Стандарты Р-Т диаграмм

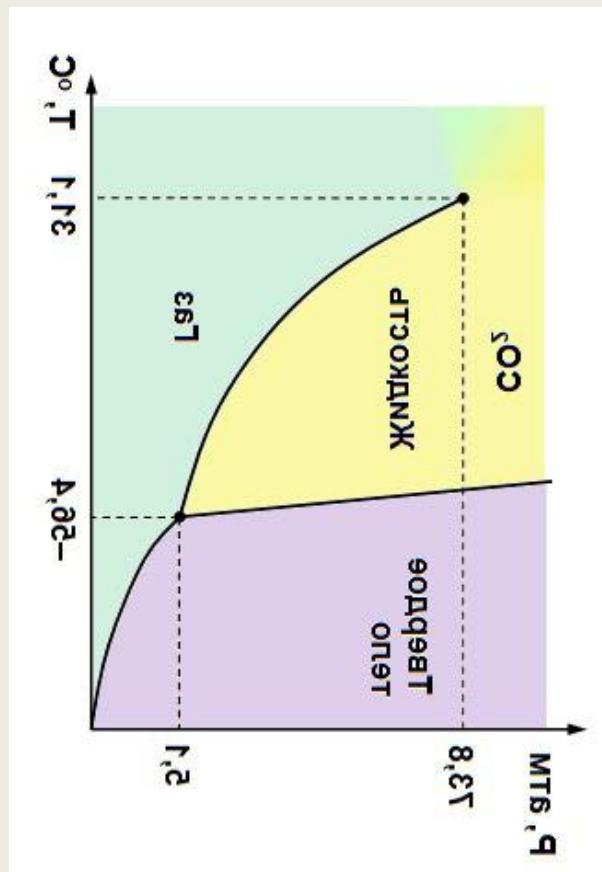


Стандарт учебников по статфизике,
работ по фазовым равновесиям, химии

Стандарты Р-Т диаграмм

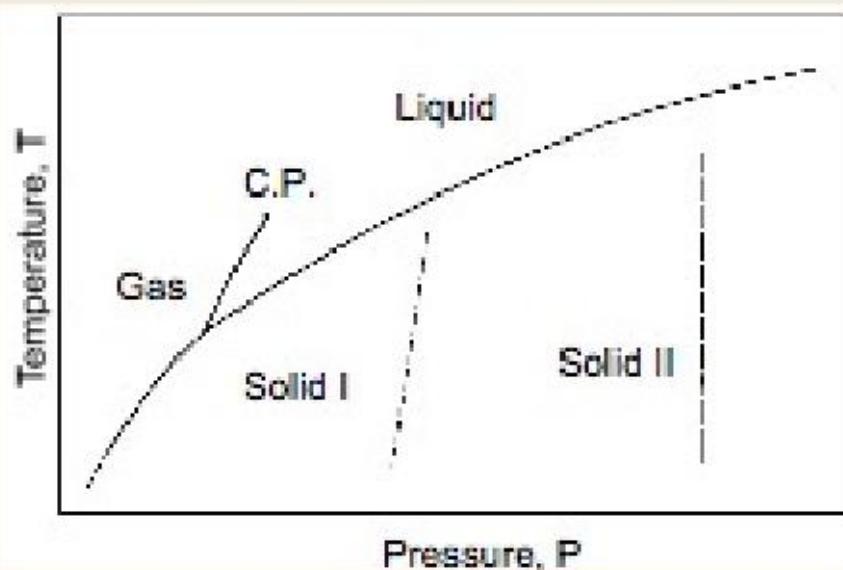


Стандарт учебников по статфизике,
работ по фазовым равновесиям, химии



В физике высоких давлений

Эволюция вещества при холодном сжатии



Атомная единица Р

$$P = -(\partial F / \partial V)_T$$

$$e^2/a = 2 Ry$$

$$a = \hbar^2 / me^2$$

$$\Rightarrow e^2/a^4 = 3 \cdot 10^2 \text{ Мбар}$$

$$P \sim e^2/a^4$$

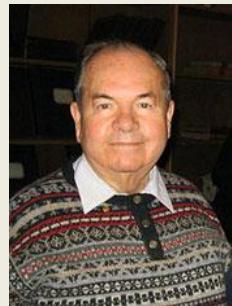
Газ \Rightarrow Жидкость \Rightarrow Тв. фаза \Rightarrow Тв. фаза ... \Rightarrow Металл \Rightarrow
 \Rightarrow Ионизация (белый карлик) \Rightarrow Нейтронная звезда \Rightarrow Кварковая звезда

$$P \sim Z^5 \cdot e^2/a^4$$

Ранняя теория металлического водорода



E. Wigner, H.B. Huntington,
On the possibility of metallic
modification of hydrogen,
J.Chem.Phys, **3** 764 (1935).



А.А. Абрикосов
Уравнение состояния водорода
при высоких давлениях,
Астрон. журн. **31** 112 (1954)

Некоторые свойства сильно сжатого
вещества I, ЖЭТФ, **39** 1797 (1960) .

К теории сильно сжатого вещества II,
ЖЭТФ, **41** 569.(1961) .

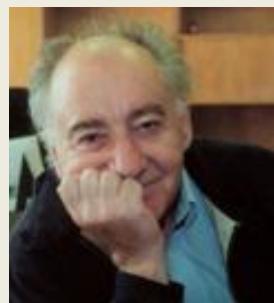
Проводимость сильно сжатого вещества,
ЖЭТФ, **45** 2038 (1963) .



N.W. Ashcroft
Metallic Hydrogen:
A High-Temperature Superconductor?,
Phys Rev Lett, **21** 1748 (1968).

D.M. Straus and N.W. Ashcroft,
Self-Consistent Structure
of Metallic Hydrogen,
Phys. Rev. Letts. **38**, 415 (1977).

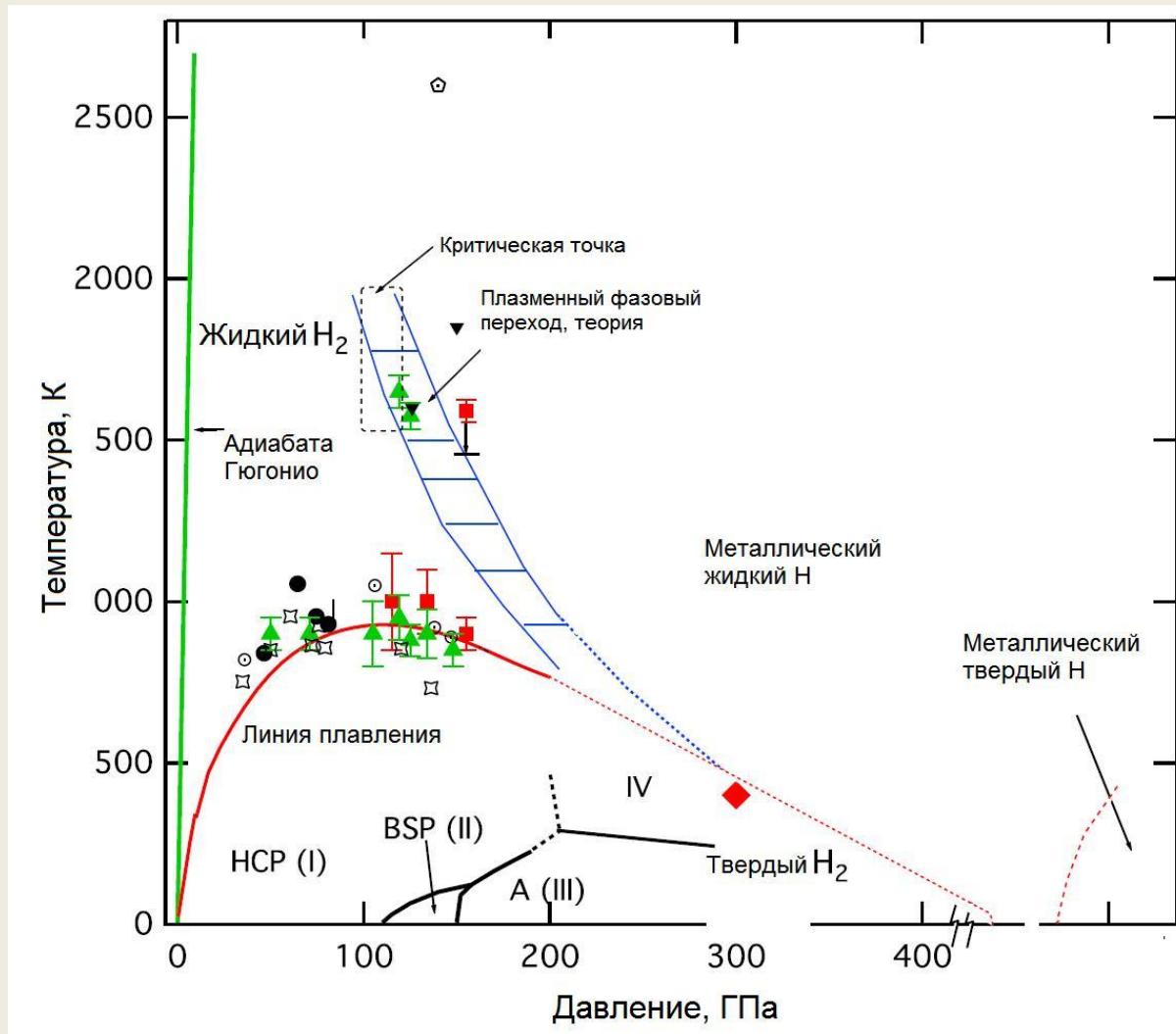
S. Chakravarty and N.W. Ashcroft,
Ground State of Metallic Hydrogen,
Phys. Rev. B **18**, 4588 (1978).



Е.Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас
О структуре металлического водорода
при нулевом давлении,
ЖЭТФ, **61** 2429 (1971).

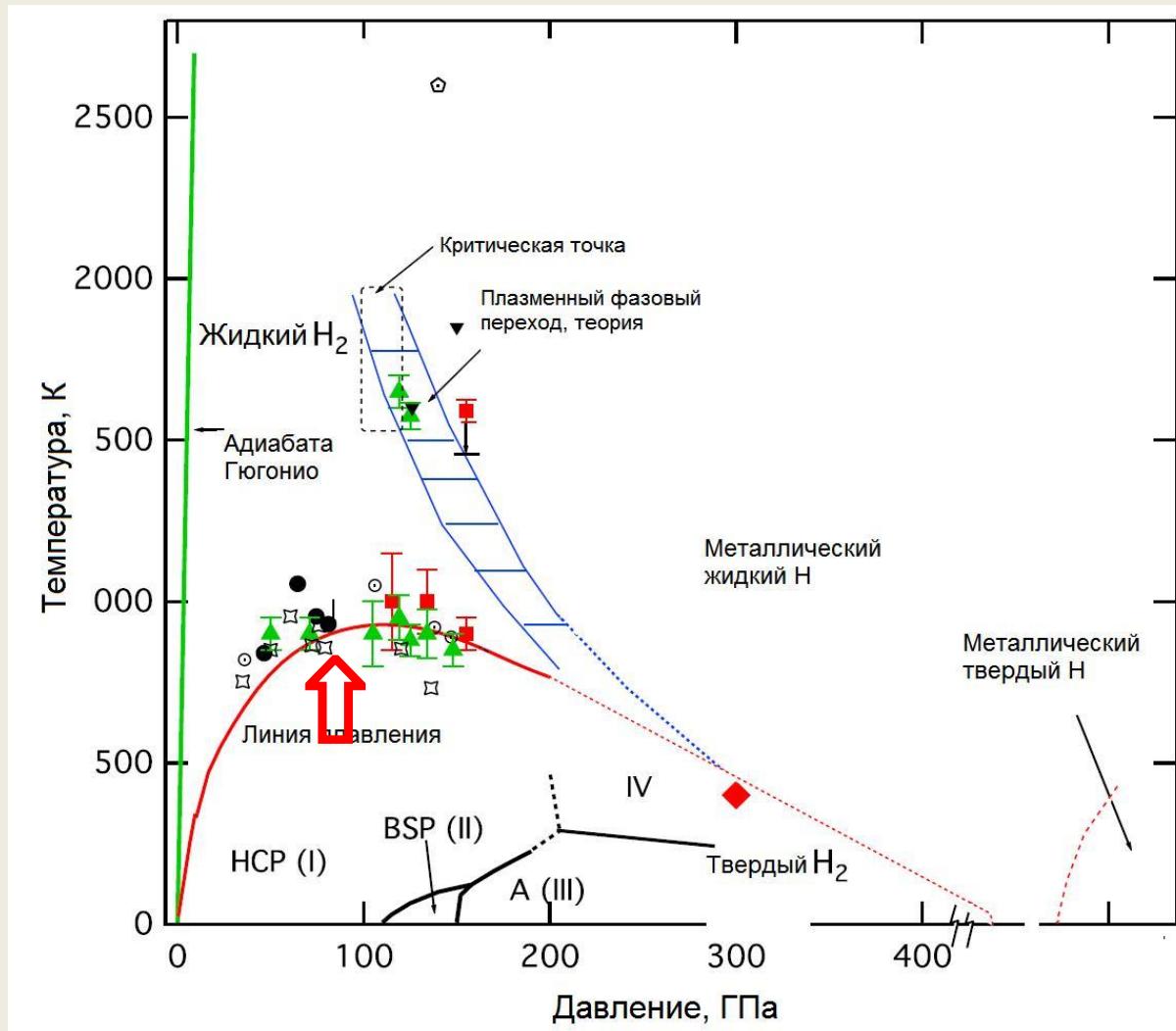
Свойства металлического водорода
под давлением,
ЖЭТФ, **62** 1492 (1972) .

Фазовая диаграмма водорода – 2016

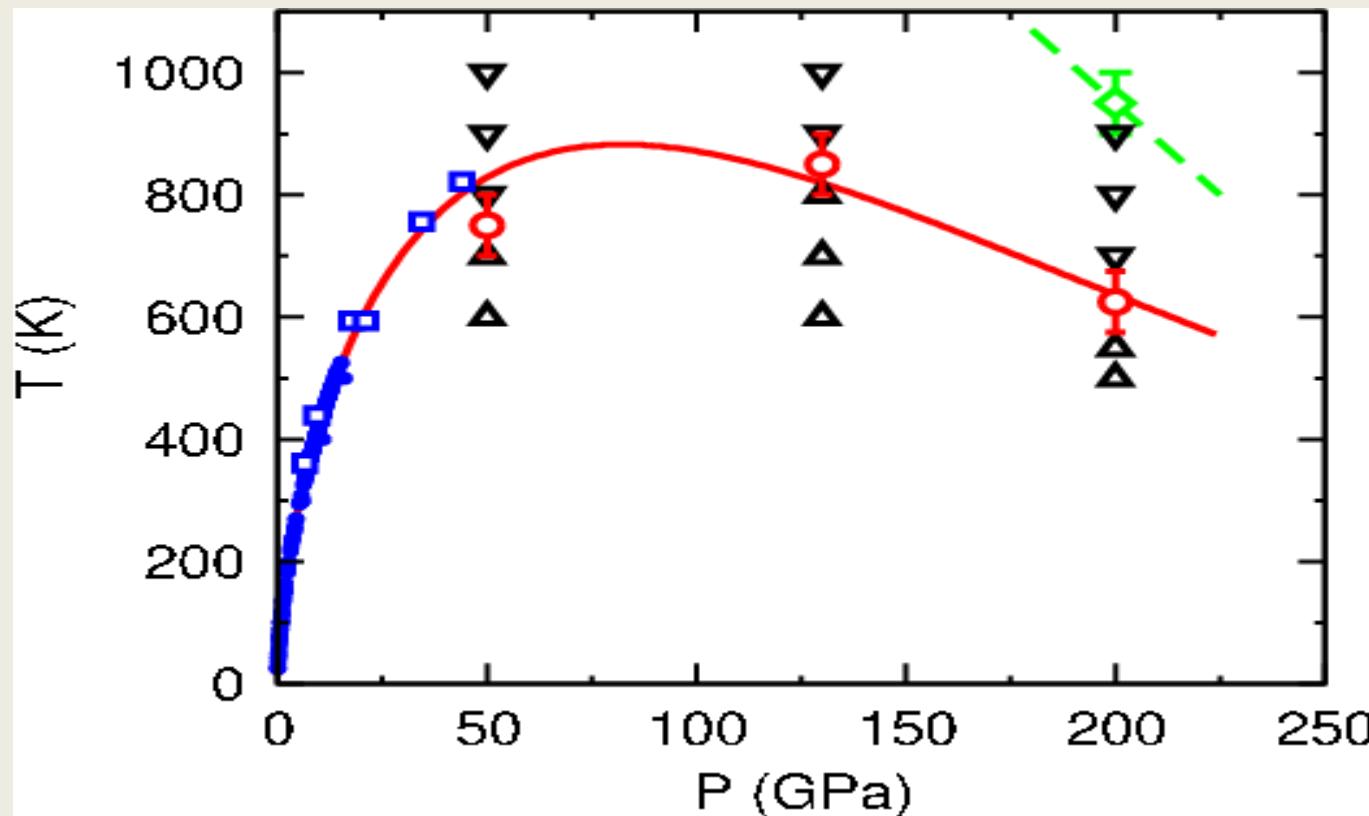


Dzyabura ,V et al. *PNAS* 110 8040 (2013); Howie, R T, et al. *Nat. Mater.*, 14 495 (2015).

Водород. Линия плавления



Линия плавления – 2004



Синие символы – эксперимент

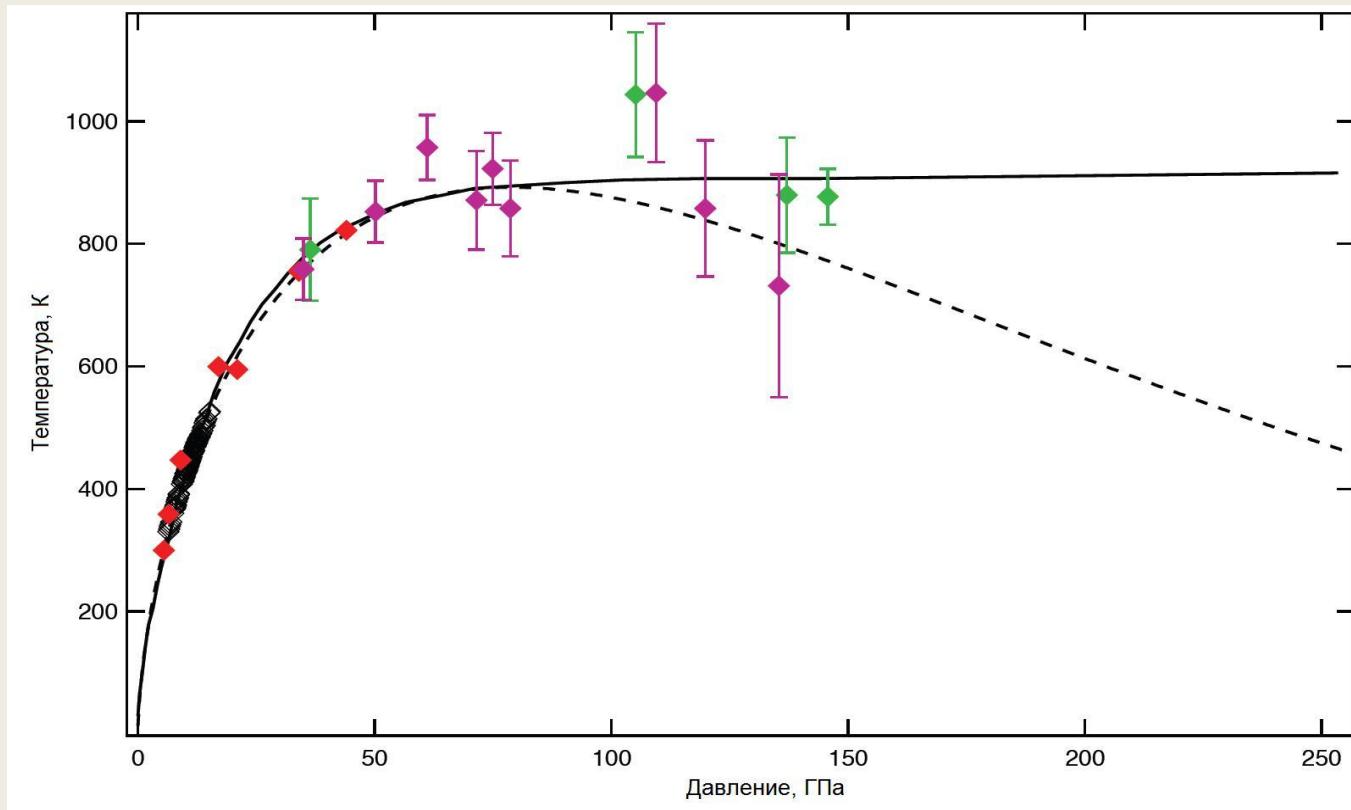
Diatschenko, V. et al. *Phys. Rev. B* 32, 381 (1985).

Datchi, F. et al. *Phys. Rev. B* 61, 6535 (2000).

Gregoryanz, E. et al. *Phys. Rev. Lett.* 90, 175701 (2003)

Красная линия – счет Bonev, S. A. et al. *Nature* 431, 669 (2004)

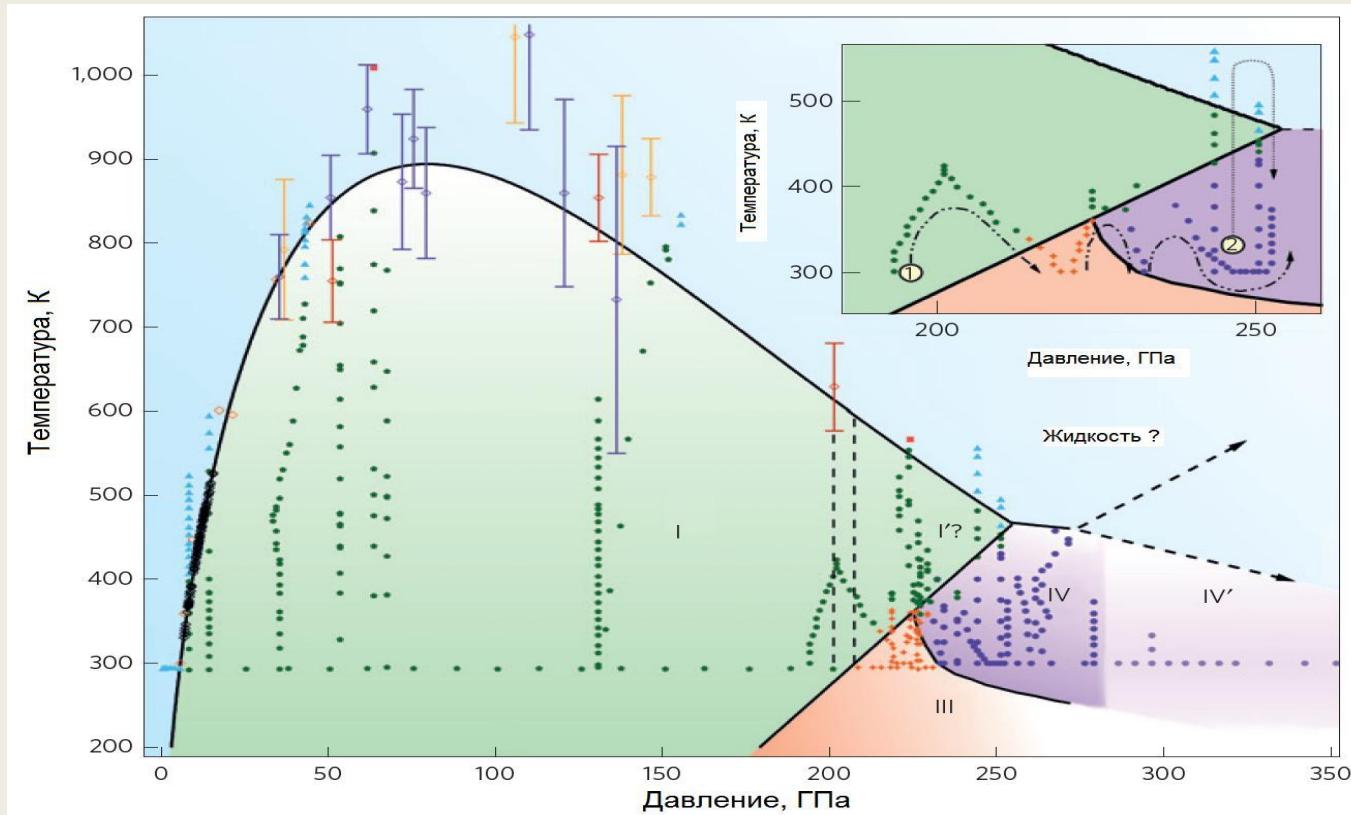
Линия плавления – 2012



Все символы -- эксперимент

- ◊ Datchi, F. et al. *Phys. Rev. B* 61, 6535 (2000).
- ◆ Gregoryanz, E. et al. *Phys. Rev. Lett.* 90, 175701 (2003)
- ◆ Eremets, M. I., Trojan, I. A. *Письма в ЖЭТФ* 89, 198 (2009)
- ◆ Subramanian N et al. *PNAS* 108 6014 (2011).

Линия плавления – 2015



Собраны данные семи работ

Bonev S A et al. *Nature* (2004); Eremets M I, Trojan I A Письма в ЖЭТФ (2009);

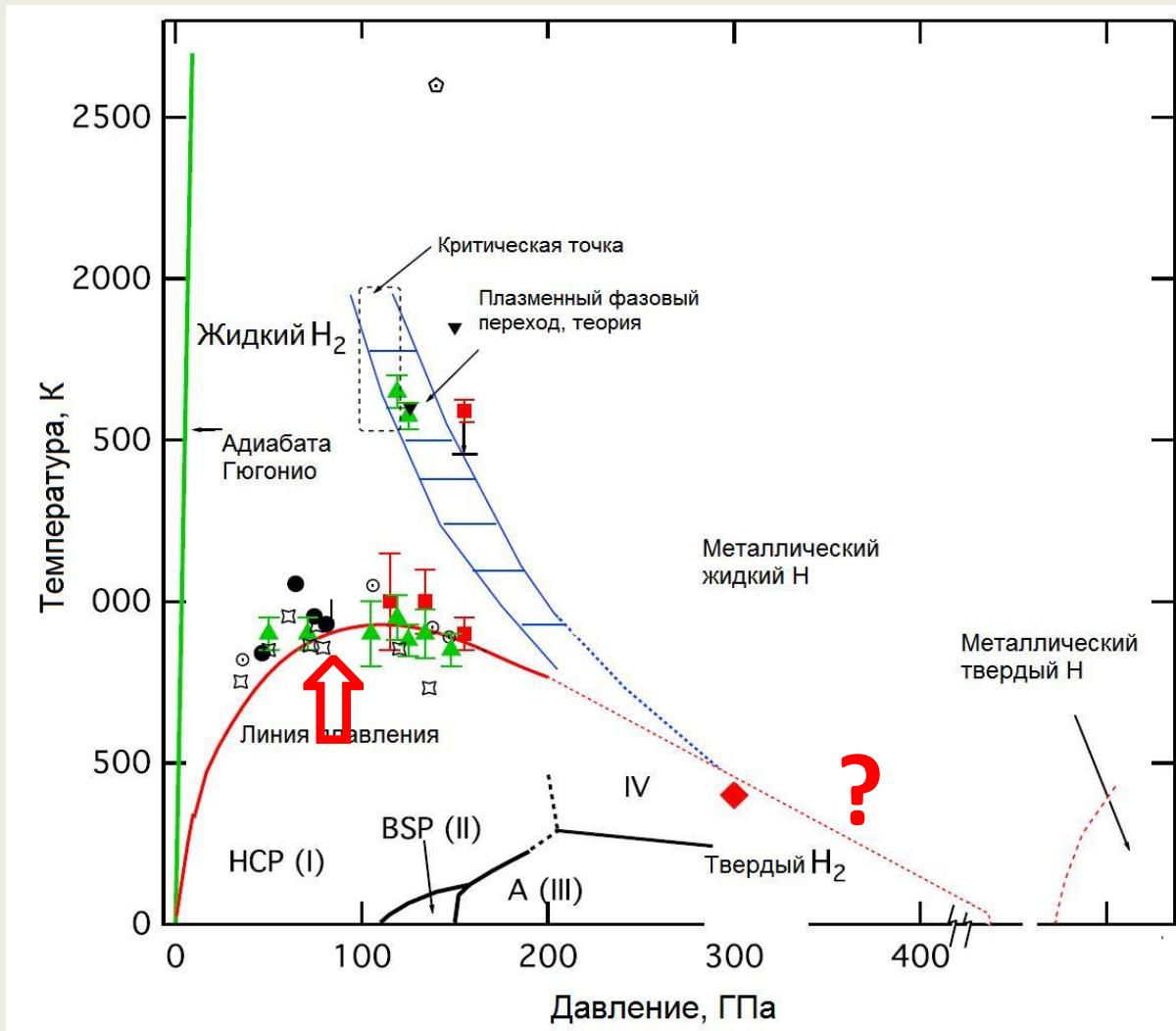
Subramanian N et al. *PNAS* (2011); Datchi F et al. *Phys. Rev. B* (2000);

Gregoryanz E et al. *Phys. Rev. Lett.* 90 175701 (2003);

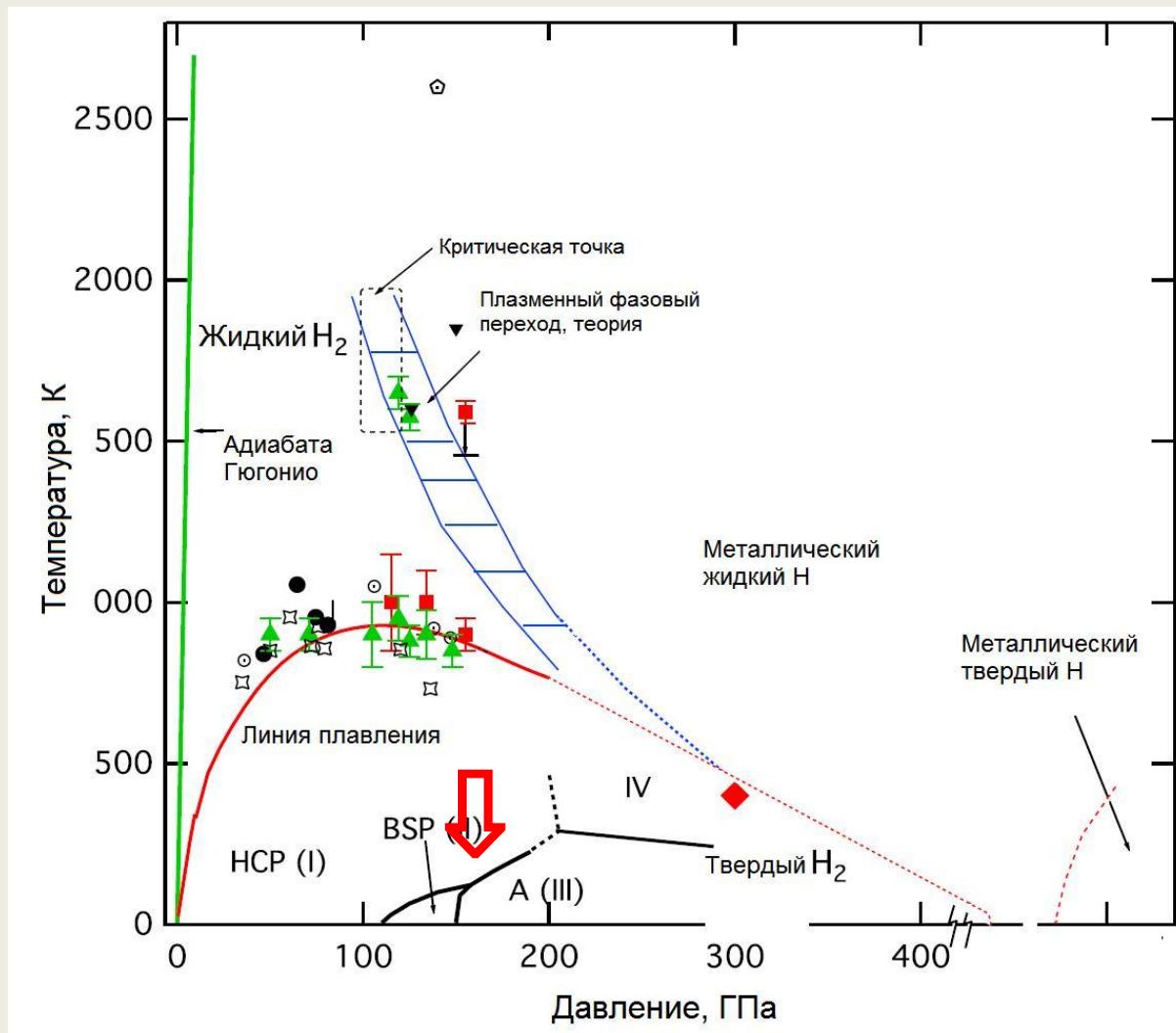
Howie R T et al. *Phys. Rev. Lett.* 108 125501 (2012).

Howie R T et al. *Nat. Mater.*, 14 495 (2015)

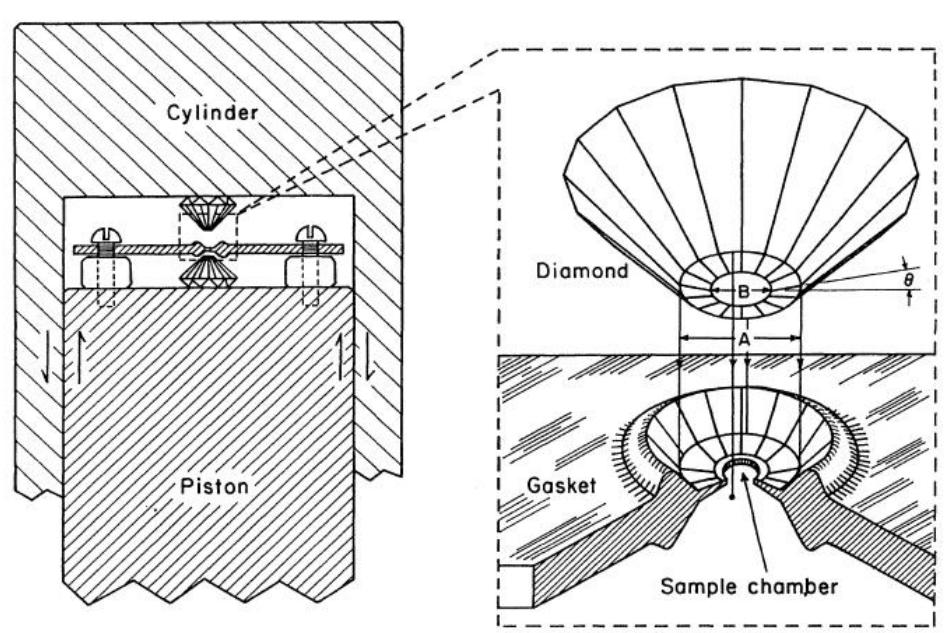
Итого: линия плавления



Водород. Кристаллическая структура



Возможности и тактика статического эксперимента



Mao, H.-k. & Hemley, R. J. *Rev. Mod. Phys.*, 1994, 66, 671.

- Установлена структура фазы низкого давления (I) – ГПУ молекул
- Границы переходов между твердыми фазами определяются по резкому изменению поведения какой-то – обычно рамановской – моды
- Далее структура фазы предполагается из численного расчета
- Плавление, LL-IMT \Leftrightarrow переходы между неметаллическими твердыми фазами
- Идет гонка за металлом, промежуточные фазы не столь важны

Алмазные камеры, малый объем \Rightarrow

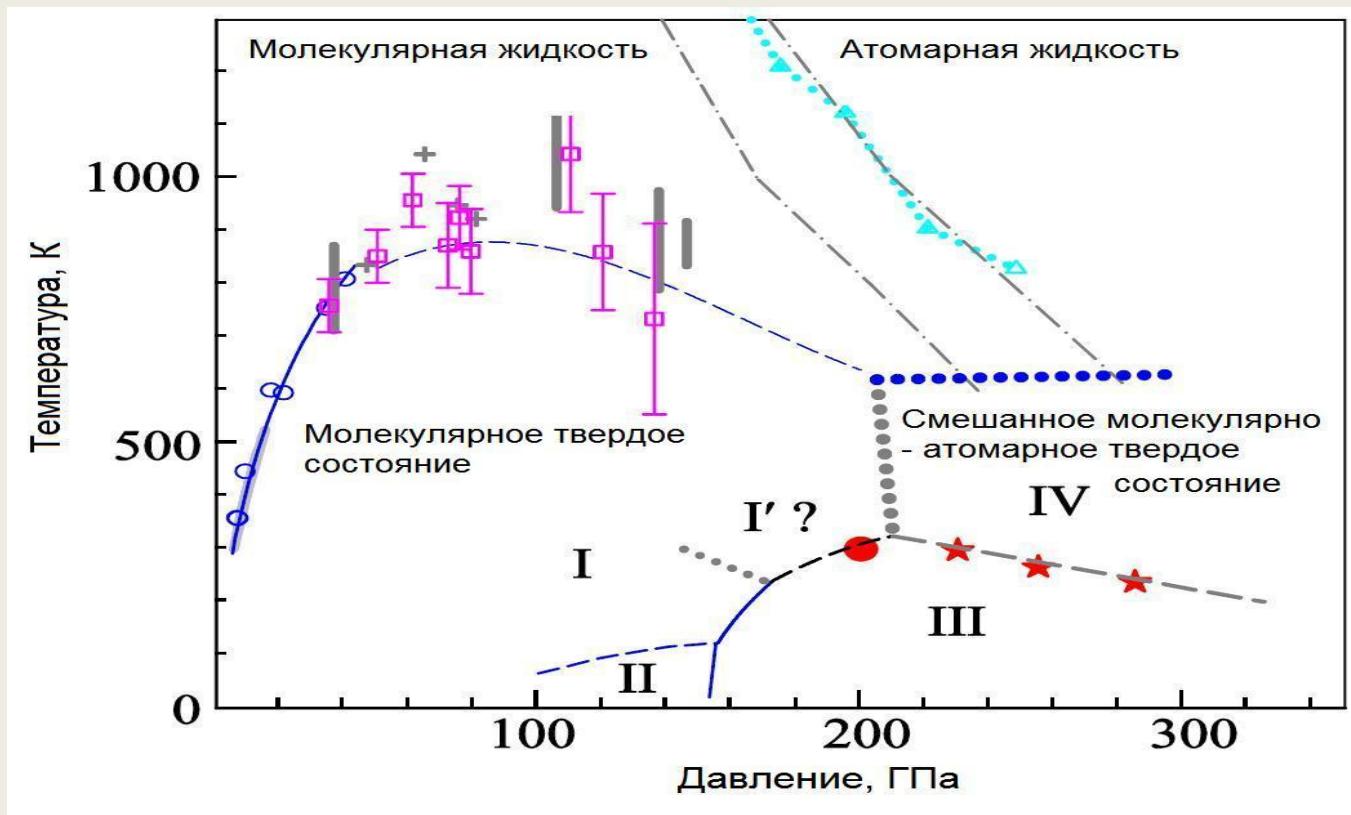
Сложны или невозможны :

- «Проводные» измерения (сопротивление, гальванометрия ...)
- Калориметрия
- Измерения скачков объема
- и так далее...

Алмаз прозрачен, в т.ч. для рентгена

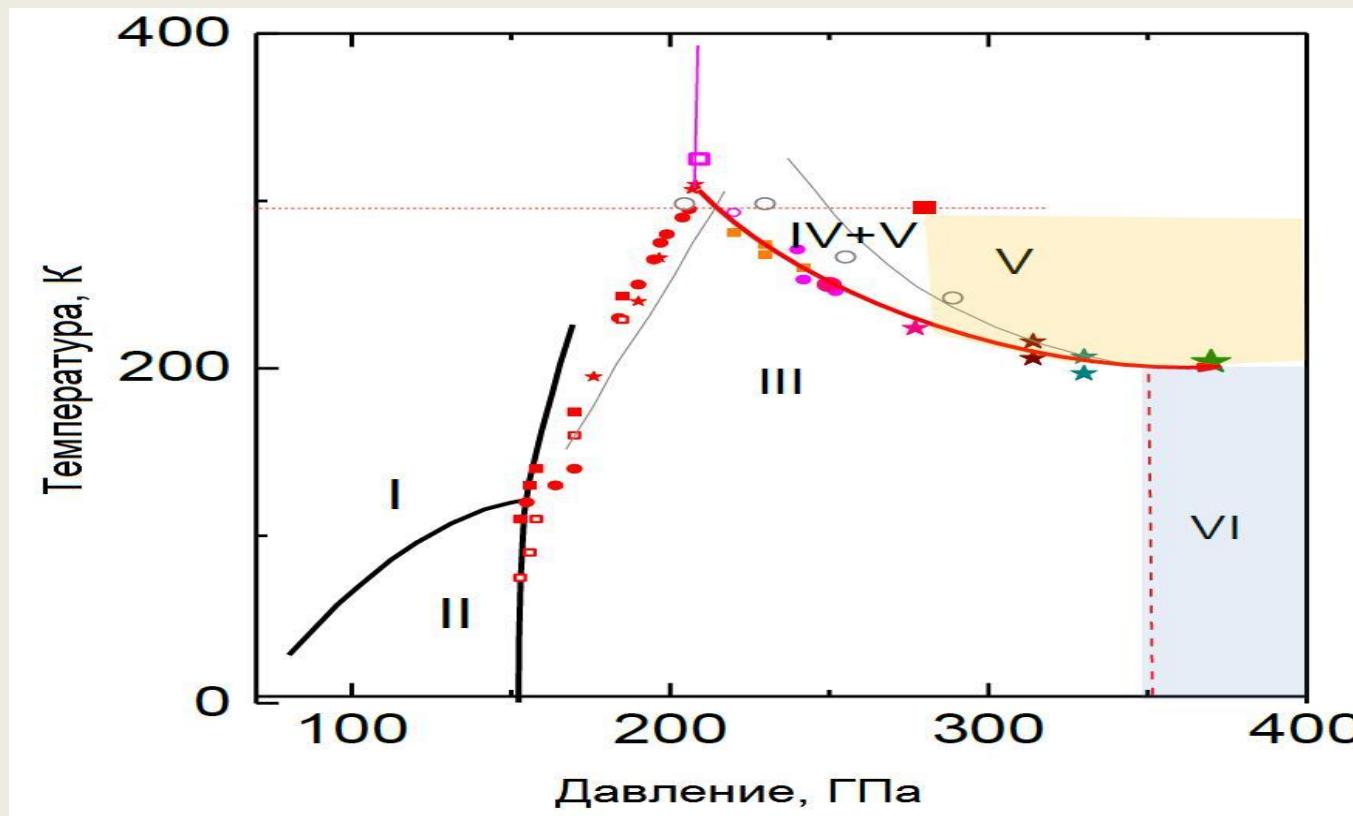
- Но рентген неинформативен
- Остается спектроскопия

Кристаллическая структура – 2013



Goncharov A F, et al Low. Temp. Phys. 39 402 (2013).

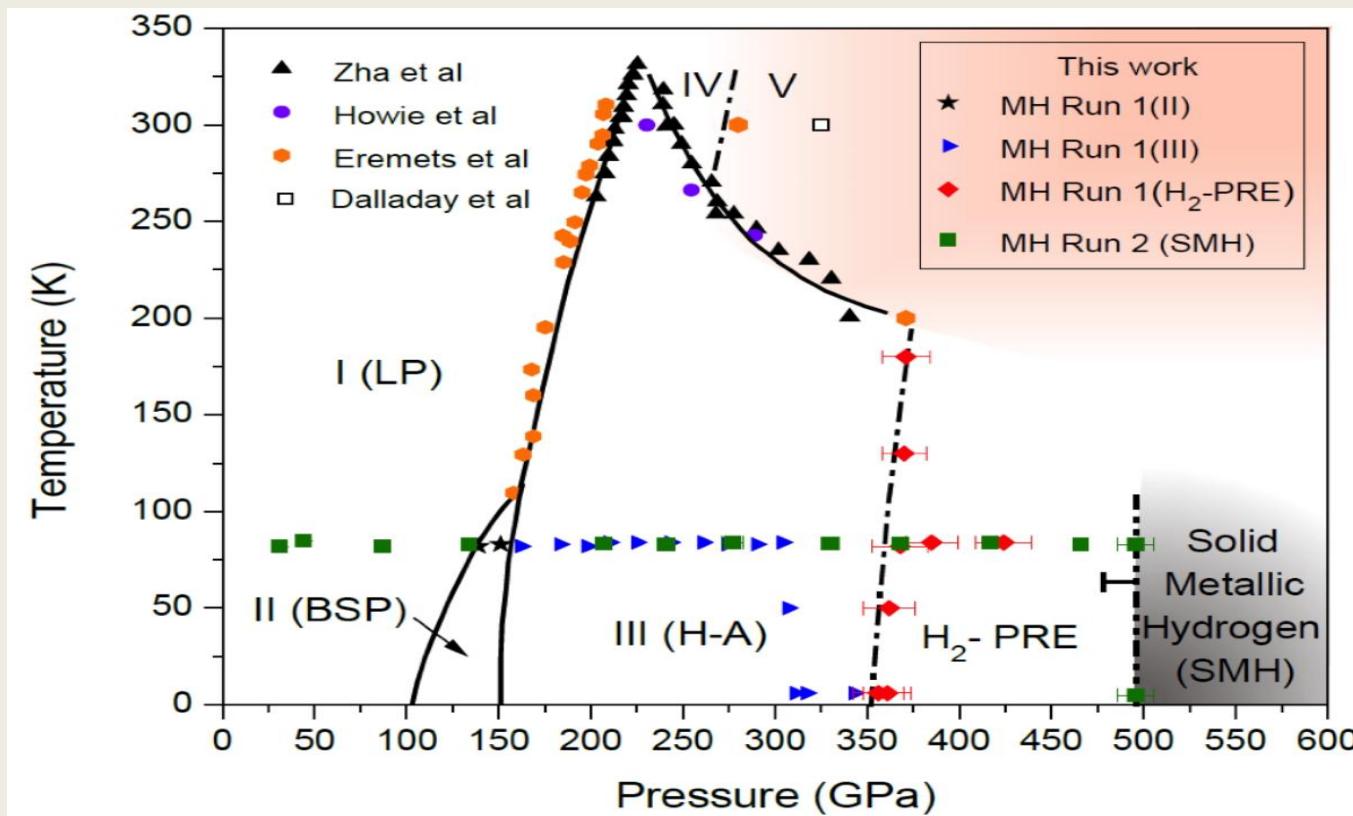
Кристаллическая структура – 2016_1



Eremets I M, et al Troyan I, Drozdov, arXiv:1601.04479.

Фаза VI предположена металлической (по исчезновению модуляции, падению сопротивления, фотопроводимости)

Кристаллическая структура – 2016_2



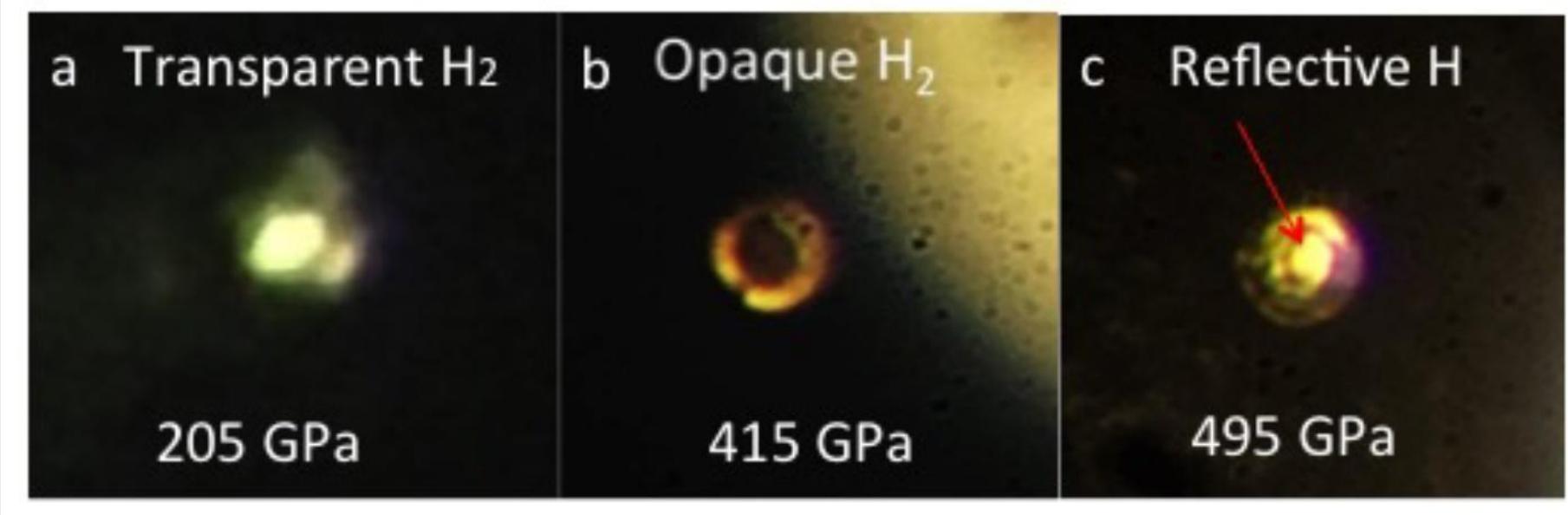
This work = Dias, R.P. , Silvera , I. F. arXiv:1610.01634

Кристаллическая структура – номенклатура

Reference	Pressure Range (GPa)				Comment
	220	270-320	325	355-420	
		see note			
Eremets et al (2011)		(IV)	(V)		Parentheses mean unnamed
Howie et al (2012)	IV	IV'			IV' \equiv V
Zha et al & Loubeyre et al (2013)	IV				
Dalladay-Simpson et al (2016)	IV	IV'	V		IV' \equiv V
Eremets et al (2016)	IV	V	V	VI	VI observed at \sim 200 K.
This Work				H_2 – PRE	Observed at 5 K and higher temp.
Proposed Naming of Phases	IV	V	V	H_2 – PRE , VI	VI \equiv H_2 – PRE at lower temp.

This work = Dias, R.P. , Noked, O, Silvera , I. F. arXiv:1603.02162

Твердый металлический водород – 2016

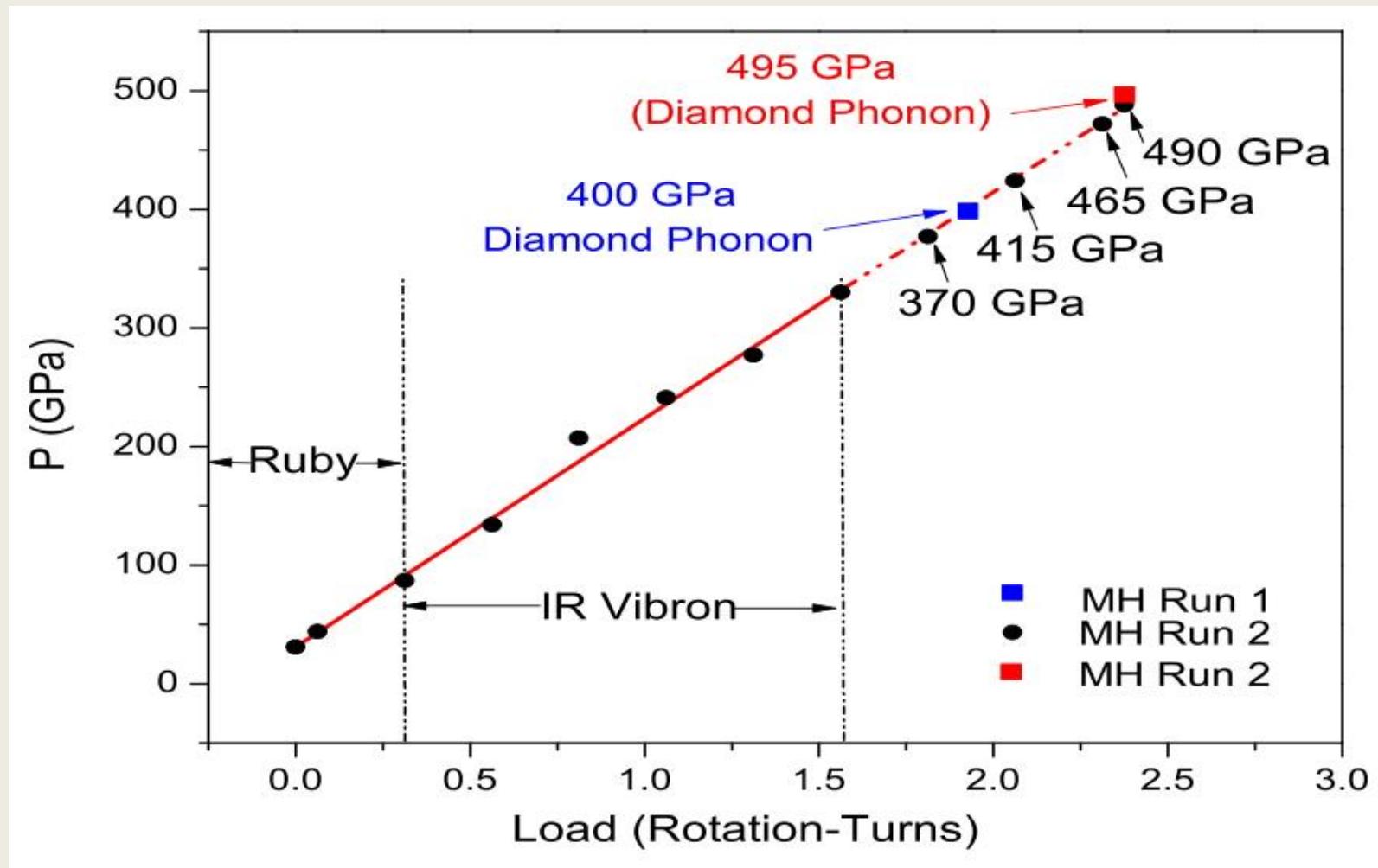


Прозрачный H₂ Непрозрачный H₂ Отражающий H

T=15 K, P=495±13ГПа

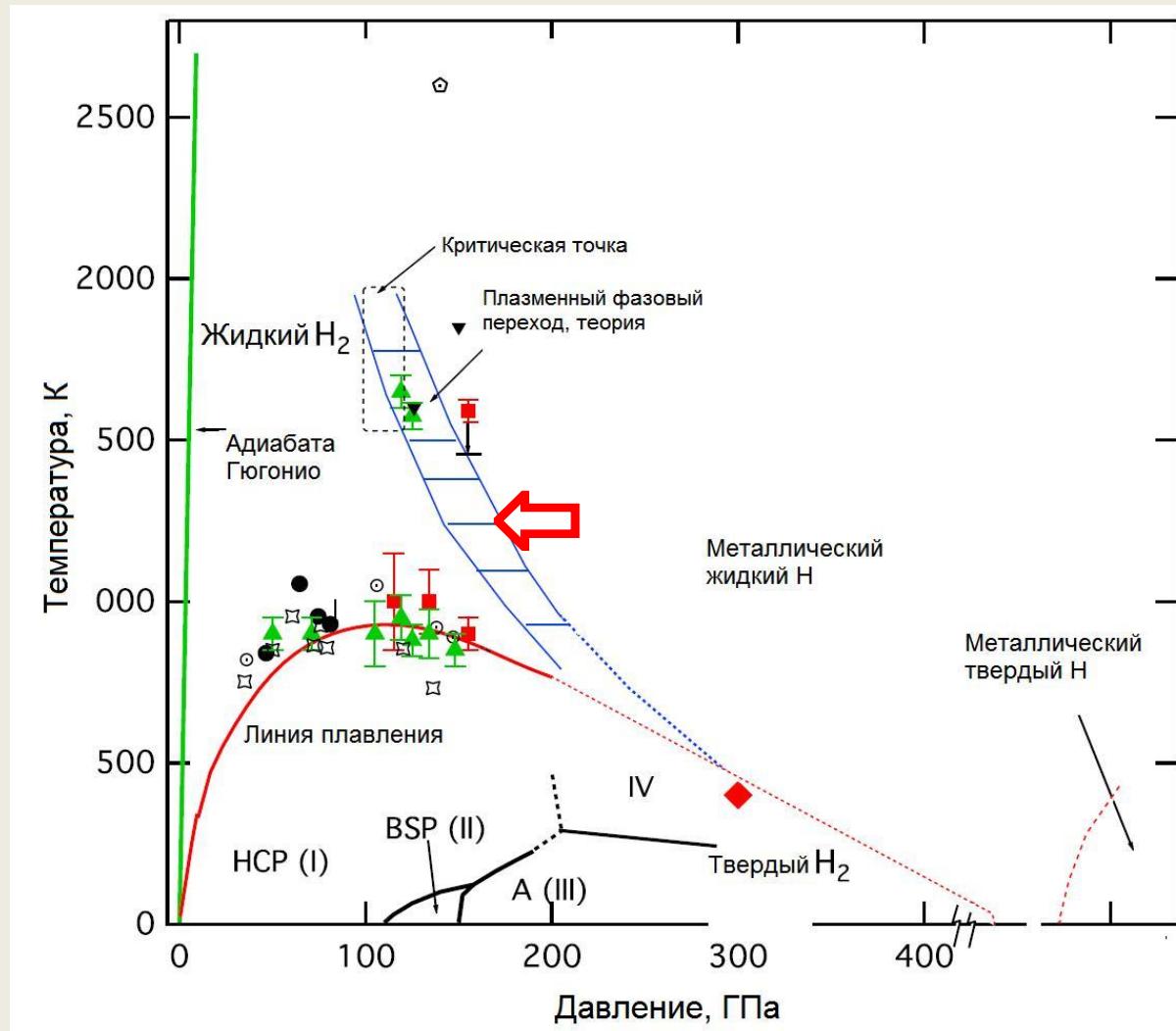
Dias, R.P. , Silvera , I. F. arXiv:1610.01634

Определение давления на пути к металлу

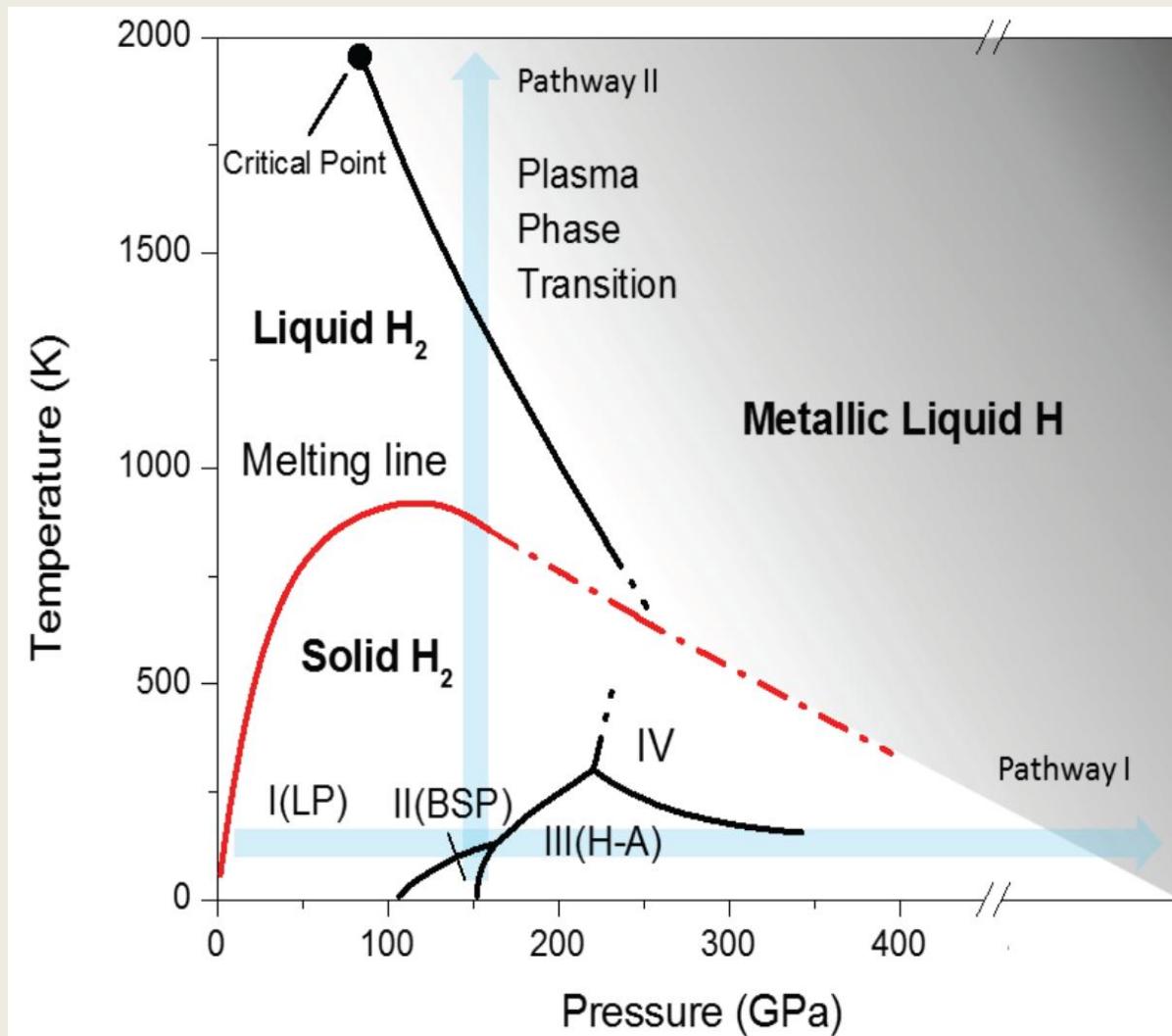


С ростом нагрузки последовательно использованы четыре «манометра»

Водород. Переход жидкость – жидкость (LL-ИМТ)

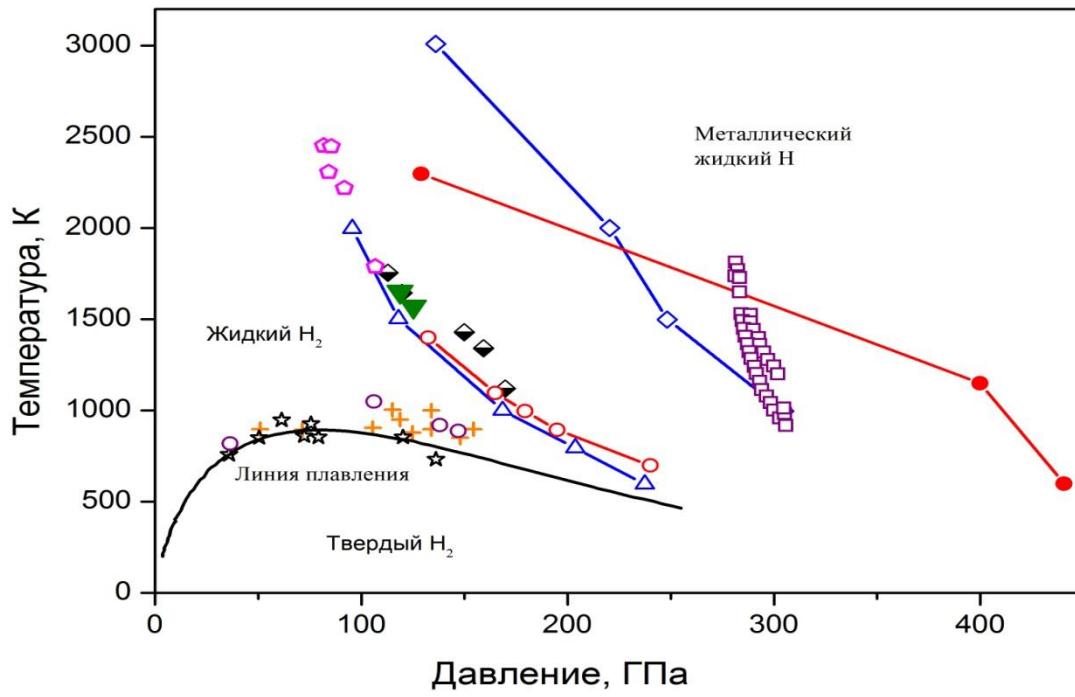


Два пути к металлу – холодный и горячий



Dias, R.P. , Silvera , I. F. arXiv:1610.01634

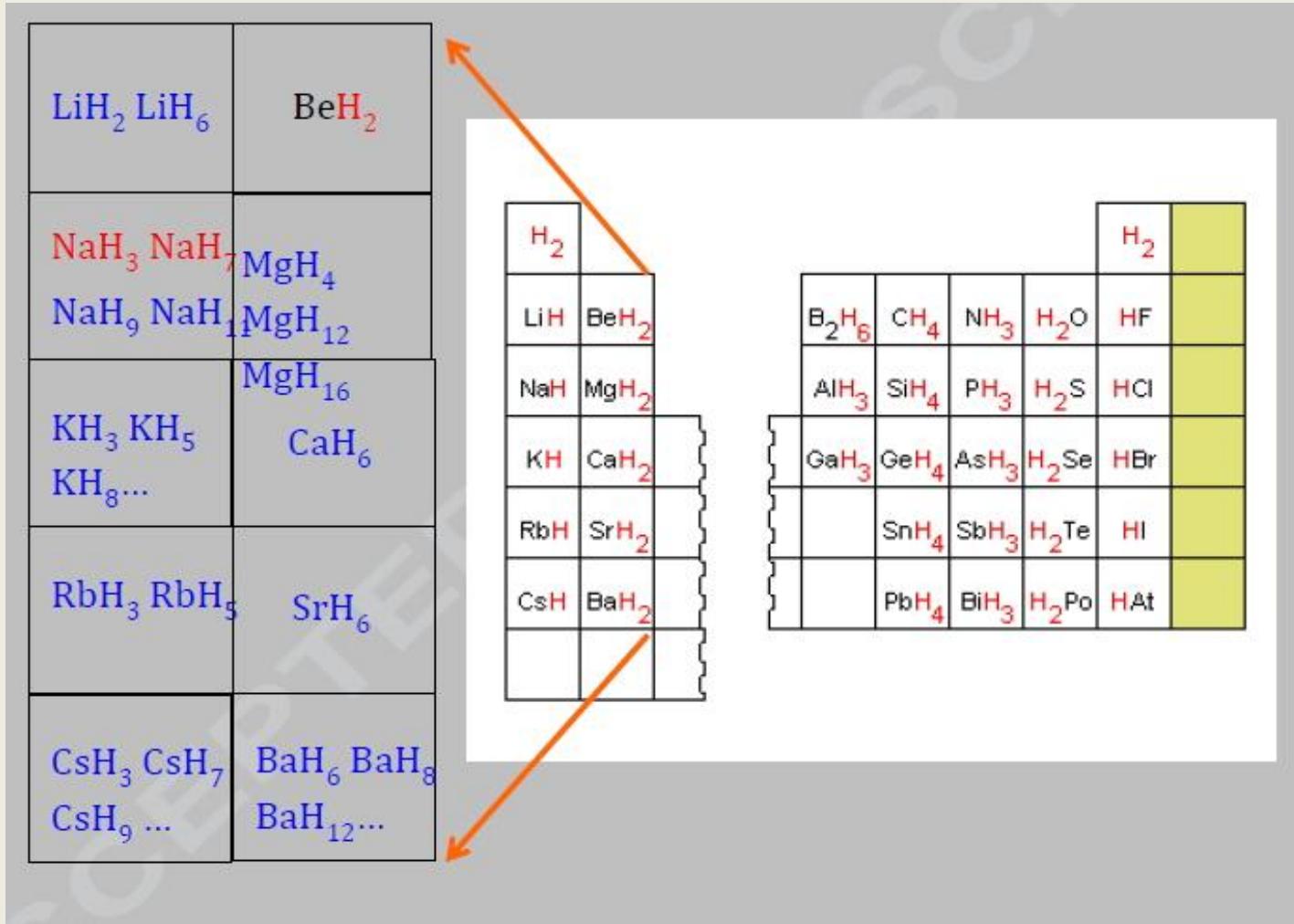
Переход LL-IMT – разброс результатов



Эксперимент LL-IMT: пурпурные квадраты Knudson M.D. et al. Science 2015, алмазы Zagho M, et al. arXiv:1504.00259., зеленые перевернутые треугольники Dzyabura V, et al. PNAS 2013, розовые пятиугольники Ohta K et al. Sci. Rep. 2015;

Расчеты LL-IMT: синие треугольники Morales M A et al. PNAS 2010, синие ромбы Morales M A et al. Phys. Rev. Lett. 2013, открытые кружки Lorenzen W, et al. Phys. Rev. B 2010. , красные заполненные кружки Mazzola G, et al. Phys. Rev. Lett. 2015.

Гидриды под давлением



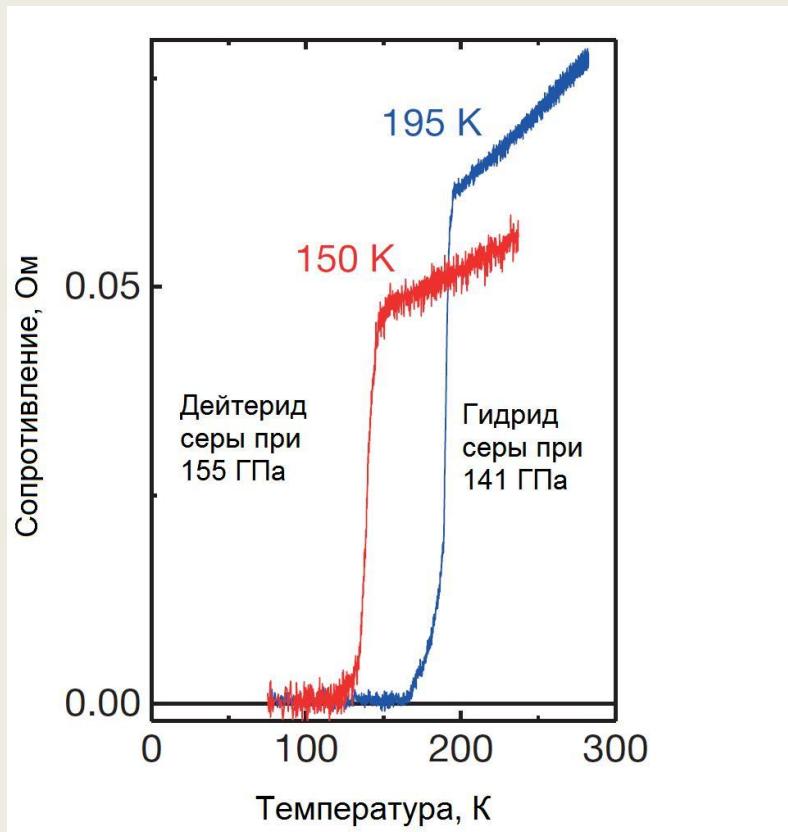
Struzhkin V V Physica C, 514 77 (2015).

Сверхпроводимость в гидридах

Во всех исследованных гидридах,
кроме гидридов серы,
температура
сверхпроводящего перехода
невелика.

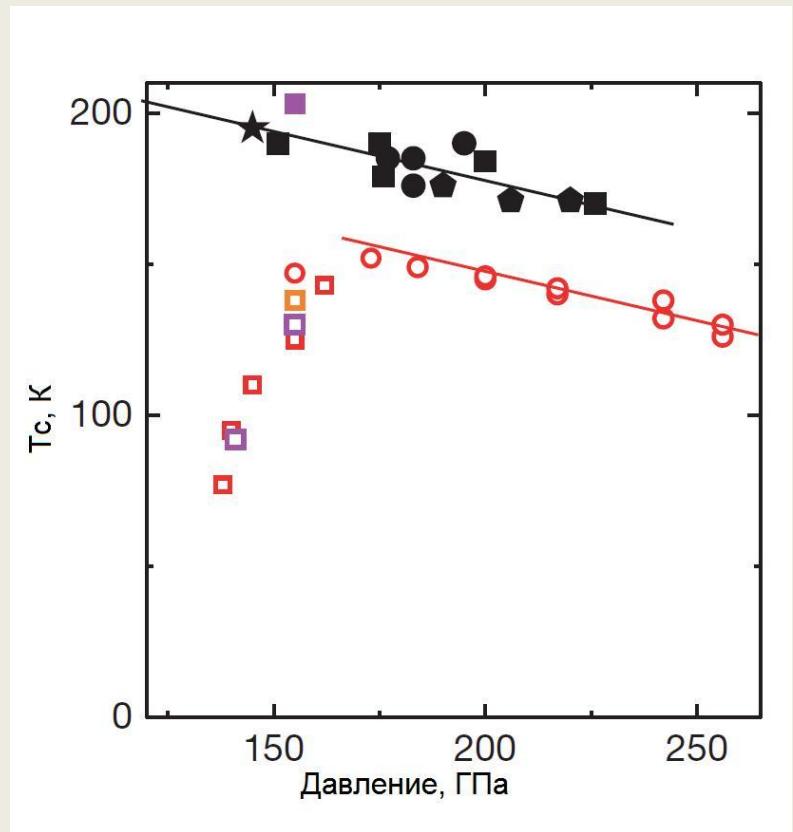
Hydride	T _c (K)	Properties of the superconducting state	Reference
H ₂ S	30-150	P from 110 GPa to 200 GPa	(87), (102),
D ₂ S	20-50	P from 100 GPa to 175 GPa	
H _x S	160-190	P from 150 to 200 GPa, possible x=3	(88)
D _x S	90	P=170 GPa	
H ₂ S	60	H _{c2} = 25 T	
H ₂ S	185	H _{c2} = 72 T	
SiH ₄	17.5	at P=100 GPa	(18)
PdH _{0.97}	8.3	H _{c2} = 1.7 T	(103)
PdH _{0.97}	6.6	H _{c2} = 0.18 T	(104)
PdH _{0.96}	10.4	H _{c2} = 0.09 T	(105)
PdH _x	3.4 3.6 4.2 5.5 6.2 7.7	H _{c2} (T) dH _{c2} /dT (T/K) ρ ₀ (10 ⁻⁵ Ω cm) 0.219 0.0645 1.23 0.238 0.0660 1.27 0.252 0.0600 1.04 0.250 0.0455 0.85 0.218 0.0350 0.61 0.243 0.0315 0.60 ρ ₀ - residual resistance	(106)
PdD _{0.9}	5.5	2Δ _f /k _B T _c = 3.6	(107)
PdH _x	4.6	2Δ _f /k _B T _c = 3.8	(108)
PdH _x	4.6	2Δ _f /k _B T _c = 2.6	(109)
PdH	8.8	dlnT _c /dP = -6.8*10 ⁻³ kbar ⁻¹	(110)
PdD	11.05	dlnT _c /dP = -5.0*10 ⁻³ kbar ⁻¹	
Th ₄ H ₁₅	8.3	H _{c2} = 2.5-3.0 T	(31)
Th ₄ D ₁₅	8.3	H _{c2} = 2.5-3.0 T	
Th ₄ H ₁₅	7.62	dlnT _c /dP = 5.5*10 ⁻³ kbar ⁻¹	(111)
Th ₄ H ₁₅	7.9	2Δ _f /k _B T _c = 3.42	(112)
Th ₄ D ₁₅	7.9	2Δ _f /k _B T _c = 3.47	
Th ₄ H ₁₅	7.97	Θ _D = 211.5 K, γ=8.07 mJ*K ⁻² /mole Th	(112)
Th ₄ D ₁₅	8.00	Θ _D = 216.5 K, γ=7.84 mJ*K ⁻² /mole Th	
MoH _{1.27}	0.92	H _c = 60 mT	(113)
MoD _{1.26}	1.4	H _c = 30 mT	

Сверхпроводимость H_2S при 203 К под давлением



Температурные зависимости сопротивления для H_2S и D_2S

Drozdov A P et al. arXiv:1412.0460, arXiv:1506.08190, *Nature* 525 73 (2015).



$T_c(P)$ для отожженных образцов .
Закрашенные – H_2S , пустые D_2S .

Металлический водород и антропный принцип

*Законы физики адекватны существованию высокоорганизованной жизни
(размерность пространства, константы, лед, состояние Хойла)*



Фреска «Сотворение мира», 1670-е гг.,
Воскресенский собор, Романово-Борисоглебск

- Металлический водород – «проблема века» (В.Л. Гинзбург УФН, **103** 87 (1971))
- При высоком давлении водород обязан стать металлом
- Давление перехода не может быть астрономическим
- Алмаз – ограничение на давление статического эксперимента
- **Надежно зафиксированная металлизация все еще впереди**

Спасибо за внимание!



Детектирование перехода в твердой фазе

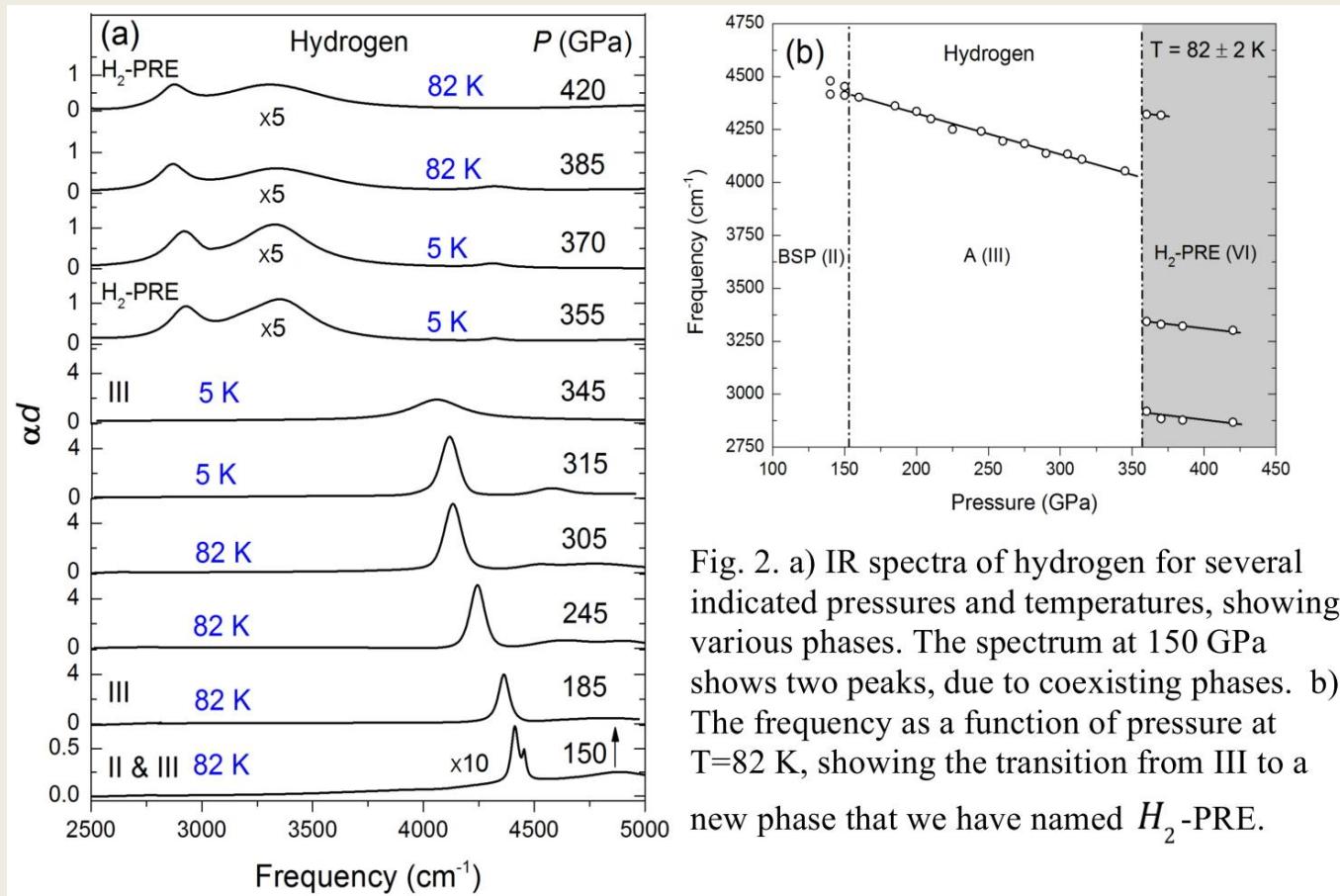
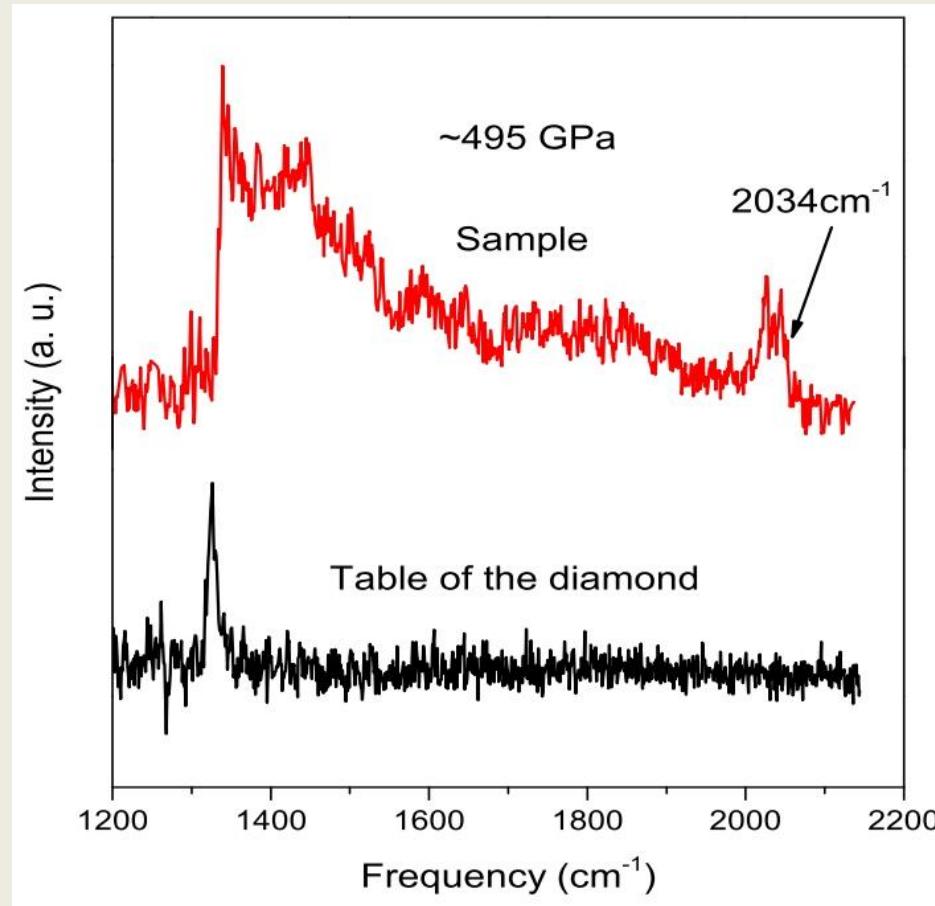


Fig. 2. a) IR spectra of hydrogen for several indicated pressures and temperatures, showing various phases. The spectrum at 150 GPa shows two peaks, due to coexisting phases. b) The frequency as a function of pressure at $T=82 \text{ K}$, showing the transition from III to a new phase that we have named H_2 -PRE.

Dias, R.P. , Noked, O, I. F. Silvera, I. F. arXiv:1603.02162

Определение давления по алмазному краю



Dias, R.P. , Silvera , I. F. arXiv:1610.01634