

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

**Водород и его соединения при экстремальных давлениях\***

А.Н. Утюж, А.В. Михеенков

*За последние два-три года в исследовании водорода при экстремальных условиях (сверхвысоких давлениях и в широком диапазоне температур) наблюдалось существенное продвижение, что привело к заметным изменениям фазовой диаграммы водорода. Произошёл прорыв и в изучении гидридов под давлением, в частности была открыта высокотемпературная сверхпроводимость в сероводороде. И наконец, объявлено о достижении холодной металлизации водорода. Приводятся краткое описание ситуации в этой области к началу 2010-х годов и более детальное рассмотрение недавних работ. Основное внимание уделено экспериментальным исследованиям, однако упоминаются и стимулированные ими теоретические и расчётные работы.*

**Ключевые слова:** водород, дейтерий, высокие давления, фазовая диаграмма, сверхпроводимость

PACS numbers: 07.35.+k, 61.50.Ks, 62.50.-p, 64.70.K-,  
67.63.-r, 67.80.F-, 67.80.Ff, 74.62.Fj, 81.40.Vw

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.02.038077>

**Содержание**

1. Введение (953).
  2. Фазовая диаграмма водорода (954).  
2.1. Линия плавления водорода. 2.2. Кристаллические структуры  $H_2$ . 2.3. Фазовый переход жидкость – жидкость в плотном водорододе.
  3. Силан  $SiH_4$  при экстремальных давлениях (962).
  4. Сверхпроводимость при температуре 203 К в сероводороде под давлением (963).
  5. Заключение (968).
- Список литературы (969).

**1. Введение**

В 1935 г. Вигнер и Хантингтон предсказали, что твёрдый молекулярный водород должен стать атомарным и металлическим при сжатии его до давления 25 ГПа (напомним, 1 ГПа = 10 кбар) при низких температурах [1]. В последующие несколько десятилетий был опубли-

кован ряд работ, в которых вычислялись термодинамические потенциалы молекулярной и металлической фаз водорода для определения давления перехода в металлическую фазу. В серии статей Абрикосова по теории сильно сжатого вещества [2–5] анализировались и свойства самой металлической фазы водорода под давлением. Для молекулярной фазы расчёт уравнения состояния был выполнен Трубицыным [6, 7] — использовалось простое аналитическое выражение для межмолекулярного потенциала, включающее в себя ван-дер-ваальсово притяжение и короткодействующее отталкивание.

Исследования водорода под давлением стимулировались предсказаниями необычных свойств его металлической фазы [8–11]. Особый интерес вызывала возможность высокотемпературной сверхпроводимости, что видно уже из простейшей оценки: дебаевская температура в предэкспоненте выражения Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) для температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  обратно пропорциональна корню из массы атома, и для водорода она составляет рекордно высокое значение  $\Theta_D = 3,5 \times 10^3$  К. В 1968 г. Ашкрофт, рассмотрев выражение в экспоненте, предсказал, что температура сверхпроводящего перехода в металлическом водорододе при самой жёсткой оценке сверху должна составлять по меньшей мере несколько десятков градусов Кельвина [8]. Годом позднее появилась более детальная оценка [12], приведшая, однако, к широкому диапазону возможных  $T_c$  — 100–200 К. Обзор позднейших оценок, приведших к ещё более высоким значениям  $T_c$ , можно найти в [13].

**А.Н. Утюж.** Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Калужское шоссе 14, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация  
**А.В. Михеенков.** Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Калужское шоссе 14, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация; Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер. 9, 141700 Долгопрудный, Московская обл., Российская Федерация; Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", пл. Академика Курчатова 1, 123182 Москва, Российская Федерация  
E-mail: mikheen@bk.ru

Статья поступила 12 августа 2016 г.,  
после доработки 19 февраля 2017 г.

\* Обзор в расширенном виде отражает содержание доклада авторов, представленного на Научной сессии Отделения физических наук Российской академии наук "Старое и новое в физике фазовых переходов", состоявшейся 21 декабря 2016 г. (см. УФН 187 1021 (2017)). (Примеч. ред.)

Широкий разброс теоретических предсказаний  $T_c$ , как и других характеристик, объясняется, в частности, тем, что из-за отсутствия экранирования ядра внутренними электронами стандартные твердотельные методы расчёта плохо применимы. Кроме того, возникает конкуренция нескольких структур с близкими энергиями, что приводит к множественности сценариев поведения водорода под давлением [10]. Эти обстоятельства несколько уменьшают предсказательную роль теории и выдвигают эксперимент на первый план.

Текущее состояние экспериментальных и теоретических исследований водорода отражено в обзорах [13–15]. Исследованиями водорода методами динамического сжатия посвящены обзоры [16–18]. В [19, 20] описана методика лазерного сжатия образцов, предварительно сжатых статически. И наконец, исследованиям твёрдых фаз водорода и линии плавления, выполненным в последние десятилетия в камерах с алмазными наковальнями, посвящён обзор [21].

Благодаря проявлению в водороде многих необычных свойств проблема его исследования при экстремально высоких давлениях входит в список самых интересных направлений физики конденсированного состояния. Более того, достижение металлического состояния водорода считается одной из важнейших задач физики вообще [22, 23].

Вслед за водородом внимание было сосредоточено и на гидридах. В 2004 г. Ашкрофт предположил, что плотные гидриды элементов IV группы являются перспективными кандидатами для металлизации водорода при давлениях, значительно меньших, чем для чистого водорода, поскольку в гидридах водород уже подвергается "химическому давлению" [24]. Современное состояние исследований сверхпроводимости в материалах с высоким содержанием водорода при экстремальных давлениях представлено в обзоре [25].

Исследования водорода и гидридов при экстремальных условиях, и ранее проводившиеся достаточно интенсивно, оказались особенно продуктивными в 2014–2016 гг. Ряд экспериментальных работ в короткий срок привёл к заметным изменениям, касающимся положения линий плавления и плазменного фазового перехода на фазовой диаграмме водорода. Экспериментальные исследования сверхпроводимости сероводорода стимулировали появление большого числа теоретических работ. Возможности эксперимента были значительно расширены как в исследованиях с алмазными наковальнями, так и в исследованиях, в которых используется динамическое сжатие.

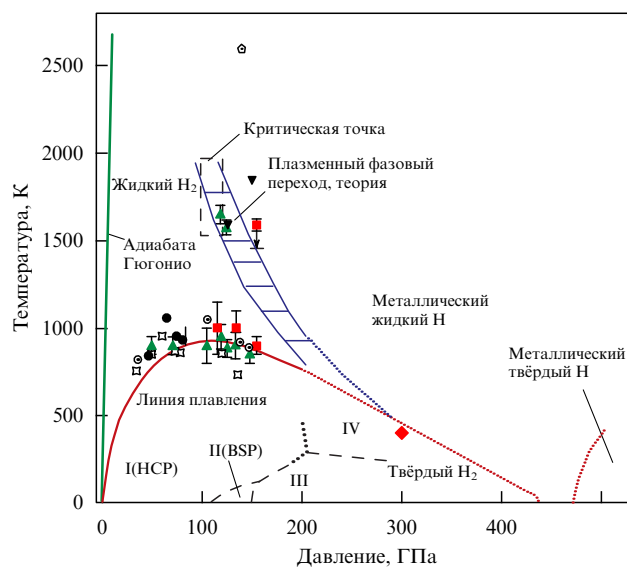
Целью настоящего обзора является краткое обсуждение результатов самых недавних работ, которые привели к существенному изменению фазовой диаграммы водорода, а также к прорыву в исследовании сверхпроводимости в гидридах. В разделе 2 рассмотрена собственно фазовая диаграмма водорода, раздел 3 посвящён моносилану, предмет раздела 4 — совсем недавно открытая высокотемпературная сверхпроводимость в сероводороде под давлением. В заключении (раздел 5) кратко подведён итог результатов работ последних лет.

## 2. Фазовая диаграмма водорода

Как упомянуто во введении, более 80 лет назад Вигнер и Хантингтон предсказали, что твёрдый молекулярный

водород должен стать атомарным и металлическим при низкотемпературном сжатии до давления 25 ГПа. Позднее появился интерес к аналогичному переходу в жидкости при низких температурах в области, находящейся непосредственно выше линии плавления, во многом связанный с изучением Юпитера и других планет-гигантов. Этот интерес был обусловлен также возможностями достижения очень высоких давлений методами динамического сжатия. Последующие теоретические работы исследовали эти два пути перехода в металлическое состояние: изотермическое сжатие до образования твёрдой атомарной металлической фазы и металлизация жидкого водорода при сжатии — переход жидкого диэлектрика в жидкий металл (liquid-liquid insulator-to-metal transition — LLIMT).

Представления о фазовой диаграмме водорода существенно эволюционируют по мере накопления экспериментальных и теоретических данных [13, 21, 23]. В качестве отправной точки мы ниже используем построенную на основе экспериментальных и теоретических работ фазовую диаграмму водорода, представленную на рис. 1. Теоретические исследования линии плавления водорода



**Рис. 1.** (В цвете онлайн.) Фазовая диаграмма водорода. Представлены данные для линии плавления и LLIMT. Для LLIMT показаны полученные в последних расчётах [26, 28–31] две кривые, соединённые горизонтальными отрезками. Предсказанное положение критической точки LLIMT, различное в этих работах, выделено штриховым прямоугольником. Представлены также экспериментальные данные в области LLIMT. Зелёные треугольники и красные квадраты — результаты работы [32], два чёрных треугольника из работы [33] (для дейтерия) соответствуют молекулярной и жидкой атомарной фазам. Светлыми кружками показаны результаты работы [34], чёрными кружками — [35], светлыми квадратами — [36], пятиугольником — [37]. Ромб — результат расчёта квантовым методом Монте-Карло [27]. (См. также ниже рис. 4, 5 и 7.) Низкотемпературная фаза I имеет гексагональную плотноупакованную структуру (hexagonal close-packed, HCP), образованную свободно вращающимися молекулами. Она граничит с фазой II — фазой с нарушенной симметрией (broken symmetry phase, BSP), в которой вращение молекул ограничено. При низкой температуре и давлении около 160 ГПа происходит переход из фазы II в фазу III. Эксперимент указывает также на существование фазы IV — при температуре выше нескольких сотен градусов и давлениях выше 220 ГПа. Структура фаз III и IV пока не определена, их различают только по рамановским спектрам. (Из работы [32].)

в зависимости от давления предсказали наличие на этой линии максимума [26]. Экстраполяция полученной линии плавления (расчёты [26] справедливы только для высоких температур) предполагает, что водород в основном состоянии может быть жидким (атомарным и металлическим) при мультимегабарных давлениях (см. штриховую линию на рис. 1). Расчёты [27] поддерживают эту экстраполяцию. При ещё больших давлениях атомарный водород должен вновь затвердеть.

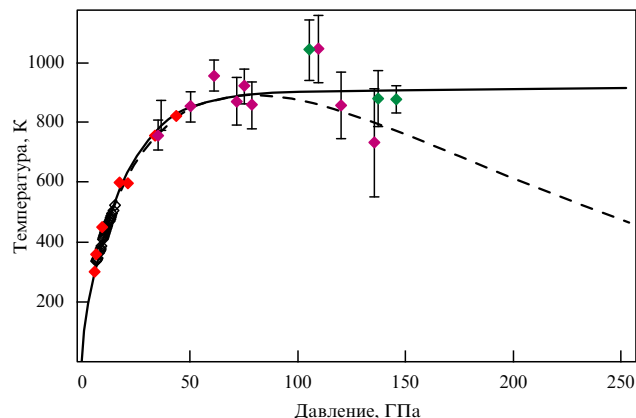
Прогресс экспериментальных методов, особенно камер с алмазными наковальнями, позволил провести исследования водорода при давлениях до 400 ГПа. В то же время прогресс методов динамического сжатия дал возможность наблюдать металлизацию жидкого водорода в ранее недоступной области температур  $T = 1100 - 1600$  К, находящейся ниже предполагаемой критической точки (см. рис. 1, а также рис. 10 в разделе 2.3). Эксперименты и теоретические исследования привели к расширенной, богатой и интересной фазовой диаграмме водорода, которая включает в себя области стабильности жидкого молекулярного водорода, шести различных фаз твёрдого молекулярного водорода, а также области существования твёрдого и жидкого атомарных состояний.

В разделах 2.1–2.3 рассматриваются фазовая диаграмма водорода и новые, экспериментальные и теоретические, результаты, полученные на двух путях к металлическому состоянию. Обсуждаются работы последних лет по изучению водорода при статическом и динамическом сжатии, результаты которых привели к существенной модификации фазовой диаграммы: изменениям расположения линии плавления, линии LLIMT и областей различных фаз твёрдого водорода при максимальных статических давлениях.

### 2.1. Линия плавления водорода

При нормальном давлении водород кристаллизуется в гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру при температуре 14 К. Первоначально линия плавления исследовалась в камерах цилиндр–поршень. Возможности таких камер ограничены давлением  $P = 2$  ГПа [39, 40]. При больших давлениях использовались камеры с алмазными наковальнями (Diamond Anvil Cell — DAC), резистивный нагрев, а для регистрации плавления применялись следующие методы: визуальные наблюдения (при  $P$  до 7,7 ГПа) [41, 42],  $P$ – $T$ -сканирование (при  $P$  до 15 ГПа) [43] и рамановские спектроскопические измерения (при  $P$  до 44 ГПа) [43, 44]. В работе [44] плавление регистрировалось по скачкам на зависимости рамановской частоты виброна от температуры.

Такова была ситуация к началу 2000-х годов. Более поздние эксперименты с использованием лазерного нагрева и рамановской спектроскопии расширили диапазон давлений до 150 ГПа [34, 36]. Однако полученные при лазерном нагреве данные ввиду его неизбежных недостатков (большие градиенты температуры и наличие химических реакций) не дают убедительной регистрации плавления, а экспериментальные точки имеют большие погрешности по температуре и не представляют окончательного доказательства снижения температуры плавления при возрастании давления. На рисунке 2 показано, что штриховая кривая (убывание температуры плавления с возрастанием давления) и сплошная (выход на пологую зависимость) с равной погрешностью аппроксимируют экспериментальные данные.

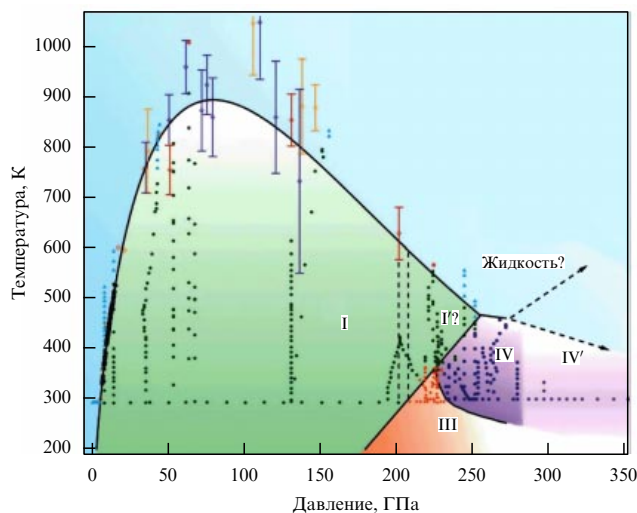


**Рис. 2.** (В цвете онлайн.) Данные прошлых лет для линии плавления водорода из работ с резистивным [43, 44] и лазерным [34, 36] нагревом. Чёрными ромбами показаны данные [43], красными — [44], зелёными — [34], фиолетовыми — [36]. Данные для плавления при лазерном нагреве получены при давлениях до 146 ГПа, но разброс экспериментальных точек и погрешности измерения велики. Все данные разумно аппроксимируются как выражением Кечина (штриховая кривая), демонстрирующим понижение температуры плавления с увеличением давления, так и другим законом плавления (сплошная кривая) — с выходом на очень слабое возрастание температуры. (Из работы [38].)

В работе [38] 2015 г. методика измерений была усовершенствована. Авторы [38] использовали камеру собственной конструкции с алмазными наковальнями. После запирания газообразного водорода при  $P = 0,2$  ГПа давление при температуре 300 К повышали до требуемой величины. Было выполнено 50 экспериментов в диапазоне давлений 3–360 ГПа. Для определения давления использовались как рамановская частота алмазного края (diamond edge) с калибровкой [45], так и частота вибрационной моды водорода из измерений [46]. Измерения проводились при  $T < 900$  К, нагрев был резистивным, поскольку при этом достигалась высокая точность определения температуры, в отличие от точности при лазерном нагреве, и высокое отношение сигнал/шум для рамановских измерений. Для рамановской спектроскопии использовались возбуждения с длинами волн 514,14 и 647,1 нм. Поскольку применявшаяся ПЗС-матрица (ПЗС — прибор с зарядовой связью) была рассчитана на видимый диапазон, при возбуждении на длине волны  $\lambda = 647,1$  нм виброн водорода с частотой около  $3500 \text{ см}^{-1}$  оказывался значительно слабее, чем низкоэнергетические решёточные моды. Однако в большинстве экспериментов использовалась именно эта длина волны, поскольку возбуждение при  $\lambda = 514,15$  нм вызывает флуоресценцию напряжённых алмазных наковален, скрывающую рамановский сигнал.

В работе [38] экспериментальные результаты были аппроксимированы с помощью эмпирического уравнения Кечина [47] (рис. 3). Приведены данные при давлениях ниже 200 ГПа и температурах до 800 К, при давлениях между 200 и 275 ГПа и температурах до 500 К, а также при  $P$  до 325 ГПа с  $T = 300$  К. Теоретические расчёты линии плавления [26, 30, 31, 48, 49] качественно согласуются с экспериментальными результатами [38].

Измерения [38] ограничивают возможные положения линии плавления на фазовой диаграмме водорода и позволяют обсудить возможность наличия минимума



**Рис. 3.** (В цвете онлайн.) Линия плавления водорода при давлениях до 325 ГПа. Линия получена подгонкой зависимости Кечина к данным [38] и предшествующих работ. Зелёные кружки — твёрдое состояние, синие треугольники — жидкая фаза. Предшествующие данные представлены ромбами различных цветов: светло-коричневые — [44], фиолетовые — [36], жёлтые — [34], красные — расчёты [26], чёрные ромбы при низких давлениях — [43]. Граница между фазами I–III — из работ [38, 46]. Штриховые линии — возможные продолжения линии перехода (или линии плавления). Линии между фазовыми областями имеют погрешность  $\pm 10$  ГПа. (Из работы [38].)

на линии плавления, существование жидкого основного состояния [10, 50] и его экзотические свойства [50].

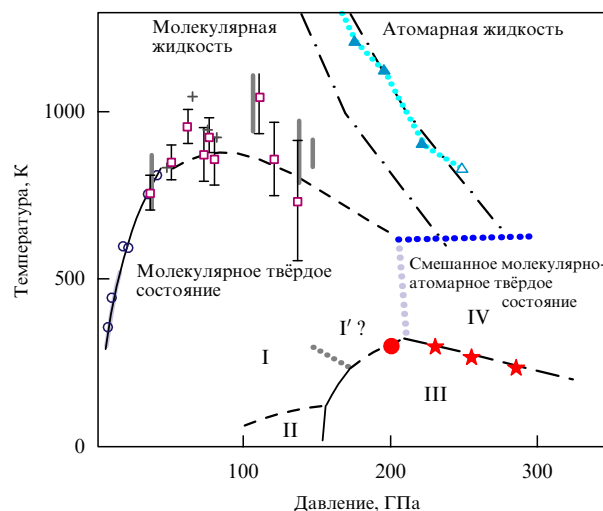
Возможные продолжения полученной линии плавления на рис. 3 исключают жидкое состояние с  $T < 300$  К при давлениях, меньших 400 ГПа. Недавние теоретические исследования [48] предсказывают почти горизонтальную линию плавления в области давления от 300 до 500 ГПа. В принципе жидкое основное состояние может реализовываться в области давлений выше 500 ГПа при диссоциации молекул водорода (из-за нулевых колебаний).

Последние теоретические работы, в которых учитываются эффекты такого рода, либо не находят жидкого основного состояния при  $P$  до 600 ГПа [48], либо помещают его в область давлений выше 900 ГПа, вслед за предсказанной атомарной твёрдой фазой [49]. Для решения этих вопросов необходимо существенное развитие методов, позволяющих непосредственно регистрировать плавление водорода, таких как рентгеновская дифракция или бриллюэновская спектроскопия.

## 2.2. Кристаллические структуры $H_2$

Определение фазовой диаграммы водорода представляет собой одну из центральных задач как для теории, так и для эксперимента. В камерах с алмазными наковальнями наблюдалось несколько кристаллических фаз молекулярного водорода при давлениях до 300 ГПа [21] (рис. 4).

Низкотемпературная фаза I имеет ГПУ-структуру, образованную свободно вращающимися молекулами. Фаза I граничит с имеющей нарушенную симметрию фазой II, в которой вращение молекул ограничено. Давление перехода сильно понижается при увеличении массы изотопов, и оно зависит также от полного спина молекул. При низкой температуре и давлении около



**Рис. 4.** (В цвете онлайн.) Фазовая диаграмма водорода. Линии фазовых переходов I–II и I–III для нормального водорода по данным [21]. Различные символы соответствуют данным разных экспериментальных работ, рассмотренных в обзоре [21]. (Из работы [21].)

160 ГПа происходит переход из фазы II в фазу III. Эксперимент указывает также на существование фазы IV при температуре выше нескольких сотен градусов и давлениях выше 220 ГПа [46]. Анализ фазы IV методом функционала плотности представлен в [52].

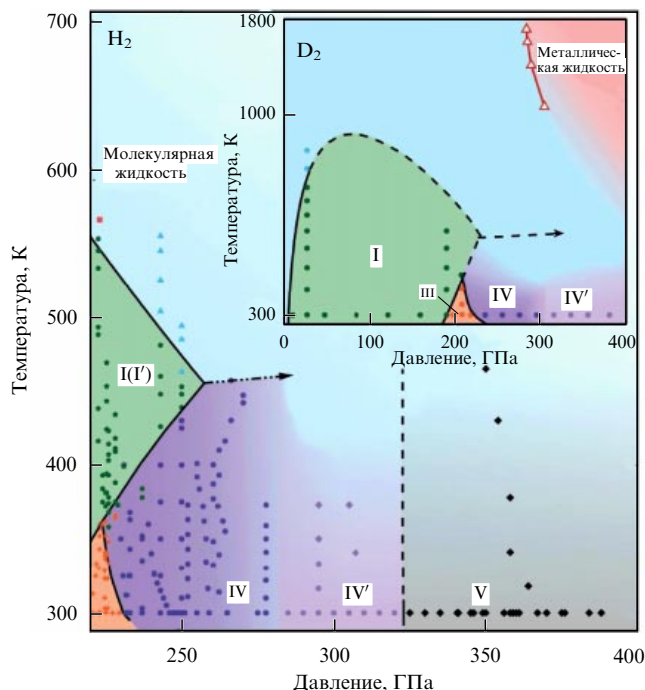
Эксперименты не позволяют определить атомную структуру твёрдого водорода при высоких давлениях, поскольку водород слабо рассеивает рентгеновское излучение, они лишь накладывают некоторые ограничения на возможные структуры, — инфракрасная и особенно рамановская спектроскопия дают ценную информацию о колебательных модах. Поскольку экспериментальных данных недостаточно для определения структур фаз II, III и IV, представления о них в основном опираются на расчёты.

Обзор вычислительных методов, применяемых для описания свойств водорода при предельно высоких значениях давлений и температур, приведён в работе [13]. В последние годы широко применяются первопринципные методы моделирования, в первую очередь метод функционала плотности (Density Functional Theory — DFT) и квантовый метод Монте-Карло (Quantum Monte Carlo — QMC).

Представления об атомных структурах в большой степени опираются на расчёты методом DFT. Сравнение рамановских спектров, полученных для низкоэнергетических структур методом DFT, с экспериментальными спектрами позволяет отобрать структуры-кандидаты для каждой экспериментально наблюдаемой фазы. На основе DFT-анализа предложено несколько структур-кандидатов, однако следует подчеркнуть, что ни одну из них нельзя рассматривать как однозначно верную. DFT предсказывает, что в широком диапазоне давлений, вплоть до 400 ГПа, энергетически наиболее выгодны металлические структуры, однако, как известно из экспериментов, водород в этом диапазоне не является металлом.

В численной работе [53] 2015 г. с использованием диффузионного квантового метода Монте-Карло полу-





**Рис. 5.** (В цвете онлайн.) Предложенная фазовая диаграмма водорода при давлениях до 400 ГПа. Цветные символы в области давлений ниже 300 ГПа для фаз I–IV соответствуют работе [38]. Результаты, полученные в работе [54], обозначены чёрными ромбами (фаза V). На вставке — фазовая диаграмма дейтерия. Красные треугольники (данные работы [55]) разделяют области металлической и полупроводниковой жидкостей. (Из работы [54].)

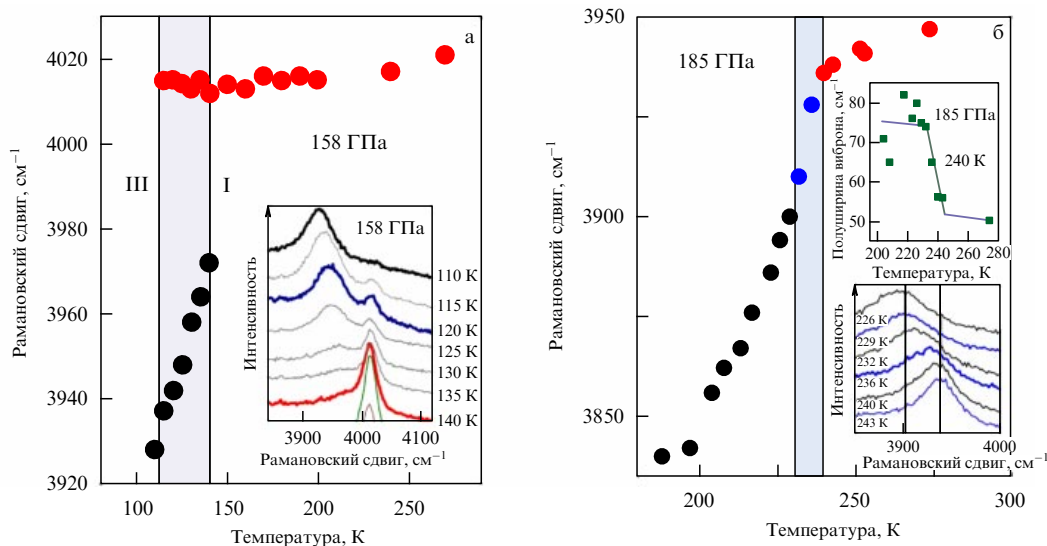
чено, что металлические структуры энергетически не выгодны, и предсказана фазовая диаграмма  $H_2$ . Теоретическая фазовая диаграмма [53] качественно согласуется с экспериментальными результатами, указывая на

то, что структуры P21/c-24, C2/c-24 и Pс-48 представляют собой удовлетворительные модели фаз II, III и IV. Эти модельные структуры хорошо описывают экспериментальные спектры инфракрасного поглощения и рамановского рассеяния. Наблюдается, правда, расхождение с экспериментальными данными относительно положения границы между фазами II и III при низких температурах.

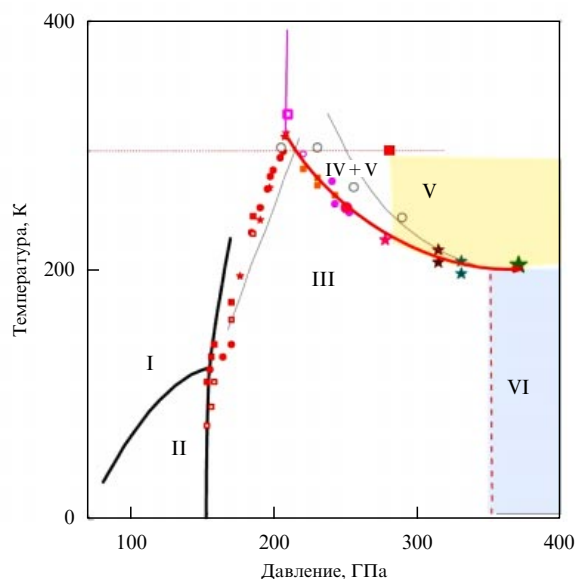
К существенной модификации фазовой диаграммы водорода при давлениях, превышающих 200 ГПа, приводят результаты рассмотренной выше недавней экспериментальной работы [38] (см. рис. 3). Применение камеры с алмазными наковальнями и резистивным нагревом, а также рамановской спектроскопии привело к открытию новой тройной точки между фазами I', IV и жидкостью, а также новой фазы IV' [38]. Показано, что в окрестности этой точки водород остаётся молекулярным.

В работе [54] 2016 г. на основании исследования рамановского рассеяния приводятся свидетельства возможного существования новой фазы водорода (фазы V в обозначении авторов [54]) в области давлений 325–388 ГПа и температур 300–465 К (рис. 5). К таким свидетельствам, обнаруженным для  $H_2$  и HD, но не обнаруженным для  $D_2$ , авторы [54] относят существенное ослабление активности рамановского виброна, изменение барической зависимости для этого виброна и исчезновение некоторых низкочастотных рамановских мод.

Ещё одна работа 2016 года [56] привела к дальнейшей модификации фазовой диаграммы. Фазовые переходы определялись на основе измерений рамановских спектров виброна (рис. 6). Граница между фазами I и III пересмотрена и продлена до области температур выше комнатной, установлены области существования фаз IV и V, значительно уточнена низкотемпературная фазовая диаграмма водорода при  $P < 380$  ГПа (рис. 7).



**Рис. 6.** (В цвете онлайн.) Переходы из фазы I в фазу III при различных давлениях по данным измерения рамановского спектра виброна молекулярного водорода. (а) При охлаждении от комнатной температуры (при давлении 158 ГПа) частота виброна почти не изменяется при  $T < 110$  К. Виброн фазы III на более низкой частоте появляется при температуре 140 К. В интервале температур 110–140 К фазы I и III сосуществуют. В фазе III частота виброна быстро возрастает с увеличением температуры, а его полуширина уменьшается, что видно из вставки. (б) При давлении 185 ГПа фазовый переход I–III определён по изменению наклона при температуре 240 К и сильному изменению зависимости частоты виброна от температуры. Скачок частоты при этом переходе и увеличение полуширины виброна (см. вставку) значительно меньше, чем при давлении 158 ГПа. Красные кружки соответствуют фазе I, чёрные — фазе III, синие — области сосуществования фаз I и III. (Из работы [56].)



**Рис. 7.** (В цвете онлайн.) Фазовая диаграмма водорода. Указаны фазы I–VI. Горизонтальная линия и большой красный квадрат обозначают повышение давления при комнатной температуре и фазовый переход [57]. Цветными символами (красными, оранжевыми и ярко-розовыми) обозначены фазовые переходы, обнаруженные по изменениям рамановских и инфракрасных спектров, согласно данным работы [56]. На основании этих данных определено положение тройной точки при  $P = 208$  ГПа и  $T = 305$  К. В области давлений 220–270 ГПа, видимо, существует смесь фаз IV и V. (Из работы [56].)

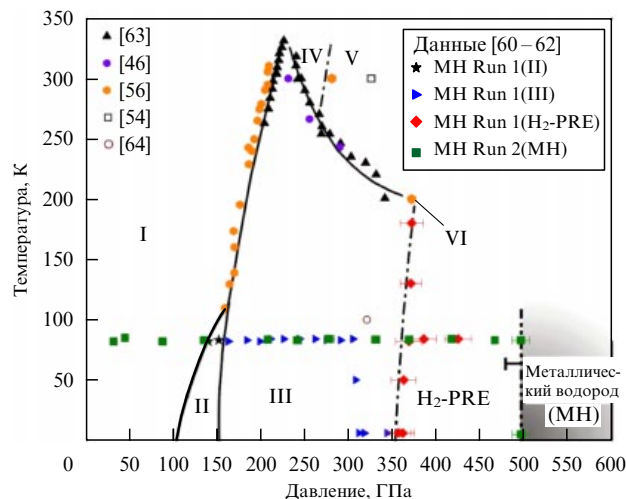
Для наивысших достигнутых в [56] давлений 360–370 ГПа при температурах ниже 204 К обнаружены свидетельства существования новой фазы (фазы VI). Эта фаза обнаружена в [56] по исчезновению при давлениях 360–370 ГПа и температурах ниже 204 К рамановских мод фазы V. Характерная для фазы V узкая рамановская линия  $300\text{ см}^{-1}$  наблюдается при охлаждении от 282 до 204 К и исчезает при 203 К и более низких температурах. Одновременно были зафиксированы сильное уменьшение сопротивления и исчезновение отклика фотопроводимости.

В обеих работах [54, 56] высказаны предположения о достижении металлического состояния при давлениях, близких к 400 ГПа. Эти предположения, однако, не получили независимых подтверждений.

Упомянем также теоретическое предсказание о превращении фазы IV в молекулярную металлическую фазу со структурой  $\text{SmcA-4}$  при давлении выше 360 ГПа [58]. Однако при таких давлениях конкурентными становятся моноатомные металлические фазы, кроме того, при таких параметрах необходимо учитывать квантовые эффекты [59]. Продвижение к более высоким давлениям,  $P \lesssim 400$  ГПа, описано в препринтах [60, 61] (рис. 8).

В [60] при  $P \approx 350$  ГПа и  $T = 5$  К обнаружена новая фаза, которую авторы назвали  $\text{H}_2\text{-PRE}$ , предполагая, что она предшествует переходу в металл (при более высокой температуре эта же фаза в [56] названа фазой VI). При максимальном давлении эксперимента [60]  $P \approx 420$  ГПа образец темнел в видимой области, однако оснований объявить его металлическим авторы не нашли.

И наконец, наиболее громкое достижение последнего времени — сообщение о получении кристаллического металлического водорода (см. препринт [61] и его журнальный вариант [62]). Авторы [61, 62] усовершенствовали методику работы с алмазными наковальнями,



**Рис. 8.** (В цвете онлайн.) Участок фазовой  $P$ – $T$ -диаграммы водорода для низкотемпературного маршрута к твёрдому металлическому водороду (МН) по совокупности результатов исследований на начало 2017 г. Представлено несколько экспериментальных проходов из [61, 62] и данные той же группы [60] для фазы  $\text{H}_2\text{-PRE}$  (обозначения — в правой верхней части рисунка). Также приведены данные работ (обозначения — в левой верхней части рисунка): [63, 46, 56], [54] (неподтверждённое сообщение о фазовом переходе) и [64] (раннее сообщение о наблюдении почернения водорода). (Из работ [61, 62].)

стремясь достигнуть существенно больших давлений. При повышении давления образец из прозрачного становился чёрным, а затем переходил в состояние с металлическим блеском. Давление перехода было определено с помощью лазера малой мощности по рамановскому сдвигу алмазного фонона, что дало величину  $P = 495 \pm 13$  ГПа (давление измерялось при  $T = 83$  и  $5,5$  К, как оказалось, от температуры оно почти не зависело).

Анализ измерений коэффициента отражения с помощью модели Друде позволил оценить плазменную частоту и электронную плотность. Последняя при давлении перехода соответствует одному электрону на атом.

Таким образом, авторы [61, 62] считают, что в их эксперименте достигнута фаза атомарного металлического водорода, т.е. подтверждено предсказание Вигнера и Хантингтона 1935 г.

### 2.3. Фазовый переход жидкость–жидкость в плотном водороде

Второй возможный путь металлизации водорода может быть реализован при высоких температуре и давлении. Речь идёт о давно известной проблеме перехода неметалл–металл в жидкости, а при более высоких температурах — в плазме. Ландау и Зельдович [65] более 70 лет назад предположили возможность перехода неметалл–металл в жидкой ртути и из самых общих соображений показали, что это должен быть переход первого рода. Переход металл–диэлектрик "не в кристалле", позднее названный плазменным фазовым переходом (Plasma Phase Transition — PPT), в плотной плазме впервые рассмотрели Норман и Старостин [66].

Наблюдение в конце XX в. жидкого металлического водорода при температуре около 2500 К и давлении 140 ГПа [37], которое гораздо ниже давления перехода, теоретически ожидаемого для твёрдого водорода, инициировало интенсивные экспериментальные и теоретические исследования.

В жидком молекулярном водороде при высоких давлениях предсказана линия перехода первого рода жидкость – жидкость в атомарный металлический водород [28, 31]. Переход (LLIMT) сопровождается диссоциацией молекул водорода и поглощением тепла. Полагают, что магнитное поле Сатурна и Юпитера генерируется благодаря конвективному движению плотного проводящего водорода, который может быть моноатомным флюидным водородом, диссоциировавшим из двухатомного плотного флюида.

Природа плазменного перехода в водороде и дейтерии исследовалась и экспериментально, и теоретически. В расчётах [30] при использовании квантового моделирования как методами теории функционала плотности, так и квантовым методом Монте-Карло получены указания на переход первого рода в жидком водороде между молекулярным состоянием с низкой проводимостью и атомарным состоянием с высокой. По оценке [30] критическая точка на линии перехода находится при температуре около 2000 К и давлении 120 ГПа.

Экспериментально LLIMT изучался различными методами. Имеются сообщения [37, 67] о наблюдении электрической проводимости в водороде и дейтерии при высоких давлениях и температурах при использовании отражённых (reverberating) ударных волн в случае, когда условия по  $P$  и  $T$  удовлетворяются одновременно в течение 100 нс. В указанных работах продемонстрировано возрастание электрической проводимости на четыре порядка в диапазоне давлений 93–140 ГПа и её почти неизменное значение, соответствующее металлической жидкости, при давлениях от 140 до 180 ГПа. Расчётное значение температуры составляло 2500–3500 К. Эти данные истолкованы как непрерывный переход из полупроводниковой жидкости в металлическую двухатомную жидкость при  $P = 140$  ГПа и  $T = 3000$  К.

Авторы [33] при изучении квазиизоэнтропического взрывного сжатия дейтерия зафиксировали скачок плотности при высоких  $P$  и  $T$ , что было интерпретировано как наблюдение PPT. Плотность водорода определялась по значениям радиуса образца, полученным скоростной рентгеновской съёмкой, а температура рассчитывалась по плазменным моделям. Отмечено, что наблюдаемый скачок плотности находится в области параметров, в которой наблюдается (в работах других авторов) возрастание проводимости на пять порядков. Данные работы [33] представлены на рис. 1.

В работах [19, 20] в образцах водорода и дейтерия, предварительно сжатых в камере с алмазными наковальнями до давления 0,7 и 1,2 ГПа, лазерными импульсами генерировались ударные волны. Измерения проводились в диапазоне конечных давлений 40–175 ГПа и температур 5000–20000 К. Измерения скорости ударной волны и теплового излучения позволили получить данные, связанные с уравнением состояния (давление, плотность, температура) в области плотного флюида при давлениях до 175 ГПа. Данные по оптическому отражению указывают на начало перехода по температуре в проводящее флюидное состояние. Основным результатом этих работ: переход в проводящее состояние начинается при температурах, вдвое больших температур LLIMT, предсказанных в первопринципных расчётах методами квантовой молекулярной динамики [68, 69]. Следует отметить, что экспериментальные данные [19, 20] относятся к области температур, в которой ведущим факто-

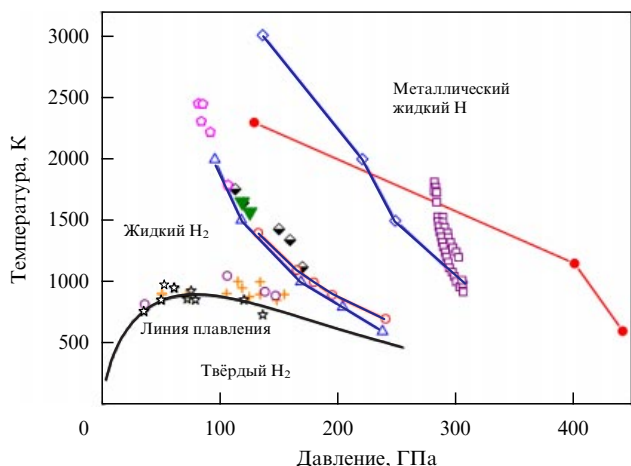
ром для проводимости является температура. Такие температуры значительно превышают определяемую в первопринципных расчётах критическую точку интересующего нас LLIMT (см. рис. 1).

В работе [32] для изучения LLIMT (переход в жидкий атомарный металлический водород) использовался нагрев водорода импульсным лазером в мегабарном диапазоне давлений в камере с алмазными наковальнями. Давление измерялось при комнатной температуре по флуоресценции рубина и положению края рамановского фонона в алмазе. Пиковая температура определялась из усреднённого по времени спектра излучения подгонкой к кривой абсолютно чёрного тела. Образцы нагревались до температур, существенно превышающих температуру линии плавления. При этом на зависимости температуры от мощности лазера наблюдалось плато там, где в обычных условиях имеется монотонное возрастание. Эта аномалия на кривой нагрева согласуется с теоретическими предсказаниями LLIMT и представляет собой экспериментальное (хотя и косвенное) свидетельство наличия такого перехода.

В более позднем (2015 г.) аналогичном эксперименте в камере с алмазными наковальнями и лазерным нагревом [70] также наблюдалось плато на зависимости температуры от мощности лазера. Обнаруженные аномалии в эффективности нагрева отнесены к фазовому переходу от двухатомного жидкого водорода к моноатомному жидкому водороду (LLIMT) в диапазоне давлений от 82 до 106 ГПа. В контрольных экспериментах без загрузки водорода аномалий эффективности нагрева не наблюдалось. Анализ рентгеновских данных и измерений рамановского рассеяния до и после экспериментов не выявил признаков химической реакции водорода с окружающими материалами.

В работе [71] 2016 года наблюдение аналогичных плато было дополнено измерениями оптических свойств горячего плотного водорода в интервале давлений 110–170 ГПа. Были получены указания на переход первого рода в металлическую фазу. Для нагрева водорода использовались импульсы неодимового лазера длительностью 280 нс, что достаточно для достижения локального теплового равновесия, но не достаточно для диффузии водорода в наковальни. Поверхность образца водорода нагревалась импульсом до температуры 2200 К. Однако энергия импульса была настолько мала, что алмазные наковальни и большая часть образца имели температуру порядка комнатной. Температура определялась по тепловому излучению, аналогично тому, как это описано выше для работы [32]. Для измерений использовались лазерные линии 514, 633, 808 и 980 нм. Линия перехода в металлическое состояние определялась по резкому уменьшению коэффициента прохождения и возрастанию коэффициента отражения (оценки основывались на модели Друде). Наблюдаемые плато эффективности нагрева, которые могут быть объяснены наличием скрытой теплоты, также свидетельствуют в пользу перехода первого рода. Линия фазового перехода, разделяющая диэлектрическую и высокотемпературную металлическую фазы, имеет отрицательный наклон, что согласуется с теоретическими моделями PPT.

Температуры плазменного фазового перехода, полученные в работах [70, 71], представлены на рис. 9. Результаты хорошо согласуются с предложенными ранее границами LLIMT [32], однако устанавливают более

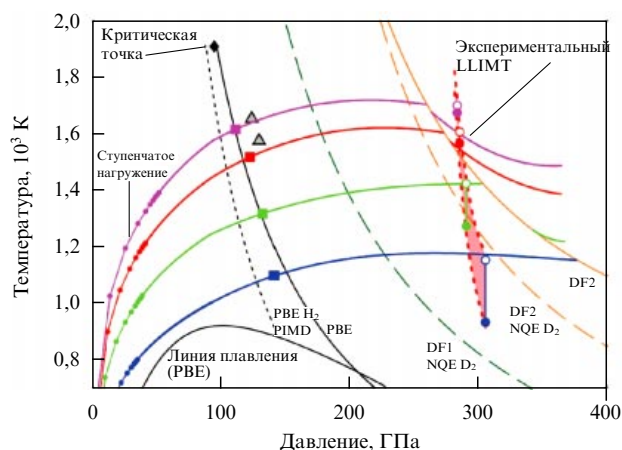


**Рис. 9.** (В цвете онлайн.)  $P$ – $T$ -диаграмма водорода. Экспериментальные данные для линии плавления: чёрная линия — [38], кружки — [34], звёзды — [36], кресты — [32]. Экспериментальные данные для LLIMT: лиловые квадраты — [55], чёрно-белые ромбы — [72], зелёные треугольники — [32], розовые пятиугольники — [70]. Результаты теоретических расчётов для LLIMT: синие треугольники — [30], синие ромбы — [73], светлые кружки с розовым контуром — [29], красные (заполненные) кружки — [74].

узкий диапазон положения границ этого фазового перехода и предполагают более высокую критическую точку по температуре, чем предсказанная в теоретических расчётах [30].

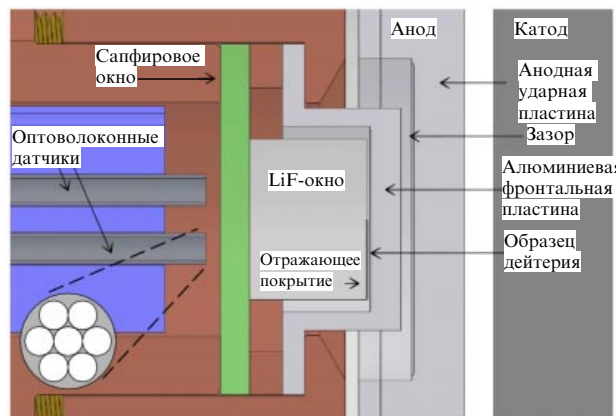
Все приведённые выше экспериментальные свидетельства наличия LLIMT в водороде и дейтерии: изменения проводимости [37, 67] и плотности [33], плато на зависимости температуры от интенсивности нагрева [32, 70], результаты анализа оптических свойств [71] — являются непрямыми. Определяющими признаками фазового превращения в молекулярном водороде и дейтерии следует считать значительные изменения электро- и теплопроводности и рамановского спектра [36, 37]. Поэтому положение плазменного фазового перехода всё ещё остаётся предметом обсуждений.

В работе [55] 2015 г. для положения линии LLIMT получены данные (рис. 10), значительно отличающиеся от рассмотренных выше. В [55] представлены результаты серии экспериментов по динамическому сжатию жидкого дейтерия, выполненных на Z-машине Сандийских национальных лабораторий (Sandia National Laboratories) [75]. На этой установке с помощью сильного магнитного поля осуществляется разгон плоской металлической пластины до скоростей, обеспечивающих получение мегабарных давлений. Установка позволяет создавать большие импульсные токи (около 20 МА) и магнитные поля величиной около 500 Тл. Ток и поле в свою очередь создают давление в несколько сотен ГПа на временах порядка 1 мкс. При правильно спроектированной конфигурации эксперимента и точной форме импульса тока образец дейтерия сжимается до давлений более 300 ГПа, при этом температура остаётся ниже 1800 К. В этих экспериментах наблюдалось резкое увеличение коэффициента отражения, свидетельствующее о скачкообразном возрастании проводимости в интервале давлений 280–305 ГПа. Это возрастание в работе [55] интерпретируется как свидетельство скачкообразного LLIMT, управляемого плотностью.



**Рис. 10.** (В цвете онлайн.)  $P$ – $T$ -диаграмма дейтерия. Линия плавления, указанная на рисунке, рассчитана [30] с использованием полулокального функционала плотности Пердью–Бурке–Эрнзерхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof — PBE). Теоретические линии LLIMT: чёрная кривая — PBE [30], чёрная штриховая — PBE + PIMD, зелёная штриховая — DF1 + NQE [55], оранжевая — DF2 [55], оранжевая штриховая — DF2 + NQE [55]. Обозначения: PIMD (Path Integral Molecular Dynamics) — квантовая молекулярная динамика, DF1(+NQE), DF2(+NQE) — различные виды нелокального функционала плотности, NQE (Nuclear Quantum Effects) — ядерные квантовые эффекты. Экспериментальные данные: серыми треугольниками представлены результаты [32]; экспериментальные  $P$ – $T$ -траектории работы [55] показаны выходящими на насыщение цветными сплошными кривыми; цветные квадраты при давлениях от 120 до 150 ГПа показывают, где дейтерий становился непрозрачным, когда щель уменьшалась до величины 2,1 эВ. Выделенная красным цветом область указывает экспериментально определённое положение LLIMT. (Из работы [55].)

Поскольку эксперимент [55] критически важен, опишем его более детально. Образец жидкого дейтерия конденсировался из газа в криогенную ячейку при  $P = 124$  кПа и  $T = (22 \pm 0,1)$  К. Схема криогенной ячейки представлена на рис. 11. Ячейка размещается на небольшом расстоянии от алюминиевого электрода. Начальный импульс тока разгоняет алюминиевую пластину, которая при ударе о фронтальную пластину криогенной ячейки порождает ударную волну и приводит к серии отражений-ревербераций, которые ступенчато нагружают образец дейтерия.



**Рис. 11.** (В цвете онлайн.) Схема криогенной ячейки. (Из работы [55].)

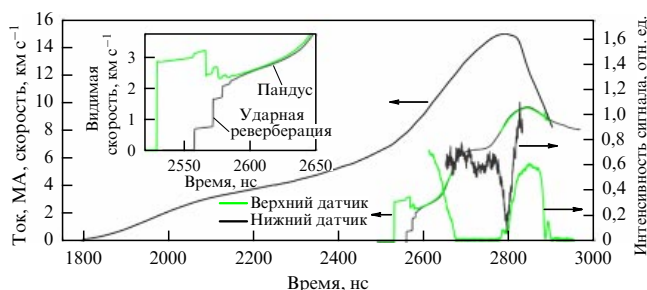


Последующее увеличение тока вызывает пандусную (ramp) волну сжатия в криогенной ячейке, далее сжимающую образец дейтерия вдоль изоэнтропы до пиковых значений давления (300 ГПа) и плотности ( $2 \text{ г см}^{-3}$ ). Изменяя скорость пластины при ударе, можно попадать на изоэнтропы, соответствующие различным температурам, что позволяет исследовать широкий диапазон  $P$ – $T$  (почти горизонтальные цветные линии на рис. 10). Состояние образца жидкого дейтерия диагностировалось двумя оптоволоконными датчиками (см. рис. 11). Системы VISAR (Velocity Interferometer System for Any Reflector) измеряли скорости интерфейсов алюминий/дейтерий и дейтерий/LiF (при отражении от алюминиевого покрытия на окне из LiF) (рис. 12). При этом использовалось излучение лазера с длиной волны 532 нм. Другим датчиком измерялись отражения, разнесённые по участкам спектра и по времени, с использованием спектрометра с волновой полосой 450–650 нм, соединённого с камерой.

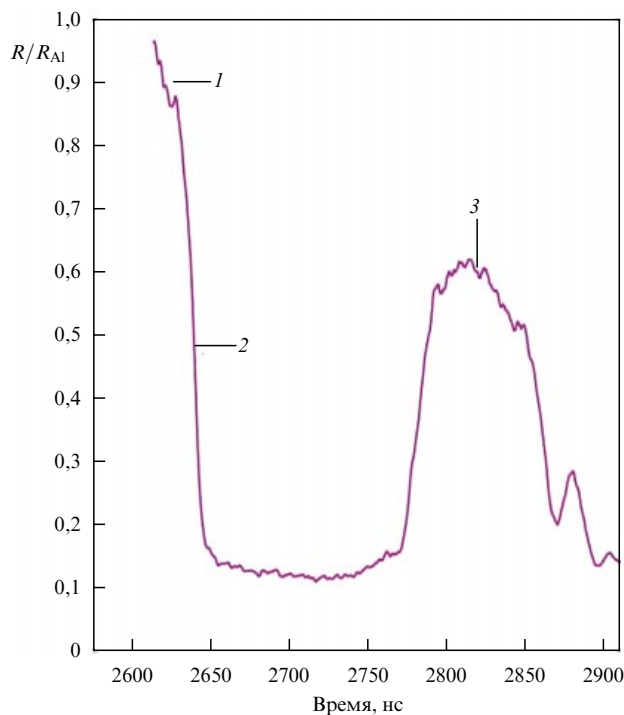
Полезно сравнить работу [55] с [37, 67]. В работах обеих групп использовалось динамическое сжатие, для того чтобы достичь области фазовой диаграммы водорода, которая соответствует высоким плотностям и низким температурам. Но авторы [37] были ограничены в конечных состояниях возможностями ударно-волновых экспериментов с реверберацией. В работе [55] меньшее начальное сжатие комбинировалось с последующим линейным сжатием, так что были достигнуты большие плотности при более низких температурах. В работах обеих групп измерялось  $P$ , а для определения плотности и температуры использовались уравнение состояния дейтерия и численное моделирование.

Авторы [67] измеряли проводимость на постоянном токе в конечном состоянии ударно-волновой реверберации и вынуждены были проводить многочисленные эксперименты при всё более высоких плотностях и температурах, что затрудняет разделение вкладов плотности и температуры в возрастание проводимости.

Авторы [55], напротив, непосредственно наблюдали образец дейтерия в течение всего процесса сжатия и могли измерять оптические свойства в зависимости от плотности при относительно постоянной температуре (рис. 13) (см. также рис. 10). Эти измерения выявили резкое увеличение оптического отражения, которое согласуется с получаемым в DFT-расчётах возрастанием



**Рис. 12.** (В цвете онлайн.) Зависимость от времени тока (чёрная кривая) и относительных скоростей интерфейсов алюминий/дейтерий (зелёная кривая) и дейтерий/LiF (серая кривая — левая ось) (см. также рис. 10). Величины VISAR-сигналов для отражения от интерфейсов алюминий/дейтерий (зелёная кривая) и дейтерий/LiF (серая кривая — правая ось). Данные соответствуют зелёной экспериментальной траектории на рис. 10. (Из работы [55].)



**Рис. 13.** (В цвете онлайн.) Коэффициент отражения  $R$  (средний для волнового диапазона 570–610 нм, т.е.  $\sim 2,1 \text{ эВ}$ ), нормированный на отражение от алюминия  $R_{Al}$ . Вначале (этап 1) отражённый сигнал получается при двукратном прохождении через дейтерий с отражением на интерфейсе дейтерий/алюминий. Позднее (этап 2) дейтерий становится непрозрачным — при уменьшении щели до 2–2,5 эВ, и, наконец, на этапе 3 становится отражающим — при переходе дейтерия диэлектрик–металл (ИМТ). При снижении давления до значения, меньшего давления ИМТ, отражение от дейтерия исчезает. (Из работы [55].)

проводимости и на максимуме соответствует значениям проводимости, приведённым в [37]. Давление, при котором начинается это резкое возрастание, почти не зависит от температуры, что поддерживает итоговое заключение работы [55] о том, что дейтерий действительно испытывает переход в металлическую жидкость, управляемый плотностью.

Экспериментальные результаты для LLIMT служат опорными точками для первопринципных теоретических моделей. В работе [28] свойства сжатого жидкого водорода исследованы методами первопринципной молекулярной динамики в диапазоне давления 75–175 ГПа при температурах, близких к линии плавления. Получены свидетельства перехода жидкость–жидкость между молекулярной и диссоциированной фазами. Переход сопровождается увеличением плотности на 6% и металлизацией. В расчётах предполагалось, что протоны ведут себя как классические частицы.

Во введении говорилось о причинах широкого разброса результатов аналитических работ по сжатому водороду. То же относится и к численным подходам. В металлическом водороде нет внутренних экранирующих электронов и конкурируют несколько близких по энергии структур, кроме того, протон — сравнительно лёгкая частица, и считать такую частицу классической некорректно. Указанные обстоятельства заставляют прибегать ко всё более сложным численным алгоритмам: переходить от локального функционала плотности к

полулокальному и нелокальному, от классической молекулярной динамики — к квантовой, учитывать ядерные эффекты (т.е. влияние квантовых свойств протона), усложнять подходы метода Монте-Карло.

В расчётах методами DFT [29–31] исследована область выше кривой плавления (см. рис. 1). Работы, использующие полулокальные функционалы плотности, такие как функционал Пердюю–Бурке–Эрнзерхофа, указывают на наличие LLIMT первого рода. Линия перехода, которая начинается с критической точки при температуре 1500–2000 К и давлении 120 ГПа, имеет отрицательный наклон  $dT/dP$  в области температур между 2000 и 800 К. Это линия диссоциации молекулярного водорода и превращения его в жидкий атомарный металлический водород. Диапазон результатов, полученных разными авторами, представлен на рис. 1 двумя кривыми, соединёнными горизонтальными отрезками. Этот переход сходен с PPT — переходом первого рода в частично ионизованной плазме [65], но в плотном флюиде DFT-моделирование предсказывает его при значительно более низкой температуре и более высоком давлении (как и для давно предсказанного IMT в твёрдой фазе [1]). В более поздних работах (см. [73]), использующих первопринципную молекулярную динамику с учётом ядерных квантовых эффектов (Nuclear Quantum Effects — NQE) и нелокальных функционалов, было определено положение LLIMT первого рода при давлениях, больших на 100 ГПа (см. рис. 9).

До недавнего времени DFT-методы использовались как стандартный инструмент, поскольку они позволяют моделировать поведение большого числа частиц при разумном потреблении компьютерных мощностей. Хотя все такие расчёты приводят к LLIMT первого рода в тёплом плотном флюиде, получаемые значения  $P$  и плотностей  $\rho$  чрезвычайно чувствительны к выбору метода и вида функционала. У DFT есть ряд недостатков, особенно существенных при изучении диссоциации водорода [76]. Во-первых, одиночная молекула плохо описывается как в равновесии, так и особенно в пределе диссоциации. Во-вторых, DFT существенно недооценивает электронные щели, показывая, что возможные молекулярные фазы сравнительно легко разрушаются (при использовании стандартных функционалов плотности). Поэтому DFT не вполне подходит для исследования водорода при высоких давлениях, особенно в диапазоне давлений, недостижимых в эксперименте, когда адекватность используемых функционалов невозможно проверить.

Среди первопринципных методов моделирования квантовый метод Монте-Карло лучше обеспечивает компромисс между точностью и компьютерными ресурсами, и он кажется очень уместным для изучения проблемы LLIMT [76]. Однако представляется необходимым QMC-моделирование с большим числом атомов, поскольку иначе недооценивается стабильность молекулярной фазы.

Расчёты QMC-методом дают для LLIMT значения давления на 200 ГПа выше, чем предшествующие DFT-расчёты [76]. В работе [74] 2015 г. методом QMC определена линия перехода первого рода между молекулярной жидкостью и смешанным молекулярно-атомарным флюидом при конечной температуре и давлении около 400 ГПа. Расчёт показывает металлическое поведение этой смешанной фазы, предсказывая, что металлизация

происходит гораздо ранее полной атомизации жидкого водорода (см. рис. 9).

В экспериментальной работе [55], о которой говорилось выше, наблюдался резкий LLIMT при  $P \simeq 300$  ГПа,  $\rho \simeq 2,0\text{--}2,1$  г см<sup>-3</sup> и низких температурах. Результаты [55] устанавливают узкие границы для значений  $P$  и  $\rho$  перехода и предсказывают, что это переход первого рода и он происходит там, где наблюдаются наибольшие различия для разных вариантов DFT.

В целом, можно сказать, что как теоретические, так и экспериментальные результаты пока оставляют положение линии плазменного фазового перехода слабо определённым (отметим, что различие результатов для водорода и дейтерия в рамках одной методики нередко значительно меньше, чем различие результатов разных методик для одного изотопа). Но, к сожалению, работы самого последнего времени не устраняют эту неопределённость.

Так, в работе [77], в которой исследованы оптические свойства водорода при давлениях 10–150 ГПа и температурах до 6000 К, и вовсе исключается возможность перехода первого рода в указанном диапазоне параметров. Однако в комментарии [78] приведён альтернативный анализ данных [77] и сделан вывод о том, что там всё-таки наблюдался переход в металлическое состояние.

В более позднем комментарии [79] заново анализируются данные исходной работы [71]. Критический анализ полученных в [71] оптических данных и собственные численные расчёты позволили авторам [79] утверждать, что исследованное в [71] высокотемпературное состояние не является металлическим и приведённые там данные не позволяют отличить переход первого рода от непрерывного перехода и даже просто от уменьшения зонной щели в пределах одной фазы.

Таким образом, жёсткие экспериментальные условия и трудности интерпретации результатов пока не позволяют прийти к окончательным выводам относительно линии LLIMT в водороде.

### 3. Силан SiH<sub>4</sub> при экстремальных давлениях

На возможность металлизации сжатого водорода впервые было указано [1] в 1935 г. Но экспериментально переход твёрдого водорода в металлическое состояние до сих пор не достигнут и остаётся стимулирующей целью. В 2004 г. Ашкрофт предположил, что гидриды элементов IV группы являются перспективными кандидатами для металлизации водорода при давлениях, значительно меньших, чем для твёрдого водорода, поскольку в гидридах водород уже подвергается "химическому давлению" [24]. Современное состояние исследований сверхпроводимости в материалах с высоким содержанием водорода при экстремальных давлениях представлено в обзоре [25]. В последние годы рентгеновские, рамановские, транспортные и инфракрасные экспериментальные методы исследований под давлением, а также теоретические расчёты были применены для гидридов группы IVa (в основном для силана (SiH<sub>4</sub>) и германа (GeH<sub>4</sub>)) с целью обнаружения и изучения их возможной металлизации и сверхпроводимости.

Силан был объектом недавних экспериментальных исследований под давлением [80]. Использование рамановской спектроскопии позволило зарегистрировать плавление при давлении 4 ГПа и три перехода кристалл–

кристалл при давлениях 6,6, 10 и 26,5 ГПа при комнатной температуре. Были обнаружены четыре твёрдые фазы высокого давления, обозначенные как III, IV, V, VI. Инфракрасные исследования показали возрастание коэффициента отражения при увеличении давления начиная с 60 ГПа [80], что указывает на возможность металлизации при более высоких давлениях согласно предсказанию работы [24]. Теоретические расчёты [81] предсказывают также возможность сверхпроводимости силана под давлением.

В работе [82] подробно описано исследование силана под давлением до 200 ГПа с помощью рамановского рассеяния, измерения электрического сопротивления и рентгеновской дифракции. Сообщается о переходе молекулярного силана из диэлектрического состояния в металлическое (а при низких температурах — в сверхпроводящее) состояние при давлении 50 ГПа. Максимальная  $T_c \approx 17$  К зафиксирована в измерениях при давлениях 96 и 120 ГПа. Позднее в работе [83] было обнаружено частичное разложение силана при комнатной температуре и давлении 50 ГПа на Si и H<sub>2</sub>. Выделяющийся водород образует гидриды с материалами ячейки высокого давления, в частности с платиной, из которой изготовлены электроды. Рентгеновские спектры образующегося гидрида платины оказались такими же, как и отнесённые в [82] к металлической и сверхпроводящей фазе силана. Эти наблюдения показали важность учёта возможных химических реакций в экспериментах при высоких давлениях. Отметим также первопринципные расчёты [85], согласно которым при  $P = 90$  ГПа гидрид PtH-II должен быть сверхпроводником с температурой  $T_c \approx 12$  К, близкой к значению  $T_c \approx 17$  К, присвоенному силану в работе [82].

Дальнейшие эксперименты [84] выявили аморфизацию силана при  $P > 60$  ГПа и образование полимеризованного силана при  $P$  около 100 ГПа. Согласно заключению работы [84] силан не металлизирован при давлении 60 ГПа, вопреки сообщениям в работах [80, 82]. Вместо этого при  $P > 60$  ГПа он аморфизирован. Далее следует рекристаллизация при  $P > 90$  ГПа с образованием фазы, полимерная кристаллическая структура которой согласуется с предсказаниями [86]. Таким образом, силан остаётся неметаллическим по крайней мере при давлениях до  $P = 130$  ГПа — максимального давления в работе [84].

В работе [87] представлены многосторонние исследования оптических, электронных и структурных свойств силана SiH<sub>4</sub> при давлениях до 150 ГПа с использованием рамановской спектроскопии, оптической микроскопии, измерения коэффициента инфракрасного отражения, оптического поглощения и дифракционных измерений на синхротроне. Для того чтобы исключить загрязнение гидридами металлов, отмечавшееся ранее [83], эксперименты проводились в гаскетах, покрытых золотом. Силан оставался прозрачным диэлектриком со структурой P2<sub>1</sub>/c при давлениях до 40 ГПа. При  $P > 50$  ГПа силан демонстрировал частичную потерю кристалличности (аморфизацию) и визуально казался потемневшим. В отсутствие химического распада силан остаётся частично прозрачным и неметаллическим с величиной зонной щели 0,6–1,8 эВ. Однако под давлением он становится чувствительным к облучению синхротронным и лазерным излучением и легко разлагается с образованием металлического кремния.

Как полагают авторы [87], результаты предшествующих публикаций о металлизации образцов изначально молекулярного SiH<sub>4</sub> связаны с его химическим разложением, а сверхпроводимость могла быть обусловлена кремнием, легированным водородом. Высокое значение  $T_c$ , наблюдавшееся в работе [82], могло принадлежать сверхпроводящим фазам SiH<sub>x</sub> с другой стехиометрией или полимерной фазе силана [84].

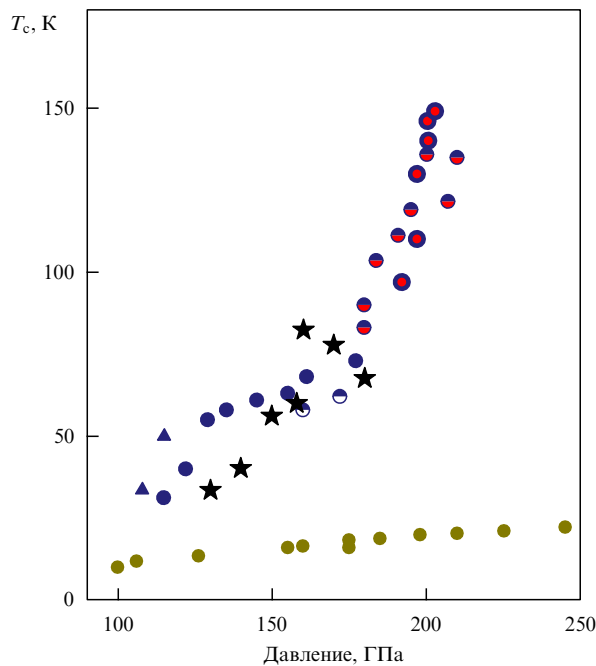
Весьма вероятно, что наблюдавшаяся в экспериментах [82] сверхпроводимость была связана с тем, что платина, из которой были изготовлены измерительные электроды, образовывала сверхпроводящий гидрид с водородом, выделявшимся при частичном разложении силана [85]. Вопрос о сверхпроводимости силана при высоких давлениях, очевидно, требует дальнейших исследований с учётом возможных побочных явлений.

В обзоре [25] 2015 г. систематизированы также другие полигидриды, для которых предсказаны высокие значения  $T_c$ .

#### 4. Сверхпроводимость при температуре 203 К в сероводороде под давлением

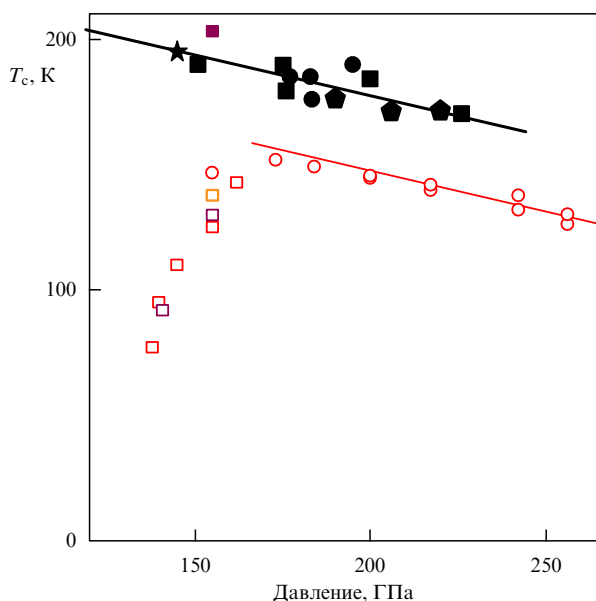
В конце 1990-х годов в гидриде серы (H<sub>2</sub>S) при давлении около 90 ГПа был обнаружен переход в металлическое состояние [88], а недавно для H<sub>2</sub>S была также предсказана сверхпроводимость при  $T = 80$  К [89]. Эксперименты [90–93] 2014–2015 гг. открыли сверхпроводимость в H<sub>2</sub>S (D<sub>2</sub>S) с  $T_c$  выше 200 К при давлениях, превышающих 90 ГПа. Доказательствами сверхпроводящего состояния служат резкое уменьшение сопротивления, выраженный изотопический эффект, снижение  $T_c$  при приложении магнитного поля и, наконец, результаты исследования магнитной восприимчивости, подтвердившие наличие  $T_c = 203$  К. Высказано предположение о разложении H<sub>2</sub>S под давлением на серу и гидрид H<sub>3</sub>S с более высоким содержанием водорода [91]. Повидимому, именно H<sub>3</sub>S переходит в сверхпроводящее состояние с наиболее высокой  $T_c$ . В теоретических работах предложены кристаллические структуры гидрида, которые могут обеспечить такие высокие значения  $T_c$  [89, 94–97] (все работы — 2014–2015 гг.).

В типичных экспериментах загрузку жидкого образца H<sub>2</sub>S и первоначальное приложение нагрузки проводили при температуре 200 К [92]. Рамановские спектры H<sub>2</sub>S и D<sub>2</sub>S, измеренные при увеличении давления, согласуются с литературными данными [98]. Проводимость образца при давлении около 50 ГПа является полупроводниковой (исходя из температурной зависимости и выраженной фотопроводимости). При давлениях 90–100 ГПа проводимость продолжает возрастать, а её температурная зависимость становится металлической; отсутствует также отклик по фотопроводимости. Но это плохой металл с удельным сопротивлением  $\sim 3 \times 10^{-5}$  Ом м при  $T = 100$  К и  $P = 110$  ГПа. При охлаждении его под давлением около 100 ГПа сопротивление резко уменьшается на 3–4 порядка, указывая на переход в сверхпроводящее состояние с  $T_c \approx 30$  К. Минимальное измеренное удельное сопротивление  $\rho \approx 10^{-11}$  Ом м приблизительно на два порядка меньше, чем у чистой меди при  $T = 30$  К. Измерения зависимостей сопротивления образца гидрида серы от температуры при различных давлениях выявили возрастание  $T_c$  при увеличении давления, особенно резкое при  $P > 160$  ГПа (рис. 14).



**Рис. 14.** (В цвете онлайн.) Зависимость  $T_c$  сероводорода от давления. Синие символы соответствуют  $T_c$  в нескольких циклах увеличения давления. При давлениях выше 160 ГПа наблюдается более резкое возрастание  $T_c$ . Чёрными звёздами показаны результаты расчётов [97], зелёными кружками — результаты измерения  $T_c$  с образцом серы при использовании того же четырёхпроводного метода измерений. (Из работы [92].)

В большинстве последующих экспериментов после загрузки образца и начального приложения давления при  $T = 200$  К образцы отжигались при  $P = 150$  ГПа и комнатной температуре. Это позволяло получать стабильные результаты, определять зависимость  $T_c$  от давления и магнитного поля — для доказательства сверх-



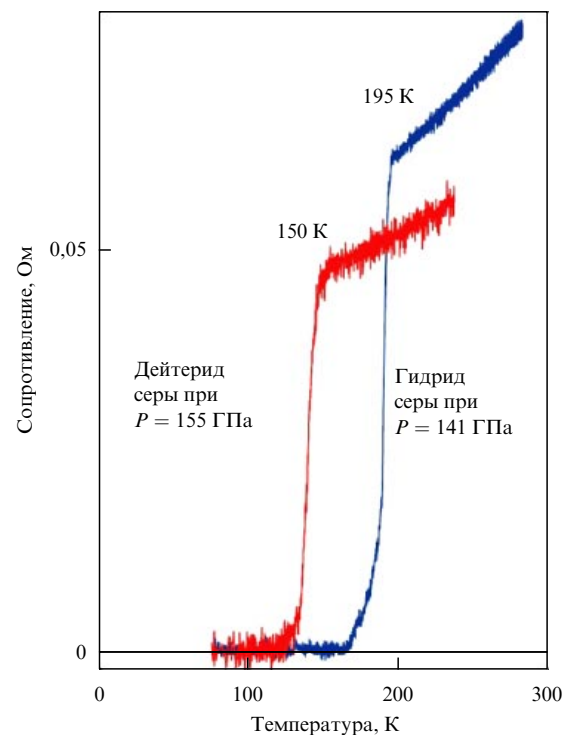
**Рис. 15.** (В цвете онлайн.) Зависимость  $T_c(P)$  для отожжённых при комнатной температуре образцов сероводорода. Закрашенные символы относятся к гидриду серы, а незакрашенные — к дейтериду серы. Красными символами представлены данные, полученные при измерениях магнитной восприимчивости. (Из работы [92].)

проводимости. В отожжённых образцах при увеличении давления вместо возрастания  $T_c$  наблюдается её плавное убывание (рис. 15). Прямые линии на рис. 15 показывают, что зависимости параллельны при давлениях выше 170 ГПа, но сильно расходятся при более низких давлениях.

В работе [92] наблюдался также сильный изотопический эффект.  $T_c$  сдвигается к низким температурам для дейтерида серы (рис. 16), что указывает на фононный механизм сверхпроводимости, поскольку в теории БКШ зависимость  $T_c$  от атомной массы имеет вид  $T_c \sim m^{-\alpha}$ , где  $\alpha \approx 0,5$ . Сравнение значений  $T_c$  в области давления 170 ГПа даёт величину  $\alpha \approx 0,3$ .

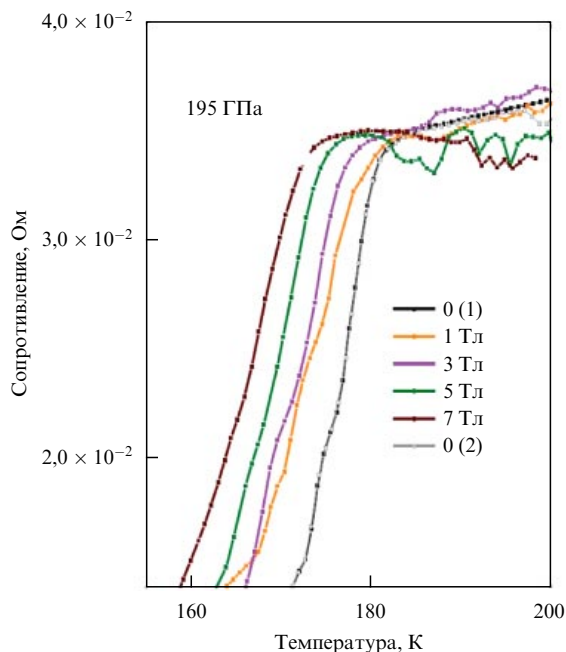
В магнитном поле до 7 Тл  $T_c$  сдвигается к более низким температурам (рис. 17).

Измерения магнитных свойств выполнялись с помощью системы MPMS (Magnetic Property Measurement System) фирмы Quantum Design. Использовалась изготовленная из медно-титанового сплава миниатюрная немагнитная камера с алмазными наковальнями, работающая при давлениях до 200 ГПа (рис. 18а). При измерении намагниченности наблюдался резкий переход из диамагнитного состояния в парамагнитное при охлаждении в нулевом поле (zero-field-cooled — ZFC) (рис. 18б). Температура начала перехода в сверхпроводящее состояние 203 К; ширина сверхпроводящего перехода почти такая же, как и при измерениях электропроводности. Измерения намагниченности  $M(H)$  при различных температурах демонстрируют выраженный гистерезис, указывая на сверхпроводимость типа II с пер-



**Рис. 16.** (В цвете онлайн.) Типичные температурные зависимости сопротивления для гидрида (голубая кривая) и дейтерида серы (красная кривая). Данные получены при медленном отогреве в течение нескольких часов.  $T_c$  определялась по резкому возрастанию сопротивления при переходе к нормальной металлической зависимости. Измерения проводились после отжига образцов при комнатной температуре. (Из работы [92].)

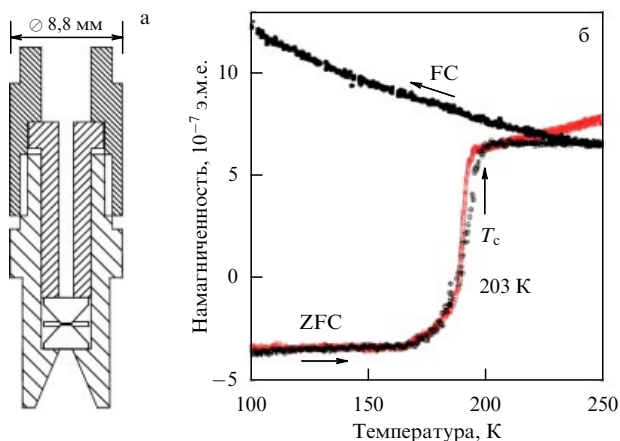




**Рис. 17.** (В цвете онлайн.) Зависимость сопротивления гидрида серы в различных магнитных полях для сверхпроводящего перехода с  $T_c = 185$  К. Зависимости в нулевом поле измеряли три раза: до приложения магнитного поля (чёрная кривая — 0(1)), после измерений в полях 1, 3, 5, 7 Тл (зависимость при нулевом поле в этом случае показана серой кривой — 0(2)), наконец, после измерений в полях 2, 4, 6 Тл (не показано на рисунке). (Из работы [92].)

вым критическим полем  $H_{c1} < 30$  мТл. Намагниченность резко снижается при температурах выше 200 К [92].

Таким образом, в работе [92] приведены экспериментальные свидетельства перехода  $H_2S$  в сверхпроводящее



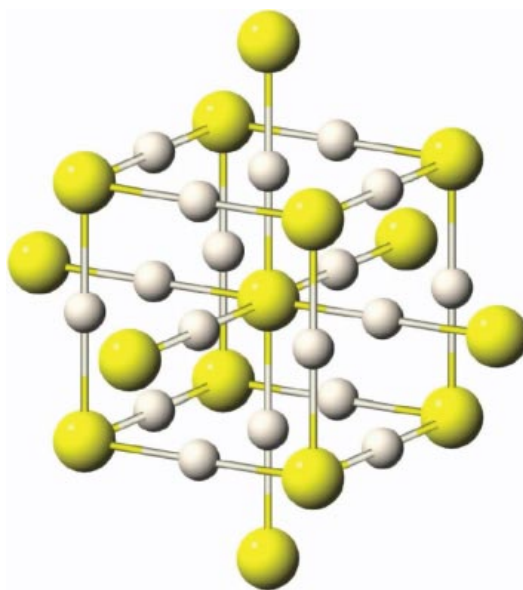
**Рис. 18.** (В цвете онлайн.) Измерения намагниченности. (а) Намагнитная камера с алмазными наковальнями диаметром 8,8 мм. (б) Температурная зависимость намагниченности гидрида серы при давлении 155 ГПа при охлаждении в нулевом поле (ZFC) и в поле 20 Э (FC). Начало перехода —  $T_c = 203$ (1) К. Для сравнения красными кружками представлен сверхпроводящий переход, полученный из измерения электропроводности при  $P = 145$  ГПа. Данные по измерению сопротивления ( $T_c = 195$  К) масштабированы и смещены по вертикали для удобства сравнения с данными по намагниченности. Более высокое значение  $T_c = 203$  К, полученное из измерений намагниченности, можно объяснить вкладом в сигнал, обусловленным периферией образца — там давление ниже, а  $T_c$  выше, чем в центре (см. рис. 15). (Из работы [92].)

состояние. Однако под давлением  $H_2S$  распадается на полигидриды и серу. Для выяснения того, какое из этих веществ имеет максимальное значение  $T_c$ , авторы [92] опираются на теоретические работы.

Результаты, полученные на неотожжённых образцах, авторы [92] относят к исходному соединению  $H_2S$ , поскольку они в целом согласуются с результатами расчётов [97] как по значению  $T_c \sim 80$  К, так и по характеру зависимости  $T_c(P)$  (см. рис. 14).

Однако максимальные значения  $T_c \approx 200$  К, получаемые на отожжённых образцах, в [92] связываются с разложением  $H_2S$  при комнатной температуре. Выпадение элементарной серы при таком разложении возможно при  $P < 100$  ГПа [99]. Сверхпроводящий переход в элементарной сере происходит при значительно более низкой, чем в  $H_2S$ , температуре (см. рис. 14). Другой ожидаемый продукт разложения — водород. Однако сильный виброн, характерный для колебаний растяжения в молекуле  $H_2$ , в рамановском спектре не наблюдался. Поэтому в [92] было высказано предположение, что диссоциация  $H_2S$  идёт с образованием высших гидридов. Это предположение находит теоретическую поддержку в работе [89], где показано, что при давлениях выше 180 ГПа ван-дер-ваальсово соединение  $(H_2S)_2H_2$  образует структуру со стехиометрией  $H_3S$ . Предсказанные в [89] величина  $T_c \approx 190$  К и зависимость  $T_c$  от давления близки к экспериментальным данным (см. рис. 15). Предположение авторов [90, 92] о превращении  $H_2S$  в высшие гидриды (и серу) нашло поддержку в последующих расчётах [94, 95]. Все численные работы основываются на структуре  $Im\bar{3}m$  (рис. 19) и согласуются в оценке  $T_c \sim 200$  К и предсказаниях снижения  $T_c$  при увеличении давления.

Расчёты показывают, что основной вклад в сверхпроводимость  $H_3S$  даёт водородная подрешётка [89, 100]. Включение нулевых колебаний и ангармоничности в расчёты [96] корректируют расчётное  $T_c$  до значения 190 К, а учёт изотопического эффекта изменяет показат-



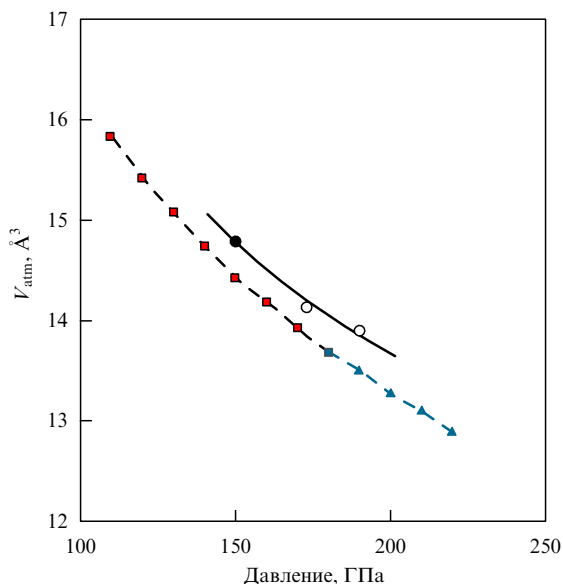
**Рис. 19.** Кристаллическая структура  $Im\bar{3}m$  для  $H_3S$ , иллюстрирующая две чередующиеся подрешётки типа  $ReO_3$ . Большие сферы обозначают S, малые — H. (Из работы [100].)

тель  $\alpha$  от 0,5 до 0,35 — всё это согласуется с экспериментальными результатами [92].

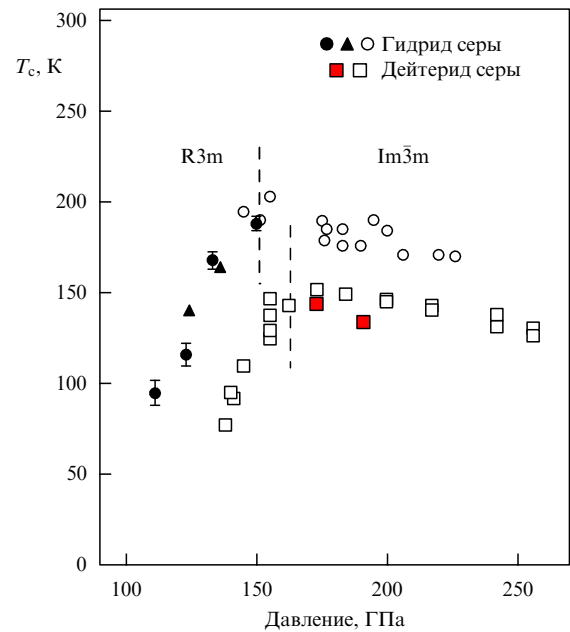
Наивысшее значение  $T_c$ , равное 203 К, о котором сообщается в работе [92], наиболее вероятно, получено на  $H_2S$ , имеющем структуру  $Im\bar{3}m$ . Это хороший металл, в нём имеются сильные ковалентные связи между атомами H и S [89]. Такие свойства согласуются с общим предположением о том, что металлы с высокой  $T_c$  должны обладать сильными ковалентными связями и высокочастотными модами в фононном спектре (как это реализуется в  $MgB_2$  [101]). Это может служить эффективным критерием в поисках материалов с высокой  $T_c$ .

Естественным продолжением основной экспериментальной работы [92], расширяющим набор методик, применяемых для исследования состояния сульфида водорода с  $T_c \approx 200$  К, является работа [102] 2016 г. (рис. 20, 21). Приготовление образца в DAC и измерение сопротивления аналогичны описанным в работе [92]. Кристаллические структуры сверхпроводящих сжатых  $H_2S$  и  $D_2S$  получены в синхротронных исследованиях с одновременным измерением сопротивления при комнатной и низких температурах.

В [102] приведены данные одновременных измерений рентгеновских спектров и электросопротивления для дейтерида серы при давлении 173 ГПа в диапазоне температур 13 – 300 К. Рентгеновские спектры неизменны во всём интервале температур, а сопротивление демонстрирует резкое уменьшение, соответствующее сверхпроводящему переходу при температуре ниже 150 К. Обнаружено, что структура сверхпроводящей фазы в основном (насколько можно судить по порошковым рентгеновским спектрам) находится в хорошем согласии с теоретически предсказанными гексагональной и кубической объёмноцентрированной фазами [89] и сосуществует с



**Рис. 20.** (В цвете онлайн.) Зависимость от давления атомного объёма гидрида серы и дейтерида серы (закрашенные и незакрашенные кружки соответственно). Экспериментальные данные, полученные при увеличении давления, аппроксимированы уравнением состояния Бёрча первого порядка (сплошная кривая). Теоретически предсказанные объёмы для гексагональной структуры ( $R3m$ ) и ОЦК-структуры ( $Im\bar{3}m$ ) представлены красными квадратами и зелёными треугольниками соответственно [89]. (Из работы [102].)



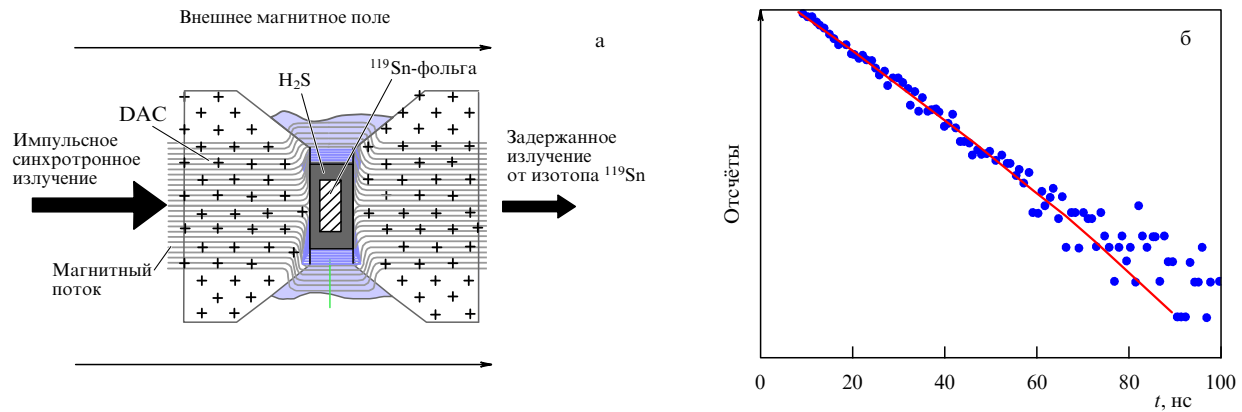
**Рис. 21.** (В цвете онлайн.) Зависимости от давления критической температуры гидрида серы и дейтерида серы. Незакрашенными кружками и квадратами показаны данные работы [92], закрашенными символами — данные работы [102]: кружки представляют данные, полученные при снижении давления, квадраты и треугольники — при увеличении давления. Штриховые линии обозначают границу между фазами со структурами  $R3m$  и  $Im\bar{3}m$ . (Из работы [102].)

элементарной серой. Это подтверждает то, что при сжатии происходит реакция  $3H_2S \rightarrow 2H_3S + S$ .

Рентгеновские спектры позволяют заключить, что под давлением молекулярный сероводород  $H_2S$  ( $D_2S$ ) разлагается, согласно теоретическим предсказаниям, на молекулярный  $H_3S$  ( $D_3S$ ), имеющий объёмноцентрированную кубическую (ОЦК) структуру, и серу со структурой  $\beta$ -Po.

Приведённые ранее доказательства сверхпроводящего состояния: резкое уменьшение сопротивления, изотопический эффект, снижение  $T_c$  в магнитном поле и, наконец, результаты исследования магнитной восприимчивости, подтвердившие наличие  $T_c = 203$  К [92], — теперь дополнены рентгеновскими измерениями структуры сверхпроводящей фазы [102]. Рентгеновские данные не противоречат теоретическим предсказаниям.

Окончательное подтверждение сверхпроводящего состояния сероводорода дало бы наблюдение эффекта Мейснера — выталкивания магнитного поля из образца при переходе в сверхпроводящее состояние. Авторы [103] сообщают об эффективном экранировании сверхпроводящим образцом  $H_2S$  (при давлении 153 ГПа) внешнего магнитного поля на датчике  $^{119}Sn$  (рис. 22а). В качестве датчика использовалась оловянная фольга толщиной 2,6 мкм, обогащённая до 95 % изотопом  $^{119}Sn$ . Датчик, который помещался в отверстие гаскеты камеры с алмазными наковальнями до заправки камеры образцом  $H_2S$ , контролирует поле за счёт магнитного взаимодействия ядер  $^{119}Sn$ , которое измеряется по ядерному резонансному рассеянию (Nuclear Resonance Scattering — NRS) синхротронного излучения [104]. Наличие магнитного поля на ядрах олова определялось по квантовым биениям во временных спектрах NRS [105]. Резонансный характер NRS гарантирует, что накопленные данные



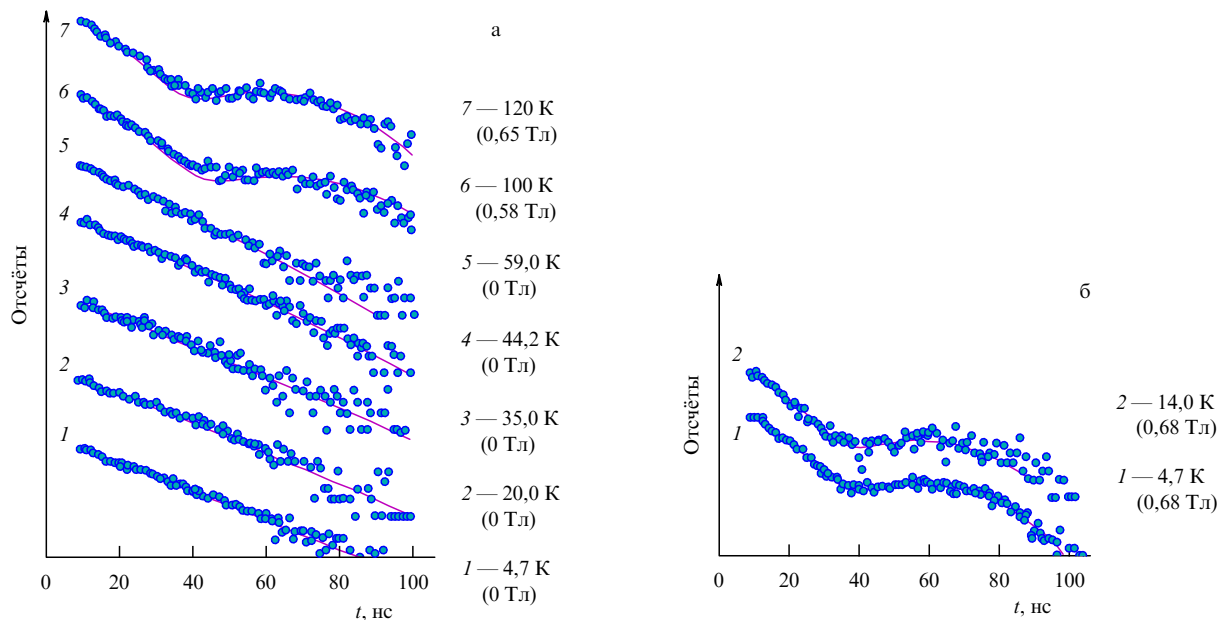
**Рис. 22.** (В цвете онлайн.) (а) Схема эксперимента [103]. Оловянная фольга, окружённая сжатым сероводородом, находится в DAC при давлении около 153 ГПа. Магнитное поле направлено вдоль излучения синхротрона. Импульсное излучение синхротрона возбуждает ядра мёссбауэровского изотопа <sup>119</sup>Sn. Измеряется зависимость от времени излучения ядер олова в направлении вперёд. (б) Спектр ядерно-резонансного рассеяния от <sup>119</sup>Sn в H<sub>2</sub>S при  $T = 59$  К и  $P = 153$  ГПа; внешнее магнитное поле  $H_{\text{ext}} = 0,68$  Тл. При  $T < T_c$  оловянная фольга экранирована от внешнего магнитного поля сверхпроводящим сероводородом, поэтому расщепления уровней ядер не происходит и в спектре нет квантовых биений. (Из работы [103].)

обусловлены только датчиком <sup>119</sup>Sn при нулевом фоне от окружения.

Предложенный в [103] метод позволил установить наличие сверхпроводимости в изучаемых образцах сероводорода. Процедура измерений была следующей. Сначала образец охлаждался в нулевом магнитном поле (ZFC) до температуры 5 К, а затем прикладывалось магнитное поле величиной около 0,7 Тл. Поскольку образец H<sub>2</sub>S при  $P = 153$  ГПа и  $T = 5$  К находится в сверхпроводящем состоянии, поле не проникало в толщу образца и не воздействовало на датчик — квантовые

биения во временных спектрах NRS отсутствовали (рис. 22б). Затем по мере увеличения температуры последовательно снимались спектры NRS.

При увеличении температуры по появлению квантовых биений было установлено частичное, а затем и полное исчезновение экранирования датчика от внешнего магнитного поля (рис. 23а). В том же цикле измерений определялись NRS-спектры при внешнем магнитном поле  $H_{\text{ext}} = 0,68$  Тл и температурах 4,7 и 14 К для аналогичной сборки с датчиком <sup>119</sup>Sn в такой же камере, но с образцом H<sub>2</sub> при  $P = 150$  ГПа. Квантовые



**Рис. 23.** (В цвете онлайн.) Спектры NRS от датчика <sup>119</sup>Sn в H<sub>2</sub>S при давлении 153 ГПа, внешнем магнитном поле 0,68 Тл, перпендикулярном плоскости оловянного датчика, и температурах между 4,7 и 120 К. Для каждого спектра указаны значения температуры и магнитного поля на ядрах (в скобках). (а) Чисто экспоненциальный распад, представленный на кривых 1–5, показывает, что на ядрах <sup>119</sup>Sn нет магнитного поля. Это доказывает, что внешнее поле не может проникнуть через H<sub>2</sub>S, и, следовательно, H<sub>2</sub>S является сверхпроводящим. При  $T \approx 100$  К начинают проявляться выраженные осцилляции (квантовые биения), указывая на присутствие магнитного поля на датчике. (б) NRS-спектры для контрольного образца в том же цикле измерений и том же внешнем поле при температурах 4,7 и 14 К. Использовалась аналогичная сборка с датчиком <sup>119</sup>Sn в такой же камере, но с образцом H<sub>2</sub> при  $P = 150$  ГПа. Квантовые биения были обнаружены уже при самой низкой температуре — 4,7 К, что указывает на отсутствие экранирования датчика от внешнего поля. (Из работы [103].)

бияния были обнаружены уже при самой низкой температуре (4,7 К), что указывает на отсутствие экранирования датчика от внешнего поля.

Результаты измерений демонстрируют, что сверхпроводящий образец  $\text{H}_2\text{S}$  эффективно экранирует магнитное поле величиной  $\sim 0,7$  Тл при температурах до  $T \sim 100$  К. Частичное экранирование магнитного поля сохраняется при температурах по крайней мере до 140 К. Это подтверждает, что исследуемый образец  $\text{H}_2\text{S}$ , сжатый до давления 153 ГПа, является сверхпроводником с высокими критическими параметрами. Приготовление образца сероводорода, которое является важной частью эксперимента, подробно описано в дополнительных материалах к статье [103]. Увеличение давления до 153 ГПа проводилось при  $T < 240$  К, чтобы избежать разложения образца. Затем образец отогревали до комнатной температуры. Образец, использовавшийся в работе [103], был выдержан при комнатной температуре и давлении 153 ГПа в течение недели.

Сопоставляя данные, приведённые в работах [92, 103], следует отметить, что измерения сопротивления детектируют самое начало протекания тока, в то время как магнитные измерения требуют, чтобы несколько большее количество образца было переведено в сверхпроводящее состояние.

В течение длительного времени результаты работ [90–92, 102, 103] не были повторены в других экспериментах. Первое независимое подтверждение упомянутых выше результатов появилось в работе [109], где по измерениям магнитной восприимчивости была зарегистрирована сверхпроводимость в  $\text{H}_2\text{S}$  при давлениях выше 117 ГПа с максимальной  $T_c = 183$  К при давлении 149 ГПа.

В [110] сероводород был исследован методами рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии. Регистрации сверхпроводимости не проводилось, однако исследование тех же  $P$ – $T$ -путей, что и в [92], позволило уточнить картину химических и физических превращений. Было, в частности, подтверждено, что сверхпроводимость с высокой  $T_c$  обеспечивается благодаря возникающему под давлением гидриду  $\text{H}_3\text{S}$ .

В работе [111] представлено первое спектроскопическое исследование нового сверхпроводника. При давлениях до 150 ГПа и нескольких температурах измерены коэффициенты отражения для фотонов с энергиями от 60 до 600 мэВ. Результаты согласуются с данными расчётов на основе уравнения Элиашберга, что рассматривается как свидетельство в пользу фононного механизма спаривания.

## 5. Заключение

В результате интенсивных исследований в 2014–2016 гг. вид фазовой диаграммы водорода существенно изменился, в чём можно убедиться, сравнив рис. 1 с рис. 5, 7, 8. Статические эксперименты дают некоторые указания на возможность металлизации водорода при приближении к давлению 400 ГПа. Однако необходим ещё большой объём работы для получения более убедительных данных. В частности, нужны измерения электрического сопротивления по четырёхпроводной схеме.

В экспериментах с ударными волнами получены более основательные свидетельства достижения металлической проводимости — переход жидкий диэлектрик —

жидкий металл (LLIMT) в дейтерии зарегистрирован при температурах 1000–2000 К и давлениях около 300 ГПа.

Открыта сверхпроводимость в  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{D}_2\text{S}$ ) с критической температурой выше 200 К при давлениях более 90 ГПа. Доказательствами сверхпроводящего состояния служат резкое уменьшение электрического сопротивления, ясно выраженный изотопический эффект, снижение  $T_c$  при приложении магнитного поля и, наконец, результаты исследования магнитной восприимчивости и регистрация экранирования внешнего магнитного поля. Экспериментальные исследования сверхпроводимости сероводорода стимулировали появление значительного количества теоретических работ.

Открытие сверхпроводимости гидрида серы стимулировало поиски сверхпроводимости в других гидридах и привело к её обнаружению в гидриде фосфора ( $\text{PH}_3$ ) с достаточно высокой  $T_c$  (около 100 К) при давлении 200 ГПа [112]. Результаты систематического теоретического исследования твёрдого  $\text{PH}_3$ , выполненного в работе [113], предсказывают в случае давлений 100–200 ГПа две стабильные сверхпроводящие структуры. Для моноклинной структуры (C2/m) предсказана  $T_c = 83$  К при давлении 200 ГПа, что прекрасно согласуется с экспериментальными данными [112]. Расчёты с помощью эволюционного алгоритма в совокупности с теорией функционала плотности [114] предсказывают существование стабильных гидридов фосфора ( $\text{PH}_n$ ,  $n = 1–6$ ). Оказалось, что при разложении гидридов под давлением стабильными оказываются три металлических фазы  $\text{PH}_2$ . Фазы со структурами I4/mmm и 2FU-C2/m являются наиболее стабильными и дают расчётные температуры сверхпроводящего перехода 70 и 76 К в области давления 200 ГПа. Результаты этих расчётов согласуются с результатами измерений [112]. Наконец, применение метода скоростной закалки образцов в температурном диапазоне от температуры синтеза 300 °С до температуры жидкого азота привело к обнаружению сверхпроводящих переходов с  $T_c = 50–60$  К на метастабильных образцах  $\text{PdH}_x$  и  $\text{PdD}_x$  с  $x \sim 0,5$  в уже, казалось бы, всесторонне изученной системе палладий–водород, в которой максимальные значения  $T_c \sim 9–11$  К ранее были получены при  $x = 1$  [115].

Достигнутые успехи в основном обусловлены прогрессом в методиках исследования при экстремально высоких давлениях. В одноступенчатых камерах с алмазными наковальнями освоен диапазон давлений до 400 ГПа. Использовались обычные алмазные наковальни с малым диаметром рабочей площади (30–60 мкм), скосом (bevel) 7–8° и диаметром около 200 мкм [103]. В единичных экспериментах [61, 62] достигнуто рекордно высокое для водорода давление  $P \approx 500$  ГПа. При этом пришлось пожертвовать непрерывным контролем над давлением (даже слабый измерительный сигнал может разрушить напряжённые алмазы) и ограничиться его измерением только в конечной точке. В последнее время была усовершенствована методика исследований с использованием двухступенчатых камер с алмазными наковальнями [106, 107], ориентированная на освоение диапазона давлений до 1000 ГПа, и она уже использовалась для рентгеновских исследований структуры и уравнения состояния осмия при давлении до 750 ГПа [108].

Авторы выражают благодарность С.М. Стишову и В.В. Бражину за стимулирующие дискуссии.



## Список литературы

1. Wigner E, Huntington H В *J. Chem. Phys.* **3** 764 (1935)
2. Абрикосов А А *Астрон. журн.* **31** 112 (1954)
3. Абрикосов А А *ЖЭТФ* **39** 1797 (1960); Abrikosov A A *Sov. Phys. JETP* **12** 1254 (1961)
4. Абрикосов А А *ЖЭТФ* **41** 569 (1961); Abrikosov A A *Sov. Phys. JETP* **14** 408 (1962)
5. Абрикосов А А *ЖЭТФ* **45** 2038 (1963); Abrikosov A A *Sov. Phys. JETP* **18** 1399 (1964)
6. Трубицын В П *ФТТ* **7** 3363 (1966); Trubitsyn V P *Sov. Phys. Solid State* **7** 2708 (1966)
7. Трубицын В П *ФТТ* **8** 862 (1966); Trubitsyn V P *Sov. Phys. Solid State* **8** 688 (1966)
8. Ashcroft N W *Phys. Rev. Lett.* **21** 1748 (1968)
9. Бровман Е Г, Каган Ю, Холас А *ЖЭТФ* **61** 2429 (1971); Brovman E G, Kagan Yu, Kholas A *Sov. Phys. JETP* **34** 1300 (1972)
10. Бровман Е Г, Каган Ю, Холас А *ЖЭТФ* **62** 1492 (1972); Brovman E G, Kagan Yu, Kholas A *Sov. Phys. JETP* **35** 783 (1972)
11. Oliva J, Ashcroft N W *Phys. Rev. B* **23** 6399 (1981)
12. Schneider T *Helv. Phys. Acta* **42** 957 (1969)
13. McMahon J M et al. *Rev. Mod. Phys.* **84** 1607 (2012)
14. Мао Н, Hemley R J *Rev. Mod. Phys.* **66** 671 (1994)
15. Максимов Е Г, Шилов Ю И *УФН* **169** 1223 (1999); Maksimov E G, Shilov Yu I *Phys. Usp.* **42** 1121 (1999)
16. Nellis W J *Rep. Prog. Phys.* **69** 1479 (2006)
17. Nellis W J *High Pressure Res.* **33** 369 (2013)
18. Трунин Р Ф, Урлин В Д, Медведев А Б *УФН* **180** 605 (2010); Trunin R F, Urlin V D, Medvedev A B *Phys. Usp.* **53** 577 (2010)
19. Loubeyre P et al. *High Pressure Res.* **24** 25 (2004)
20. Loubeyre P et al. *Phys. Rev. B* **86** 144115 (2012)
21. Goncharov A F, Howie R T, Gregoryanz E *ФHT* **39** 523 (2013); *Low. Temp. Phys.* **39** 402 (2013)
22. Гинзбург В Л *УФН* **103** 87 (1971); Ginzburg V L *Sov. Phys. Usp.* **14** 21 (1971)
23. Silvera I *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 12743 (2010)
24. Ashcroft N W *Phys. Rev. Lett.* **92** 187002 (2004)
25. Struzhkin V V *Physica C* **514** 77 (2015)
26. Bonev S A et al. *Nature* **431** 669 (2004)
27. Attaccalite C, Sorella S *Phys. Rev. Lett.* **100** 114501 (2008)
28. Scandolo S *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100** 3051 (2003)
29. Lorenzen W, Holst B, Redmer R *Phys. Rev. B* **82** 195107 (2010)
30. Morales M A et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 12799 (2010)
31. Tamblyn I, Bonev S A *Phys. Rev. Lett.* **104** 065702 (2010)
32. Dzyabura V, Zaghoo M, Silvera I F *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** 8040 (2013)
33. Fortov V E et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 185001 (2007)
34. Eremets M I, Trojan I A *Письма в ЖЭТФ* **89** 198 (2009); *JETP Lett.* **89** 174 (2009)
35. Deemyad S, Silvera I F *Phys. Rev. Lett.* **100** 155701 (2008)
36. Subramanian N et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 6014 (2011)
37. Weir S T, Mitchell A C, Nellis W J *Phys. Rev. Lett.* **76** 1860 (1996)
38. Howie R T, Dalladay-Simpson P, Gregoryanz E *Nature Mater.* **14** 495 (2015)
39. Кечин В В и др. *ЖЭТФ* **72** 345 (1977); Kechin V V et al. *Sov. Phys. JETP* **45** 182 (1977)
40. Liebenberg D H, Mills R L, Bronson J C *Phys. Rev. B* **18** 4526 (1978)
41. Diatschenko V, Chu C W *Bull. Am. Phys. Soc.* **26** 322 (1981)
42. Diatschenko V et al. *Phys. Rev. B* **32** 381 (1985)
43. Datchi F, Loubeyre P, LeToullec R *Phys. Rev. B* **61** 6535 (2000)
44. Gregoryanz E et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 175701 (2003)
45. Akahama Y, Kawamura H *J. Appl. Phys.* **100** 043516 (2006)
46. Howie R T et al. *Phys. Rev. Lett.* **108** 125501 (2012)
47. Kechin V V *Phys. Rev. B* **65** 052102 (2001)
48. Liu H et al. *J. Phys. Chem. C* **117** 11873 (2013)
49. Chen J et al. *Nat. Commun.* **4** 2731 (2013)
50. Babaev E, Sudbø A, Ashcroft N W *Nature* **431** 666 (2004)
51. Mazin I I et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 1066 (1997)
52. Pickard C J, Martinez-Canales M, Needs R J *Phys. Rev. B* **85** 214114 (2012)
53. Drummond N D et al. *Nature Commun.* **6** 7794 (2015)
54. Dalladay-Simpson P, Howie R T, Gregoryanz E *Nature* **529** 63 (2016)
55. Knudson M D et al. *Science* **348** 1455 (2015)
56. Eremets I M, Troyan I A, Drozdov A P, arXiv:1601.04479
57. Eremets M I, Troyan I A *Nature Mater.* **10** 927 (2011)
58. Goncharov A F et al. *Phys. Rev. B* **87** 024101 (2013)
59. Liu H, Wang H, Ma Y *J. Phys. Chem. C* **116** 9221 (2012)
60. Dias R, Noked O, Silvera I F, arXiv:1603.02162
61. Dias R, Silvera I F, arXiv:1610.01634
62. Dias R P, Silvera I F *Science* **355** 715 (2017)
63. Zha C et al. *Phys. Rev. Lett.* **110** 217402 (2013)
64. Loubeyre P, Occelli F, LeToullec R *Nature* **416** 613 (2002)
65. Landau L D, Zeldovich Ya B *Acta Physicochim. USSR* **18** 194 (1943); Ландау Л Д, Зельдович Я Б *ЖЭТФ* **14** 32 (1944)
66. Норман Г Э, Старостин А Н *ТВТ* **6** 410 (1968)
67. Nellis W J, Weir S T, Mitchell A C *Phys. Rev. B* **59** 3434 (1999)
68. Collins L A et al. *Phys. Rev. B* **63** 184110 (2001)
69. Holst B, Redmer R, Desjarlais M P *Phys. Rev. B* **77** 184201 (2008)
70. Ohta K et al. *Sci. Rep.* **5** 16560 (2015)
71. Zaghoo M, Salamat A, Silvera I F *Phys. Rev. B* **93** 155128 (2016)
72. Zaghoo M, Salamat A, Silvera I F, arXiv:1504.00259
73. Morales M A et al. *Phys. Rev. Lett.* **110** 065702 (2013)
74. Mazzola G, Sorella S *Phys. Rev. Lett.* **114** 105701 (2015)
75. Reisman D B et al. *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **18** 090401 (2015)
76. Mazzola G, Yunoki S, Sorella S *Nature Commun.* **5** 3487 (2014)
77. McWilliams R S et al. *Phys. Rev. Lett.* **116** 255501 (2016)
78. Silvera I F et al., arXiv:1608.04479
79. Goncharov A F, Geballe Z M, arXiv:1611.08875
80. Chen X-J et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 20 (2008)
81. Chen X-J et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 077002 (2008)
82. Eremets M I et al. *Science* **319** 1506 (2008)
83. Degtyareva O et al. *Solid State Commun.* **149** 1583 (2009)
84. Hanfland M et al. *Phys. Rev. Lett.* **106** 095503 (2011)
85. Scheler T et al. *Phys. Rev. B* **83** 214106 (2011)
86. Pickard C J, Needs R J *Phys. Rev. Lett.* **97** 045504 (2006)
87. Strobel T A et al. *Phys. Rev. B* **83** 144102 (2011)
88. Sakashita M et al. *Phys. Rev. Lett.* **79** 1082 (1997)
89. Duan D et al. *Sci. Rep.* **4** 6968 (2014)
90. Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A, arXiv:1412.0460
91. Drozdov A P et al., arXiv:1506.08190
92. Drozdov A P et al. *Nature* **525** 73 (2015)
93. Еремец М И, Дроздов А П *УФН* **186** 1257 (2016); Eremets M I, Drozdov A P *Phys. Usp.* **59** 1154 (2016)
94. Duan D et al. *Phys. Rev. B* **91** 180502(R) (2015)
95. Bernstein N et al. *Phys. Rev. B* **91** 060511(R) (2015)
96. Errea I et al. *Phys. Rev. Lett.* **114** 157004 (2015)
97. Li Y et al. *J. Chem. Phys.* **140** 174712 (2014)
98. Shimizu H et al. *Phys. Rev. B* **51** 9391(R) (1995)
99. Fujihisa H et al. *Phys. Rev. B* **69** 214102 (2004)
100. Papaconstantopoulos D A et al. *Phys. Rev. B* **91** 184511 (2015)
101. An J M, Pickett W E *Phys. Rev. Lett.* **86** 4366 (2001)
102. Einaga M et al. *Nature Phys.* **12** 835 (2016); arXiv:1509.03156
103. Troyan I et al. *Science* **351** 1303 (2016)
104. Gerdau E, DeWaard H *Hyperfine Interact.* **123–124** 0 (1999)
105. Hastings J B et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 770 (1991)
106. Dubrovinsky L et al. *Nature Commun.* **3** 1163 (2012)
107. Sakai T et al. *Rev. Sci. Instrum.* **86** 033905 (2015)
108. Dubrovinsky L et al. *Nature* **525** 226 (2015)
109. Huang X et al., arXiv:1610.02630
110. Goncharov A F et al. *Phys. Rev. B* **93** 174105 (2016)
111. Capitani F et al., arXiv:1612.06732

112. Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A, arXiv:1508.06224  
113. Liu H et al. *J. Phys. Chem. C* **120** 3458 (2016)  
114. Shamp A et al. *J. Am. Chem. Soc.* **138** 1884 (2016)  
115. Syed H M et al., arXiv:1608.01774

### Hydrogen and its compounds under extreme pressure

A.N. Utyuzh<sup>(1)</sup>, A.V. Mikheyenkov<sup>(1,2,3)</sup>

<sup>(1)</sup> *L.F. Vereshchagin Institute of High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences, Kaluzhskoe shosse 14, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation*

<sup>(2)</sup> *Moscow Institute of Physics and Technology (State University), Institutskii per. 9, 141700 Dolgoprudnyi, Moscow region, Russian Federation*

<sup>(3)</sup> *National Research Center "Kurchatov Institute", pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation  
E-mail: mikheen@bk.ru*

In the last two or three years, the significant advances in the study of hydrogen and its compounds under extreme conditions (ultrahigh pressures over a wide temperature range) have notably improved the hydrogen phase diagram, provided a breakthrough in understanding hydrides under pressure (as exemplified by the discovery of high-temperature superconductivity in hydrogen sulfide), and, finally, enabled cold metallization of hydrogen. The situation prior to the 2010s is reviewed in brief and more recent work is examined in detail. While the primary focus is on experimental research, mention is also made of theoretical and numerical work it stimulates.

**Keywords:** hydrogen, deuterium, high pressure, phase diagram, superconductivity

PACS numbers: **07.35.+k**, 61.50.Ks, **62.50.-p**, 64.70.K-, **67.63.-r**, 67.80.F-, 67.80.ff, 74.62.Fj, 81.40.Vw

Bibliography — 115 references

*Received 12 August 2016, revised 19 February 2017*

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **187** (9) 953–970 (2017)

*Physics – Uspekhi* **60** (9) (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.02.038077>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.02.038077>