

УДК 669.85/86

В. А. МАЛЯРЕНКО, д-р техн. наук, профессор

Харьковская национальная академия городского хозяйства, г. Харьков

Г. М. ФЕДОРЕНКО, д-р техн. наук

Институт электродинамики НАНУ, г. Киев

С. В. ГУБИН, канд. техн. наук

А. И. ЯКОВЛЕВ, д-р техн. наук, профессор

Харьковский национальный аэрокосмический университет «ХАИ», г. Харьков

**ИЗУЧАЕМ ЗЕМНОЙ И КОСМИЧЕСКИЙ ВОДОРОД. ЧАСТЬ 2**

*Представлены характеристики газообразного, жидкого и металлического водорода, способы производства и области применения. Показаны перспективные направления преобразования энергии водорода и ожидаемые эффекты в энергетике и физике.*

*Наведені характеристики газоподібного, рідкого та металевого водню, способи виробництва та галузі використання. Показано перспективні напрями перетворення енергії водню та очікувані ефекти в енергетиці та фізиці.*

**Введение**

Ограниченность запасов традиционного органического топлива давно уже стала истиной, не требующей доказательств. Надежды, которые возлагались на ядерную энергетику, оправдались с большим знаком вопроса. Достаточно вспомнить катастрофы планетарного масштаба конца прошедшего и начала нынешнего века – Чернобыль и Фукусима.

Мир ищет энергию, обратив свое внимание на нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Многие передовые страны существенно продвинулись в этом направлении.

В этих условиях человечество в очередной раз обратилось к такому неисчерпаемому топливно-энергетическому ресурсу как водород, запасы которого в связанном виде неограничены. Ветроводородная энергетика является практически экологически чистым способом получения энергии. Основными областями крупномасштабного использования водорода являются водородные электрохимические генераторы на базе водородных топливных элементов для малой и средней энергетики, в том числе, для работы с ветроэнергетическими установками, газовыми турбинами, двигателями внутреннего и внешнего сгорания. Перспективными являются системы электролизерами для разделения воды на водород и кислород с последующим аккумулированием газов.

Таким образом, изучение форм существования водорода, его физико-химических свойств и эффектов преобразования представляет существенный практический и научный интерес. Итак, изучаем земной и космический водород [1–20].

**Часть 2. Возможные направления и эффекты преобразования водорода.**

Изотопы водорода. Водород встречается в виде трех изотопов, которые имеют индивидуальные названия:  $^1\text{H}$  протий (H),  $^2\text{H}$  дейтерий (D),  $^3\text{H}$  тритий (радиоактивный) (T).

Протий и дейтерий являются стабильными изотопами с массовыми числами 1 и 2. Содержание их в природе соответственно составляет  $99,9885 \pm 0,0070 \%$  и  $0,0115 \pm 0,0070 \%$ . Это соотношение может незначительно меняться в зависимости от источника и способа получения водорода.

Изотоп водорода H (тритий) нестабилен. Период его полураспада составляет 12,32 лет. Тритий содержится в природе в очень малых количествах.

В литературе [1–14] также приводятся данные об изотопах водорода с массовыми числами 4 и 7 и периодами полураспада  $10^{22}$ – $10^{23}$  с.

Природный водород состоит из молекул  $H_2$  и HD (дейтероводород) в соотношении 3200:1. Содержание чистого дейтерийного водорода  $D_2$  еще меньше. Отношение концентраций HD и  $D_2$ , примерно, 6400:1.

Из всех изотопов химических элементов физические и химические свойства изотопов водорода отличаются друг от друга наиболее сильно. Это связано с наибольшим относительным изменением масс атомов.

Для получения сверхвысоких давлений используют обычно или алмазные наковальни (статическое сжатие), или взрывные методы (динамическое сжатие).

Алмазная наковальня – довольно простое и небольшое приспособление (правда, весьма дорогое – стоит 10 000 долл.). Два алмаза ограняют специальным образом. Образец располагают между их центральными плоскими поверхностями внутри полости, в которой находится металлическая прокладка. После сдавливания, на образец действует давление, обратно пропорциональное площади нижней плоской части алмаза, диаметр которой 20–600 мкм.

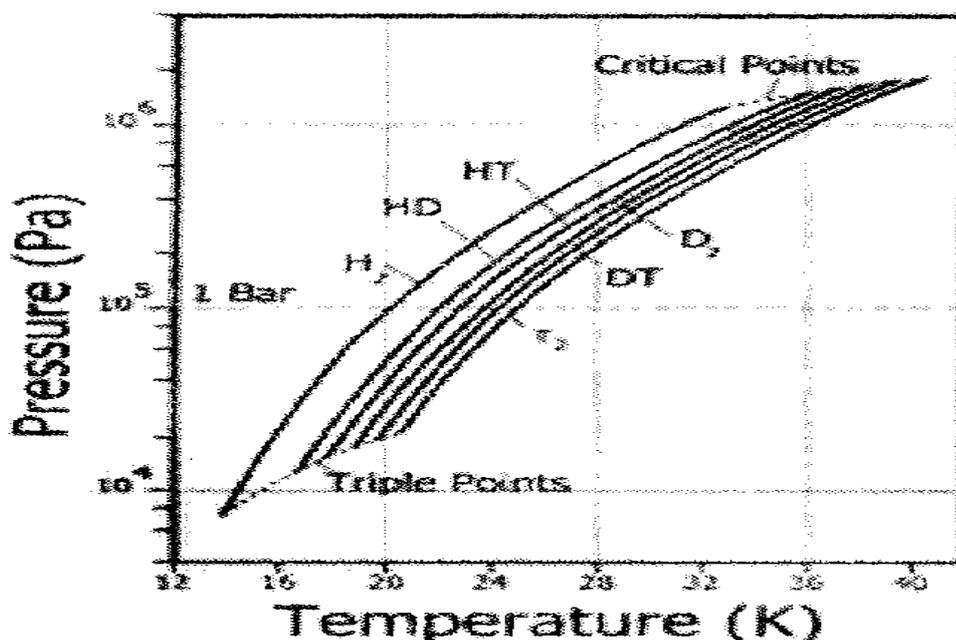


Рис. 1. Влияние давления пара для различных изотопов водорода

Работать с водородом очень трудно: он физически проникает в металл прокладки, делает его хрупким и вступает с ним в химические реакции, образуя гидриды. Сжатый до определенного давления, водород переходит в молекулярное кристаллическое состояние, превращаясь в довольно необычную субстанцию. Вероятно, это связано со свойствами молекул водорода: они настолько легкие, что даже в твердом кристаллическом состоянии при небольших давлениях молекулы продолжают вращаться [11–17].

После изобретения алмазных наковален исследователи системно изучили свойства твердого водорода вплоть до давления 2 млн атм. Максимальное давление – 3,75 млн атм. При его достижении наблюдаются три фазы металлического водорода, каждая из которых совершает переход диэлектрик – металл при своем значении давления. Одна – при 1,6 млн атм., когда другие фазы еще остаются диэлектриками. Последние теоретические данные свидетельствуют о возможности перехода всего водорода в металлическую фазу при давлении 4 млн атм. и температуре  $0^{\circ}K$ .

Однако остается открытым вопрос, распадается при этом водород на атомы или остается в молекулярном состоянии. Уже известно, что "коллеги" водорода по свойствам бром и йод становятся проводниками при высоком давлении именно в процессе плавления,

то есть в атомарном виде. С другой стороны, имеются данные о том, что в статических экспериментах при достигнутых давлениях водород находится в основном в виде молекул.

Гораздо более продуктивный способ получения высоких давлений – взрывной метод, в котором реализуется удар по ячейке с образцом металлическими пластинами или струей газа, ускоренными до гиперзвуковых скоростей. В настоящее время имеются установки однократного ударного сжатия, позволяющие сжимать водород до 10 млн атм.

В момент удара, когда давление достигает миллионов атмосфер, водород неизбежно нагревается до тысяч градусов Кельвина и переходит в жидкое состояние. Уменьшить температуры в эксперименте пока не удастся, это все равно тысячи градусов. Через микросекунды, после того как заканчивается действие ударной волны, водород опять становится газом. Поэтому измерить что-то очень сложно. Однако, решая проблему атомной бомбы, ученые Ливерморской национальной лаборатории (США) научились с этим справляться следующим образом. В динамических экспериментах измеряют (определяют) плотность водорода, либо просвечивая образец рентгеновским излучением, либо по сигналам от оптических и электрических датчиков.

Больших давлений (последний рекорд 15 млн атм.) удалось достичь ученым России из Всесоюзного научно-исследовательского института экспериментальной физики (г. Саров) и Института проблем химической физики РАН (г. Черноголовка).

Измеряя сопротивление в динамических экспериментах, исследователи обнаружили, что водород становится проводником с проводимостью как у жидких металлов. Однако такая проводимость слабо зависит от температуры, т. е. водород – не металл, а некая "неупорядоченная проводящая среда" (неупорядоченная, так как температуры слишком высоки) или "плотная низкотемпературная неидеальная плазма", а появляющийся при этом эффект проводимости – "ионизация давлением".

Согласно публикации от 11 марта 1996 года в *Physical Review Letters* [12], группе ученых Ливерморской лаборатории США удалось экспериментально получить проводящую фазу водорода. Хотя существование металлической фазы было предсказано еще в 1930 году, с тех пор свойства кристаллического водорода интенсивно изучались учеными всего мира. В эксперименте сверхпроводящий водород был получен из жидкой фазы при температуре около 3000 К и давлении, создаваемом взрывным динамическим сжатием в 1,4 миллиона раз превосходящем атмосферное. Проводимость в эксперименте существовала меньше микросекунды. В настоящее время поиски твердого металлического состояния водорода продолжаются. Проведенные французскими физиками исследования (P Loubeyre et al (2002) *Nature* 416 613) свойств твердого водорода при давлениях до 320 ГПа позволяют говорить о том, что в проводящую фазу водород перейдет при давлении около 450 ГПа, примерно в 4,5 миллиона раз превосходящим атмосферное. Кроме того, французские исследователи обнаружили, что твердый водород при сдавливании становится непрозрачным. К настоящему моменту водород удалось подвергнуть давлению в 320 ГПа при температуре 100 К.

Исследование электрических свойств твердого водорода проводилось в специально разработанной алмазной барокамере методами Рамановской спектроскопии [11–14]. Изучался спектр поглощения твердого водорода в зависимости от приложенного давления. В результате, из картины колебательных и вращательных энергетических уровней молекул водорода в кристалле была получена бесценная информация о его структуре. Было установлено, что при повышении давления образец менял цвет, проходя в диапазоне 290–320 ГПа белое, желтое, оранжевое и красное состояния, пока при 320 ГПа не становится полностью непрозрачным для видимого света.

Структура кристалла остается стабильной, начиная с давлений около 160 ГПа. При давлениях свыше 300 ГПа в кристалле водорода был открыт факт существования

запрещенной зоны, свойственной полупроводниковым материалам, ширина которой с ростом давления уменьшалась. Экстраполяцией ее зависимости от давления и было получено значение 450 ГПа, при котором водородный кристалл должен стать проводником. Ученые полагают, что их оценка в большей степени соответствует действительности, чем ранее звучавшие предположения о критическом давлении около 620 ГПа, которые были получены путем экстраполяции данных из области более низких давлений. Команда Рене Ле Туллека (Rene LeToullec) занималась этими исследованиями в лаборатории Комитета по атомной энергии (СЕА) в Гренобле. Они рассчитывают, что смогут усовершенствовать свою методику для получения давлений порядка 400 ГПа и получить, наконец – экспериментально, металлический водород.

Водороду принадлежит много других "рекордов". Жидкий водород – самая легкая жидкость (плотность 0,067 г/см<sup>3</sup> при температуре -250 °С), а твердый водород – самое легкое твердое вещество (плотность 0,076 г/см<sup>3</sup>). Атомы водорода – самые маленькие из всех атомов. Однако при поглощении энергии электромагнитного излучения внешний электрон атома может удаляться от ядра все дальше и дальше. Поэтому возбужденный атом водорода теоретически может иметь любые размеры. А практически?

В книге "Мировые рекорды в химии" сказано, что в межзвездных облаках якобы обнаружены по их спектрам атомы водорода диаметром 0,4 мм. Атомы таких размеров вполне можно видеть невооруженным глазом! При этом дается ссылка на статью, опубликованную в 1991 году в самом известном в мире журнале, посвященном химическому образованию – Journal of Chemical Education (США). Однако автор статьи ошибся, завысив все размеры ровно в 100 раз (об этом сообщил тот же журнал год спустя). Значит, обнаруженные атомы водорода имеют диаметр "всего лишь" 0,004 мм, и такие атомы, даже если бы они были "твердыми", невооруженным глазом увидеть нельзя – только в микроскоп. Конечно, по атомным меркам и 0,004 мм – величина огромная, в десятки тысяч раз больше диаметра невозбужденного атома водорода.

Согласно современным моделям, на Юпитере водород в металлической молекулярной фазе присутствует только до глубин порядка 0,22 радиуса планеты. На большей глубине водород в смеси с He образует жидкую металлическую фазу (рис. 1 и 2).

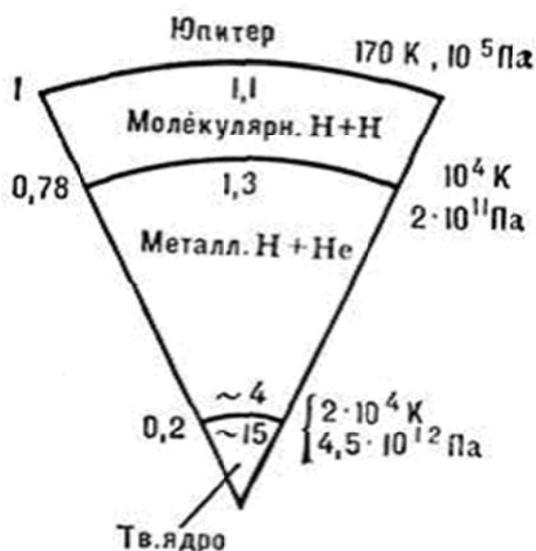


Рис. 2. Распределение молекулярного Н + Н и металлического Н + Не по глубине Юпитера

Как уже отмечалось, получение металлического водорода в экспериментах по ударному сжатию и по сжатию осуществляется в алмазных наковальнях. Однако надежных экспериментальных данных о давлении перехода и уравнениях металлической фазы пока нет [8].

Теоретически металлический водород должен сочетать ряд уникальных свойств. Во-первых, из-за малой массы атомов температура сверхпроводящего перехода в твердой фазе при давлении порядка давления металлизации должна превышать 200 °К, что значительно выше, чем у всех известных сверхпроводников [10]. Металлический водород может существовать в виде квантовой жидкости [10].

Малая масса атомов водорода приводит к большой величине амплитуды их нулевых колебаний, благодаря чему даже при  $T = 0$  К может не происходить кристаллизация. В противоположность известным квантовым жидкостям ( $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$ ) плавление кристаллического металлического водорода наступает при возрастании давления. Надежных расчетных данных о структуре и кривой плавления металлической фазы пока нет.

При снятии давления и обратном переходе из металлической фазы в диэлектрическую выделяется энергия  $\sim 290$  МДж/кг, что в несколько раз выше, чем дает любой известный вид топлива. Перспективы практического использования металлического водорода в качестве аккумулятора энергии зависят от того, какие условия требуются для осуществления метастабильной металлической фазы при частичном снятии внешнего давления и каково ее время жизни. Кроме протия  $^1\text{H}$  металлизация может происходить в кристаллах дейтерия  $^2\text{H}$  и трития  $^3\text{H}$ , с той лишь разницей, что квантовые свойства этих кристаллов выражены слабее, а температура сверхпроводящего перехода в них ниже (рис. 2).

При  $T > 10$  °К возможна металлизация водорода с сохранением структуры молекулярного кристалла. При дальнейшем повышении давления или температуры наступает плавление металлической фазы и образуется жидкий атомарный металлический водород. Превращение должно было произойти при давлении примерно 250 тыс. атм., а кроме того, они полагали, что для перехода нужны зародыши новой фазы. В 1968 году Н. Ашкрофт предсказал, что металлический водород будет обладать совершенно необычными свойствами, например сверхпроводимостью при высоких температурах (больше 200 °К). Самая простая молекула оказалась совсем непростой; прошло почти семьдесят лет, а ученые не только не получили металлический водород, но даже не имеют пока точных теоретических методов для построения модели этого процесса [3–14].

В первой части данной статьи уже отмечалось, что пик исследований металлического водорода пришелся на 60–70-е годы прошлого столетия. Рассматриваемая проблематика была интересна, в частности, астрофизикам, так как Солнце и тяжелые планеты (Юпитер, Сатурн) более чем на 90 % состоят из водорода. Ученые предполагают, что, поскольку на Юпитере довольно низкая температура (100–200 °К) и сильное магнитное поле, то, если водород там находится в металлической фазе и проявляет свои сверхпроводящие свойства, это должно привести к множеству интересных явлений. Но самое интересное то, что проблема сверхпроводящего металлического водорода, возможно, вовсе не теоретическая, а вполне прикладная [13].

Российские теоретики (группа Ю. Кагана) в 1971 году доказывали, что металлический водород может оказаться метастабильным, т.е. после снятия высокого давления водород не превратится снова в газ-диэлектрик, а останется металлом. Вопрос в том, будет ли время существования такой метастабильной фазы достаточным, чтобы измерить ее свойства и успеть ее применить.

Уже отмечалось (см. часть 1), что для получения сверхвысоких давлений используют обычно или алмазные наковальни (статическое сжатие), или взрывные методы (динамическое сжатие).

За последние четверть века после изобретения алмазных наковален исследователи системно изучили свойства твердого водорода вплоть до давления 3,75 млн атм. Теперь ученые знают, что даже при этих давлениях существуют, по крайней мере, три фазы металлического водорода, причем каждая из них совершает переход диэлектрик –

металл при своем значении давления. Одна при 1,6 млн атм., когда другие фазы ещё остаются диэлектриками. Последние теоретические данные позволяют надеяться, что весь водород перейдёт в металлическую фазу при давлении 4 млн атм. (при 0 0К)

Гораздо более продуктивный способ получения высоких давлений – взрывной метод, когда экспериментаторы ударяют по ячейке с образцом металлическими пластинами или струей газа, ускоренными до гиперзвуковых скоростей. Имеются установки однократного ударного сжатия, в которых водород можно сжимать до 10 млн атм. (рис. 3). В момент удара, когда давление достигает миллионов атмосфер, водород нагревается до тысяч градусов Кельвина и переходит в жидкое состояние.

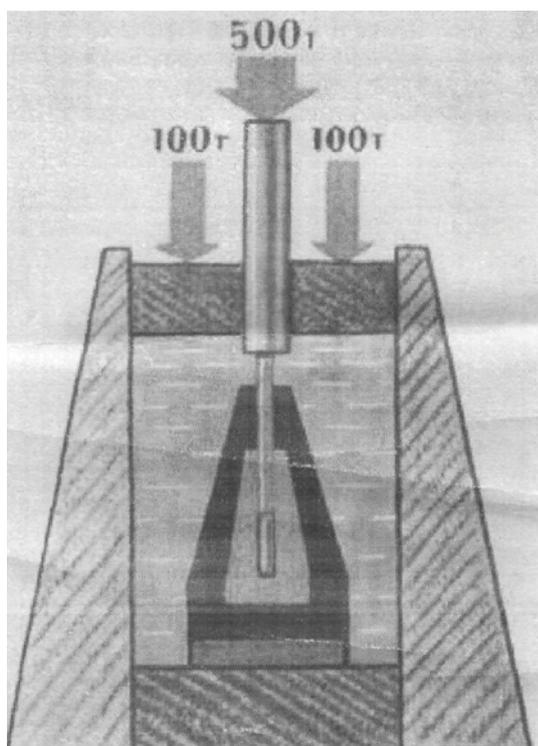


Рис. 3. Устройство для сжатия водорода типа алмазных наковален

Американским учёным из Стэнфордского университета и института Карнеги (Carnegie Institution of Washington) и Национальной ускорительной лаборатории (SLAC National Accelerator Laboratory) удалось получить сплав, который по многим параметрам и строению приближается к металлическому водороду и согласно разработанным моделям, является сверхпроводником при комнатной температуре. Некоторые прогнозы гласят, что можно добиться его устойчивости даже при нормальном давлении, что сулит большие перспективы в области энергетики. Однако для формирования металлического водорода необходимо давление порядка 3–4 (или даже чуть выше зависит от условий) миллионов атмосфер. А это больше, чем в центре Земли [14].

Перспективным материалом для моделирования металлического водорода считается моносилан ( $\text{SiH}_4$ ). Он богат водородом и для его фазового перехода необходимо тоже очень высокое давление, но всё же меньшее, чем для "обращения" самого водорода. Опытным путем уже доказано, что при высоких давлениях силан превращается в металл, а при дальнейшем сжатии и охлаждении в сверхпроводник. Американские физики пошли ещё дальше: создали два сплава силана с водородом, подвергнув их сильному сжатию. (начальная пропорция одного из них составляла 1:1, а второго – 5:1 в пользу водорода).

Кристаллизация системы  $\text{SiH}_4\text{-H}_2$  происходит при давлении более 6 ГПа. Это более приемлемые условия, чем те, при которых в твёрдое состояние (но ещё не металлическое)

переходит чистый водород. Хотя содержание силана в самых насыщенных водородом образцах твёрдого сплава оказалось очень мало (до 1 молярного процента) его, влияние этого на связи водород-водород оказалось огромным.

Определенных успехов в разгадке тайн металлического водорода добились в России (см. например, [13, 14]).

На Земле существует в природных условиях или получено искусственно огромное количество новых веществ (химических соединений, сплавов, растворов, полимеров и т. д.), создание которых относится к области химии или технологии и не составляет физической проблемы. Положение меняется, когда речь заходит о необычных (если угодно, экзотических) веществах. Сюда можно отнести высокотемпературные сверхпроводники, гипотетические кристаллы с плотно-упакованными структурами, которые обладали бы (если удаётся их создать!) исключительно высокими механическими и термическими свойствами. Так, плотноупакованный углерод («сверхалмаз») обладал бы твердостью (модулем упругости), на порядок превосходящей твердость алмаза.

Как известно, в обычных условиях (при нормальном атмосферном давлении) водород состоит из молекул, кипит при  $T_t = 20,3 \text{ }^\circ\text{K}$  и затвердевает при  $T_t = 14 \text{ }^\circ\text{K}$ . Плотность твердого водорода  $\rho = 0,076 \text{ г/см}^3$ , он является диэлектриком. При достаточно сильном сжатии, когда внешние атомные оболочки оказываются раздавленными, все вещества должны переходить в металлическое состояние.

Определение критической температуры металлического водорода представляет не только физический интерес, но может иметь актуальное астрофизическое значение (достаточно сказать, что большие планеты в значительной своей части должны содержать металлический водород. Для практики более важно, что металлический водород может оказаться устойчивым (пусть и метастабильным) даже при низком давлении. Существование подобных, вполне устойчивых метастабильных модификаций общеизвестно (примером может служить алмаз, который при низких температуре и давлении обладает более высокой свободной энергией, чем графит). Независимо от вопроса об устойчивости и длительности существования метастабильного состояния. Теоретические исследования возможной структуры металлического водорода привели к интересным и неожиданным результатам. При нулевом давлении металлический водород должен иметь нитевидную структуру, т. е. должен обладать только двумерной периодичностью. Под давлением металлический водород может перейти в жидкое состояние еще до достижения равновесного давления, при котором сосуществуют металлический и молекулярный водород. В этом случае, очевидно, твердый молекулярный водород под давлением будет переходить в жидкий металлический водород [16].

Дальнейшее продвижение в области изучения металлического водорода невозможно без эксперимента, без попыток его создания. Может оказаться интересным исследование различных сплавов металлического водорода с более тяжелыми элементами. Таким образом, проблема металлического водорода относится в настоящее время к числу особенно актуальных. Если металлический водород окажется достаточно устойчивым и сверхпроводящим при малом давлении, его получение и исследование станет одной из основных задач в области макроскопической физики. К сожалению, попытки получить металлический водород в квазиравновесных условиях связаны с необходимостью создания в некотором объеме давления, превосходящие 12 Мбар. Известные материалы, включая алмаз, не выдерживают таких нагрузок. Один из интересных путей преодоления этой трудности связан с получением сверхвысоких давлений в области небольшого контакта между заостренной (конусообразной) и плоской «наковальнями», сделанными из алмаза или на основе алмаза.

В последнее время появился ряд публикаций, в которых получение металлического водорода рассматривается как вполне реальная задача. На принципиальную возможность

существования водорода в форме атомного кристалла, обладающего свойствами металла, при давлениях, больших 2 млн атм, было указано еще в 1952 г. в работе члена-корреспондента АН СССР А. А. Абрикосова.

Особый интерес к этой проблеме продиктован тем, что, согласно выводам общей теории сверхпроводимости, металлический водород может оказаться сверхпроводником при температурах, близких к комнатной. Может существовать метастабильное состояние металлического водорода, устойчивое и после снятия давления, которое может сохраняться бесконечно долго. Исходя из получающейся в результате расчетов очень малой скорости звука для данного метастабильного состояния, не исключают и той возможности, что водород в этом случае окажется жидким металлом [11–14].

Уточненная в настоящее время оценка величины давления, при котором водород должен переходить в металлическое состояние, составляет 2,6 млн атм. Пока подобные давления еще не могут быть созданы в эксперименте.

Даже при самом неблагоприятном исходе, т. е. в том случае, если обнаружится, что металлический водород не может существовать при нормальных давлениях, его получение будет иметь огромное научное значение. Действительно, атом водорода — простейший из возможных и изучение свойств металла, в узлах решетки которого находятся просто протоны, даст много ценных сведений по физике конденсированного состояния. Кроме того, экспериментальное получение металлического водорода позволит проверить астрофизическую гипотезу, исходя из которой и возникла впервые вся проблема, — гипотезу о наличии в центре Юпитера и Сатурна, где давление достигает 100 млн атм, ядра из металлического водорода.

Закономерности процессов в металлическом водороде.

Согласно теоретическим предсказаниям [11–14], сжатый под давлением в 2–4 млн атмосфергазообразный водород в определенном интервале температуры и напряженностей внешнего магнитного поля водород-металл будет сверхтекучим сверхпроводником жидкостью с нулевой вязкостью и нулевым сопротивлением. До сих пор подобный переход диэлектрик–металл в водороде не наблюдался, поскольку необходимое для такой трансформации давление находится на пределе экспериментальных возможностей. Американско-российская группа ученых предлагает для изучения экзотических свойств металлического водорода использовать «обогащенные» водородом гидриды лития  $\text{LiH}_n$  ( $n =$  от 2 до 8). Компьютерное моделирование, проведенное исследователями, показало наступление металлической фазы в  $\text{LiH}_n$  при давлении, в 4 раза меньшем, чем требуется для водорода, то есть уже в технологически реализуемых условиях [14–16].

Выше упоминалось, что в периодической системе химических элементов водород находится в одной группе со щелочными металлами, и, казалось бы, должен обладать, как и они, хорошей электропроводностью. Однако, в нормальном состоянии (при комнатной температуре и атмосферном давлении) водород диэлектрик. По-видимому, это логическое противоречие заставило Юджина Вигнера и Хилларда Хантингтона задаться вопросом, при каких условиях водород будет вести себя как металл. В 1935 году вышла их статья *On the Possibility of a Metallic Modification of Hydrogen*, в которой высказывалась гипотеза, что в водороде, сжатом до 25 ГПа (250 тыс. атмосфер, см. табл. 1), будет наблюдаться переход диэлектрик–металл, то есть водород станет металлическим. Подчеркнем, что термин «металлический водород» подразумевает не твердое агрегатное состояние, а характер проводимости — низкое электрическое сопротивление. (Говоря об агрегатных состояниях водорода, на всякий случай напомним, что получить жидкий водород можно, охладив его до 20 °К, а понижение температуры еще на 6 °К переводит его в твердое состояние [17] ).

Дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования показали, что оценка Вигнера и Хантингтона оказалась сильно занижена. Согласно современным представлениям, водород должен «металлизироваться» при давлении 400 ГПа (4 млн

атмосфер). Достижимы ли сейчас такие давления? Есть два пути их получения – статическое сжатие с помощью алмазных наковален (в обзоре [14]) – рис. 3 и ударные давления в течение очень ограниченного времени (порядка микросекунды), поэтому физики-экспериментаторы не всегда успевают зафиксировать в полной мере необходимые для них характеристики изучаемого материала. При этом всеми возможными способами пытаются уменьшить паразитный нагрев в процессе импульсного сжатия и избежать перехода вещества под давлением в жидкость.

Долгое время существенного прогресса в этом направлении не наблюдалось, однако совсем недавно, в 2009 году, сотрудники Ливерморской национальной лаборатории усовершенствовали импульсный способ, научившись получать давление более 1000 ГПа без значительного увеличения температуры так что вещество остается в кристаллическом (твердом) состоянии. Благодаря этой технологии удалось изучить механические свойства алмаза, сжатого до 1400 ГПа.

Представляют интерес эксперименты по «металлизации» водорода. Первые признаки перехода диэлектрик–металл в водороде были отмечены в 1969 году. Группа российских физиков-экспериментаторов из Института физики высоких давлений при температуре 4,2° К и давлении около 100 ГПа (статический способ) наблюдала скачкообразное уменьшение электрического сопротивления водорода на 6 порядков (в миллион раз).

Один из последних значимых экспериментов в этой области был осуществлен в 1998 году. Сжимая статическим образом твердый водород до 342 ГПа (3,42 млн атмосфер), группа ученых из США так и обнаружила в нём признаков металлической проводимости. Заметим, что приложенное давление приблизительно равно давлению в центре Земли (см. табл. 1).

Свойства металлического водорода. Попытки получения металлического водорода, важные для фундаментальной науки, тесно связаны с потенциальными прикладными аспектами его использования. Особое внимание к металлическому водороду привлекла работа американского физика-теоретика Нэйла Ашкрофта, датируемая 1968 годом. Отталкиваясь от уже созданной на тот момент теории сверхпроводимости БКШ (Бардина–Купера–Шриффера), он представил расчеты, согласно которым металлический водород оказывается высокотемпературным сверхпроводником. Причем его критическая температура (температура перехода из нормального состояния в сверхпроводящее) должна быть на уровне комнатной!

Но это еще не всё. Как оказалось, металлический водород может обладать и другими экзотическими физическими свойствами. Егор Бабаев, Асле Судбё и тот же Нэйл Ашкрофт в статье «A superconductor to superfluid phase transition in liquid metallic hydrogen», опубликованной в 2004 году в журнале Nature, обнаружили, что в металлическом водороде в присутствии внешнего магнитного поля возникает уникальный фазовый переход «сверхпроводник – сверхтекучая жидкость». Более того, в определенном интервале температур и напряженности магнитного поля водород представляет собой жидкость с нулевой вязкостью и одновременно с нулевым сопротивлением, то есть является сверхтекучим сверхпроводником [14].

Выше неоднократно упоминалось о металлическом водороде в контексте высокотемпературной сверхпроводимости. Возникает вопрос: будет ли сверхпроводящим семейство литиевых гидридов и если да, то какова критическая температура? Авторы статьи [14] сосредоточили свое внимание на LiH6, поскольку это наиболее перспективный высокотемпературный сверхпроводник. Предварительные расчеты итало-немецкой группы физиков-теоретиков показывают, что металлический водород, находящийся под давлением около 4,5 млн атмосфер, может обладать наибольшей среди высокотемпературных сверхпроводников критической температурой перехода, равной 242 °К (-310С), [14–16].

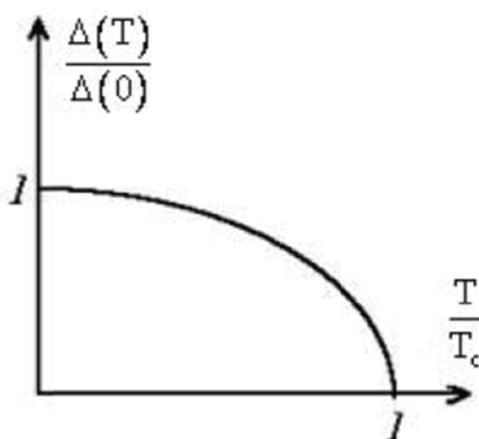


Рис. 4. Зависимость энергетической щели сверхпроводника от температуры (рис. Ю. Ерина [14])

Температура, при которой газообразный водород становится жидкостью, составляет 20 °К. Перевести жидкий водород в твердое состояние можно, понизив температуру еще на 6 °К. Отметим, что водород проявляет металлические свойства, например, хорошо проводит электрический ток, не только в твердом агрегатном состоянии. Иными словами, водород может быть и жидкостью с металлическими свойствами, условно говоря жидким металлом.

Первый успех, связанный с водородом, был достигнут, когда в феврале 1975 года группа ученых под руководством Леонида Верещагина из Института физики высоких давлений СССР получила водород в металлическом состоянии. При температуре 4,2 °К (температура кипения гелия) в тонком слое водорода под давлением около 300 ГПа ученые наблюдали уменьшение электрического сопротивления водорода в несколько миллионов раз, что служило свидетельством перехода в металлическое состояние.

В совместной работе итальянских и немецких физиков-теоретиков *Ab Initio Description of High-Temperature Superconductivity in Dense Molecular Hydrogen*, показано что, благодаря электрон-фононному механизму образования куперовских пар, критическая температура перехода молекулярного водорода из металлического в сверхпроводящее состояние может достигать рекордного на данный момент значения 242 °К.

Под электрон-фононным взаимодействием подразумевается сложный процесс взаимодействия электронов с движущейся (колеблющейся) кристаллической решеткой. Когда электрон-фононное взаимодействие превысит кулоновское отталкивание двух электронов, то эти два электрона могут образовать куперовскую пару. Если температура равна нулю, свободный электрон, перемещаясь по кристаллу и возбуждая колебания решетки, может излучить фонon, который будет поглощен другим электроном. В этом случае, как говорят физики, происходит акт электрон-фононного взаимодействия электронов, а значит, электроны могут объединиться в куперовскую пару.

Численно охарактеризовать электрон-фононное взаимодействие можно специальной константой, которую обозначают греческой буквой  $\lambda$  и называют константой электрон-фононного взаимодействия. В теории БКШ она, наряду с температурой Дебая, определяет  $T_c$  данного конкретного сверхпроводника. Чем больше значение  $\lambda$ , тем сильнее электрон-фононное взаимодействие и тем выше критическая температура. В подавляющем большинстве сверхпроводников значение  $\lambda$  не превышает единицу.

Еще несколько важных замечаний. Теория БКШ справедлива при выполнении следующих допущений:

- 1) значение константы электрон-фононного взаимодействия значительно меньше 1;
- 2) сверхпроводники – чистые (без примесей) и бездефектные металлы со строгой периодичностью кристаллической решетки;
- 3) сверхпроводник изотропен (то есть его физические свойства одинаковы по всем

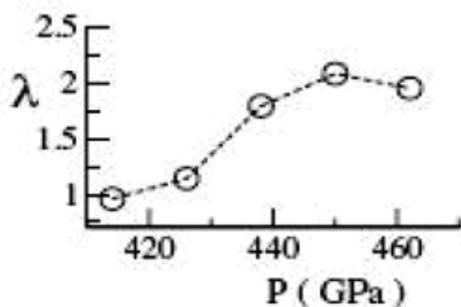


Рис. 5. Зависимость константы электрон-фононного взаимодействия металлического водорода от приложенного к нему давления. (Изображение из обсуждаемой статьи в Phys. Rev. Lett., [14 – 16])

критической температурой (39 °K).

Ученые в обсуждаемой работе говорят об очень сильном электрон-фононном взаимодействии. Наряду с очень высокой дебаевской температурой логично ожидать и высокую  $T_c$ . Однако впервые речь идет о веществах, содержащих водород, как о действительно высокотемпературных сверхпроводниках, чья критическая температура не уступает  $T_c$  чистого водорода. К тому же обсуждаемая статья впервые предсказывает «металлизацию» соединений, сильно обогащенных водородом по сравнению с гидридами элементов из 4 группы периодической системы. И, что тоже немаловажно, давления, необходимые для этого, находятся в технологически достижимых пределах [11–16].

### Выводы

Водород самый распространенный элемент во Вселенной (92 % массы звезд, на Солнце в виде плазмы, в межзвездном пространстве и газовых туманностях, в виде отдельных молекул, атомов и ионов, молекулярных облаков; на Земле весь водород находится в виде органических соединений: в земной коре и в клетках живых организмов по числу атомов на водород приходится почти 50 %, тяжелые планеты Юпитер и Сатурн более чем на 90 % по массе состоят из металлического водорода.

Кроме достигнутого состояния водорода с увеличенной сверхэлектрической проводимостью, металлический водород, после сильного сжатия до 3,75 млн атм. методом взрыва под действием ударной волны в алмазной прессформе, когда исходный водород неизбежно нагревается до нескольких тысяч градусов Кельвина в течение микросекунды и на несколько порядков повышает свою плотность по сравнению с исходным состоянием, последний по теплотворной способности может быть приближен к трансурановым веществам, а, следовательно, может быть использован в качестве стержней твердого топлива для ракет. Эти фантастические возможности уже несколько десятилетий обсуждаются в Интернете.

Рассматривая процесс получения металлического водорода как аккумуляцию энергии, можно спрогнозировать использование ее для покрытия пиковых нагрузок в системах электроснабжения и генерирования ночной электроэнергии атомных, тепловых и гидроэлектростанций. При обратном преобразовании энергии металлического водорода в жидкое и газообразное топливо возможно применение его в двигателях летательных аппаратов и автономных энергоустановок.

### Список литературы

1. Некрасов Б. В., Курс общей химии, 14 изд., М., 1962; Реми Г., Курс неорганической химии, пер. с нем., т. 1, М., 1963.

направлениям).

Из графика на рис. 5 видно, что  $\lambda$  превышает единицу и достигает максимума при давлении 450 ГПа. Максимальное значение константы электрон-фононного взаимодействия, очевидно, соответствует максимальному значению критической температуры, равной 242 °K. Последующие теоретические исследования показали, что дальнейшее увеличение давления не приводит к возрастанию критической температуры.

В принципе, сверхпроводимость уже не является чем-то экзотическим с 2001 года, когда была открыта сверхпроводимость  $MgB_2$ . Кроме того, как выяснилось позже, диборид магния обладает еще и наивысшей среди сверхпроводников с электрон-фононным механизмом образования куперовских пар

2. Егоров А. П., Шерешевский Д. И., Шманенков И. В., Общая химическая технология неорганических веществ, 4 изд., М., 1964; Общая химическая технология. Под ред. С. И. Вольфовича, т. 1, М., 1952.
3. Лебедев В. В. Водород, его получение и использование/ В. В. Лебедев, М., 1958.
4. Налбандян А. Б., Воеводский В. В. Механизм окисления и горения водорода/ А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. – М.: – Л., 1949; Краткая химическая энциклопедия, т. 1, М., 1961, С. 619–24.
5. Wigne R. E., Hintington H. B. On the possibility of a metallic modification of hydrogen/ R. E. Wigne, H. B. Hintington. – "J. Chem. Phys.", 1935, v. 3, 746 p.
6. Stevenson D. J. Interiors of giant planets/D. J. Stevenson/ – "Ann. Rev. Earth Planet. Sci.", 1982, v. 10, 257 p.
7. Каган Ю. Уравнение состояния металлической фазы водорода/ Ю. Каган, В. Пушкарев, А. Холас. – "ШЭТФ", 1977, т. 73, с. 967.
8. Жарков В. Н. Внутреннее строение Земли и планет/ В. Н. Жарков.– М., 2 изд. 1983.
9. Григорьев Ф. В. Экспериментальное определение сжимаемости водорода при плотностях 0,5+ 2 г/см<sup>3</sup>/ Ф. В. Григорьев. – "Письма в ЖЭТФ", 1972, т. 16, 286 с.
10. Ross M. Matter under extreme conditions of temperature and pressure/ M. Ross. – "Repts Progr. Phys.", 1985, v. 48, p. 1.
11. Min B. I., Jansen H. J. F., Freeman A., Structural properties superconductivity and magnetism of metallic hydrogen, "Phys. Rev. B", 1984, V. 30, № 9, 5076 p.
12. Сообщение из Ливерморской Национальной лаборатории США от 26.03.1996 г. – получение и испытание экспериментальной фазы металлического водорода (ученые Сэм Вейр, Арт Митчелл, Билл Неллис).
13. Гинсбург В. Л. О физике и астрофизике /В. Л. Гинсбург. – М.: Наука, 1980. С. 29 – 87.
14. Ерин Ю. И. Металлический водород – сверхпроводник с наибольшей критической температурой. Internet. Обзор работ [12, 15, 16].
15. Eva Zurek, Roald Hoffmann, N. W. Ashcroft, Artem R. Oganov, Andriy O. Lyakhov. A little bit of lithium does a lot for hydrogen // PNAS. October 20, 2009. V. 106. P. 17640–17643.
16. P. Cudazzo, G. Profeta, A. Sanna, A. Floris, A. Continenza, S. Massidda, E. K. U. Gross. Ab Initio Description of High-Temperature Superconductivity in Dense Molecular Hydrogen // Physical Review Letters, 100, 257001 (2008).
17. С. Блок, Г. Пьермарини. Алмазные наковальни открывают новые возможности в физике высоких давлений, PDF, 2,81 Мб // УФН, 1979. Том 127, вып. 4, 705).
18. В. И. Кривцова. Ветроводородная энергетика /В. И. Кривцова, А. М. Олейников, А. И. Яковлев. – Учебник. – Харьков: Нац. аэрокосм. ун-т "Харьк. авиац. ин-т", 2007. – 606 с.
19. В. С. Кривцов Альтернативная энергетика / В. С. Кривцов, А. М. Олейников, А. И. Яковлев. – Учебник. – Харьков: Нац. аэрокосм. ун-т "Харьк. авиац. ин-т", 2006. – 643 с.
20. Маляренко В. А., Федоренко Г. М., Губин С. В., Яковлев А. И. Изучаем земной и космический водород. Часть 1 // Энергетика • Энергосбережение • Энергоаудит. – 2013. – №1. – С.

## STUDY ON TERRESTRIAL AND COSMIC HYDROGEN. PART 2

V. A. MALJARENKO, Dr. Scie. Tech., Pf., G. M. FEDORENKO, Dr. Scie. Tech.  
S. V. GUBIN, Cand. Tech. Scie., A. I. JAKOVLEV, Dr. Scie. Tech., Pf.

*The features of gaseous, liquid and metallic hydrogen, the industrial methods and the sectors of use are represented in this article. Perspective trends of hydrogen energy transformation and expected effects in energetics and physics are indicated.*

Поступила в редакцию 16.11 2012 г.