

# Najlżejszy metal — wodór

Dr hab. Andrzej HOLAS



$$m_H = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Fakt, że wodór jest najlżejszym gazem, znany jest powszechnie co najmniej od czasu sukcesów wielkich sterowców. Lecz nazwanie wodoru najlżejszym metalem z pewnością zaskoczy wielu, chociaż nie zdziwi systematycznych czytelników „Deltę” (patrz Delta 4/1981, B. Baranowski „Metaliczny wodór?”). Ten intrygujący temat z pewnością zasługuje na kontynuację i rozszerzenie.

## Czy najlżejszy?

Aby odpowiedzieć na powyższe pytanie, a mówiąc precyzyjniej, aby wyznaczyć masę właściwą, jaką miałby wodór w fazie metalicznej, musimy znać masę  $m_H$  jednego atomu tego pierwiastka, oraz wiedzieć, jak gęsto są te atomy upakowane — jaka objętość  $\Omega_0$  przypada na atom. Odpowiedź na pierwsze pytanie znajdziemy bez trudu w szkolnych tablicach. Szukając odpowiedzi na drugie, skorzystamy z metody, którą stosują fizycy — teoretycy w odniesieniu do powszechnie znanych metali, a zwłaszcza do metali alkalicznych, na czele których w układzie okresowym pierwiastków stoi wodór. Wyobraźmy sobie, że potrafimy obliczyć energię wewnętrzną, jaką ma bryła metalu o konkretnej, dowolnie wybranej gęstości, rozumiejąc ją jako równą pracy potrzebnej do tego, aby rozzerwać bryłę na elementarne składniki — jony i elektrony — i odciągnąć je nieskończenie daleko od siebie. W ten sposób określiliśmy funkcję  $E(\Omega)$  — energię, przypadającą na jeden atom, w zależności od objętości (też na jeden atom). Interesująca nas objętość  $\Omega_0$  musi odpowiadać minimum funkcji  $E$ : stabilny metal przeciwstawia się (jego energia rośnie,  $E(\Omega) > E(\Omega_0)$ ) zarówno przy próbach ściskania ( $\Omega < \Omega_0$ ) jak i rozciągania ( $\Omega > \Omega_0$ ). Dla metali alkalicznych funkcja  $E(\Omega)$  jest sumą trzech składników:

- (1)  $E = E_J + E_e + E_{ej}$
- (2)  $E_J = C_{JJ}\Omega^{-1/3}$   
 $C_{JJ} = -3,35 \cdot 10^{-19} \text{ erg cm}$
- (3)  $E_e = C_{ek}\Omega^{-2/3} + C_{ew}\Omega^{-1/3} + \dots$   
 $C_{ek} = +3,50 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \times \text{cm}^2$   
 $C_{ew} = -1,70 \cdot 10^{-19} \text{ erg} \times \text{cm}$
- (4)  $E_{ej} = C_{ej}\Omega^{-1}$

$E_J$  — energii związanej z oddziaływaniem między jonami,  
 $E_e$  — energii jednorodnego „gazu” elektronowego (przy czym pierwszy człon związany jest z energią kinetyczną elektronów, a drugi, ujemny — z tzw. energią wymienną — głównym wkładem pochodzącym od oddziaływania między elektronami), oraz  
 $E_{ej}$  — energii odpowiadającej oddziaływaniu elektronów z jonami.

Wypisane zostały tylko najważniejsze wkłady, a wielokropkami zaznaczono nieistotne dla naszego celu poprawki. Podana postać  $E_J$  i  $E_e$  jest uniwersalna, tzn. taka sama dla różnych metali. Natomiast specyficzne własności konkretnych metali przejawiają się w  $E_{ej}$ . Jony, o których mowa powyżej, to atomy metali alkalicznych bez jednego elektronu, a więc obiekty składające się z jądra atomowego i „kadłuba” elektronowego, którego orbity są całkowicie zapełnione, podobnie jak w atomie gazu szlachetnego. Wymieniona stała  $C_{ej}$  związana jest właśnie z obecnością owego kadłuba, a przykładowe wartości liczbowe podane są obok. Nietrudno zauważyć, że jonowi wodoru brak kadłuba elektronowego, a więc jego stała  $C_{ej}$  jest zerowa.

- Na:  $C_{ej} = 1,33 \cdot 10^{-34} \text{ erg} \times \text{cm}^3$
- K:  $C_{ej} = 2,20 \cdot 10^{-34} \text{ erg} \times \text{cm}^3$
- H:  $C_{ej} = 0$

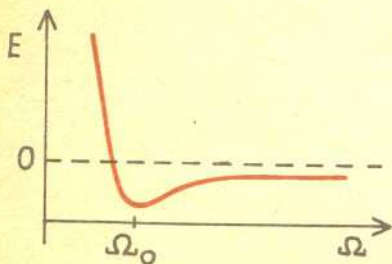
Teraz możemy przystąpić do wyznaczenia  $\Omega_0$  — objętości w stanie równowagi. Warunek konieczny na to, aby  $E(\Omega)$  osiągała minimum, można sformułować w postaci żądania, aby ciśnienie wewnątrz metalu było zerowe. Taka możliwość wynika z ogólnego faktu, że ciśnienie w bryle wyraża się przez pochodną względem objętości z wewnętrznej energii tej bryły.

- (5)  $p(\Omega) = 0$  dla  $\Omega = \Omega_0$
- (6)  $p(\Omega) = -\frac{dE(\Omega)}{d\Omega}$
- (7)  $p = C_{ej}\Omega^{-6/3} + \frac{2}{3} C_{ek}\Omega^{-5/3} + \frac{1}{3} (C_{JJ} + C_{ew})\Omega^{-4/3} + \dots$
- (8) H:  $\Omega_0 = \left( \frac{2C_{ek}}{-C_{JJ} - C_{ew}} \right)^3 = 2,7 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$

Wykonując różniczkowanie (6) energii (1) otrzymujemy równanie stanu — tj. zależność między objętością  $\Omega$  a ciśnieniem  $p$ .

Rozwiązanie równania (5) w przypadku metalicznego wodoru jest szczególnie proste. Czytelnikowi proponujemy, aby samodzielnie rozwiązał równanie w ogólnym przypadku, natomiast tutaj ograniczymy się do przytoczenia rezultatów liczbowych:  $\Omega_0 = 46 \cdot (10^{-8} \text{ cm})^3$  dla Na oraz  $\Omega_0 = 84 \cdot (10^{-8} \text{ cm})^3$  dla K. Rezultaty pomiarów eksperymentalnych dają odpowiednio wartości 37,7 i 71,9, co pozwala ocenić stopień dokładności naszych obliczeń.

O tym, że znalezione rozwiązania odpowiadają minimum energii, łatwo się przekonać wykreślając schematycznie przebieg energii.



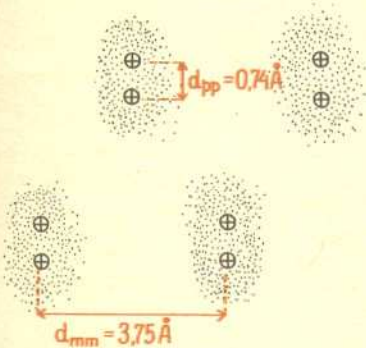
| substancja            | $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] |
|-----------------------|-----------------------------|
| H-metal               | 0,6                         |
| Na                    | 1,01                        |
| K                     | 0,90                        |
| Al                    | 2,7                         |
| drewno                | 0,5–1,1                     |
| woda                  | 1,0                         |
| H <sub>2</sub> -staly | 0,081                       |

Porównując rezultaty dotyczące  $\Omega_0$  zauważamy, że w metalicznym wodorze jony są dużo gęściej upakowane niż w pozostałych metalach alkalicznych, co jest związane z brakiem wkładu  $E_{ej}$  w energię wodoru. Jednakże, ze względu na wyjątkową „lekkość” atomów wodoru, obliczona gęstość masy  $\rho = m/\Omega_0$  kwalifikuje wodór do tytułu najlżejszego metalu.

## Przejście fazowe wodór molekularny — wodór metaliczny

Przez ochładzanie gazowego wodoru, składającego się z cząsteczek H<sub>2</sub>, do temperatur bliskich absolutnemu zeru, można go skroplić i zestalić. Tak powstałe ciało stałe będziemy nazywać fazą molekularną wodoru. O fazie metalicznej mówiliśmy w poprzednim fragmencie, traktując ją na razie jako obiekt hipotetyczny. Czytelnik ma prawo w tym momencie zapytać, czy w ogóle jest sens uważać, że w pewnym zakresie temperatur i ciśnienia mogą współistnieć dwie różne fazy stałe tego samego pierwiastka (z codziennego doświadczenia wiemy, że w temperaturze topnienia może współistnieć faza stała i ciekła, a w temperaturze wrzenia — faza ciekła i gazowa). Przyroda dostarcza nam pozytywnej odpowiedzi na to pytanie dając liczne przykłady alotropowych odmian pierwiastków: C — grafit i diament, As — metaliczny i żółty, Sn — biała i szara, Se — metaliczny i czerwony, P — czarny i żółty. W każdym z wymienionych przypadków obie fazy są wysoce stabilne tj. nie obserwuje się samorzutnego (bez katalizatorów lub specjalnych warunków zewnętrznych) przekształcania się jednej fazy w drugą. Wymienione przykłady budzą więc nadzieję, że metaliczny wodór może również okazać się trwałym.

$$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$$

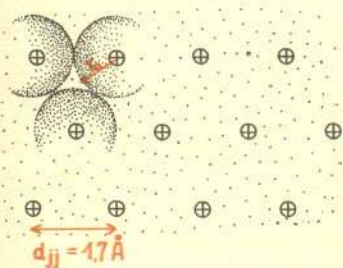


$$(9) d_{jj} \approx 2r_0$$

$$(10) \Omega_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3$$

Zanim zajmiemy się problemem w jaki sposób można zmusić wodór do przekształcenia się z fazy molekularnej w metaliczną, zapoznajmy się nieco z mikroskopową budową obu faz. Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli gęstości w poprzedniej części, objętość przypadająca na jeden atom w fazie molekularnej jest ok. 7 razy większa niż w metalicznej. Przypatrzmy się bliżej charakterystycznym odległościom w obu fazach.

Fazę molekularną charakteryzują dwie odległości:  $d_{mm}$  — między środkami sąsiednich molekuł, oraz  $d_{pp}$  — między protonami wewnątrz molekuly. Informację o wartościach tych odległości można uzyskać z pomiarów rentgenowskich. Warto dodać, że  $d_{pp}$  gazowego wodoru jest dokładnie takie samo jak zestalonego. Odległość między dwoma sąsiednimi jonami w fazie metalicznej  $d_{jj}$  można oszacować, nie wdając się w szczegóły wewnętrznej budowy, jako podwojony promień  $r_0$  kuli o objętości  $\Omega_0$ .



Obie fazy nie tylko różnią się zasadniczo konfiguracją protonów, jak to zilustrowaliśmy na schematycznych rysunkach, ale również charakterem rozkładu elektronów. W fazie molekularnej każda cząsteczka skupia swoje elektrony w postaci otaczającej ją „chmury” elektronowej (o promieniu rzędu  $d_{pp}$ ). Mówimy, że elektrony znajdują się na bliskich, zamkniętych orbitach. Dzięki temu cząsteczka jest bardzo trwała, a siły działające między cząsteczkami są niewielkie. W fazie metalicznej wszystkie elektrony tworzą niemal jednorodny gaz, poruszając się swobodnie i chaotycznie po całej objętości metalu. Dzięki temu faza ta może dobrze przewodzić prąd elektryczny i ciepło, co uzasadnia nazwanie jej fazą metaliczną.

Gdy znamy już budowę obu faz, jesteśmy przygotowani do przeprowadzenia myślowego eksperymentu mającego na celu przekształcenie fazy molekularnej w metaliczną. Zamknijmy w cylindrze z tłokiem porcję zestalonego wodoru molekularnego. Wgniatając tłok zmniejszamy objętość naczynia. W obrazie mikroskopowym odpowiadać temu będzie zmniejszanie charakterystycznych odległości. Jak wspominaliśmy, cząsteczki wodoru są obiektami bardzo trwałymi, więc przede wszystkim będzie maleć  $d_{mm}$ , zaś  $d_{pp}$  zmieni się niewiele. Jednakże, kontynuując proces, dojdziemy do sytuacji, kiedy cząsteczki zblizną się na tyle ( $d_{mm} \approx 2d_{pp}$ ), że chmury elektronowe sąsiednich cząsteczek zaczną silnie nakładać się na siebie. Wówczas elektrony przestaną być związane ze swoimi cząsteczkami, uzyskają możliwość niezależnego ruchu, a ich rozkład gęstości będzie coraz bardziej jednorodny. Protony, pozbawione dotychczasowych czynników grupujących je w pary, rozstawiają się równomiernie. A taki obraz, jak pamiętamy, odpowiada fazie metalicznej. Tak więc myślowy eksperyment doprowadził do pożądaných wyników.



Spróbujmy teraz opisać ten proces przy pomocy pojęć termodynamicznych, a następnie ocenić szanse jego realizacji w rzeczywistości. Wyznaczając poprzednio dla metalicznej fazy wodoru objętość  $\Omega_0$  w stanie równowagi, szukaliśmy minimum funkcji  $E(\Omega)$  – energii wewnętrznej. Taką funkcję można zdefiniować również dla fazy molekularnej i dla każdej innej fazy, a następnie znaleźć jej minimum. W rezultacie uzyskujemy objętość, odpowiadającą stanowi równowagi odpowiedniej fazy. Godnymi uwagi są również wartości energii w miejscach minimum różnych faz. Ta faza, która ma najmniejszą energię w minimum, nosi nazwę fazy absolutnie stabilnej, pozostałe fazy – metastabilnych. Na przykład z odmian alotropowych węgla, grafit jest absolutnie stabilny, diament – metastabilny. Dla wodoru absolutnie stabilną jest faza molekularna.

Sens fizyczny wprowadzonych pojęć stabilności jest następujący: faza metastabilna, pod wpływem pewnych bodźców zewnętrznych (np. katalizatorów, wibracji) i po upływie dostatecznie długiego czasu, może się przekształcić w fazę absolutnie stabilną, przy czym wydzieli się ciepło. Natomiast odwrotny proces nie jest możliwy (bez zmiany warunków, np. ciśnienia).

Na załączonym obok rysunku przedstawiamy schematycznie przebieg energii jako funkcję objętości dla dwóch faz „A” i „B”, a poniżej przebieg ciśnienia jako funkcję objętości (tj. równanie stanu tych faz). Prześledźmy z pomocą tych rysunków nasz myślowy eksperyment. Startujemy z punktu równowagi fazy absolutnie stabilnej ( $\Omega_{0A}$ ,  $E_{0A}$ ), gdzie panuje ciśnienie  $p_A = 0$ . W celu zmniejszania objętości musi być przykładane ciśnienie zewnętrzne – patrz (6). Zgodnie z tym wzorem, wartość ciśnienia przy określonej objętości  $\Omega$ , może być przedstawiona przez tangens kąta nachylenia stycznej do wykresu energii (ze znakiem „-”) przechodzącej przez punkt  $(\Omega, E(\Omega))$ . Kolorem zaznaczyliśmy taką szczególną linię, która jest jednocześnie styczna do wykresów energii obu faz. Po osiągnięciu ciśnienia  $p^*$ , odpowiadającego tej linii, dalsze zmniejszanie objętości układu może następować kosztem stopniowego przekształcania się fazy „A” w fazę „B”, która ma znacznie mniejszą objętość przy tym ciśnieniu. W trakcie tego procesu ciśnienie jest ustalone. Gdy przekształcanie dobiegnie końca, dalsze zmniejszanie objętości wymaga wzrostu ciśnienia, zgodnie z równaniem stanu  $p_B(\Omega)$  fazy „B”. Ciśnienie  $p^*$  nosi nazwę ciśnienia przejścia fazowego, gdyż właśnie z chwilą jego osiągnięcia zachodzi przekształcanie się jednej fazy w drugą.

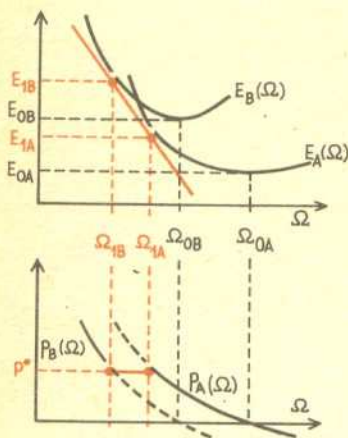
Niezwykle użytecznym narzędziem do opisu przejścia fazowego, jest pojęcie potencjału termodynamicznego. Ograniczając się dla prostoty, tak jak dotychczas, do rozważania procesów w temperaturze zera absolutnego, definiujemy potencjał termodynamiczny (funkcję Gibbsa)  $\Phi(p)$  w terminach rozpatrywanej wcześniej energii wewnętrznej  $E$  oraz zależności funkcyjnej objętości  $\Omega$  od ciśnienia  $p$  (co jest prostym odwróceniem znanej już zależności (6),  $p(\Omega)$ ); Zgodnie z zasadami termodynamiki, w określonych warunkach ciśnienia (i temperatury), z kilku konkurencyjnych faz absolutnie stabilna jest ta faza, której potencjał Gibbsa jest najmniejszy. Oczywiście w warunkach zerowego ciśnienia powyższa zasada zgodna jest z podaną wcześniej zasadą najniższej energii wewnętrznej.

Potencjał termodynamiczny jest rosnącą funkcją ciśnienia, ale dla różnych faz narasta w różnym tempie. W efekcie, przy pewnym ciśnieniu  $p_1$  wykresy potencjałów dwóch faz przecinają się. W zakresie ciśnień  $0 \leq p < p_1$  faza „A” jest absolutnie stabilna, natomiast dla  $p_1 < p$ , rolę tę przejmują faza „B”.

Nietrudno sprawdzić, że ciśnienie przejścia fazowego  $p_1$ , zdefiniowane obecnie przez punkt, gdzie zrównały się potencjały termodynamiczne, patrz (13), pokrywa się z wprowadzonym wcześniej ciśnieniem  $p^*$ . Natychmiast przekonujemy się o tym, porównując (11) i (15).

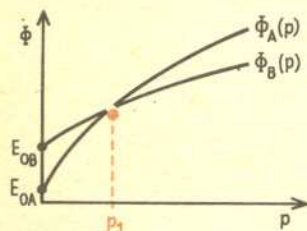
Po zapoznaniu się z ogólnym opisem przejść fazowych pora wrócić do zasadniczego tematu – wodoru. Potencjał termodynamiczny jego fazy metalicznej znany jest z dużą dokładnością. Nawet z danych, przytoczonych w pierwszej części (wzory (1) – (4), (6)) można by policzyć przybliżone  $\Phi$  zgodnie z definicją (12). Co ciekawe, założenia teorii, używanej do opisu fazy metalicznej, gwarantują, że ze wzrostem ciśnienia (gęstości) dokładność rezultatów staje się coraz lepsza.

Odwrotnie rzecz ma się z opisem fazy molekularnej. Jej potencjał znany bardzo dobrze tylko w zakresie do kilkudziesięciu kilobarów, a dalej stosuje się ekstrapolację wyników z obszaru niższych ciśnień w oparciu o mało ścisłe teorie.



$$(11) p^* = - \frac{E_{1A} - E_{1B}}{\Omega_{1A} - \Omega_{1B}}$$

$$(12) \Phi(p) = E(\Omega(p)) + p \cdot \Omega(p)$$



$$(13) \Phi_A(p_1) = \Phi_B(p_1)$$

$$(14) E_{1A} + p_1 \Omega_{1A} = E_{1B} + p_1 \Omega_{1B}$$

$$(15) p_1 = - \frac{E_{1A} - E_{1B}}{\Omega_{1A} - \Omega_{1B}}$$



1 Mbar =  $10^6$  bar; 1 kbar =  $10^3$  bar

1 bar =  $10^6 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} = 1000 \text{ hPa} \approx 0,987 \text{ atm}$

(16)  $p_H^* \approx 3 \text{ Mbar}$

(17)  $\Omega_{1,H} = 1,4 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$

Z tego powodu wyliczenie ciśnienia przejścia  $p_H^* = p_1$ , patrz (16), z warunku (13), obarczone jest dość dużym błędem, być może nawet rzędu  $\pm 1 \text{ Mbar}$ . Objętość fazy metalicznej  $\Omega_{1,H}$ , patrz (17) przy tym ciśnieniu (16) jest prawie dwukrotnie mniejsza niż przy zerowym ciśnieniu (8), a w porównaniu z gęstością molekularnego wodoru przy zerowym ciśnieniu — 14 razy.

To, że trzeba kilkanaście razy zmniejszyć objętość próbki w celu osiągnięcia metalizacji wodoru, stanowi jedną z poważniejszych przeszkód napotykaną na drodze do realizacji eksperymentu. Postawmy jednak bardziej zasadnicze pytanie: czy ciśnienie kilku megabarów jest ciśnieniem niewyobrażalnie wielkim czy też osiągalnym? Jeśli postawić takie pytanie astronomowi, to potwierdzi drugą ewentualność. Wnętrza planet charakteryzują się właśnie taką skalą ciśnień, a wnętrza gwiazd przewyższają je o całe rzędy wielkości. Postawmy problem przed fizykiem eksperymentatorem. Jego odpowiedź będzie brzmieć — osiągalne, choć z trudem.

Istnieją dwie drogi uzyskiwania wysokich ciśnień: statyczna i dynamiczna. W pierwszej z nich, próbka utrzymywana jest pod ciśnieniem dowolnie długo dzięki umieszczeniu jej w odpowiedniej prasie. Jednakże ekstremalne, megabarowe ciśnienia udaje się uzyskać praktycznie w mikroskopijnych objętościach, mówiąc obrazowo w porcji, jaka się zmieści pod ostrzem diamentowej igły. W takich warunkach można tylko bardzo niedokładnie oszacować wartości ciśnienia czy gęstości próbki. Ale co ciekawe, udało się zaobserwować skok przewodnictwa elektrycznego o kilka rzędów wielkości, do wartości typowych dla metali, gdy próbkę wodorową poddano ciśnieniu rzędu megabarów. W tego typu eksperymentach zaobserwowano metalizację również takich substancji jak diament,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , S, a nawet niedawno Xe. Wodór wyróżnia się (co ma kluczowe znaczenie dla przyszłych zastosowań) tym, że powinien pozostać metalem po zdjęciu ciśnienia, utrzymując się w stanie metastabilnym.

W eksperymentach dynamicznych, cylindryczna próbka jest sprężana przez detonację ładunku wybuchowego, umieszczonego wokół niej. Nietrudno się domyśleć, że najwyższe ciśnienie w próbce trwa bardzo krótko, kilka milisekund. W pojedynczym eksperymencie można zmierzyć tylko jeden punkt równania stanu.

Mimo tych niedogodności, przeprowadzono serię eksperymentów z próbkami wodorowymi, uzyskując ciąg punktów równania stanu sięgający 8 Mbar. Co ciekawe, przy ok. 3 Mbar zaobserwowano skok objętości (kolorowa linia na wcześniejszym rysunku  $p - \Omega$ ), który zinterpretowano jako przejście fazowe do fazy metalicznej. Tak więc zarówno eksperyment statyczny jak i dynamiczny sugerują możliwość zachodzenia przejścia fazowego, które przewidywaliśmy na podstawie rozważań teoretycznych. Niestety, niekorzystne warunki dotychczasowych eksperymentów (mikroskopijna i silnie niejednorodna próbka w doświadczeniu statycznym lub niszczenie próbki w dynamicznym) uniemożliwiają zaobserwowanie metastabilnego wodoru metalicznego po zdjęciu ciśnienia.

O metalicznym wodorze można napisać jeszcze wiele. Mamy nadzieję, że wybrane przez nas zagadnienia pozwoliły Czytelnikowi dostrzec niektóre cechy tej nowej „gałązki” fizyki i odczuć rolę wzajemnego przenikania się i stymulowania teorii i eksperymentu w jej „pączkowaniu”.



Rozwiązanie zadania:

$$\Omega_0 = \left[ \frac{C_{ek} + \sqrt{C_{ek}^2 + 3C_{ej}(-C_{JJ} - C_{ew})}}{-C_{JJ} - C_{ew}} \right]^3$$



Rozwiązanie zadania M 274.

Załóżmy, że nasze równanie ma rozwiązania dla liczb pierwszych  $p_1, \dots, p_n$  ( $p_i < p_{i+1}$ ). Zauważmy teraz, że gdy  $x = p_1 \cdot p_2 \cdot \dots \cdot p_n$ , to  $x^2 + x + 1$  daje przy dzieleniu przez  $p_1, p_2, \dots, p_n$  resztę 1 i wobec tego ma dzielnik pierwszy  $p > p_n$ . Otrzymaliśmy w ten sposób parę  $(x, y)$ , gdzie  $y = (x^2 + x + 1)/p$  spełniająca nasze równanie dla  $p > p_n$ . Wynika stąd łatwo, że rozwiązania takie istnieją dla nieskończenie wielu pierwszych  $p$ .



Rozwiązanie zadania M 276.

Gdy przyjmijemy układ współrzędnych poruszający się z punktem  $A$ , punkt  $B$  będzie się w nim poruszał po prostej. (Dlaczego?). Wynika stąd następująca konstrukcja punktów  $A_t, B_t$ :

Ustalmy punkt  $O$  i przez punkty  $B'_0$  i  $B'_1$  takie, że  $OB'_0 = A_0B_0$  i  $OB'_1 = A_1B_1$ , prowadźmy prostą  $r$ . Znajdujemy rzut prostopadły  $O'$  punktu  $O$  na prostą  $r$  i budujemy punkty  $A_t \neq B_t$  takie, że  $A_0A_1: A_0A_1 = B_0B_1: B_0B_1 = B'_0O': B'_1B'_0$  (patrz rysunek).

