

УДК 546.11

ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ «МЕТАЛЛИЧЕСКОГО» ВОДОРОДА

К. Н. Семенов, С. Н. Клямкин

(кафедра химии и физики высоких давлений)

В работе обсуждается альтернативная, не связанная с применением сверхвысоких давлений возможность получения материалов со свойствами, подобными свойствам, предполагаемым для «металлического» водорода. Один из путей к созданию таких материалов состоит в получении новых химических соединений, содержащих в качестве элемента структуры одномерные или двумерные кластеры из атомов водорода. Рассматриваются некоторые типы таких соединений.

Проблема «металлического» водорода является одной из наиболее интересных проблем современной физики и материаловедения. Реально существующий материал со свойствами, подобными предполагаемым для «металлического» водорода как индивидуальной фазы (высокотемпературной сверхпроводимостью, теплотой сгорания и т.д.), позволил бы совершить подлинную научно-техническую революцию в энергетике, транспорте, ракетно-космической технике и т.д.

Впервые на вероятность существования водорода в металлической фазе при очень высоком, мегабарном давлении было указано Б.Г. Давыдовым [1] и А.А. Абрикосовым [2] (1953–1954). Экспериментальные исследования возможности получения «металлического» водорода были начаты спустя 20–25 лет, в том числе в ИФВД АН СССР, в крупнейших научных центрах США при Гарвардском и Корнельском университетах, институте Карнеги и в ряде других. В 1985 г. был, по видимому, впервые достигнут критический (1,5 Мбар) для исследований в области сверхвысоких давлений рубеж [3].

В работах, выполненных за последние несколько лет в разных лабораториях, была показана принципиальная возможность «металлизации» молекулярного водорода в замороженных пленках в условиях статического сжатия таких пленок в камерах с алмазными наковальнями при давлениях, превышающих 1,5–2,0 Мбар, а также жидкого водорода в ударных волнах. Последние работы были проведены практически одновременно в США и в России.

В настоящее время существует множество публикаций по проблеме металлизации водорода. Интересно, что в нескольких теоретических и экспериментальных работах [4–6] было высказано и обсуждалось предположение о том, что «металлические» свойства не обязательно должны быть связаны с решеткой, узлы которой заняты атомами водорода, они могут быть присущи и структурам, построенным из «сильно сжатых» молекул H_2 или ионов H^+ и H^- .

Альтернативный или «химический» подход к созданию материалов со свойствами, подобными ожидаемым для «металлического» водорода, но не связанный с применением сверхвысоких давлений, может состоять в получении «твердых растворов» атомарного или молекулярного водорода в матрицах, которые можно было бы рассматривать в качестве сплавов «металлического» водорода или в виде своеобразных «химических контейнеров», содержащих кластеры из атомов водорода $(..H..)_{n-}$, где значение n существенно больше двух.

Известны и хорошо изучены «твердые растворы» атомарного водорода в металлах и интерметаллических соединениях (ИМС), которым посвящены десятки монографий и сотни обзоров и экспериментальных статей, например [7–10]. Гидриды металлов и ИМС действительно содержат очень много водо-

рода (при атмосферном давлении до 50–60 ат.%), однако одним из основных постулатов структурной химии гидридов, многократно подтвержденным экспериментальными исследованиями [11–12], является постулат о том, что в кристаллических решетках гидридов атомарный водород присутствует либо в виде «ионов» H^- [13] или H^+ [14], либо в виде атомов с высокой степенью ионизации δH^- или δH^+ , где $\delta \rightarrow 1$.

Кроме того, в структурах всех исследованных до настоящего времени гидридов металлов и ИМС реализуется принцип «одна кристаллографическая пустота в структуре металлической фазы – один атом водорода». Иначе говоря, ни в одном из исследованных случаев в кристаллической структуре гидрода металла или ИМС не удалось обнаружить «скопление» атомов водорода в одной кристаллографической пустоте. Подобная ситуация представляется невозможной хотя бы по чисто геометрическим причинам, поскольку размер пустот в таких структурах, определяемых межатомными расстояниями М–М в решетке-матрице, колеблется в пределах от 0,25–0,30 до 0,60–0,80 Å.

Возможные исключения из этого правила могут быть связаны с наличием в решетках-матрицах так называемых «каналов», т. е. пустот, объединенных в единую систему вследствие особенностей кристаллической структуры металла или ИМС. Один из таких случаев, весьма редких в кристаллохимии гидридов, был рассмотрен нами ранее в работах [15, 16], посвященных исследованию гидридных фаз, образующихся в системах типа Hf_2M-H_2 при давлениях водорода до 2 кбар.

Наличие в кристаллических решетках гидридов металлов и ИМС изолированных друг от друга атомов водорода, валентное состояние которых, как было показано ранее в работе [17], зависит от концентрации водорода в гидридной фазе, заставило искать принципиально иные, отличные по своей структуре и химическим свойствам от металлических матрицы, способные поглощать молекулярный водород при атмосферном и высоком (до нескольких кбар) давлении.

В работе [18] были проанализированы результаты, полученные при экспериментальных исследованиях бинарных гидридов щелочных металлов (калия, рубидия и цезия) в условиях высоких квазигидростатических давлений и показано, что модификация гидрода цезия CsH , полученная А. Руоффом и др. [19] при давлении свыше 175 кбар и кристаллизующаяся в структурном типе CrB , содержит уникальную водородную подрешетку в виде зигзагообразных цепей $(..H..)_{n-}$ с валентным углом при атоме водорода около 120° и межатомными расстояниями $H..H$, близкими к 2,2 Å. Каждая такая цепь может рассматриваться в качестве теоретически бесконечного одномерного водородного кластера, состоящего из атомов, обладающих небольшим эффективным зарядом.

В структуре типа CrV металлической подрешеткой является слегка искаженная плотнейшая гексагональная упаковка, в которой атомы «сильно сжатого» цезия непосредственно касаются друг друга при межатомном расстоянии Cs–Cs, равном 3,37 Å. Следует отметить, что атомный радиус «сильно сжатого» металлического цезия при 175 кбар (Cs–V) близок к 1,60 Å, а сам цезий ведет себя подобно переходному металлу с валентным электроном на 5d–АО [20]. Поскольку природа химической связи в бинарных гидридах тяжелых щелочных металлов заметно отличается, в особенности при высоких давлениях, от ионной [18], то такие соединения могут быть интересными объектами для исследования свойств материалов-контейнеров «металлического» и «металлизированного» водорода с использованием экспериментальных возможностей физики и химии высоких давлений.

Основная особенность структуры CsH под высоким давлением – трехмерная упаковка из атомов щелочного металла, находящегося в «особом», отличном от ионного валентном состоянии, – присуща и сложным металлографитовым соединениям состава C_8Mn_n при атмосферном давлении. Особенностью таких соединений, например $C_8KH_{0,7}$, является наличие двуслойных, построенных по принципу плотной упаковки блоков из атомов калия, занимающих межслоевые пространства между графитовыми сетками [21]. Ранее на кафедре ХФВД было установлено, что двуслойные упаковки из атомов щелочного металла между графитовыми сетками образуются только в присутствии третьего компонента – кислорода или водорода [22]. В цикле работ В. А. Налимовой [20] было показано также, что атомы щелочных металлов (калия, рубидия и цезия), образующих монослои в соединениях C_8M при атмосферном давлении и в особенности в фазах высокого давления C_8M , сильно модифицируют свою природу вследствие инверсии валентных ($n-1$)d и ns электронных уровней за счет взаимодействия с π -зоной графита. Фактически это означает, что атомы тяжелых щелочных металлов в таких упаковках при давлениях 5–10 кбар приобретают свойства, подобные свойствам «сильно сжатых» атомов цезия в модификации CsH при 175 кбар.

«Металлической» проводимости и свойствам соединений $C_4KH_{0,7}$ и $C_8KH_{0,7}$ посвящен ряд исследований, выполненных

на рубеже 80–90-х гг., в первую очередь Т. Эноки с сотр. [23–25]. Поскольку обзор и обобщение основных результатов, полученных до 1998 г. при исследовании систем «графит – щелочной металл – водород» будет опубликован нами в ближайшее время, ограничимся лишь указанием на основные публикации упомянутых выше авторов, а также на вывод, который может быть сделан из этих работ в пользу предположения о наличии в подобных кристаллических структурах слабой металлической проводимости, связанной, по-видимому, с наличием подрешетки «металлизированного» водорода.

В 1994 г. нами при исследовании взаимодействия водорода с соединением $C_8KH_{0,7}$ при давлении до 2 кбар была обнаружена аномально высокая и полностью обратимая абсорбция очень больших количеств водорода – свыше 2 молей H_2 на моль $C_8KH_{0,7}$ [21]. Процесс поглощения водорода носит достаточно сложный характер и не может быть описан классическими уравнениями адсорбции Лангмюра, Генри или БЭТ. Причем механизм абсорбции и, по-видимому, структура образующейся при этом водородной подрешетки, зависят от количества абсорбированного водорода в твердой фазе и температуры абсорбции. Так, при переходе от комнатной температуры к 97 К количество поглощенного водорода возрастает практически вдвое, а вид р–С-диаграммы кардинальным образом изменяется [21].

В настоящее время проводятся структурные исследования соединений состава $C_8KH_{0,7+x}$, результаты которых будут опубликованы после завершения работ.

Реальность «металлического» водорода как фазы, стабильной при очень высоких, превышающих или близких к 2 Мбар давлениях, по-видимому, не может вызывать сомнений. Несомненно также, что с исследованиями «металлического» водорода будет связан прорыв в принципиально новые области теоретической физики и астрофизики. Однако для решения «земных», в первую очередь материаловедческих, проблем не меньшее значение имеет поиск альтернативных путей, позволяющих получать и «консервировать» водородные кластеры различной конфигурации при относительно невысоких давлениях и низких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 96-03-32835.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давыдов Б.Г. // Труды Геофизического института АН СССР. 1953. **26**. С. 86.
2. Абрикосов А.А. // Астрономический журнал. 1954. **31**. С. 112.
3. Mao H.K., Bell P.M., Hemley R.J. // Phys. Rev. Lett. 1985. **55**. P. 99.
4. Mao H.K., Hemley R.J. // Rev. Mod. Phys. 1994. **66**. P. 71.
5. Hemley R.J., Mao H.K., Goncharov A.F. et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. **76**. P. 1667.
6. Baranowski B., Polish D. // J. Chem. 1995. **69**. P. 981.
7. Водород в металлах/ Под. ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. М., 1981.
8. Hydrogen in intermetallic compounds / Ed. L. Schlapbach. Berlin, 1988.
9. Hydrogen in intermetallic compounds II/ Ed. L. Schlapbach. Berlin, 1992.
10. Fukai Y. The metal-hydrogen system, basic bulk properties. N.Y., 1993.
11. Яртысь В.А., Бурнашева В.В., Семенов К.Н. // Успехи химии. 1983. **52**. С. 529.
12. Яртысь В.А. // Координационная химия. 1992. **18**. С. 401.
13. Gibb T.R. Progress in inorganic chemistry. Interscience L.; N.Y., 1962. P. 315.
14. Ubbelode A.R. // J. Chem. Soc. 1950. P. 1143.
15. Семенов К.Н., Клямкин С.Н. // Изв. РАН. Сер. Хим. 1993. № 5. С. 843.
16. Клямкин С.Н., Бурнашева В.В., Семенов К.Н. // Изв. РАН. Сер. Хим. 1997. № 1. С. 33.
17. Семенов К.Н., Бурнашева В.В., Яковлева Н.А., Ганич Е.А. // Изв. РАН. Сер. Хим. 1998. № 2. С. 214.
18. Семенов К.Н., Бурнашева В.В. // ДАН. Сер. Хим (в печати).
19. Ruoff A.L., Ghandehari E.A. et al. // Phys. Rev. Lett., 1995. **74**. P. 2264.
20. Налимова В.А., Семенов К.Н. // Рос. Хим. Журн., 1996. **XL**. № 2. С. 104.
21. Семенов К.Н., Клямкин С.Н., Налимова В.А. ДАН. 1994. **334**. № 1. С. 67.
22. Семенов К.Н., Налимова В.А. // ЖВХО. 1991. **XXXVI**. №3. С. 295.
23. Enoki T., Miyajima S. et al. // Phys. Rev. Lett. 1990. **84**. P. 319.
24. Enoki T., Miyajima S. et al. // J. Mater. Res. 1990. **5**. P. 435.
25. Enoki T., Nakazawa K. et al. // J. Less-Common Metals. 1991. **172–174**. P. 20.