

窥探氢金属化过程的同步辐射超高压晶体学

吉 诚^{1,2,†} 李 冰² 毛河光^{1,2}

(1 上海前瞻物质科学研究院 上海 201203)

(2 北京高压科学研究中心 北京 100193)

2025-05-22收到

† email: cheng.ji@hpstar.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20250608

CSTR:32040.14.wl20250608

金属氢被誉为高压科学领域的圣杯，与其相关的科学突破不仅牵动着高压学者的心弦，也常成为大众关注的焦点。诺贝尔物理学奖得主金兹堡在2003年的诺奖颁奖典礼上将“金属氢”与“受控核聚变”、“高温和室温超导电性”并称为21世纪初最值得物理学家探索的关键科学问题的前三名。金属氢不仅是将氢变成金属那么简单，而是研究室温超导、金属超流以及绝对零度超导超流等新奇物理现象的媒介^[1-3]。金属氢的概念最早由诺贝尔物理学奖得主维格纳与他的学生亨廷顿在1935年提出^[4]，他们预言氢会在25 GPa (1 GPa=1万个大气压)的压力下形成类似于碱金属的单原子金属。遗憾的是，金属氢并未像理论预言中那样在25 GPa就可以获取(获取25 GPa在1935年时也属天方夜谭)，随着高压加载技术的进步^[5, 6]，近期有报道在425 GPa和460 GPa时，氢^[7]和氘^[8]分别在红外吸收光谱上表现出金属化的迹象，但仍需等待其他课题组的重复检验。

在提高压力的同时，探测技术的提升对研究金属氢至为关键。早在1975年，来自前苏联^[9]及

日本^[10]的科学家就分别宣称观测到金属氢。然而他们的实验仪器没有光学窗口可供对样品进行观测、光谱测量及结构测量，且实验压力来自估计，因而未受到学术界的认可。金刚石对顶砧高压装置(diamond anvil cell, DAC)在氢研究中的应用是金属氢研究的一个转折点。美国华盛顿卡耐基研究院的毛河光和贝尔使用金刚石对顶砧高压装置实现了对氢的高压封装^[11]。这之后，拉曼和红外光谱逐渐成为研究高压氢并绘制其相图的主要手段^[12]。另外，晶体结构测量^[13]、电输运测量^[14]、电子结构测量^[15]以及核磁共振测量^[16]也逐渐成为重要的测量选项。经过几十年的研究，目前已探知氢在高压下存在多个相(图1)。

回到金属氢的问题上，人们自然会问，为什么维格纳与亨廷顿预测的氢金属化的压力(25 GPa)与真实情况(超过400 GPa)相差甚远？这是因为在他们做出理论预言时，氢的晶体结构以及其在压力下的压缩性都是未知的。然而，直接测量高压下氢的晶体结构谈何容易。

测量氢在高压下的晶体结构的方法包括中子衍射法和X射线衍射法。虽然中子衍射能够从氘中获取可观的衍射强度，但中子难以被聚焦，需要较大尺寸的氘样品。由于静态高压实验遵循压强与接触面积成反比的规律，大的样品尺寸意味着低的极限压强。目前氘的高压中子衍射的压力极限是38 GPa，远低于使用DAC在氘上可以获取的压力(460 GPa^[8])。若使用高压X射线衍射法，则有望通过DAC获取超过400 GPa的极限压力。遗憾的是，使用该方法测量氢的晶体结构亦困难重重。首先，X射线衍射的强度与所探测原子的电子数平方成正比，氢只有一个电子，导致它的X射线衍射信号是所有材料中最弱的。其次，由于获取的压力越高样品的尺寸越小，且在加载过

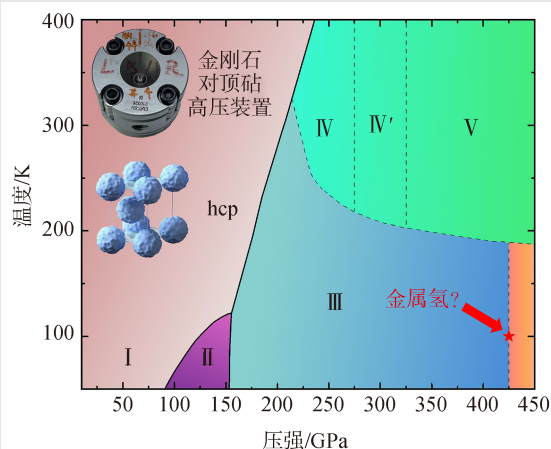


图1 固态氢的高压相图

程中结晶质量逐步降低,进一步提升了探测难度。

氢的高压晶体学研究极其困难,虽举步维艰,但同步辐射技术研究的进步一直推动着氢高压晶体学的发展。当氢在室温条件下结晶时(5.5 GPa),倾向于生成一颗完美的单晶体,因此 Hazen

等人于1987年使用实验室单晶衍射仪测量到了氢在5.5 GPa下的X射线衍射信号^[13],确定了氢固化后形成六方密堆积的结构(hcp)。当时的设备并非如今这般具有高自动化程度和面探测器,他们的实验充满挑战且极为耗时(80小时的曝光时间),能实现高压下氢的晶体结构测量是了不起的成就,揭示了在更高压力下测量氢晶体结构的前景。遗憾的是,加压之后氢的结晶质量迅速下降,样品信号淹没在背景当中。这时同步辐射的发展为氢的高压晶体结构研究注入了新的动力。美国布鲁克海文国家实验室的国家同步辐射光源(NSLS)于1984年开始运行,是当时最先进的二代同步辐射光源。1988年,毛河光等在NSLS的X7A线站上基于能量散射和点探测器搭建了单晶X射线衍射采集设备,通过在同步辐射上复刻此前的信号采集方式^[13],将固态氢的X射线衍射测量拓展至26.5 GPa^[17]。遗憾的是继续加压后晶体破碎,样品信号再次被背景噪声淹没。进入20世纪90年代,同步辐射技术迎来了新发展,插入件磁铁的应用使光源的发射度进一步减小(广泛应用插入件磁铁的光源被称作三代同步辐射光源),因而X射线可以聚焦到更小的尺寸并获得更高的亮度。欧洲同步辐射装置(ESRF)是世界上首座三代同步辐射光源(1994年开放)。Loubeyre等于是1996年在ESRF的BL3线站复刻了毛河光等在NSLS上的实验方法^[17],借助精妙的样品制备方法将氢的单晶

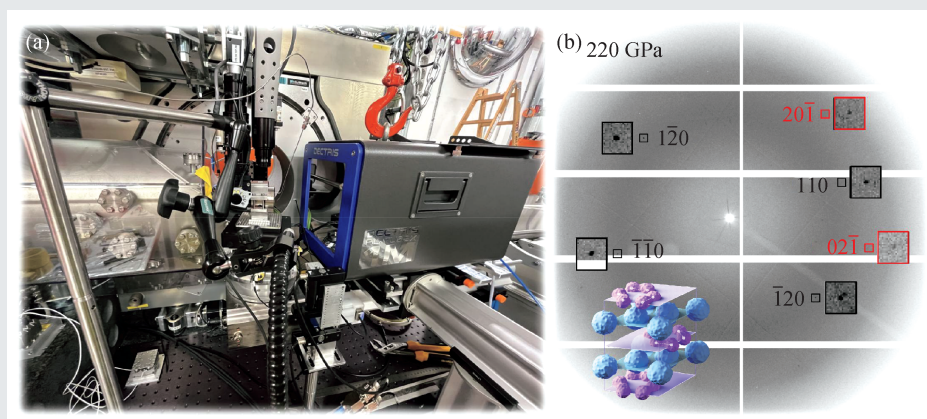


图2 (a)MAX IV 光源 NanoMAX 装置照片; (b)采集的氢IV相单晶衍射数据以及IV相的晶体结构示意图

体保持在氢的环境中,成功将氢的X射线衍射测量提升至119 GPa^[18]。在1996年之后的近15年时间里,文献中未报道固态氢的X射线晶体学的进一步突破。但20世纪90年代,基于单色X射线和平板探测器的粉晶衍射技术在高压领域得到了越来越多的应用,这得益于第三代同步辐射光源在使用波荡器插入件之后提供的更高亮度的射线束。2010年,Akahama等报道了在日本SPring-8光源(三代同步辐射光源)开展的低温下氢的晶体结构测量。通过使用单色光和平板探测器,他们将氢在100 K下的粉晶X射线衍射数据测量至183 GPa^[19],探测到了氢的高压II相和III相的X射线晶体学数据。但实验结果显示晶体结构未发生显著变化,两个高压相仍呈现出类hcp的结构。然而,通过粉晶衍射测量氢在超过百万大气压的结构数据在文献中是较为罕见的,这是因为粉晶衍射会将来自某一个晶面的衍射强度从一个点分散到一个衍射环上,降低该衍射峰的信号被观察到的可能,因而在同步辐射光源获取氢的高质量单晶衍射数据仍然是突破测量的压力极限的主要思路。

虽然同步辐射技术的发展助力了氢的晶体学研究,但氢的晶体学测量数据却长期被限制在200 GPa以下的压力条件。与此同时,在氢的高压光谱实验中,2012年时已经可以达到近360 GPa的压力^[20],可见在现有同步辐射技术的基础上提升探测技术是突破氢晶体学压力瓶颈的必经之路。

我们于2013年在美国的先进光子源(APS)开启了对氢的超高压晶体学研究，目标是测量在2012年被报道的氢的IV相^[21]，该相被认为具有超越hcp复杂度的新奇结构。但探测此相必须能够突破220 GPa，在当时被认为是徒劳的尝试。我们在6年的时间里不断摸索实验方法，在APS的HPCAT线站开发了结合面探测器的大开角索勒狭缝，同时在34IDE线站利用升级的纳米聚焦系统搭建了支持单色光转角X射线衍射测量的实验平台。索勒狭缝和纳米焦斑均能助力在200 GPa以上采集氢的X射线衍射数据。最终我们在2019年报道了氢的直至254 GPa的晶体结构数据^[22]，实现了对氢晶体学压力极限的突破。

然而，氢的高压X射线晶体学测量仍然面临一个难题：如何在极端压力条件下测量来自同一晶畴的单晶衍射数据。单晶衍射数据对验证高压相的结构模型至为关键，因为理论计算显

示，氢不同物相的晶体结构与氢分子在空间中的取向密切相关，导致不同高压相允许出现的强峰极为类似。如果不能获取单晶衍射数据，氢的晶体学研究将陷入只能粗略探测出类hcp结构的窘境，难以验证理论计算模型，也难以理解氢在压致金属化过程中出现了怎样的结构变化趋势。

为攻克这一难题，我们与瑞典MAX IV光源NanoMAX线站以及德国PETRA III光源的ECB线站的科学家进行了合作，发展能够实现超高压下氢的单晶X射线衍射测量的技术。MAX IV是全球首个第四代同步辐射光源(衍射极限储存环光源)，通过使用多弯铁消色散技术，进一步降低束流发射度并提高X射线亮度^[23]。在MAX IV的NanoMAX线站，25 keV的高能X射线束可以被聚焦到半高宽为50 nm至100 nm的焦斑，用以对氢的亚微米晶畴进行单晶衍射测量。PETRA III光

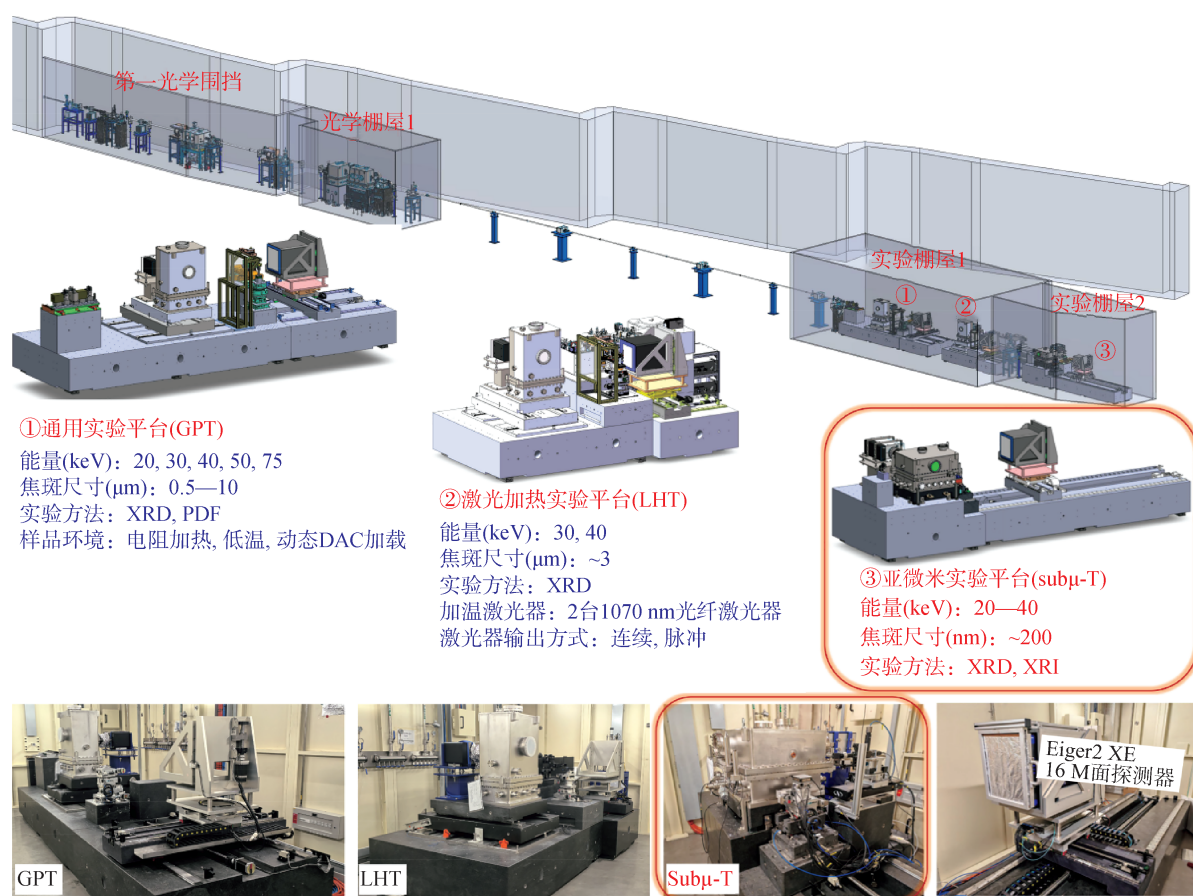


图3 HEPS高压线站(ID31)布局图及照片

源的ECB线站提供的则是25 keV、800 nm的聚焦光斑。通过不懈努力,我们在这两个线站上均获取了氢在IV相状态下的X射线单晶衍射数据(图2),确认了不被类hcp晶胞所允许的衍射峰的存在^[24]。这些峰的强度比此前观察到的类hcp衍射峰^[22]普遍弱1个数量级,通过单晶衍射数据准确预测这些峰可能出现的位置是搜寻到这些峰的关键。新的衍射峰证明了利用先进的X射线晶体学方法可以探测到氢的高压相中的非hcp结构,预示了揭秘其他高压相的晶体结构的前景。结合理论计算,我们揭示了氢的IV相转变是具有部分石墨烯层的复杂晶体结构。由于IV相是氢从绝缘相逐步向金属相转变过程中的一个重要中间物相,发现氢分子出现聚合的晶体学证据表明其金属化过程很可能是一个通过分子聚合最终形成某种聚合结构的过程。

参考文献

- [1] Ashcroft N W. Phys. Rev. Lett., 1968, 21(26): 1748
- [2] Babaev E, Sudbø A, Ashcroft N W. Nature, 2004, 431: 666
- [3] Bonev S A *et al.* Nature, 2004, 431: 669
- [4] Wigner E, Huntington H B. J. Chem. Phys., 1935, 3: 764
- [5] Dewaele A *et al.* Nat. Commun., 2018, 9(1): 2913
- [6] Jenei Z *et al.* Nat. Commun., 2018, 9(1): 3563
- [7] Loubeyre P, Occelli F, Dumas P. Nature, 2020, 577(7792): 631
- [8] Loubeyre P, Occelli F, Dumas P. Phys. Rev. Lett., 2022, 129(3): 035501
- [9] Vereshchagin L F, Yakovlev E N, Timofeev Y A. Sov. Phys. -Usp., 1975, 18: 746
- [10] Kawai N, Togaya M, Mishima O. Proc. Japan Acad., 1975, 51: 630
- [11] Mao H K, Bell P M. Science, 1979, 203: 1004
- [12] Mao H K, Hemley R J. Reviews of Modern Physics, 1994, 66

研究进展也进一步表明,新一代同步辐射光源对于极端条件下氢和金属氢的晶体学研究至关重要。金属氢很可能存在于近500 GPa压力下,更高亮度的同步辐射纳米焦斑配合稳定的线站环境有望实现对金属氢微小晶畴的X射线单晶衍射探测。目前我国正大力发展第四代同步辐射光源,其中位于北京怀柔的高能同步辐射光源(High Energy Photon Source, HEPS)建设了多用途的高压专用线站ID31(图3)。ID31线站的亚微米实验平台(sub-μ-T)可在20—40 keV能量范围提供~200 nm的聚焦光斑,将成为探测金属氢晶体结构的利器。

作为高压科研工作者,我们有幸生活在这样的时代,随着高压加载技术和晶体学探测技术的发展,揭开金属氢的神秘面纱不再是遥不可及的梦想,而已逐渐成为可以切实攻克科学技术问题。

- (2): 671
- [13] Hazen R M *et al.* Physical Review B, 1987, 36(7): 3944
- [14] Eremets M I *et al.* Nature Physics, 2019, 15(12): 1246
- [15] Li B *et al.* Phys. Rev. Lett., 2021, 126(3): 036402
- [16] Meier T *et al.* Nat. Commun., 2020, 11(1): 6334
- [17] Mao H K *et al.* Science, 1988, 239: 1131
- [18] Loubeyre P *et al.* Nature, 1996, 383: 702
- [19] Akahama Y *et al.* Physical Review B, 2010, 82(6): 060101
- [20] Zha C S, Liu Z, Hemley R J. Phys. Rev. Lett., 2012, 108(14): 146402
- [21] Howie R T *et al.* Phys. Rev. Lett., 2012, 108(12): 125501
- [22] Ji C *et al.* Nature, 2019, 573(7775): 558
- [23] 毅焦, 白正贺, 李晓. 物理, 2024, 53(2): 71
- [24] Ji C *et al.* Nature, 2025, 641: 904

读者和编者

《物理》有奖征集封面素材

为充分体现物理科学的独特之美,本刊编辑部欢迎广大读者和作者踊跃投寄与物理学相关的封面素材。要求图片清晰,色泽饱满,富有较强的视觉冲击力和很好的物理科学内涵。

一经选用,均有稿酬并赠阅该年度《物理》杂志。

请将封面素材以附件形式发至: physics@iphy.ac.cn; 联系电话: 010-82649029。

《物理》编辑部