

# 氢的高压奇异结构与金属化\*

耿华运, 孙毅

(中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理重点实验室, 四川 绵阳 621999)

**摘要:**在极端压缩状态下, 氢呈现出丰富的物理及化学变化, 其结构与相图揭示了凝聚态物质高压行为的典型特征, 在天体物理和新材料研究中有重要应用。本文简要回顾了金属氢概念的提出, 以及直至最近几年的研究进展, 分析总结了高密度氢研究中的一些核心问题和发展态势。利用密度泛函理论计算和状态方程模型分析, 综合探讨了氢在高压下复杂的原子结构、分子氢离解区域附近的复杂行为、金属氢的亚稳定性和可回收性, 以及“DAC+冲击”加载方法在金属氢研究中的优势与不足等问题。结果表明: 通过快速或缓慢的压力释放回收金属氢的高压相到常压是几乎不可能的; 高压下氢的复杂行为给实验和理论研究带来了巨大挑战, 特别是离解区域附近理论与理论、实验与实验、以及理论与实验之间的结果都存在巨大差异, 暗示当前通用的实验测试方法和常用的多电子理论计算方法还存在很大的改进空间。

**关键词:** 金属氢; 结构与相图; 量子固体和液体; 高压

**中图分类号:** O521.2

**文献标识码:** A

物质在原子层次及以上的行为与其电子结构紧密相关, 其中电子的跃迁及状态变化使物质展现出奇特而多变的特性。对物质行为及其电子性质的研究涵盖了物质科学的大部分内容, 是物理、化学和材料科学的重要研究领域之一, 其重要性和意义不言而喻。对物质施加压力可以改变原子间距, 从而引起电子结构的改变, 是调控物质物理和化学性质的常用手段。常压下, 在元素周期表上铜系金属钷<sup>[1]</sup>等超重元素的性质是最复杂的。这些元素的核外电子不仅数量众多、构型复杂, 而且存在多种相互作用的竞争耦合, 因此它们具有复杂的物理和化学性质并不让人意外<sup>[2]</sup>。出人意料的是, 在高压下有些原本结构较简单的元素也会呈现出十分复杂的新奇行为。譬如, 高压下锂和钠等简单金属的价电子会在晶格间隙位局域化并导致金属到绝缘体的转变, 这与它们常压下的近自由电子行为是完全相悖的<sup>[3-4]</sup>。在这些反常元素中, 最特别的是氢, 它的高压电子行为在类似卤素的非金属性与类似碱金属的金属性之间徘徊, 呈现出复杂的奇异结构和高压相变, 与其孤立原子最简单的核外电子构型形成强烈的对比<sup>[5-6]</sup>。然而, 如何精确描述氢的复杂高压行为仍然是我们当前所面临的一个巨大理论挑战, 尽管我们已经有了描述微观粒子基本运动的量子力学方程, 但运用该方程完全描述哪怕最简单的氢元素体系仍然任重道远<sup>[7-9]</sup>。这反映了多粒子量子体系中相互作用的耦合和关联效应的重要, 以及我们对其理解的不足, 更揭示了高密度氢作为一个典型多体量子体系的重要基础作用。

氢的高压研究可以追溯至 1935 年 Wigner 和 Huntington<sup>[10]</sup>关于氢金属化的讨论。原则上, 任何绝缘材料在足够高的压力下都会金属化, 氢也不例外<sup>[11]</sup>。这是因为压缩增强了原子间电子的相互耦合, 从而导致电子轨道变形、交叠和能级(能带)展宽, 而足够宽的能带将闭合任何可能的带隙, 从而发生金属化相变。金属是日常生活中的常见材料, 其主要特征在于良好的导电、导热性能和力学延展性, 金属

\* 收稿日期: 2017-11-14; 修回日期: 2017-11-24

**基金项目:** 国家自然科学基金(11672274, 11274281); 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院“NSAF”联合基金(U1730248); 中国工程物理研究院发展基金(2012A0101001, 2015B0101005); 冲击波物理与爆轰物理重点实验室基金(6142A03010101)

**作者简介:** 耿华运, 副研究员, 主要从事凝聚态物理研究. E-mail: s102genghy@caep.cn

氢也具有金属的这些共同特性。如果仅从这个角度看,金属化的氢并没有多少奇特之处。然而这是单纯从电子相互作用角度得到的朴素观点,氢的一个十分重要的物理特征被忽略了。氢核(即质子)的质量很小,有很强的量子特性,且与电子的运动存在强烈的相互耦合。1968年,Ashcroft等<sup>[12-13]</sup>据此预言金属氢将具有非常高的、甚至超过室温的超导转变温度。这是氢在高压下蕴含的一个独特并具有重要应用前景的性质。2004年,Ashcroft及其合作者进一步将氢体系推广到质子-电子二元量子系统,并预言如果高密度的金属氢是液态的,则它将同时具有超流和超导双重宏观量子效应<sup>[14]</sup>。这些金属氢特有的奇异物理性质吸引了大量的理论和实验研究,推动了金属氢相关基础科学与技术研究的发展<sup>[12-27]</sup>。

鉴于高密度氢在高压物理研究中的基础性地位,以及其潜在的重大应用价值,本文回顾了高密度氢研究中的核心问题以及最新研究进展,综合探讨了氢奇异的高压结构及金属化实现途径等问题。全文组织结构如下:第 1 节主要介绍最近几年关于氢高压新奇结构的研究进展;第 2 节讨论氢的离解以及伴随发生的金属化现象;第 3 节讨论金属氢在低压下的亚稳定性和可回收性;第 4 节简要介绍并分析实验获取高密度氢的可能途径;最后,第 5 节探讨未来高密度氢研究的发展趋势,并总结全文。

## 1 氢的高压奇异结构

在高密度氢的研究中,一个令人困惑的现象是其金属化压力的理论估计值随着研究的深入不断地被修正,且修正后的金属化压力越来越高<sup>[6,10,28-36]</sup>。其部分根源在于早期研究中对高密度氢的基态结构认识不足。初期研究普遍假定金属状态的氢应该与常规金属类似,具有体心立方结构或密堆结构。Wigner等<sup>[10]</sup>最初假定金属氢是体心立方结构,从而得到大约 25 GPa 的金属化压力。其后将近 60 年的时间里这一观点一直占据主流<sup>[28-31]</sup>。近年来人们逐渐发现,高密度氢的基态更倾向于低对称的分子或原子结构,因而导致其金属化压力相比高对称性的立方或六角密堆等结构有较大的修正<sup>[32-36]</sup>。此外,Wigner以及同时期大多数的计算均建立在较简单的理论模型近似之上,近 30 年来密度泛函等第一原理方法的大规模普及<sup>[6,35-36]</sup>大大提高了理论计算精度,也是导致预测的氢金属化压力值大幅变化的原因之一<sup>[34-37]</sup>。可见,要获得对氢金属化压力的正确认识,采用精确可靠的理论方法获得正确的高压基态结构成为首要研究内容。

在国内,苟清泉等<sup>[38-39]</sup>根据原子在高压下的状态和相互作用的变化,对金属氢的可能结构和高压合成进行过大量研究。李俊杰、朱宰万等<sup>[40-41]</sup>利用 Wigner-Seitz 球原胞近似法,从氢分子的相互作用势出发,利用赝势二级微扰理论导出金属氢的 3 种可能结构(BCC、FCC 和 HCP)的基态能量和热力学性质,并认为 FCC 结构更稳定。迄今为止,理论预测氢能量最低的原子金属相结构是 Cs-IV 结构<sup>[35]</sup>。它是 2000 年由 Ashcroft 借助密度泛函计算而提出的,随后大规模的结构搜索研究印证了这一结构的稳定性<sup>[36]</sup>。但它并非唯一能量最优的候选结构,最近耿华运等<sup>[42]</sup>发现了与 Cs-IV 结构能量简并的 *Fddd* 相,在同样压力下这两个基态结构中每个氢原子的能量比早期广泛假定的高对称结构(FCC、BCC、HCP 等)的能量至少低 0.1 eV<sup>[42]</sup>。另一方面,高压下氢的非金属分子相同样存在先前未曾料到的能量更低的复杂结构,从而导致氢的金属相需要在更高压力下才能成为能量最优的基态。事实上后一现象才是导致理论预测的氢金属化压力不断升高的直接原因。

Wigner等<sup>[10]</sup>曾猜测氢在金属化转变之前存在层状的低对称中间态结构,但这一观点一直未得到重视。普遍认为低对称结构具有更高的零点能,因而单纯从能量角度考虑是不稳定的<sup>[43-44]</sup>。但是这一性的观点忽略了几个重要的因素,例如振动的非谐效应和反常的化学成键<sup>[34]</sup>。氢原子的非谐振动将大大降低预期的零点能,同时高密度氢中奇特的化学键合使得层状的低对称结构在能量上往往具有独特优势<sup>[34,45-47]</sup>。一个典型的例子是最近新发现的氢第 IV 相,它具有反常的类石墨烯结构层<sup>[36,47-48]</sup>。根据量子化学和分子轨道的观点,这是压缩导致电子部分占据  $\sigma^*$  反键态以及  $p$  电子混入价带的综合结果。同样的原理,拉伸的 H—H 键长、缩短的氢分子间距以及  $s$  轨道与  $p$  轨道的杂化等使这些低对称结构在高密度氢中十分常见<sup>[49-50]</sup>。正如 Wigner 当初猜测的,这些低对称结构极有可能是氢分子离解/金属化的中间态<sup>[26]</sup>。

令人意外的是, 高密度氢基态结构的低对称性特点并没有因氢分子离解或金属化的出现而结束, 而是在很宽的压力范围内持续存在<sup>[6,42]</sup>。利用第一原理计算, 结合结构搜索和分子动力学模拟, 我们发现了一系列金属氢独特的低对称结构, 它们大都具有由 3 个氢原子形成的正三角型  $H_3$  团簇, 以及由这种团簇结合而成的链状结构<sup>[42,51]</sup>。这些(亚稳的、能量接近基态的)低能结构在普通金属中十分罕见。产生这些结构的物理机制在于高压下金属化的氢将部分电子共享出去, 但剩余的局域电子在 H—H 键中垂面附近仍具有很强的电负性, 从而在局域电子的吸引下形成三角形的  $H_3^+$  单元, 类似的结构在贫电子的富氢体系中也存在, 例如  $H_nCl$  中预测存在这种  $H_3$  团簇<sup>[52]</sup>。相应地, 在富电子的氢化物体系中, 由于有多余的电子局域在氢原子周围, 因此形成的  $H_3^-$  团簇是近似于线性的<sup>[53]</sup>。在 500~1000 GPa 压力范围内, 这些类分子晶体具有比基态 Cs-IV 和 *Fddd* 结构稍高的能量, 但能量差别均在 15 meV/H 以内, 突显了在这一区域残余的化学共价键与金属键的激烈竞争, 由此产生的阻挫使金属氢的势能曲面十分平坦, 非谐效应很强<sup>[42]</sup>, 并有可能导致冷熔化现象<sup>[54]</sup>。在更高的压力(大于 2 TPa)下, 结构搜索和分子动力学模拟均表明, 由这种奇特的  $H_3^+$  单元构成的结构将取代 Cs-IV 和 *Fddd* 结构而成为金属氢的基态, 并持续到 5 TPa 以上, 显示高密度氢中残余化学共价键的效应不可忽略<sup>[51]</sup>。需要指出的是, 这并不能证明残余的共价键具有很强的键能。相反, 分子动力学模拟显示它们事实上很容易被热运动破坏, 因而具有显著的短时、瞬态特征。它们之所以在高密度氢中频繁出现, 其原因在于压缩拉近了原子之间的距离, 使得即便很弱的键也可对氢原子产生不可忽视的束缚作用<sup>[51]</sup>。最新的模拟还显示, 这些复杂的低对称结构将在 5 TPa 以上压力转变为高对称的 FCC 结构, 而 Wigner 假定的 BCC 结构需要更高的压力才会出现。在这些极高压结构中, 电子基本上脱离了原子核的束缚, 其行为已经非常接近自由电子情形, 因此在此种极端条件下金属氢将回归到简单金属的行列<sup>[51]</sup>。如果将这些近自由电子的分布近似为均匀的电荷背景, 则这些高压相可以看作是完全靠库仑排斥而得以稳定存在的 Wigner 晶体, 基于第一原理计算的原子间相互作用势分析证实了该观点<sup>[55]</sup>。对于只有一个核外电子的氢, 这应该就是它在极限压力下所能形成的最终的固体相。持续的压缩将进一步缩减质子间距离, 并显著增强质子的量子效应, 相伴随的量子动能的增加将最终熔化 Wigner 晶体并进入量子液体区域<sup>[56]</sup>。更进一步的极端压缩还会增强质子的隧穿能力, 并最终导致核聚变反应的发生。

高密度氢在完全进入 Wigner 晶体以后直至核聚变反应之前的结构、行为和相图是相对简单和清晰的<sup>[6,56]</sup>, 其结构和动力学行为的复杂性主要发生在 200~3000 GPa 压力区域, 同时也是氢熔化线呈现深“U”形反常的区间<sup>[51,54]</sup>。我们的研究显示, 在这一区间内氢熔化温度的大幅度反常下降与氢分子离解导致的相互作用阻挫及势能面平坦化直接相关<sup>[42,49-51,54]</sup>。在约 1 TPa 压力附近, 高密度氢有可能进入一个十分奇特的流动固体相<sup>[57]</sup>。流动固体是一种介于固体和液体之间的类似液晶的奇异物态, 但它不像液晶那样由复杂的各向异性分子构成, 而是由单一元素构成。高密度氢的流动固体相在相图上的位置应该紧邻熔化线并向低温区延伸至约 100 K。该相的特征是既具有与常规液体相当的原子自扩散系数, 同时在某些特定方向上又保持类似于晶体的长程有序和各向异性。这种各向异性有可能源于压缩导致的电子在 *p* 轨道上的部分占据。在牛顿力学近似下, 该相中原子的流动性和密度的空间分布随温度的变化以及形成机理如图 1 所示。我们发现核的量子运动及热运动对这一新相的稳定性有较大影响, 因此较重的同位素氘或氚中“平均晶格”的完整性保持得比气中更好。其具体的物理机

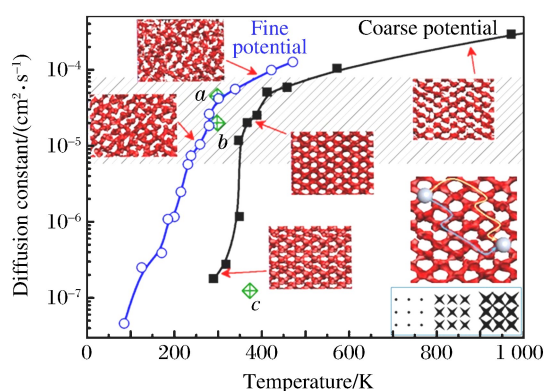


图 1 第一原理分子动力学预测的介于固体和液体之间的新奇物态——流动固体, 高密度氢极有可能进入这一相态

Fig. 1 The novel mobile solid state predicted by first principle molecular dynamics simulations (Dense hydrogen may transition into this state.)



理仍有待进一步研究,猜测可能与氢分子离解后激烈的相互作用竞争导致的相对平坦的势能曲面以及势能曲面上呈规律性分布的部分联通的“洼地”有关(如图1右下角所示)。先前Chen等<sup>[58]</sup>模拟预测的金属氢的极低温熔化有可能正揭示了正常晶体向这一奇特的流动固体相的转变。值得指出的是,流动固体与常规晶体中原子在晶格上的迁移(即hopping)有本质不同,具体表现在:(1)流动固体具有类似液体的径向分布函数,而含有原子hopping的晶体其径向分布函数仍具有明显的晶体特征;(2)二者的原子扩散系数有几个数量级的差异;(3)原子hopping是发生在缺陷附近、局域的、小范围的独立偶发事件,而流动固体中的原子迁移则是大范围、多体协作的频发过程;(4)原子hopping一般不会导致相变,而流动固体和一般晶体结构间存在明显的一阶相变。

有趣的是,我们用理想化的物理模型研究发现,流动固体到各向同性液体的熔化过程是渐变的,其中粒子的快速扩散运动逐渐耗散掉粒子密度(时间统计平均)的“有序”分布,并逐步过渡到均匀的各向同性液体。这一熔化的“连续”过程暗示固-液相变的一阶相界有可能存在类似气-液相变的终止点,即临界点(见图2)。熔化是否有可能是连续的并存在临界点是凝聚态物理领域一个基本的科学问题<sup>[59]</sup>。虽然平均场理论显示固-液相变必为一阶,但该近似理论与真实物质世界存在一定程度的偏差,因而并不能完全排除连续熔化的可能性,例如在低维系统中已有部分模拟显示存在连续的固-液转变<sup>[60]</sup>。需要指出的是,从常规晶体到流动固体的转变是一个典型的一阶相变,存在体积和能量的突变,因而这一发现并没有完全违背平均场理论关于理想晶体至液体的相变必为一阶的结论<sup>[57]</sup>。至于从流动固体到各向同性液体相变的平均场理论描述问题,还需要更进一步的深入研究。

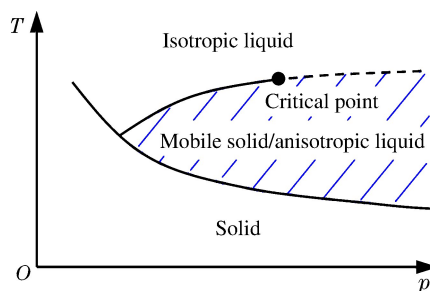


图2 介于固体与液体之间的流动固体在压力-温度( $p$ - $T$ )相图上的位置

Fig. 2 Possible location of the mobile solid state in the  $p$ - $T$  phase diagram

## 2 氢分子的离解与液-液相变

在液相区,氢分子的离解以及液-液相变在天体物理中有重要的应用,对理解木星和土星等巨气体行星的内部结构十分关键<sup>[61]</sup>。氢分子离解线在相图中的具体位置是一个尚未完全解决的科学难题(见图3),前期研究显示它与熔化线反常有密切关系。大量的理论研究支持氢分子的离解是一阶的,并在高温下存在临界点。虽然这些不同理论方法给出的结果定性上一致,但在定量上差别巨大。譬如,早期预测的等离子体相变(Plasma Phase Transition, PPT)<sup>[62]</sup>揭示了高密度(处于部分电离状态)液体氢状态方程的反常变化,但最近更精细的第一原理计算预测PPT发生在更高压力和更低温度下,并将其与氢分子的离解直接等同起来<sup>[63-65]</sup>。此外,密度泛函的不同近似结果,或者(普遍认为更精确的)量子蒙特卡罗模拟的不同数值处理,得到的离解线位置偏差可高达数百吉帕<sup>[63-65]</sup>。在实验方面情形类似,激光加热金刚石压砧(Laser Heated Diamond Anvil Cell, LHDAC)实验结果与利用Z-机器动态加载实验测量的离解线位置偏差巨大<sup>[25,66-67]</sup>。

一个令人感兴趣的物理问题是,高密度氢的离

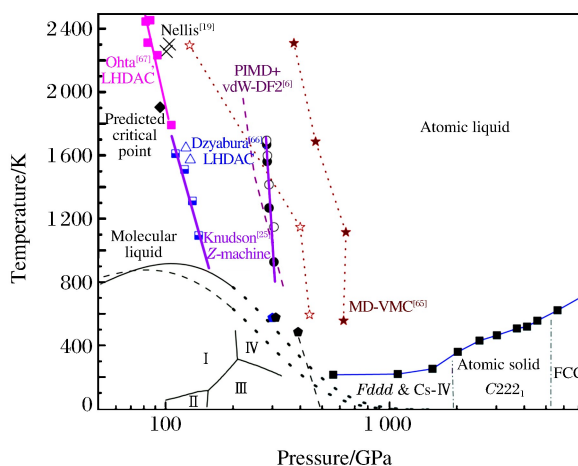


图3 高温高压下氢的相图,离解线具体位置仍有争议  
Fig. 3 Phase diagram of hydrogen at high pressure and high temperature (The location of the dissociation curve is still under debate.)

解线是否同时也是其非金属-金属转变的相界? 有观点认为高密度分子氢有可能先金属化, 然后再离解<sup>[28,30]</sup>, 但支持这一观点的实验和理论证据并不充分。在固相区, 部分基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的第一原理计算研究发现, 分子氢第六相的候选结构 *Cmca*-12 具有弱金属性<sup>[36,42]</sup>, 尽管分子晶体的金属化现象在富氢化合物中并不罕见, 但由于这类研究所用的理论模型常常低估带隙, 因而并不能完全证明氢的分子固体相具有金属性的结论。另外, 虽然最新的电阻实验也有支持这一结论的迹象<sup>[68]</sup>, 但有人反驳认为, 该实验测量的氢离解事实上发生在有限温度下, 其转变压力比在零温时低很多, 在相应的压力下, 即使考虑离子运动的效应和电子热激发的贡献, 分子氢的带隙仍未闭合。在液相区, 氢分子离解线的实验测量实际上是通过光学反射率的异常增大来判定金属化的, 由于反射率与波长的依赖关系, 即使在带隙未完全闭合的情况下, 入射光也能导致低能的电子激发, 从而干扰对实验数据的解读。例如, 有研究者认为 DAC 测量得到的反射率变化并不对应于真正的金属化, 而是带隙闭合到与入射光子能量相比拟时的物理表现<sup>[9,25,67,69]</sup>。基于 DFT 和量子蒙特卡罗模拟的理论结果认为二者(即分子离解与金属化)至少在液相区应该是同步的<sup>[63-64]</sup>, 这也是目前主流的观点。

需要指出的是, 虽然实验观测与理论结果存在较大差异, 研究人员仍尝试利用实验数据检验/验证理论模型。最近 Knudson 等<sup>[9]</sup>利用 Z-机器将离解区的冲击波数据与不同理论结果进行比较, 发现实验数据介于 DFT 理论的 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)泛函和范德瓦尔斯密度泛函(van der Waals Density Functional, vdW-DF)结果之间, 而与量子蒙特卡罗(QMC)的结果差别很大。通常大家认为 QMC 远比 DFT 精确, 结果也更为可靠, 但 QMC 与冲击波实验结果的偏差远大于 DFT, 说明 QMC 方法在原理上虽然具有优势, 但在实际应用中还有很多技术上的困难需要克服<sup>[9,64-65]</sup>。这提示我们, 对于高密氢的理论描述, 利用 PBE 泛函和 vdW-DF 进行上、下界约束是目前较经济可行的一种替代方法。

在 DFT 的框架下, 液体氢在相对低温度下离解的一级相变特征比较明显。如图 4 所示, 在跨过离解线时其结合能有明显的跃变行为。虽然在远离离解区域, 原子液体结合能( $E$ )随温度和压力的变化基本是均匀一致的, 即随着温度的升高  $E(p)$  曲线族相互平行上升; 但在分子液体区域靠近离解区时, 能量曲线呈现明显的反常增大趋势。这反映了等容比热的变化趋势, 即  $C_V = (\partial E / \partial T)_{H_2} < (\partial E / \partial T)_H \ll$

$(\partial E / \partial T)_{\text{Dissociation}}$ , 并导致  $\frac{\partial C_V}{\partial p} = \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial p}$  在离解区域强发散。有趣的是, 我们发现在发生相变之前分子液体的  $E(p)$  曲线逐渐向原子液体的  $E(p)$  曲线靠拢, 这极大地弱化了离解的一级相变特征, 并使真正的离解区域远比预想的一级相变区域更宽, 跨越了很大的温度-压力范围, 这在图 5 所示的等温压缩线上可以明显看到。在远离离解区域, 等温压缩线的温度依赖性较弱, 但不同温度、不同相区的  $p$ - $V$  线差异明显; 而且温度从 1 000 K 升至 4 100 K 时, 离解区域的压力范围逐步扩大。在 2 500 K 时, 氢分子离解的过渡区域体积变化可达  $0.0005 \text{ nm}^3/\text{H}$ ,

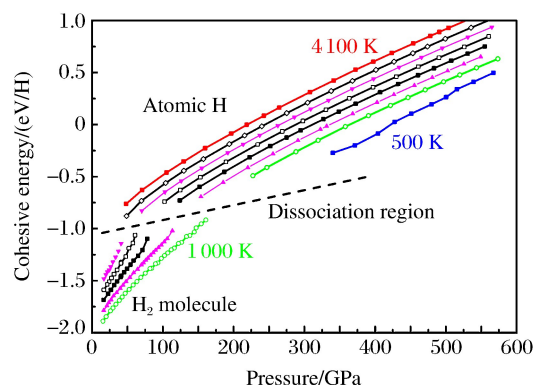


图 4 DFT 计算得到的沿一系列等温线的结合能-压力变化曲线

Fig. 4 Predicted cohesive energy as a function of pressure along different isotherms for dense liquid hydrogen by DFT calculations

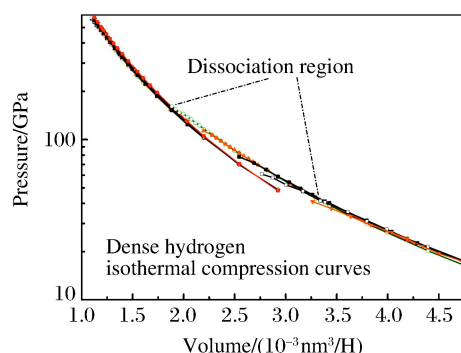


图 5 DFT 计算得到的沿一系列等温线的压力-体积变化曲线

Fig. 5 Pressure-volume curves of dense liquid hydrogen along different isotherms calculated by DFT

压力跨度达几十吉帕。这说明高密度氢的离解远比之前认为的复杂, PPT 相变过程可能不仅仅包含一个一级的液-液相变。

### 3 金属氢的低压亚稳定性与可回收性

金属氢的低压亚稳定性与可回收性是一个重要的科学问题, 与其潜在的大规模应用密切相关。特别最近 Dias 和 Silvera<sup>[27]</sup> 宣称在实验室条件下获得了氢的金属状态, 这一问题的重要性愈加凸出。然而多年以来一直缺乏对该问题的科学讨论。1972 年 Brovman 等<sup>[70-71]</sup> 基于简单的模型近似和微扰理论简要分析了在零压下金属氢的稳定性问题, 他们认为虽然金属氢的能量比分子氢能量高, 但可能存在势垒, 从而阻碍质子的隧穿, 使金属氢在零压下成为亚稳态。然而他们研究中所采用的金属氢结构的能量远高于当前认为的最稳定结构, 因而其结论的可靠性并不高<sup>[43]</sup>。此后 40 多年, 虽然量子多体问题的理论框架和计算精度得到了大幅提高, 同时对高压下氢的结构认识也取得了巨大进展, 但鲜有学者利用新发展的方法和手段重新审视金属氢的亚稳定性这一重要问题。2012 年耿华运等<sup>[42]</sup> 利用晶胞可变的 NEB(Nudged Elastic Band) 方法和高精度的第一原理计算, 对该问题进行了再研究。结果显示, 基于目前密度泛函理论的精度和对高密氢结构的认识, 零压下氢的金属相与分子相之间没有势垒存在, 即金属氢在零压下极有可能是极不稳定、不可回收的, 不具有之前预期的亚稳定性。这一结论对金属氢的应用研究具有深远意义。有趣的是, 利用与文献<sup>[42]</sup> 一样的方法, 我们发现一些低对称的高能结构, 特别是那些含有  $H_3$  单元的原子/分子混合相, 虽然在 NEB 的计算中无势垒, 但在零压下它们并没有直接转变到分子相, 而是存在一个能量平台, 如图 6 所示。这或许暗示对一些特殊结构并不能完全排除势垒存在的可能性。

上述结论说明在零压下直接回收金属氢即使理论上可行, 也将是非常困难的。那么, 金属氢最少需要多大压力才能以亚稳态的形式存在或被回收呢? 我们利用基于密度泛函理论的第一原理计算, 并结合分子动力学和晶胞可变的 NEB 方法, 对这一问题进行了详细的研究。

首先利用第一原理分子动力学模拟, 通过研究金属氢固体在低压下的过热极限分析它的热稳定性。在 500~1500 GPa 压力范围内, 金属氢存在两个结构近似简并的基态  $Cs-IV$  和  $Fddd$ <sup>[42]</sup>, 它们的性质基本类似, 这里选取  $Fddd$  为对象进行讨论 ( $Cs-IV$  结构的结果类似, 不再赘述)。在 DFT 计算中, 电子的交换关联分别取 PBE 泛函和包含范德瓦尔斯相互作用的 vdW-DF 泛函, 以考察不同泛函对结果的影响。选取这两个泛函很重要的一个原因是: 最近在氢离解区的 Hugoniot 测量显示它们预测的结果与实验结果最接近, 并分别界定了理论结果的上、下限<sup>[9]</sup>。模拟的晶胞包含 480 个氢原子, 第一布里渊区的  $k$  点采样取  $2 \times 2 \times 2$  的网格, 平面波基矢的截断动能为 600 eV。模拟采用  $Z$  方法, 在  $NVE$  系综中逐步给系统注入能量, 直至发生结构变化, 所得到的过热极限温度给出了该结构(亚)稳定性的上界。如图 7 所示, 金属氢在 200 GPa 以上具有弱稳定性, 且在 300~350 GPa 压力区间内稳定性最好, 这可能与压缩导致的紧凑空间中结构的几何关联增强有关。在更低压力下, 金属氢的稳定性迅速减弱。在 192 GPa, 分子动力学模拟显示金属氢在 100 K 的低温下无法稳定存在。

在其稳定性较好的 315 GPa 压力附近, 我们利用晶胞可变的 NEB 方法计算了可能存在的势垒, 结果如图 8 所示。图 8 中同时给出了焓和能量的变化曲线, 前者反映在压力不变的条件下的相变路径, 后

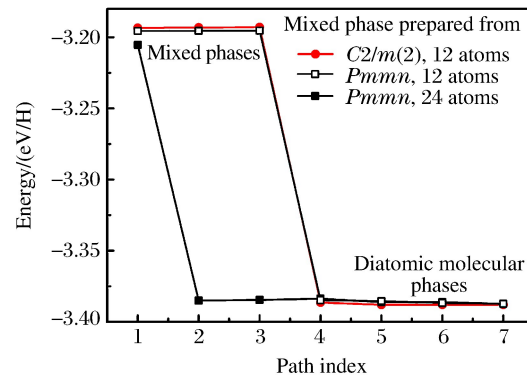


图 6 晶胞可变 NEB 方法预测含有  $H_3$  单元或分子/原子混合相的结构在零压下具有能量平台  
Fig. 6 Flat landscape of energy along the NEB path for the structures containing  $H_3$  units or hydrogen molecule/atom mixture at 0 GPa predicted by the cell-variable NEB method



者反映在体积保持不变的条件下情形。显然, 势垒明显存在, 约为  $0.03 \text{ eV/H}$ , 相当于  $348 \text{ K}$  的温度, 与图 7 结果基本一致。需要说明的是, 虽然范德瓦尔斯相互作用对分子晶体有很大的影响, 但 vdW-DF 给出的焓垒与 PBE 的几乎一样。如果忽略  $pV$  项的贡献, NEB 的结果显示沿相变路径大部分区域其他结构的能量都比  $Fddd$  结构的金属氢低, 揭示了其亚稳定性的根源主要在于压缩对几何结构的约束效应和  $pV$  贡献。由以上分析可知, 在室温  $300 \text{ K}$  条件下,  $Fddd$  和  $Cs-IV$  结构的金属氢最多能以亚稳态的形式退火到  $250 \text{ GPa}$ 。如果要在更低的压力下回收金属氢, 则需要非常低的温度。即便如此, 在零压下由于势垒的缺失, 目前的理论和计算结果均不支持金属氢可在常压下稳定存在这一结论<sup>[42-43, 70-71]</sup>。

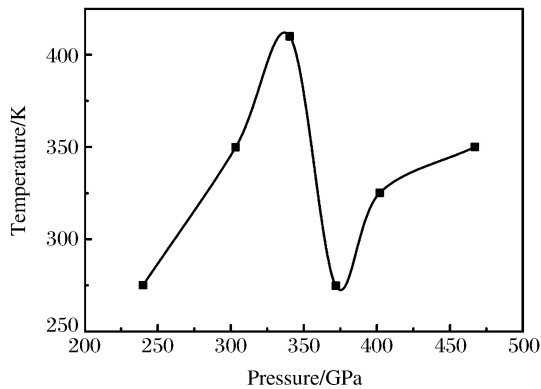


图 7 基于 DFT-PBE 近似的第一原理分子动力学模拟得到的  $Fddd$  结构金属氢在低压下的过热极限  
Fig. 7 Superheating limit of metallic hydrogen in the  $Fddd$  structure at low pressure simulated by molecular dynamics with DFT-PBE method

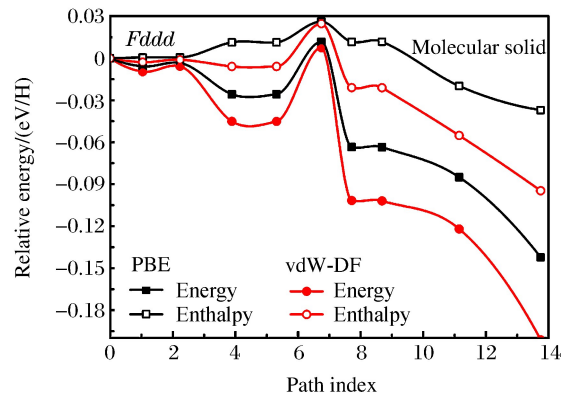


图 8 晶胞可变 NEB 方法计算得到的  $315 \text{ GPa}$  压力下  $Fddd$  结构金属氢与分子晶体间的势垒  
Fig. 8 Energy barriers between the  $Fddd$  structure of metallic hydrogen and the molecular crystal structure at  $315 \text{ GPa}$  calculated by cell-variable NEB method

#### 4 实验获取高密度氢的可能途径

虽然金属氢在常压下稳定存在的几率很小, 但在气体行星(如木星、土星等)内部的高压环境下, 金属氢是可以大量存在的。在实验室获取金属氢并研究其物理化学性质对理解这些天体的内部结构及演化十分重要<sup>[19]</sup>。此外, 虽然我们关于势垒和热稳定性的计算显示“直接”回收金属氢不太可能, 但并不排除其他更为复杂的回收方案。而这些方案的设计需要对金属氢的高压物性有充分的认识 and 了解。

目前实验室尝试获得固态金属氢主要采用 DAC 静态压缩的方法, Dias 等<sup>[27]</sup>采取的就是这一技术路线, 但它对金刚石有非常特殊的要求, 也很难进入更高的温度和压力区域。动态压缩方法可以克服静态方法的许多缺点, 例如氢的扩散和金刚石的碎裂问题, 而且可以获得大尺寸的样品。较大尺寸的样品可以有效避免杂质和界面的干扰, 对精确确定块体材料的性质是很重要的<sup>[25]</sup>。然而通常所用的绝热冲击压缩方法往往伴随很高的温升<sup>[19]</sup>, 不适合研究高密度氢的性质。准等熵压缩, 特别是爆磁压缩方式, 由于其温升很低, 且可达到很高的压力, 在俄罗斯的金属氢研究中已经得到了一定的应用。中国工程物理研究院流体物理研究所近年来在该方向上也取得了重要进展, 正积极将这一技术应用于研究氢的金属化。

另一种具有潜力的实验加载手段是联合静压 DAC 和动态压缩的动-静结合加载方法, 它允许进入更宽广的热力学空间<sup>[72-74]</sup>, 比单独的静态或动态压缩方法更具优势。首先, 利用 DAC 预压缩可以有效地提高样品初始密度, 弥补动态加载难以进入高压固态相区的不足; 其次, 压砧本身可以起到隔离保护作用, 降低样品的强化学活性造成的动高压靶设计和安装难度; 再次, 预压缩靶的初始状态在低温低压区, 便于控制轻元素的扩散, 而动态压缩至高温高压状态的时间很短, 氢没有足够的时间向周围材料扩散, 从而可以避开单纯静高压加载时的样品高压扩散困难; 最后, 预压缩的压力较低, 可以使用较大的金刚石台面和较多的样品材料。动-静结合加载方法是近年来兴起的前沿实验方法。目前, 对动-静结合

方法能进入哪些热力学区域和对初始压力有什么要求等基本问题尚缺少分析研究。利用 Loubeyre 等<sup>[75]</sup>建立的 CML 状态方程(CML-EOS),我们对这几个重要问题进行了初步探讨。

CML 是一个跨越固相区、液相区和等离子体区的宽区状态方程<sup>[75]</sup>,它通过拟合第一原理计算结果,并利用极高温度-压力区域的物理渐进条件进行约束得到。CML 宽区状态方程忽略了大部分的相变,仅简单考虑了固-液相界和氢分子离解。它在相界附近表现稍差,但由于大量使用了第一原理的结果进行约束,其整体表现仍旧良好<sup>[75]</sup>,满足我们当前的定性分析要求。以“DAC+冲击压缩”这一特殊的动-静结合方法为例,图 9 中给出了 CML 状态方程预测的压缩路径结果。“DAC+冲击”方法相比其他“DAC+动态非冲击压缩”方法具有其终态在物理上是严格定义的优势,只需要精确测定预压条件下的密度和压力,利用质量守恒、动量守恒和能量守恒 3 个守恒定律,即可严格限定冲击终态的物质状态。而其他方案(例如“DAC+准等熵”)则需要借助流体力学模拟,且最终状态与斜波加载的中间历史紧密相关,因而跨越相界后物质的热力学状态很难确定。

由图 9 的计算分析可知,在“DAC+冲击”方案中选择不同的预压状态,冲击路径可以进入不同的相空间区域。例如,氢在 100 GPa 左右的熔化极值已经确定无疑,但其具体位置以及附近是否存在固-固相变仍有争议<sup>[76]</sup>。在预压至 10 GPa 的条件下,冲击 Hugoniot 线将跨过氢分子固体的熔化极值点,这对澄清上述争议、理解高密度氢的软化机制十分重要。另一方面,氢分子的离解线是目前液态高密度氢研究的热点所在,虽然已经获得了一些定性认识,但不同实验、不同理论方法给出的离解线结果差异高达上百吉帕,凸显了我们对高密度氢认识的不充分和目前理论方法的内在缺陷。预压至 50 GPa 时将使 Hugoniot 线穿越氢分子的离解区域,有助于澄清不同实验和理论结果的争议。更有趣的是,利用冲击绝热线在跨越相界时的特性,对预压至 150 GPa 的氢进行冲击加载可进入金属氢所处的高密度低温区域,在 20 K 低温下预压至 100 GPa 再冲击也能达到同样的效果,这是利用冲击方法获取固体形态的金属氢的一种可行方案。

然而,如图 10 所示,“预压+冲击”方法并不能进入更高压力的低温区域。此外,由于跨过相界线后的 Hugoniot 温升很快,Hugoniot 线与质子的理想费米气体的简并温区交集甚小,此方法也不适合用于研究这一区域复杂的结构变化和核量子效应,例如高密度氢中可能存在的奇特量子液体<sup>[14,77]</sup>或流动固体相<sup>[57]</sup>。此时,准等熵加载、“DAC+等熵压缩”或二级 DAC 压砧方法可能是更有效的方案。

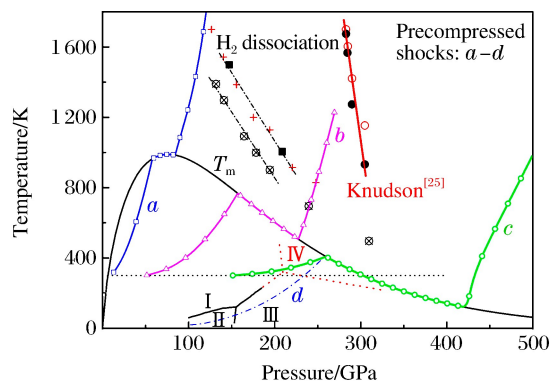


图 9 CML 状态方程预估的高密度氢中的“预压+冲击”路径( $T_m$  为熔化温度)

Fig. 9 Hugoniot of precompressed hydrogen predicted by the CML-EOS model ( $T_m$ : melting temperature)

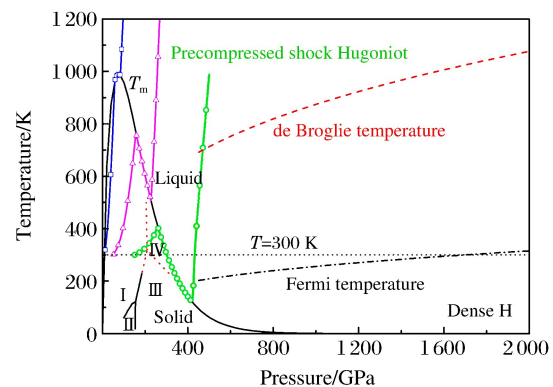


图 10 CML 状态方程预估的高密度氢中“预压+冲击”路径的局限性,以及与质子核量子效应的上限温度比较

Fig. 10 Hugoniot of precompressed hydrogen predicted by CML-EOS model and its comparison with the upper temperature limits of quantum effects of protons

## 5 结论与展望

理解宽广压力和温度范围内物质的结构和变化,进而控制其行为是高压研究的基本出发点和核心



内容,物质在极端压缩状态下呈现出的丰富物理和化学内涵则充分赋予了这一领域强大的内在驱动力,也是研究高密度氢的意义和重要性所在。本文简要回顾了高密氢研究的进展和现状,并分析探讨了其中几个主要问题:复杂的高压结构、低压下的亚稳定性、金属氢的可回收性以及“DAC+冲击”加载方法的评估等。当前实验面临的主要困难是如何进入高密度氢极端的热力学状态,并提高实验结果的精度。在理论方面,DFT 面临的主要问题是交换-关联泛函的准确性问题,而 QMC 则面临计算结果收敛性的合理判断问题。所有这些理论方法都利用了 Born-Oppenheimer 近似将电子与质子的运动解耦后单独求解,如何改进该近似并在相同的理论框架下统一处理电子与质子的关联运动是理论研究下一步的重点发展方向。本文对这些基本问题的回顾、梳理和探讨,将对后续的实验和理论研究提供有益的参考。

### 参考文献:

- [1] COOPER N G. Challenges in plutonium science [M]. Los Alamos, NM: Los Alamos Science, 2000, 26: 16-23.
- [2] MOORE K T, VAN DER LAAN G. Nature of the  $5f$  states in actinide metals [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(1): 235-298.
- [3] NEATONAND J B, ASHCROFT N W. Pairing in dense lithium [J]. *Nature*, 1999, 400(6740): 141-144.
- [4] MA Y, EREMETS M, OGANOV A R, et al. Transparent dense sodium [J]. *Nature*, 2009, 485(7235): 182-185.
- [5] SILVERA I F. The solid molecular hydrogens in the condensed phase: fundamentals and static properties [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1980, 52(2): 393-452.
- [6] MCMAHON J M, MORALES M A, PIERLEONI C, et al. The properties of hydrogen and helium under extreme conditions [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2012, 84(4): 1607-1653.
- [7] AZADI S, FOULKES W M C. Fate of density functional theory in the study of high-pressure solid hydrogen [J]. *Physical Review B*, 2013, 88(1): 014115.
- [8] MCMINIS J, CLAY III R C, LEE D, et al. Molecular to atomic phase transition in hydrogen under high pressure [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(10): 105305.
- [9] KNUDSON M D, DESJARLAIS M P. High-precision shock wave measurements of deuterium: evaluation of exchange-correlation functionals at the molecular-to-atomic transition [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 118(3): 035501.
- [10] WIGNER E, HUNTINGTON H B. On the possibility of a metallic modification of hydrogen [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1935, 3(12): 764-770.
- [11] 冯端. 金属物理学: 第二卷: 相变 [M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [12] ASHCROFT N W. Metallic hydrogen: a high-temperature superconductor? [J]. *Physical Review Letters*, 1968, 21(26): 1748-1749.
- [13] RICHARDSON C F, ASHCROFT N W. High temperature superconductivity in metallic hydrogen: electron-electron enhancements [J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(1): 118-121.
- [14] BABAEV E, SUDBØ A, ASHCROFT N W. A superconductor to superfluid phase transition in liquid metallic hydrogen [J]. *Nature*, 2004, 431(7009): 666-668.
- [15] HEMLEY R J, MAO H K. Phase transition in solid molecular hydrogen at ultrahigh pressures [J]. *Physical Review Letters*, 1988, 61(7): 857-860.
- [16] RUOFF A L, VANDERBORGH C A. Hydrogen reduction of ruby at high pressure: implication for claims of metallic hydrogen [J]. *Physical Review Letters*, 1991, 66(6): 754-757.
- [17] MAO H K, HEMLEY R J. Ultrahigh-pressure transitions in solid hydrogen [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1994, 66(2): 671-692.
- [18] LOUBEYRE P, LETOULLEC R, HAUSERMANN D, et al. X-ray diffraction and equation of state of hydrogen at megabar pressures [J]. *Nature*, 1996, 383(6602): 702-704.
- [19] NELLIS W J, WEIR S T, MITCHELL A C. Metallization and electrical conductivity of hydrogen in Jupiter [J]. *Science*, 1996, 273(5277): 936-938.
- [20] NARAYANA C, LUO H, ORLOFF J, et al. Solid hydrogen at 342 GPa: no evidence for an alkali metal [J]. *Nature*, 2015, 523(7563): 208-211.

- ture,1998,393(6680):46-49.
- [21] GONCHAROV A F,GREGORYANZ E,HEMLEY R J,et al. Spectroscopic studies of the vibrational and electronic properties of solid hydrogen to 285 GPa [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,2001,98(25):14234-14237.
- [22] LOUBEYRE P,OCCELLI F,LETOULLEC R. Optical studies of solid hydrogen to 320 GPa and evidence for black hydrogen [J]. Nature,2002,416(6881):613-617.
- [23] GONCHARENKO I,LOUBEYRE P. Neutron and X-ray diffraction study of the broken symmetry phase transition in solid deuterium [J]. Nature,2005,435(7046):1206-1209.
- [24] EREMETS M I,TROYAN I A. Conductive dense hydrogen [J]. Nature Materials,2011,10(12):927-931.
- [25] KNUDSON M D,DESJARLAIS M P,BECKER A,et al. Direct observation of an abrupt insulator-to-metal transition in dense liquid deuterium [J]. Science,2015,348(6242):1455-1460.
- [26] DALLADAY-SIMPSON P,HOWIE R T,GREGORYANZ E. Evidence for a new phase of dense hydrogen above 325 gigapascals [J]. Nature,2016,529(7584):63-67.
- [27] DIAS R P,SILVERA I F. Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen [J]. Science,2017,355(6326):715-718.
- [28] CHAKRAVARTY S,ROSE J H,WOOD D,et al. Theory of dense hydrogen [J]. Physical Review B,1981,24(4):1624-1635.
- [29] MIN B I,JANSEN H J,FREEMAN A J. Structural properties, superconductivity, and magnetism of metallic hydrogen [J]. Physical Review B,1984,30(9):5076-5083.
- [30] MIN B I,JANSEN H J,FREEMAN A J. Pressure-induced electronic and structural phase transitions in solid hydrogen [J]. Physical Review B,1986,33(9):6383-6390.
- [31] CEPERLEY D M,ALDER B J. Ground state of solid hydrogen at high pressures [J]. Physical Review B,1987,36(4):2092-2106.
- [32] BARBEE T W III,COHEN M L,MARTINS J L. Theory of high-pressure phases of hydrogen [J]. Physical Review Letters,1989,62(10):1150-1153.
- [33] SURH M P,BARBEE T W III,MAILHIOT C. Zero-point motion and the insulator-metal transition in solid molecular hydrogen [J]. Physical Review Letters,1993,70(26):4090-4093.
- [34] EDWARDS B,ASHCROFT N W,LENOSKY T. Layering transitions and the structure of dense hydrogen [J]. Europhysics Letters,1996,34(7):519-524.
- [35] JOHNSON K A,ASHCROFT N W. Structure and bandgap closure in dense hydrogen [J]. Nature,2000,403(6770):632-635.
- [36] PICKARD C J,NEEDS R J. Structure of phase III of solid hydrogen [J]. Nature Physics,2007,3(7):473-476.
- [37] TSE J S,KLUG D D. Evidence from molecular dynamics simulations for non-metallic behaviour of solid hydrogen above 160 GPa [J]. Nature,1995,378(6557):595-597.
- [38] 苟清泉. 金属氢的高压合成机理 [J]. 高压物理学报,1987,1(1):3-6.  
GOU Q Q. Mechanism for the metallization of solid hydrogen under high pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,1987,1(1):3-6.
- [39] 杨仕清,苟清泉. 金属氢的六角密堆积结构与能量的全量子力学计算 [J]. 科学通报,1995,40(19):1759-1762.
- [40] 李俊杰,朱宰万. 超高压下固态氢金属转变的理论研究 [J]. 延边大学学报(自然科学版),1998,24(1):21-29.  
LI J J,ZHU Z W. The theory studies of solid state hydrogen transition to metallic hydrogen under superhigh pressure [J]. Journal of Yanbian University (Natural Science),1998,24(1):21-29.
- [41] 李俊杰,朱宰万,金曾孙,等. 固氢金属化转变压力的理论计算 [J]. 高压物理学报,2001,15(3):215-220.  
LI J J,ZHU Z W,JIN Z S,et al. Theoretical calculation of transformation pressure in solid hydrogen metallization [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2001,15(3):215-220.
- [42] GENG H Y,SONG H X,LI J F,et al. High-pressure behavior of dense hydrogen up to 3.5 TPa from density functional theory calculations [J]. Journal of Applied Physics,2012,111(6):063510.
- [43] STRAUS D M,ASHCROFT N W. Self-consistent structure of metallic hydrogen [J]. Physical Review Letters,1977,38(8):415-418.
- [44] NATOLI V,MARTIN R M,CEPERLEY D M. Crystal structure of atomic hydrogen [J]. Physical Review Let-

- ters, 1993, 70(13):1952-1955.
- [45] NATOLI V, MARTIN R M, CEPERLEY D. Crystal structure of molecular hydrogen at high pressure [J]. Physical Review Letters, 1995, 74(9):1601-1604.
- [46] BIERMANN S, HOHL D, MARX D. Quantum effects in solid hydrogen at ultra-high pressure [J]. Solid State Communications, 1998, 108(6):337-341.
- [47] HOWIE R T, GUILLAUME C L, SCHELER T, et al. Mixed molecular and atomic phase of dense hydrogen [J]. Physical Review Letters, 2012, 108(12):125501.
- [48] HOWIE R T, SCHELER T, GUILLAUME C L, et al. Proton tunneling in phase IV of hydrogen and deuterium [J]. Physical Review B, 2012, 86(21):214104.
- [49] LABET V, HOFFMANN R, ASHCROFT N W. A fresh look at dense hydrogen under pressure. III. two competing effects and the resulting intra-molecular H-H separation in solid hydrogen under pressure [J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 136(7):074503.
- [50] LABET V, HOFFMANN R, ASHCROFT N W. A fresh look at dense hydrogen under pressure. IV. two structural models on the road from paired to monatomic hydrogen, via a possible non-crystalline phase [J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 136(7):074504.
- [51] GENG H Y, WU Q. Predicted reentrant melting of dense hydrogen at ultra-high pressures [J]. Scientific Reports, 2016, 6(1):36745.
- [52] WANG Z, WANG H, TSE J S, et al. Stabilization of  $H_3^+$  in the high pressure crystalline structure of  $H_nCl$  ( $n=2-7$ ) [J]. Chemical Science, 2015, 6(1):522-526.
- [53] CHEN Y, GENG H Y, YAN X, et al. Prediction of stable ground-state lithium polyhydrides under high pressures [J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56(7):3867-3874.
- [54] GENG H Y, HOFFMANN R, WU Q. Lattice stability and high pressure melting mechanism of dense hydrogen up to 1.5 TPa [J]. Physical Review B, 2015, 92(10):104103.
- [55] GENG H Y. Accelerating *ab initio* path integral molecular dynamics with multilevel sampling of potential surface [J]. Journal of Computational Physics, 2015, 283(1):299-311.
- [56] JONES M D, CEPERLEY D M. Crystallization of the one-component plasma at finite temperature [J]. Physical Review Letters, 1996, 76(24):4572-4575.
- [57] GENG H Y, WU Q, SUN Y. Prediction of a mobile solid state in dense hydrogen under high pressures [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(1):223-228.
- [58] CHEN J, LI X Z, ZHANG Q, et al. Quantum simulation of low temperature metallic liquid hydrogen [J]. Nature Communications, 2013, 4:2064.
- [59] DASH J G. History of the search for continuous melting [J]. Reviews of Modern Physics, 1999, 71(5):1737-1743.
- [60] HAN S, CHOI M Y, KUMAR P, et al. Phase transitions in confined water nanofilms [J]. Nature Physics, 2010, 6(9):685-689.
- [61] HUBBARD W B. Interiors of the giant planets [J]. Science, 1981, 214(4517):145-149.
- [62] SAUMON D, CHABRIER G. Fluid hydrogen at high density; pressure ionization [J]. Physical Review A, 1992, 46(4):2084-2100.
- [63] LORENZEN W, HOLST B, REDMER R. First-order liquid-liquid phase transition in dense hydrogen [J]. Physical Review B, 2010, 82(19):195107.
- [64] PIERLEONI C, MORALES M A, RILLO G, et al. Liquid-liquid phase transition in hydrogen by couple deelectronion Monte Carlo simulations [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016, 113(18):4953-4957.
- [65] MAZZOLA G, SORELLA S. Distinct metallization and atomization transitions in dense liquid hydrogen [J]. Physical Review Letters, 2015, 114(10):105701.
- [66] DZYABURA V, ZAGHOO M, SILVERA I F. Evidence of a liquid-liquid phase transition in hot dense hydrogen [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110(20):8040-8044.
- [67] OHTA K, ICHIMARU K, EINAGA M, et al. Phase boundary of hot dense fluid hydrogen [J]. Scientific Reports, 2015, 1(1):16560.
- [68] EREMETS M I, TROYAN I A, DROZDOV A P. Low temperature phase diagram of hydrogen at pressure up to 380 GPa; a



- possible metallic phase at 360 GPa and 200 K [J/OL]. (2016-01-18)[2017-11-14]. <http://arxiv.org/abs/1601.04479>.
- [69] ZAGHOO M, SALAMAT A, SILVERA I F. Evidence for a first-order phase transition to metallic hydrogen [J]. *Physical Review B*, 2016, 93(15):155128.
- [70] BROVMAN E G, KAGAN Y, KHOLAS A. Structure of metallic hydrogen at zero pressure [J]. *Soviet Journal of Experimental & Theoretical Physics*, 1972, 34(6):1300-1315.
- [71] BROVMAN E G, KAGAN Y, KHOLAS A. Properties of metallic hydrogen under pressure [J]. *Soviet Journal of Experimental & Theoretical Physics*, 1972, 35(4):783-787.
- [72] LOUBEYRE P, CELLIERS P M, COLLINS G W, et al. Coupling static and dynamic compressions: first measurements in dense hydrogen [J]. *High Pressure Research*, 2004, 24(1):25-31.
- [73] JEANLOZ R, CELLIERS P M, COLLINS G W, et al. Achieving high-density states through shock-wave loading of precompressed samples [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104(22):9172-9177.
- [74] CHEN Y M, CHEN X R, WU Q, et al. Compression and phase diagram of lithium hydrides at elevated pressures and temperatures by first-principles calculation [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 49(35):355305.
- [75] CAILLABET L, MAZEVET S, LOUBEYRE P. Multiphase equation of state of hydrogen from *ab initio* calculations in the range 0.2 to 5 g/cc up to 10 eV [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(9):094101.
- [76] ZHA C S, LIU H, TSE J S, et al. Melting and high *P-T* transitions of hydrogen to 300 GPa [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(7):075302.
- [77] CHAKRAVARTY S, ASHCROFT N W. Ground state of metallic hydrogen [J]. *Physical Review B*, 1978, 18(9):4588-4597.

## On the Novel Structure and Metallization of Hydrogen under High Pressure

GENG Huayun, SUN Yi

(*National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621999, China*)

**Abstract:** Hydrogen under extremely compressed conditions exhibits extraordinary richness in physics and chemistry. Its structural transitions and phase diagram are fundamental for understanding the high pressure behavior of condensed matters, and also for important applications in astrophysics and material science. In this paper, we reviewed the research progress on metallic hydrogen since it was proposed until to very recent years. Several key issues and possible future progress about dense hydrogen are analyzed and summarized. With density functional theory calculations and a model analysis using an equation of states, we explored and demonstrated: (1) the complex and novel atomic structures of dense hydrogen; (2) the novel behaviors of hydrogen molecules near the dissociation region; (3) the stability of metallic hydrogen under pressure and the possibility of recovery to zero pressure; (4) the advantages and disadvantages of the “DAC+shock” experimental method to achieve metallic hydrogen. Our results showed that it is impossible to quench the high pressure phases of metallic hydrogen to ambient conditions. The complex behaviors of dense hydrogen present as a great challenge for both experimental and theoretical studies, especially near the dissociation of hydrogen molecules, where sharp discrepancies were unveiled, implying that much effort is still required to improve the state-of-the-art experimental and many-body theoretical methods.

**Keywords:** metallic hydrogen; structure and phase diagram; quantum solid and liquid; high pressure