

Metall oder nicht Metall?

Wasserstoff reflektiert Licht bei einem Druck von 5 Mbar – der eindeutige Nachweis einer metallischen Phase ist das aber noch nicht.

Dr. Sven Friedemann, HH Wills Physics Laboratory, University of Bristol, Tyndall Avenue, Bristol BS8 1T, UK

Schon Eugene Wigner und Hillard Bell Huntington diskutierten 1935 eine metallische Festkörperphase atomaren Wasserstoffs [1]. Bisher gelang es aber nicht, diese experimentell eindeutig nachzuweisen. Während Wigner und Huntington optimistisch abschätzten, dass dazu ein Druck oberhalb von 250 kbar nötig ist, geht man heute davon aus, dass es mehr als 4 Mbar braucht, um aus dissoziierten Wasserstoffatomen die feste und metallische Phase (Abb. 1, rot) zu erzeugen.

Grundsätzlich sollten alle Elemente metallisch werden, wenn die Wellenfunktionen der Atomelektronen bei hohem Druck stark überlappen. Für Wasserstoff gilt das bei einem mittleren Atomabstand, der kleiner als der zweifache Bohr-Radius ist. Im Vergleich zu festem molekularem Wasserstoff bei Umgebungsdruck und tiefen Temperaturen müssen die Atome viermal näher zueinander rücken. Für diese Kompression ist ein sehr großer Druck nötig.

Ränge Dias und Isaac Silvera von der Harvard University ist es kürzlich mithilfe einer Diamantstempelzelle gelungen [3] (Abb. 2), einen Druck von 5 Mbar zu erzeugen.

KURZGEFASST

Speicherbits aus einzelnen Atomen

Kürzlich ist es erstmals gelungen, mit nur zwei Atomen vier Zustände zu speichern – dichter lässt sich Information nicht packen! Dazu wurden einzelne Holmium-Atome auf ein Magnesiumoxid-Substrat aufgebracht und auf 1,2 K gekühlt. Zum Schreiben kam ein Rastertunnelmikroskop zum Einsatz, während das Auslesen fünf Stunden später über den magnetischen Tunnelwiderstand erfolgte. Für diesen Zeitraum blieb die Information aufgrund der langen magnetischen Relaxationszeit erhalten. Für die Anwendung als hochdichtes magnetisches Speichermedium muss die Methode mit mehr Ho-Atomen funktionieren und technisch einfacher werden.

F. D. Natterer et al., Nature **543**, 226 (2017)

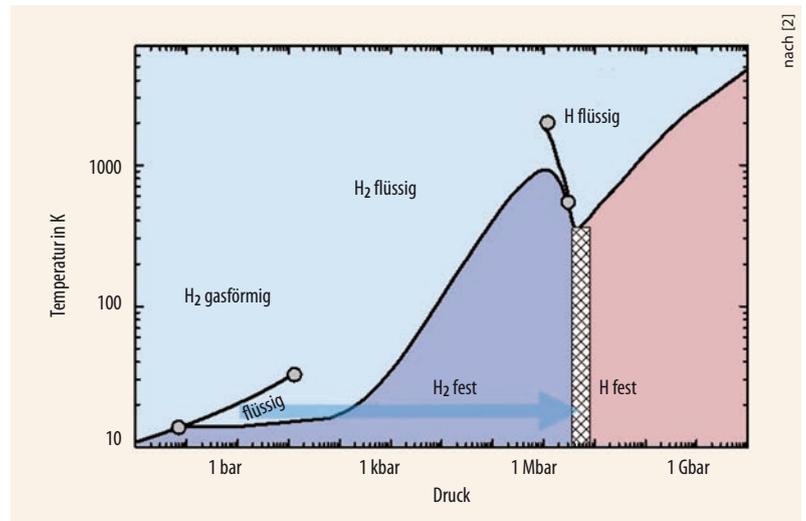


Abb. 1 Das Phasendiagramm von Wasserstoff basiert unterhalb 2 Mbar auf experimentellen Daten und oberhalb auf Berechnungen. Phasengrenzen (Linien) und kritische Endpunkte (Kreise) sind also mit Unsicherheiten verbunden, die

besonders hoch sind beim Übergang von molekularem zu atomarem Wasserstoff (kariert). Komprimiert man flüssigen Wasserstoff bei tiefen Temperaturen, kann metallischer Wasserstoff entstehen (Pfeil).

gen [4]. Damit die Diamanten unter dem enormen Druck nicht brechen, führten sie eine aufwändige Prozedur durch, um die Anzahl der Schwachstellen zu reduzieren. Sie entfernten Oberflächenschäden durch Ätzen und heilten Spannungen in den Diamanten im Hochvakuum bei hohen Temperaturen aus. Außerdem schliffen sie sehr präzise konische Stempel mit

30 µm kleinen Drucktischen an den Spitzen und richteten diese genau parallel und konzentrisch aus. Um die Diffusion von Wasserstoff in die Diamanten zu reduzieren, hielten die Physiker die Diamantdruckzelle bei tiefen Temperaturen. Damit erreichten sie einen Druck von 5 Mbar und drangen in den Bereich vor, in dem eine metallische atomare Wasserstoffphase erwartet wird.

Dias und Silvera füllten flüssigen Wasserstoff bei 20 K in den Probenraum in der Mitte des Dichtrings und erzeugten die feste Probe erst unter Druck. Sie fotografierten die 10 µm große und 1,2 µm dicke Wasserstoffprobe durch die Diamanten der Druckzelle (Abb. 3). Bei 2 Mbar ist der molekulare Wasserstoff transparent, was auf einen Isolator mit Bandlücke oberhalb des optischen Bereichs schließen lässt. Bei 4 Mbar zeigt sich der feste molekulare Wasserstoff undurchsichtig und schwarz: Die Bandlücke ist hier unter den optischen Bereich abgefallen, sodass die Probe alles Licht absorbiert. Bei 5 Mbar erscheint die Probe metallisch reflektierend – ihre Reflektivität ist sogar höher als die des umgebenden Dichtrings aus

Dichteloch im Kern

Das Isotop ^{34}Si ($T_{1/2} = 2,77$ s) besitzt einen doppelt magischen Kern aus 20 Neutronen und 14 Protonen. Aufgrund des großen Unterschieds sagen einige Kernmodelle eine äußerst geringe Protonendichte im Zentrum des Kerns vorher. Einer internationalen Kollaboration ist es gelungen, dieses „Dichteloch“ indirekt mittels Gammaskopie nachzuweisen. Dazu erzeugten sie aus einem ^{34}Si -Strahl mit einer Protonen-Knockout-Reaktion das Isotop ^{33}Al . Aus dessen Gammaskopie und dem Bahndrehimpuls des emittierten Protons schlossen sie auf die Dichteverteilung der Protonen in ^{34}Si . Das „Dichteloch“ ermöglicht eine erhöhte Kompressibilität der Kernmaterie.

A. Mutschler et al., Nat. Phys. **13**, 152 (2017)

Rheniummetall. Diese Aufnahme ist sehr faszinierend, aber bisher der einzige Beleg, dass bei 5 Mbar metallischer Wasserstoff vorliegen könnte. Daneben gibt es kaum weitere Daten – Kontrollmessungen und Wiederholungen fehlen. Die Reflektivität wurde nur für Licht in einem schmalen Frequenzbereich gemessen: Weder der für Metalle charakteristische Abfall der Reflektivität oberhalb der Plasmafrequenz noch ihr charakteristischer Anstieg bei niedrigen Frequenzen konnte untersucht werden. Daher sind weitere Messungen notwendig, um die umstrittene Schlussfolgerung der Forscher zu bestätigen.

Zunächst gilt es, mit Raman-Spektroskopie festzustellen, ob Wasserstoff bei 5 Mbar und tiefen Temperaturen tatsächlich fest ist. Weitaus schwieriger gestaltet sich der eindeutige Nachweis metallischen Wasserstoffs mittels elektrischer Widerstandsmessungen: Metalle besitzen geringe Widerstände, die mit sinkender Temperatur abnehmen. Um den Widerstand zu messen, sind wenige μm -große Kontakte an der Probe nötig, die zwischen den Diamanten und dem Dichtring nach außen führen. Hinzu kommt eine hochfeste Isolation des Dichtrings. Bereits 2011 wurde eine starke Abnahme des Widerstands von Wasserstoff knapp unterhalb von 3 Mbar beobachtet [5]. Allerdings war der Widerstand

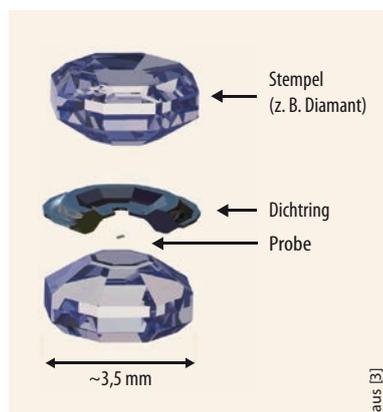


Abb. 2 Diamantdruckzellen ermöglichen es, höchsten Druck bis zu mehreren Mbar zu erzeugen. Dabei sorgt die große Härte der Diamanten dafür, die Kraft auf die kleine Fläche der Stempeltische an den abgeflachten Spitzen zu konzentrieren. Im Zentrum des metallischen Dichtrings ist der Druck am höchsten.

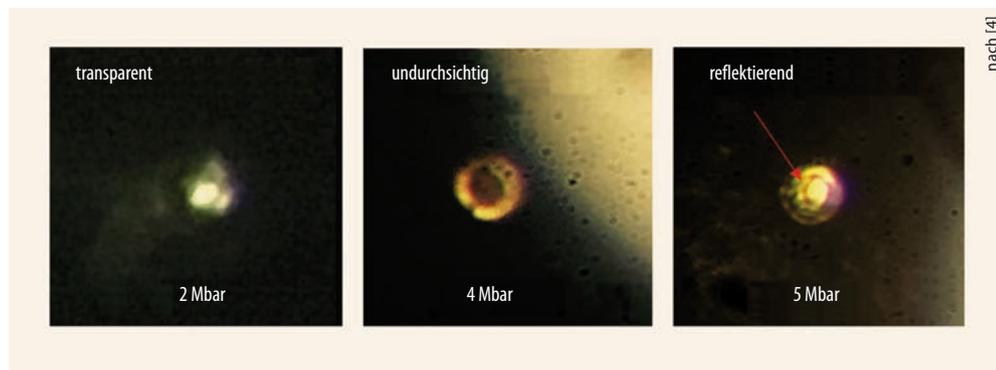


Abb. 3 Die Wasserstoffprobe ist bei 2 Mbar transparent und bei 4 Mbar undurchsichtig. Das Reflektieren bei 5 Mbar wird als Nachweis der festen, metal-

lischen Phase gewertet. Die Wasserstoffprobe hat einen Durchmesser von etwa $10 \mu\text{m}$ und ist ungefähr $1,2 \mu\text{m}$ dick.

noch zu hoch für ein Metall und zeigte auch nicht die erwartete Abnahme zu tiefen Temperaturen.

Mit Widerstandsmessungen können auch die Berechnungen zur Supraleitung von Wasserstoff überprüft werden, die bei einem Druck von 5 Mbar eine Sprungtemperatur von über 300 K vorhersagen [2]. Bisher gelang es, Supraleitung mit einer Sprungtemperatur von 200 K bei 1,5 Mbar in Schwefelwasserstoff nachzuweisen. Bei diesem Druck dissoziiert der Schwefelwasserstoff zu H_2S und Schwefel, und die besonderen Eigenschaften des Wasserstoffs ermöglichen die Supraleitung [6].

Metallischer Wasserstoff ist aber nicht nur ein Kandidat für Supraleitung bei Raumtemperatur. Die Hochdruckphasen von Wasserstoff und damit die genaue und vollständige Kenntnis des Phasendiagramms von Wasserstoff sind in der Fusionsforschung ebenso wichtig wie in Astronomie und Planetologie. Gleichzeitig erlaubt es der einfache Aufbau des Wasserstoffatoms, grundlegende theoretische Konzepte und Modelle zu entwickeln. Für das freie Wasserstoffatom als Einteilchenproblem des Elektrons im Coulomb-Potential des Protons gibt es eine exakte Lösung. Auch die Hochdruckphasen lassen sich mit dem ungeschirmten Coulomb-Potential der Kerne als Ausgangspunkt berechnen. Allerdings sind die quantenmechanischen Zustände des Protons bei hohen Drücken zu berücksichtigen. Daher steht noch nicht fest, wie die Kristallstruktur von festem atoma-

ren Wasserstoff aussieht und ob Wasserstoff womöglich am absoluten Nullpunkt flüssig vorliegt.

Für technische Anwendungen z. B. als Supraleiter müsste metallischer Wasserstoff einen metastabilen Zustand besitzen. Wie bei Diamant könnte sich dieser unter hohem Druck bilden und bis Atmosphärendruck stabil bleiben. Während einzelne Rechnungen metastabile Zustände in Wasserstoff vorhersagen, fanden Dias und Silvera nach dem ermüdungsbedingten Bruch der Diamantdruckzelle keinen metallischen Wasserstoff. Dennoch bleibt die Hoffnung, dass dies durch einen kontrollierten Druckablass gelingt. Dann könnten Raumtemperatur-Supraleiter Realität werden – ein Grund, die nächsten, schwierigen Schritte für die Untersuchung von Wasserstoff bei extrem hohem Druck in Angriff zu nehmen.

Sven Friedemann

- [1] E. Wigner und H. B. Huntington, *J. Chem. Phys.* **3**, 764 (1935)
- [2] J. M. McMahon, et al., *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1607 (2012)
- [3] F. M. Grosche, *Physik Journal*, Februar 2016, S. 29
- [4] R. P. Dias und I. F. Silvera, *Science* **355**, 1579 (2017)
- [5] M. I. Eremets und I. A. Troyan, *Nat. Mater.* **10**, 927 (2011)
- [6] A. P. Drozdov et al., *Nature* **525**, 73 (2015); R. Hackl und B. Büchner, *Physik Journal*, November 2015, S. 22