

WODÓR I UKŁADY METAL–WODÓR W OBSZARZE WYSOKICH CIŚNIEŃ

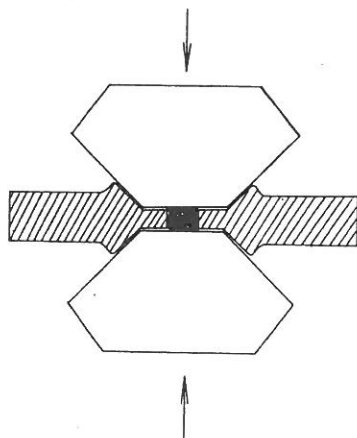
Bogdan Baranowski

*Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk
ul. Kasprzaka 44/52, 01–224 Warszawa*

Jednym z niespełnionych marzeń chemików i fizyków jest uzyskanie metalicznego wodoru. W tablicy pierwiastków zaproponowanej przez Mendelejewa wodór jest umieszczony w grupie metali alkalicznych, można było więc oczekiwać, że będzie zachowywał się podobnie jak te metale. Dyskusję nad metalicznym wodorem rozpoczęli w 1935 roku Wigner i Huntington, w pracy zaczynającej się słowami: *Jeżeli utworzymy siatkę krystaliczną złożoną z atomów wodoru, będzie to siatka metalu* [1]. Lecz jak stworzyć taką siatkę? Niezbędne jest stosowanie bardzo wysokich ciśnień – wartość ciśnienia, którego oszacowanie jest przypisywane Wignerowi, powinna wynosić 0.5 Mbar. Jeśli wziąć pod uwagę, że najwyższe osiągnięte wówczas wartości zawierały się w zakresie kbar, staje się jasne, że „metalizacja” wodoru pozostawała wtedy poza zasięgiem możliwości doświadczalnych. Zainteresowanie uzyskaniem metalicznego wodoru znacznie wzrosło po opublikowaniu w 1968 roku przez Ashcrofta [2] stwierdzenia, iż metaliczny wodór powinien być nadprzewodnikiem w temperaturze pokojowej. Prace późniejsze potwierdziły ten wynik, zaś oszacowania wartości ciśnienia niezbędnego do metalizacji wahały się w granicach od 0.5 Mbar (Wigner) do 15 Mbar (Alder) [3]. Podejmowano liczne próby „metalizacji” doświadczalnej: w 1937 roku Ubbelohde, pod wpływem pracy Wignera i Huntingtona, podjął próbę wytłumaczenia zachowania się wodoru w wodorku palladu jako metalicznej odmiany tego pierwiastka [4]. Na interesujące właściwości tego związku wskazywał już ponad 130 lat temu jego odkrywca Graham, który tak dużą zawartość wodoru w palladzie traktował jako formę metaliczną pierwiastka i nazwał ją *hydrogenium* [5]. Ubbelohde, znając wyniki Bridgmana dotyczące ściśliwości palladu, pozwalające na oszacowanie dylatacji sieci wodorku palladu (9% zwiększenie objętości metalu) i przy założeniu symetryczności równania stanu wywnioskował, że niezbędne ciśnienie powinno wynosić $2 \cdot 10^5$ atm. Wyniki zostały opublikowane w pracy *O metalicznym zachowaniu się wodoru w palladzie* [4], której już tytuł sugeruje uzyskanie metalicznej formy wodoru. W 1956 roku Alder, przeprowadzając badania oddziaływania fali uderzeniowej z wodorkiem glinowo-litowym, stwierdził metaliczne zachowanie się tego związku [6]. Interpretacja otrzymanego wyniku była błędna, ponieważ wskutek działania fali uderzeniowej wodorek ulegał rozkładowi i za własności metaliczne odpowiedzialny był powstały metal. Jednak sprostowanie nigdy nie zostało opublikowane. Następnym badaczem, przekonanym, że otrzymał metaliczny wodór, był Vereshchagin. Wyniki przeprowadzanych doświadczeń otrzymane w 1974 roku, ogłoszone rok później, były również błędnie zinterpretowane [7]. Dane dotyczące doświadczeń nad „metalizacją” można znaleźć w pracach Mao i Silvery pochodzących z 1989 roku i dalszych, opublikowanych w ostatnich kilku latach. Określenie „metalizacja” jest zawarte w tytułach tych prac: *Infrared Reflectance Measurements of the Insulator–Metal Transition in Solid Hydrogen*, Phys. Rev. Lett., **64** (4) 1990, (H. K. Mao, R. J. Hemley i M. Hanfland), *Onset of Metallization and Related Transitions in Solid Hydrogen*, Phys. Rev. Lett., **67** (4) 1991, (E. Kaxiras, J. Broughton, R. J.

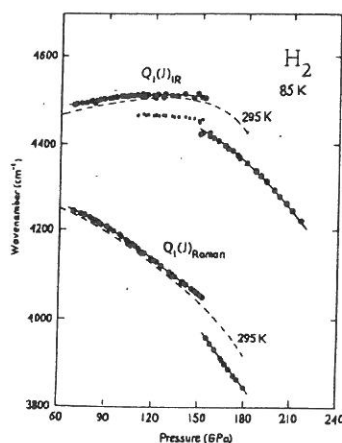
Hemley), *Spectroscopic Investigations of the Insulator–Metal Transition in Solid Hydrogen*, w książce „Molecular Systems Under High Pressure”, pod redakcją R. Pucciego i G. Piccitto, wydanej przez Elsevier Science Publishers B.V. (North-Holland) 1991, (R. Hemley, H. Mao i M. Hanfland), czy wreszcie w pracy *Towards Metallic Hydrogen at High Pressure*, opublikowanej jak wyżej (I. F. Silvera, J. H. Eggert, K. A. Goettel i H. E. Lorenzana).

W jaki sposób są przeprowadzane badania wodoru pod wysokimi ciśnieniami? Schemat aparatury przedstawia rysunek 1.



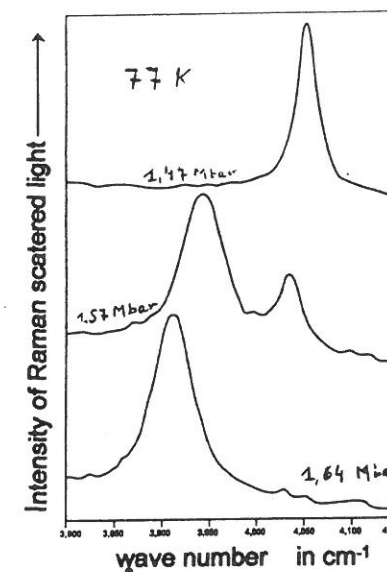
Rys. 1. Schemat aparatury stosowanej w badaniach ciśnieniowych

Próbka o objętości ułamka mm^3 , otoczona tzw. „gasketem” (metalowa płytka z otworem), jest umieszczona między dwoma diamentowymi kowadełkami i poddawana działaniu bardzo wysokich ciśnień, rzędu milionów atmosfer (rekordowe osiągnięcie: $\sim 4 \cdot 10^6$ bar). Po osiągnięciu wysokiego ciśnienia wykonuje się badania optyczne.



Rys. 2. Wpływ ciśnienia na położenie przejścia wibronowego w wodorze. Punkty pomiarowe dotyczą wyników uzyskanych dla widma ramanowskiego i widma w zakresie podczerwieni, w $T = 85$ K. Linia przerywaną zaznaczono wyniki otrzymane w $T = 295$ K

W 1988 roku, badając wpływ wysokich ciśnień (zakres 60–210 GPa) na położenie przejścia wibronowego wodoru, wykryto przy ciśnieniu 150 GPa istnienie nieciągłości rzędu 100 cm^{-1} (rys. 2) [8]. Takiego efektu nie obserwowano w stałym wodorze pod żadnym ze stosowanych uprzednio ciśnień. Nasuwał się więc wniosek, że przyczyną obserwowanej nieciągłości może być „metalizacja”. Jaki jest charakter obserwowanego przejścia? Na rysunku 3 są przedstawione wyniki badań spektroskopowych.

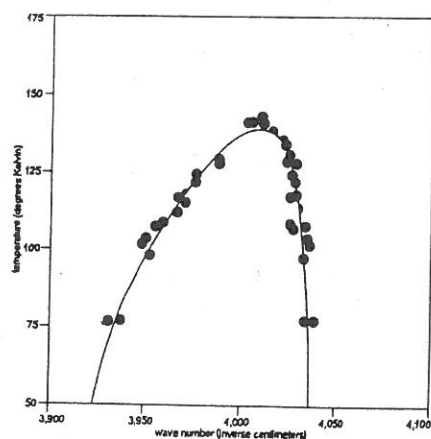


Rys. 3. Zmiana widma ramanowskiego wodoru w funkcji ciśnienia w $T = 77$ K

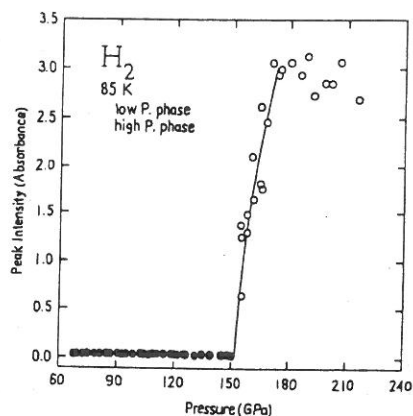
W stosowanym zakresie ciśnień istnieją dwie „czyste” fazy: niskociśnieniowa ($p = 1.47$ Mbar) z maksimum około 4.050 cm^{-1} i wysokociśnieniowa ($p = 1.64$ Mbar) z maksimum powyżej 3.900 cm^{-1} . Natomiast przy ciśnieniu $p = 1.57$ Mbar obserwujemy współistnienie dwóch faz, o czym świadczą dwa wyraźne maksima około 3.950 cm^{-1} i tuż poniżej 4.050 cm^{-1} . Przeprowadzone badania zależności zmian położenia maksimów w funkcji temperatury (przy stałym ciśnieniu) wskazują, że przejście wykazuje cechy charakterystyczne dla punktu krytycznego: początkowe współistnienie dwóch przejść wibronowych, wyraźnie rozdzielonych na skali liczb falowych, następnie – wraz ze wzrostem temperatury – stopniowe zmniejszanie się, aż do zaniku, odstępów energetycznych między położeniami maksimów charakteryzujących przejścia wibronowe [9]. Istnieje zatem możliwość ciągłego przejścia między obu fazami (rys. 4).

W latach 1988–1989 opublikowano serię prac nad „metalizacją” wodoru, poświęconych poszukiwaniom anomalii zmian współczynnika załamania, które świadczyłyby o istnieniu fazy metalicznej. Badania nie przyniosły oczekiwanych rezultatów: próbka otrzymanego „metalicznego” wodoru okazała się... przezroczysta. Kryterium odróżniania fazy metalicznej od niemetalicznej, zaproponowane przez Herzfelda w 1927 roku [10], nie znalazło potwierdzenia, co przesądziło o tym, że począwszy od przełomu lat 1991/1992 określenie „metalizacja” nie występuje w tytułach prac nad wodorem.

W 1992 roku [11] postawiona została hipoteza wyjaśniająca niezrozumiałe zachowanie przejścia wibronowego wodoru. Przejście to może być związane z radykalną zmianą symetrii w cząsteczce wodoru, np. wywołaną wewnętrznym przeniesieniem ładunku anion–kation, a więc następowałoby przejście w wodorek wodoru. Jakie argumenty przemawiają na korzyść tej hipotezy? Po pierwsze: zachowanie krytyczne przy przejściu do wodorku, czyli przebieg krzywej charakterystycznej dla wszystkich wodorków metali alkalicznych [12], również wodorku palladu i wodorku niklu. Po drugie: wodór w wodorkach metalicznych zachowuje się dwojako: jak anion, co obserwuje się w przypadku wodorków metali alkalicznych, lub jak e-kranowany proton w przypadku wodorków metali przejściowych. Po trzecie: wyniki badań przejść fazowych w wodorkach metali alkalicznych przeprowadzone pod bardzo wysokimi ciśnieniami [13]. Interpretacja równania stanu wodorków badanych do ciśnienia $3.6 \cdot 10^5$ atm wykazała, że jeśliby rozdzielić objętość początkowe związku na objętość metalu i objętość wodoru, to wodór H^- będzie wykazywać silną tendencję do zmniejszania swej objętości wraz z ciśnieniem. Zachowa się inaczej niż w wypadku wodoru w metalach przejściowych [13], w których objętość jest zbliżona do objętości charakterystycznej dla metalicznego wodoru. Jest ona poza tym praktycznie nieściśliwa. Wodór zachowuje się jak „twarda kulka” umieszczona w bardzo miękkim ośrodku i nie zmieniająca swej objętości pod wpływem ciśnienia. Postawione pytanie brzmi: czy wodór wobec siebie samego mógłby być równocześnie anionem i protonem? Jeśli odpowiedź jest twierdząca, znaczyłoby to, że istnienie wodorku wodoru jest możliwe. Należy więc poszukiwać takich właściwości, które potwierdziłyby jonowy charakter wodoru powyżej ciśnienia przejścia.



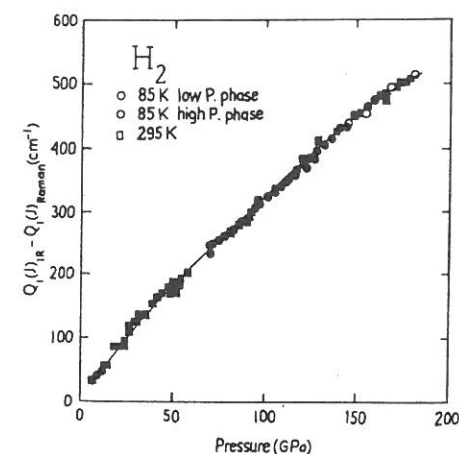
Rys. 4. Zmiany położenia maksimum przejścia wibronowego wodoru, charakterystycznego dla fazy niskociśnieniowej i wysokociśnieniowej w funkcji temperatury



Rys. 5. Zmiany absorpcji wibronu IR dla wodoru w funkcji ciśnienia

W 1993 roku opublikowano wyniki badań zmian natężenia pasma wodoru w widmie podczerwonym w zależności od ciśnienia (rys. 5) [14]. Przebieg krzywej wskazuje, że przy ciśnieniu około 150 GPa, przy którym występuje nieciągłość przejścia wibronowego, natężenie pasma wzrasta o około 3 rzędy wielkości. Następuje zatem zmiana w rozkładzie ładunku: wodór przestaje być symetryczną cząsteczką kowalენტną, zaczyna wykazywać heterogeniczność

ładunkową; powstaje w pewnym sensie dipol. Otrzymane wyniki potwierdzają koncepcję wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku, choć istnieje pogląd alternatywny: mamy do czynienia z przeniesieniem ładunku między dwiema cząsteczkami H_2 , a więc z międzycząsteczkowym przeniesieniem ładunku. Jeśli słuszną byłaby idea wskazująca na międzycząsteczkowe przeniesienie ładunku, to trudno byłoby wyjaśnić wyniki danych spektroskopowych, tzn. brak nieciągłości na krzywej przedstawiającej zmianę $Q(J)_{IR} - Q(J)_R$ w funkcji przyłożonego ciśnienia przy $p = 150$ GPa (rys. 6).

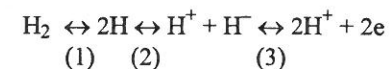


Rys. 6. Zmiana $Q(J)_{IR} - Q(J)_R$ w funkcji przyłożonego ciśnienia przy $p = 150$ GPa

Niezależnie od proponowanych wyjaśnień, panuje zgodność co do tego, że następuje radykalne przejście elektronowe. Koncepcja złamania symetrii cząsteczki nie przeczy ogólnie przyjętemu poglądom i znajduje zwolenników [15, 16]. Jeśli, istotnie, istnieje wodorek wodoru, oznacza to, że metalizacja wymaga stosowania ciśnień z zakresu TPa, ponieważ struktury jonowe są bardzo trwałe. Potwierdzeniem tego są wyniki badań nad wodorkiem cezu, na podstawie których można stwierdzić, że przy ciśnieniach $2 \cdot 10^6$ Pa nie obserwuje się śladu metalizacji; wodorek jest nadal strukturą jonową [16].

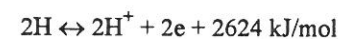
Dla powyższego tworzywa jonowego proponowane są następujące nazwy: *wodorek wodoru* (Baranowski) [11], *wodorek protium* (Ashcroft) [15], *wodorek proton* (Ruoff) [16].

Poniżej są przedstawione możliwe etapy reakcji przekształcania cząsteczki wodoru oraz odpowiadający im wydatek energetyczny reakcji [17]:



- (1) \Rightarrow 432 kJ/mol (dysocjacja wodoru)
 (2) \Rightarrow 1240 kJ/mol (wodorek wodoru)
 (3) \Rightarrow 1384 kJ/mol (prymitywna metalizacja),

co daje:



Dane wskazują, że przejście od atomowego wodoru do prymitywnej metalizacji jest „podwójnie kosztowne” w stosunku do tworzenia wodorku wodoru.

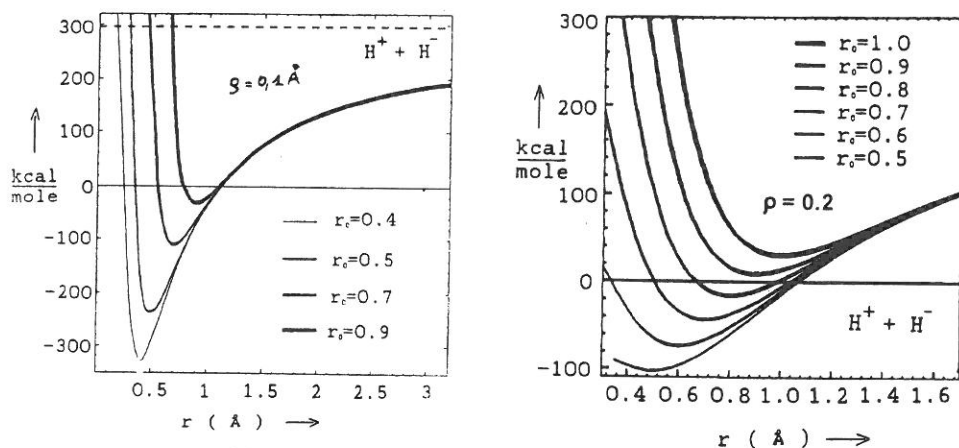
Podwyższenie ciśnienia oznacza podwyższenie potencjału chemicznego stałego wodoru. Zmiana następuje w sposób ciągły. Dochodzimy do granicy, kiedy możliwe staje się utworzenie wodorku wodoru, ale nie wodoru metalicznego. Wydaje się, że sól wodorowa powinna być etapem pośrednim między wodorem homopolarnym a wodorem metalicznym. Do podobnych wniosków, tzn. istnienia etapu jonowego przed osiągnięciem metalizacji, doszedł Ashcroft [15] na podstawie rozważań teoretycznych nad metalizacją wodoru. W obliczeniach minimum energii, dla którego metalizacja byłaby spełniona, uwzględniono – oprócz postaci całkowicie zjonizowanej, metalicznej wodoru – również udział jonowy. W wyniku otrzymano znacznie większą wartość promienia, przy którym osiągnięte zostałyby metastabilne minimum jonowe, niż w wypadku studni potencjału obliczonej dla metalicznego wodoru. Co więcej – minimum jest głębsze dla wodorku niż dla metalicznego wodoru.

Wiązanie chemiczne w homopolarniej cząsteczce wodoru jest dużo silniejsze niż oddziaływanie między cząsteczkami w sieci krystalicznej. Czy możliwe jest zatem przejście od wiązania kowalentnego do jonowego? Odpowiedź sugerują proste obliczenia krzywej Morse'a dla układu $H^+ + H^-$ [18]. W obliczeniach przyjęto następujący opis potencjału:

$$V = V_1 + V_2 + V_3,$$

gdzie: $V_1 = V_{ion} + V_{aff}$ (energia wytworzenia $H^+ + H^-$, równa 296.15 kcal/mol), $V_2 = V_{coul} = -e^2/r$ (oddziaływanie kulombowskie między jonami), $V_3 = b e^{-r/\rho}$ (człon opisujący odpychanie), $b = \rho/r_0 (e^2/r_0) e r_0/\rho$.

W obliczeniach dla wartości ρ przyjęto taki rząd wielkości, jak proponowany dla wodorków metali alkalicznych (rys. 7).



Rys. 7. Krzywe Morse'a dla układu $H^+ + H^-$ odpowiadające różnym wartościom odległości równowagowej r_0 ; w obliczeniach przyjęto $\rho = 0.1 \text{ \AA}$ oraz $\rho = 0.2 \text{ \AA}$

Dla ustalonego ρ , wraz ze zmniejszeniem odległości równowagowej obniża się minimum energii równowagowej, skrajnie nawet do -300 kcal/mol (energia tworzenia wynosi około 200 kcal/mol). Jeśli zwiększamy ciśnienie, przebieg krzywej energii potencjalnej odpowiada początkowo homopolarnemu wodorowi i nie można wykluczyć, że przy dostatecznie małej odległości międzyatomowej korzystniejszy będzie przeskok na krzywą Morse'a, charakterystyczną dla układu jonowego.

Wodór w układzie periodycznym Mendelejewa znajduje się w grupie metali alkalicznych. Jakie są cechy wspólne tych pierwiastków?

1. Jednowartościowość z dużym powinowactwem do chlorowców (HCl, LiCl).
2. Podobne wartości powinowactwa elektronowego: H – 0.75 eV, Li – 0.62 eV, Cs – 0.47 eV).
3. Jeden elektron zajmuje zewnętrzną orbitę.

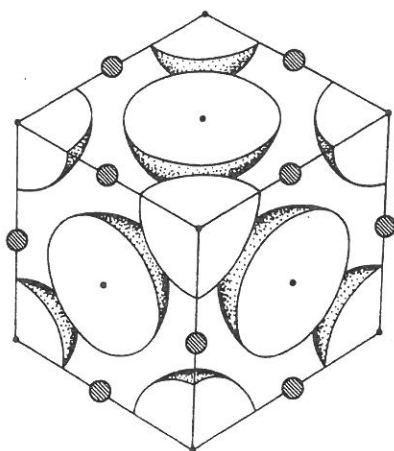
Istnieją również znaczne podobieństwa wodoru do pierwiastków VII grupy, do chlorowców, tzn.:

1. Energie jonizacji są podobne: dla H wynosi 13.6 eV, dla F – 17.42 eV, zaś dla I – 10.45 eV.
2. Chlorowce, podobnie jak i wodór, tworzą dwuatomowe, kowalentne stabilne cząsteczki, występujące zarówno w stanie gazowym, ciekłym, jak i stałym.
3. Pierwiastki tej grupy (i wodór) mają stabilną formę gazów szlachetnych po dodaniu jednego elektronu, choć różnią je odmienne wartości powinowactwa elektronowego, które dla H wynosi 0.75 eV, dla F – 3.34 eV, zaś dla I – 3.06 eV.
4. W związkach organicznych zastąpienie atomu wodoru przez atom chlorowca nie powoduje radykalnych zmian we własnościach tych związków.
5. Wszystkie pierwiastki tej grupy wykazują niską temperaturę topnienia.

Dlatego są proponowane w literaturze układy okresowe odmienne od układu Mendelejewa. W tablicy zaproponowanej przez J. Thomsena wodór nie jest przypisany jednoznacznie do chlorowców czy do metali alkalicznych. Przypisuje mu się pozycję pośrednią. Na konieczność uwzględnienia udziału jonowego i kowalentnego zwracano uwagę jeszcze w latach 20. i 30., w pracach teoretycznych Hunda i Mullikena. Również L. Pauling (1960) oszacował, że w cząsteczce wodoru 8% wiązania ma charakter jonowy. Dla rozważanego problemu najważniejsze jest to, że z punktu widzenia chemii kwantowej przejście od wiązania polarnego do jonowego może odbywać się w sposób ciągły, a więc nieciągłe przejście wiązanie jonowe – wiązanie kowalentne nie jest koniecznością. Czy zatem jest możliwe przejście w wodorze z wiązania kowalentnego w jonowe? Jak zachowa się badany układ pod bardzo wysokim ciśnieniem, kiedy jego gęstość jest nawet dziesięć razy większa niż gęstość pod normalnym ciśnieniem? Wyniki obliczeń kwantowych przeprowadzone dla wodoru pod normalnym ciśnieniem (Heitler, London, Kołos) wykazały, że nie są potrzebne żadne jonowe odmiany wodoru, by uzyskać dla tych warunków pełną zgodność obliczeń z doświadczeniem.

Według niektórych opinii, jeśli istnieje wodorek wodoru, to nie powinno się obserwować przejścia wibronowego. Dane liczbowe dla odmiany wodoru ($H^+ - H^-$) można odnaleźć w książce G. Herzberga, choć nie ma żadnej informacji o natężeniu przejścia i jego częstotliwości. Zakres energii przejścia jest większy od wartości energii dysocjacji – musiałby to być zatem stan wzbudzony o bardzo wysokiej energii, a więc bardzo nietrwały.

Na rysunku 8 jest przedstawiona struktura wodorku wodoru, odmiany z podsięcią wodoru dodatniego i wodoru ujemnego, zaproponowana przez Ashcrofta.



Rys. 8. Proponowana struktura wodorku wodoru. Małe kulki (zakreskowane) oznaczają proton, duże – jon H^-

Przejście w rozdzieloną siatkę anionową i protonową może nastąpić przy wysokim ciśnieniu, zaś widm należałoby szukać w części fononowej.

Kiedy wodór stanie się metalem? Nadal nie ma odpowiedzi na to pytanie, choć wielu badaczy usilnie dąży do zrealizowania tego celu.

Literatura

- [1] E. Wigner, H. B. Huntington, *J. Chem. Phys.*, **3** (1935) 764
- [2] N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Letters*, **21** (1968) 1748
- [3] B. Baranowski, *Z. Chem.*, **13** (1973) 281
- [4] A. R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **159A** (1937) 306
- [5] T. B. Flanagan, Engelhard, *Ind. Techn. Bull.*, **7** (1966) 9
- [6] B. J. Alder, R. H. Christian, *Disc. Farad. Soc.*, **22** (1956) 44
- [7] L. F. Vereshchagin, E. N. Yakovlev, Yu. A. Timofeev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis. Red.*, **21** (1975) 190, 643
- [8] R. J. Hemley, H. K. Mao, *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988) 857
- [9] R. J. Hemley, H. K. Mao, *Science*, **249** (1990) 391
- [10] K. F. Herzfeld, *Phys. Rev.*, **29** (1927) 701
- [11] B. Baranowski, *Polish J. Chem.*, **66** (1992) 1737
- [12] A. W. Szafranski, E. Keller, E. V. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96** (1992) 995
- [13] B. Baranowski, M. Tkacz, S. Majchrzak: *Pressure Dependence of Hydrogen Volume in Some Metallic Hydrides*, w „Molecular Systems under High Pressure” pod redakcją R. Pucciego i G. Piccino, Elsevier, 1991, str. 139
- [14] M. Hanfland, R. J. Hemley, H. K. Mao, *Phys. Rev. Lett.*, **70** (1993) 3760
- [15] N. W. Ashcroft w „Elementary Processes in Dense Plasmas”, wyd. S. Ishimaru i S. Ogata, Addison-Wesley Publ. Comp. New York, 1995, str. 251
- [16] K. Chandehari, H. Luo, A. L. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2264 (1995)

[17] B. Baranowski, *Polish J. Chem.*, **69** (1995) 981

[18] B. Baranowski, *Chemical Approach to the Formation of Hydrogen Hydride*. Proceedings of the XV AIRAPT Conference, Warsaw, 1995 (w druku)

Dyskusja

- Prof. T. Luty: *Analogia wodoru do halogenów jest niestykanie interesująca. Jod jest lepiej poznany pod względem mechanizmu przejścia fazowego pod wysokimi ciśnieniami, jest metaliczny. Większość badaczy wierzy, że mechanizm przejścia fazowego odbywa się z udziałem stanu z przeniesieniem ładunku, zaś przeniesienie ładunku następuje między dwoma cząsteczkami. Jest to rodzaj dynamicznego przeniesienia ładunku, które staje się statyczne w przejściu fazowym. Tak, jakby niestabilność była wywołana oscylacyjnymi drganiami nie-w-fazie, czyli nierównoważnością cząsteczek. Nie można wtedy używać argumentu, że nie jest możliwe przejście między cząsteczkami identycznymi, ponieważ one takie nie są – są różne w okresach drgań nie-w-fazie. Dzięki takiemu przejściu np. jod przechodzi do struktury atomowej. Być może również i widma, które pokazywał Pan Profesor, na których występuje najpierw jedno maksimum, potem dwa i wreszcie znów jedno, świadczą także o tym, że wytwarzana jest struktura z dwiema nierównocennymi cząsteczkami.*
- Prof. B. Baranowski: *Kontrargumentem jest krzywa ciągła zmian $Q(J)_{IR} - Q(J)_R$ w funkcji ciśnienia.*
- T. L.: *W widmie IR pasma nie ma, pojawia się natomiast w przejściu fazowym.*
- B. B.: *Nie. Jest zmiana struktury, pojawia się nieciągłość.*
- T. L.: *A intensywność?*
- B. B.: *Intensywność absorpcji w funkcji ciśnienia zmienia się o kilka rzędów wielkości.*
- B. B.: *Komentarz: Niektórzy sądzą, że istnieją cząsteczki wodoru różniące się odległościami międzyatomowymi. Już wówczas istnieje pewna heterogeniczność. Istnienie krzywej ciągłej wyklucza istnienie przejścia spektralnego. Nie ma punktu krytycznego przy przejściach fazowych I rodzaju w stanie stałym. Jest to problem do dyskusji: czy mamy do czynienia z punktem krytycznym, czy z punktem trójkrytycznym? Problem diagramu fazowego nie jest rozstrzygnięty ze względu na bliskość punktu trójkrytycznego i punktu potrójnego. Natomiast nie są podważane dane doświadczalne – ciągły przebieg zależności $\Delta Q = f(p)$.*
- Prof. J. Janik: *Czy obliczenia oparte na rozszerzeniu obliczeń Kołosa mogą dać jakieś nowe wyniki?*
- B. B.: *Kołos widzi cząsteczkę wodoru taką, jaka ona jest. Trzeba by wykonać obliczenia kwantowe narzucając – jako warunek brzegowy – ściśnięcie, a to prawdopodobnie nie jest proste.*
- Prof. Z.R. Grabowski: *Na przebiegach z nieciągłością są przedstawione dwie krzywe, natomiast wodór ma tylko jedno drganie. Co przedstawia druga krzywa?*
- B. B.: *Oddziaływanie z diamentem.*
- Z R. G.: *Dla cząsteczki dwuatomowej, przy zwiększaniu ciśnienia powinno zachodzić tylko podwyższenie częstości oscylacyjnej. Tu zaś obserwujemy jeszcze załamanie, a następnie obniżenie. To załamanie może być wyjaśnione tylko oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, które osłabiają*

- wiązanie. Tak jest w cząsteczce jodu, kiedy następuje przejście do struktury atomowej. To by oznaczało, że w miejscu, gdzie występuje maksimum na krzywej częstości, tam oddziaływania międzycząsteczkowe poważnie osłabiają wiązanie dwóch cząsteczek. To jest dosyć istotne, gdy przechodzimy do oddziaływań przy wysokich ciśnieniach: oddziaływanie międzycząsteczkowe staje się porównywalne z oddziaływaniami wewnątrz cząsteczki. Dlatego wydaje mi się prawdopodobniejsze przeniesienie elektronu między dwiema cząsteczkami wodoru, bo H_2^+ i H_2^- są termodynamicznie trwalsze niż H^+ i H^- . Dodatkowo, zakrzywienie zależności wydaje się wskazywać na to, że mamy do czynienia z bardzo silnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi.*
- B. B.: *Oczywiście, tak. Przebieg krzywej wyjaśniono nie zmianą długości wiązania, lecz właśnie oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Autorowi nie było potrzebne naruszenie odległości międzyatomowych w cząsteczce H_2 do zinterpretowania przebiegu krzywej.*
- Dr hab. M. Soroka: *Jeśli już wszyscy dążą do tego, by mieć metaliczny wodór, to powinno się inaczej wykonać doświadczenie. Doświadczenia z takim zwykłym wodorem, moim zdaniem, są skazane na niepowodzenie, ponieważ stosowanie wysokich ciśnień jest skuteczne wówczas, gdy działanie dotyczy układów z poważnymi zawadami stereoselektywnymi – ciśnienie wymusza reakcję. W wypadku wodoru cząsteczkowego, nawet przy możliwie najwyższych ciśnieniach, nie oczekiwałbym takich zmian. Powinno się wziąć do doświadczeń wodór atomowy, który poddany działaniu wysokiego ciśnienia przejdzie w formę metaliczną.*
- B. B.: *Pan jest chemikiem? Jeśli zbliżać dwa atomy wodoru z nieskończoności ku sobie, to przecież wiadomo, co powstaje. Również znamy skutek takiego zbliżania w wypadku atomów litu – wtedy powstaje metal.*
- M.S.: *No, tak, ale to była pewna idea. Eksperyment ciśnieniowy trzeba zaranżować inaczej.*
- B. B.: *Oczywiście. Przede wszystkim trzeba by zmusić wodór do tego, żeby nie łączył się w H_2 .*
- M. S.: *Na koniec chcę zadać jeszcze jedno pytanie: Od ilu atomów uznajemy, że mamy już stan metaliczny?*
- B. B.: *Opublikowano kilka prac na ten temat, są łatwo dostępne i dotyczą zarówno doświadczeń, jak i symulacji.*