

На правах рукописи



Саитов Ильнур Миннигазыевич

**Образование проводящего состояния  
кристаллического и разогретого плотного водорода  
при сверхвысоких давлениях;  
первопринципное исследование**

Специальность 1.3.3. Теоретическая физика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Объединённом институте высоких температур РАН (ОИВТ РАН).

**Научный консультант:** **Норман Генри Эдгарович**  
д-р физ.-мат. наук, профессор, главный научный сотрудник, НИУ «Высшая школа экономики»

**Официальные оппоненты:** **Титов Анатолий Владимирович**  
д-р физ.-мат. наук, с.н.с., руководитель отделения перспективных разработок, НИЦ «Курчатовский Институт» – ПИЯФ

**Дремов Владимир Владимирович**  
д-р физ.-мат. наук, зам. начальника отделения физических и математических моделей и прикладных программ, РФЯЦ-ВНИИТФ им. академика Е.И. Забабахина

**Рыльцев Роман Евгеньевич**  
д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории неупорядоченных систем, Институт металлургии УрО РАН

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, (ИФВД РАН)

Защита состоится «19» декабря 2023 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета 24.1.223.02 при Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН по адресу: 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38, корп. 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИОФ РАН <https://diss.gpi.ru/all/>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.1.223.02  
канд. физ.-мат. наук  
тел.: +7 (499) 503-8777 доб. 1-47



Т.Б. Воляк

## Общая характеристика работы

Диссертация посвящена развитию метода квантовой молекулярной динамики (КМД) и, в основном, его применению к исследованиям экстремальных состояний вещества. В рамках единого подхода рассматриваются уравнение состояния, электропроводность, коэффициент отражения, электронная и пространственная структура. Один и тот же подход используется при изучении таких различных веществ как кристаллический и разогретый плотный водород и неидеальная плазма ксенона.

**Актуальность.** В конце XX века и в XXI веке возникли возможности экспериментального исследования веществ при сверхвысоких (мегабарных и выше) давлениях в широком диапазоне температур от криогенных до десятков тысяч градусов. Для этого использовались ударные волны, алмазные наковальни, короткоимпульсные мощные лазеры, Z-пинч. Особое внимание уделяется водороду в различных агрегатных состояниях в широком диапазоне температур. Для изучения свойств неидеальной плазмы часто использовался ксенон как удобное модельное вещество для исследования широкого диапазона свойств при различных параметрах неидеальности.

Первой работой, в которой был экспериментально зафиксирован фазовый переход первого рода в разогретом плотном веществе, стала статья Фортова, Илькаева, Мочалова и др. [1], вышедшая в 2007 году. Эксперимент проведен в РФЯЦ, объектом исследования выбран дейтерий. Использовался метод реверберации ударной волны в образце. В диапазоне значений давлений  $P=127-150$  ГПа и плотности  $\rho=1.36-1.78$  г/см<sup>3</sup> был обнаружен пологий излом зависимости  $P(\rho)$ , близкий к скачку плотности в 20%, и резкий рост значения электропроводности более чем на 5 порядков. Полученный результат был интерпретирован как указание на фазовый переход первого рода, близкий к плазменному фазовому переходу.

Следующие экспериментальные наблюдения фазового перехода были проведены Сильверой и его учениками в Гарварде [2, 3]. Применялась другая техника: ударная волна, запущенная импульсом лазера в образце водорода, предварительно сжатом в ячейке с алмазной наковальней. Та же техника использовалась в работе [4]. Краткий обзор теоретических и экспериментальных работ по этому фазовому переходу представлен в [5].

В работе 2015 года [6] представлены результаты серии экспериментов по динамическому сжатию жидкого дейтерия на Z-машине Сандийских национальных лабораторий. На образование металлической фазы указывает резкое увеличение коэффициента отражения дейтерия, что в свою очередь однозначно связано с ростом проводимости в диапазоне давлений от 280 до 305 ГПа.

В эксперименте 2018 года [7], проведенном в Национальном комплексе лазерных термоядерных реакций (National Ignition Facility, NIF), были представлены результаты измерений отражения и поглощения лазерного излучения от жидкого дейтерия. Полученные данные указывают на возникновение металлического состояния, характеризующегося значениями коэффициента отражения выше 30%, при давлении около 200 ГПа и температуре ниже 2000 К.

Прогресс экспериментов, естественно, стимулировал теоретические исследования. Так совпало, что в это же время появились и суперкомпьютеры. Это позволило применить теорию функционала плотности (ТФП), КМД и другие квантовые методы в теории конденсированного состояния. Тогда как ранее для этих целей использовались только весьма приближённые подходы в рамках химической модели плазмы. Фундаментальность ТФП позволяет применять ее для изучения широкого спектра явлений, в том числе, для описания термодинамических и оптических свойств разогретого плотного вещества в области сверхвысоких давлений и температур [8–21].

Применение метода ТФП позволило существенно продвинуться в понимании механизма образования проводящего состояния разогретого плотного водорода/дейтерия, наблюдаемого в упомянутых ранее экспериментах. Фазовый переход во флюиде водорода был обнаружен в работах [8, 9].

Подходы ТФП и КМД стали мощным, развивающимся направлением теоретической физики. Они позволяют проводить моделирование объекта исследований, исходя из первых принципов, как говорят *ab initio*. Те же подходы *ab initio* применяются и для диагностики, т.е. для нахождения свойств созданных объектов исследований. Открывшиеся возможности, в свою очередь, стимулировали поиски подходов *ab initio* для новых объектов и свойств в теоретической физике.

### **Цели и задачи диссертационной работы**

1. Развитие подхода для расчета равновесных и метастабильных термодинамических и структурных свойств, электропроводности, плазменной частоты и коэффициента отражения веществ при сверхвысоких давлениях в рамках ТФП и КМД.

2. Исследование механизма образования полуметаллического состояния при сжатии молекулярного кристаллического водорода на основе расчета уравнения состояния, структурных и электронных свойств в рамках ТФП и КМД.

3. Определение параметров образования и структуры металлического молекулярного кристалла водорода при дальнейшем сжатии на основе расчета уравнения состояния, ПКФ, зонной структуры и электропроводности.

4. Определение параметров образования и структуры атомарной решетки кристаллического водорода в области сверхвысоких давлений на основе расчета уравнения состояния и ПКФ в рамках ТФП и КМД.

5. Определение области существования и структуры метастабильных состояний атомарного и молекулярного кристаллического водорода.

Определение минимального давления, при котором существует атомарная фаза.

6. Исследование уравнения состояния, структурных и оптических свойств разогретого плотного водорода в области экспериментально наблюдаемого перехода в проводящее состояние. Определение механизма перехода флюид–флюид.

7. Определение области существования метастабильных состояний разогретого плотного водорода.

8. Исследование электронных и оптических свойств плотной плазмы ударно сжатого ксенона. Расчет зависимости электропроводности и плазменной частоты от плотности. Исследование влияния неоднородности фронта ударной волны на коэффициент отражения для различных значений плотности, длин волн и углов падения.

### **Научная новизна**

1. Предложен метод, позволяющий самосогласованно описывать термодинамические, оптические и электронные свойства веществ при сверхвысоких давлениях в рамках КМД и ТФП. Расчет уравнения состояния проводится с учетом метастабильных состояний. ТФП используется для расчета диэлектрической проницаемости (ДП), которая является ключевой величиной, определяющей следующие параметры: электропроводность, плазменная частота, коэффициент отражения.

2. Выявлено образование полуметаллического состояния при сжатии молекулярного кристаллического водорода и определена область существования таких состояний на изотерме.

3. Исследована динамика перехода молекулярного кристаллического водорода из полуметаллического в металлическое состояние при сжатии. Показано, что этот переход является структурным.

4. Проведен расчет уравнения состояния, ПКФ и статической электропроводности кристаллического водорода в области перехода в проводящее атомарное состояние. Показано, что переход молекулярного

кристаллического водорода в атомарное состояние при сжатии является фазовым переходом первого рода.

5. Исследовано образование метастабильных состояний атомарного и молекулярного кристаллического водорода. Обнаружено перекрытие ветвей изотермы молекулярной и атомарной фаз кристаллического водорода, обусловленное существованием метастабильных состояний.

6. Предложен механизм фазового перехода флюид–флюид в разогретом плотном водороде на основе анализа результатов расчета уравнения состояния, ПКФ и электропроводности. Для анализа структурных изменений помимо ПКФ также рассматривается разность ПКФ при значениях плотности после и до фазового перехода при постоянной температуре. Показано, что природа фазового перехода сочетает ионизацию и изменение структуры.

7. Предложен метод получения метастабильных состояний в рамках ТФП и КМД, при котором определенным образом подбирались начальные конфигурации и проводилась релаксация рассматриваемой системы в микроканоническом ансамбле. Получена метастабильная ветвь изотермы молекулярного флюида водорода.

8. Используется выражение для продольного тензора ДП вместо формулы Кубо–Гринвуда, что приводит к заметному улучшению согласия с экспериментом. Данное расхождение возникает в силу неточности формулы Кубо–Гринвуда, при описании систем с нелокальным потенциалом взаимодействия в рамках ТФП. Исследовано влияние оптической неоднородности на отражательную способность плазмы ударно сжатого ксенона.

**Научная значимость** работы определяется тем, что свойства экстремальных состояний вещества ещё слабо изучены. Сведений часто просто нет. Даже там, где сведения имеются, результаты разных авторов зачастую противоречат друг другу. Противоречат друг другу некоторые как теоретические, так и экспериментальные данные. Не всегда есть

согласие между теорией и экспериментом. Особый интерес в этой новой области представляют такие эффекты, как фазовые переходы. Водород, казалось бы, простейший химический элемент, однако данные для него при высоких давлениях очень противоречивы.

**Практическая значимость** обусловлена тем, что свойства экстремальных состояний вещества определяют структуру, эволюцию и светимость звезд и больших планет. Для моделирования данных астрофизических объектов необходим точный расчет уравнения состояния в виде зависимости давления от температуры, плотности и состава. Ошибки в расчете уравнении состояния приводят, в частности, к недостоверным оценкам состава планет. В земных условиях экстремальные состояния вещества возникают в некоторых новых мощных энергетических установках. Знание термодинамических и оптических свойств разогретого плотного вещества необходимо для разработки и расчетов импульсного управляемого термоядерного синтеза, для реализации кластерного термоядерного синтеза, управляемого лазерного термоядерного синтеза, взаимодействия мощных лазерных и релятивистских электронных пучков с металлическими мишенями, разработки мощных импульсных источников света с определенными спектральными характеристиками, наномодификация поверхности лазерным излучением.

**Методология и методы исследования.** Используются методы квантового молекулярного моделирования: КМД в рамках ТФП. Для проведения расчетов электронной структуры и КМД используется псевдопотенциальное представление электронной подсистемы в базисе плоских волн, программно реализованных в пакете VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [22]. Проводится расчет давления, ПКФ, электропроводности. Для кристаллического водорода также рассчитывается зонная структура. Используемая параметризация обменно-корреляционного функционала для расчета давления и ПКФ – PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [23]. Для расчета электропроводности и

зонной структуры используется гибридный функционал HSE (Heyd–Scuseria–Ernzerhof) [24]. Расчеты выполнены на суперкомпьютерах МСЦ РАН, ОИВТ РАН и НИУ ВШЭ.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Предложенный подход для расчета термодинамических, структурных и оптических свойств является самосогласованным в рамках КМД и ТФП, поскольку все свойства определяются электронной плотностью.

2. Диэлектрический молекулярной кристаллический водород переходит в состояние полуметалла при изотермическом сжатии в области сверхвысоких давлений. Данный переход не является фазовым.

3. Полуметаллический молекулярной кристаллический водород переходит в металлическое состояние при дальнейшем изотермическом сжатии. Такой переход является структурным, но не фазовым.

4. Металлическое состояние атомарного кристаллического водорода возникает из молекулярного металлического состояния при дальнейшем изотермическом сжатии. Этот переход является фазовым переходом первого рода.

5. Существуют две области метастабильных состояний кристаллического водорода, сопутствующие переходу молекулярного кристалла в атомарный и обратно. Из-за этого возникает гистерезис зависимости давления от плотности, величина которого по давлению соответствует области существования метастабильных состояний.

6. Фазовый переход флюида водорода в проводящее состояние имеет плазменную природу, поскольку связан с частичной ионизацией молекул водорода и существованием плазменных колебаний.

7. Существуют метастабильные состояния разогретого плотного водорода в области параметров перехода в проводящее состояние. Форма изотерм включает сильное перекрытие по плотности стабильной и

метастабильной ветвей. Это дополнительно указывает на плазменную природу фазового перехода в разогретом плотном водороде.

8. Расчет диэлектрической проницаемости в рамках ТФП и КМД позволяет достичь удовлетворительного согласия с экспериментом по отражательной способности и электропроводности плазмы ксенона. Учет неоднородности фронта ударной волны улучшает это согласие.

**Степень достоверности результатов.** Результаты расчета исследованы на сходимость по параметрам используемой модели, что обуславливает их достоверность. Электронные свойства, такие как плазменная частота и электропроводность, и уравнение состояния определяются распределением электронной плотности, что указывает на их согласованность. Результаты численного моделирования оптические и электронных свойств водорода и плазмы ксенона, достаточно хорошо согласуются с данными эксперимента, что также дополнительно определяет их достоверность.

**Апробация результатов.** Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: Конференция молодых ученых «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений» (Сочи 2014, 2016, 2018, 2020, 2022); «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления» (Троицк 2015–2019); Международная тематическая конференция «Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны» (Саров 2015); «Метастабильные состояния и флуктуационные явления» (Екатеринбург 2017); VI Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии - ЛаПлаз-2020» (Москва 2020); XV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (Москва 2018); 15-й Российский симпозиум «Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования» (Новый Афон 2018); VI Ежегодный всероссийский молодежный научный форум “Open Science 2019” (Гатчина 2019); XLIX Международная звенигородская конференция по физике плазмы

и управляемому термоядерному синтезу (Звенигород 2022); «Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество» и «Уравнения состояния вещества» (Эльбрус 2014–2022); Научно-координационная сессия «Исследование неидеальной плазмы» (Москва 2014–2019, 2021, 2022); Workshops “Complex systems of charged particles and their interaction with electromagnetic radiation” (Москва 2014–2018); XXVI IUPAP Conference on Computational Physics - CCP2014 (Boston 2014); Strongly Coupled Coulomb Systems (Santa Fe 2014, Kiel 2017); The Sanibel Meeting on Quantum Chemistry, Dynamics, Condensed Matter Physics and their biological applications (St. Simons Island, GA 2015); Psi-k Conference (San Sebastian 2015); International Workshop on Warm Dense Matter (Kurashiki 2015, Vancouver 2017, Travemünde 2019); 19th Biennial APS Conference on Shock Compression of Condensed Matter (Tampa, Florida 2015); 16th International Conference on the Physics of Non-Ideal Plasmas (Saint-Malo 2018).

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 27 статьях в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК.

#### **Личный вклад автора**

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором. Автор принимал участие в обработке, анализе и обсуждении результатов, изложенных в настоящей работе, и в подготовке публикаций.

**Структура и объем диссертации.** Структура диссертации включает восемь оригинальных глав, заключение и библиографию. Логика расположения материала: после краткого введения в теорию функционала плотности в первой главе во второй формулируется схема вычислений, используемая в диссертации, претендующая на подход *ab initio*. Затем рассматривается ряд приложений от кристаллического водорода (главы 3 и 4) к разогретому плотному водороду (главы 5 и 6) и далее к неидеальной плазме ксенона (глава 8). Предварительно в главе 7 более детально, чем в

главе 2, представлен метод расчёта оптических свойств. Рассмотрение таких разных веществ, как водород и ксенон, и в столь разных агрегатных состояниях иллюстрирует универсальность подхода, развитого в диссертации.

Объём диссертации — 210 страниц, включая 48 рисунков и 3 таблицы. Библиография включает 247 наименований.

## Содержание работы

**Во Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана научная и практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

**Первая глава** содержит краткое введение в ТФП. **В разделе 1.1** рассматриваются уравнения Кона–Шэма и основные соотношения, используемые в ТФП. **В разделе 1.2** представлен краткий обзор используемых в ТФП обменно-корреляционных функционалов. **В разделе 1.3** рассматриваются уравнения Кона–Шэма для системы в периодических граничных условиях, решение которых находится в базисе плоских волн. Следует заметить, что в базисе плоских волн достаточно сложно описывать сильно локализованные электронные состояния с быстрыми колебаниями волновой функции на расстояниях, близких к сердцевине атома. Описание подобных состояний требует большого количества плоских волн в разложении периодической функции ячейки  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  и, следовательно, большого значения параметра ограничения базиса плоских волн  $E_{cut}$ , что резко замедляет вычисления. Для решения данной проблемы проводится разделение электронов на энергетически более глубокие электроны остова и валентные электроны. Для последних решается система уравнений Кона–Шэма с эффективным потенциалом, учитывающим влияние электронов сердцевины атома в рамках псевдопотенциального подхода, краткое описание которого представлено **в разделе 1.4**. Рассматривается метод потенциала

спроектированных присоединенных волн PAW, в рамках которого приведены выражения для основных операторов ТФП. В разделе 1.5 описан метод расчета сил и тензора напряжений, а также представлены формулы для определения данных параметров в рамках метода PAW.

Во второй главе представлена общая схема расчетов в рамках КМД и ТФП. Особое внимание уделено расчету оптических и электронных свойств таких как диэлектрическая проницаемость (ДП), коэффициент отражения, электропроводность и плазменная частота в рамках самосогласованного подхода.

В разделе 2.1 представлен метод расчета термодинамических, электронных и оптических свойств вещества. Траектории ионов с массами  $M_I$  находятся интегрированием уравнений движения Ньютона

$$M_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I}{dt^2} = \mathbf{F}_I \quad (1)$$

с силами  $\mathbf{F}_I$ , определяемыми на основе расчета электронной структуры.

Общая схема расчета, представленная на рис. 1, содержит центральный цикл, в котором на каждом шаге по времени параллельно рассчитываются координаты и скорости ионов, распределение плотности, волновые функции и уровни энергии электронов. Входными параметрами задачи являются геометрия расчетной ячейки, количество атомов, их начальные координаты  $\mathbf{R}_I(0)$  и скорости  $\mathbf{V}_I(0)$ .

Для заданной конфигурации атомов, находящейся в периодических граничных условиях, определяется решение системы уравнений Кона–Шэма в виде суммы плоских волн. Задается параметр обрезания базиса плоских волн  $E_{cut}$  сетка  $k$ -точек в зоне Бриллюэна [25].

Используется потенциал PAW. Для описания обменно-корреляционного взаимодействия вводится функционал с параметризацией PBE [23]. В качестве решения системы уравнений Кона–Шэма получаем распределение электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , электронные орбитали  $\varphi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  и соответствующие им уровни энергии  $E_{i\mathbf{k}}$ . На основе расчета энергии основного состояния  $E_0[\rho(r), R_I]$  рассчитываются силы

взаимодействия между ионами. Используя полученные силы, численно находится решение системы уравнений движения (1).

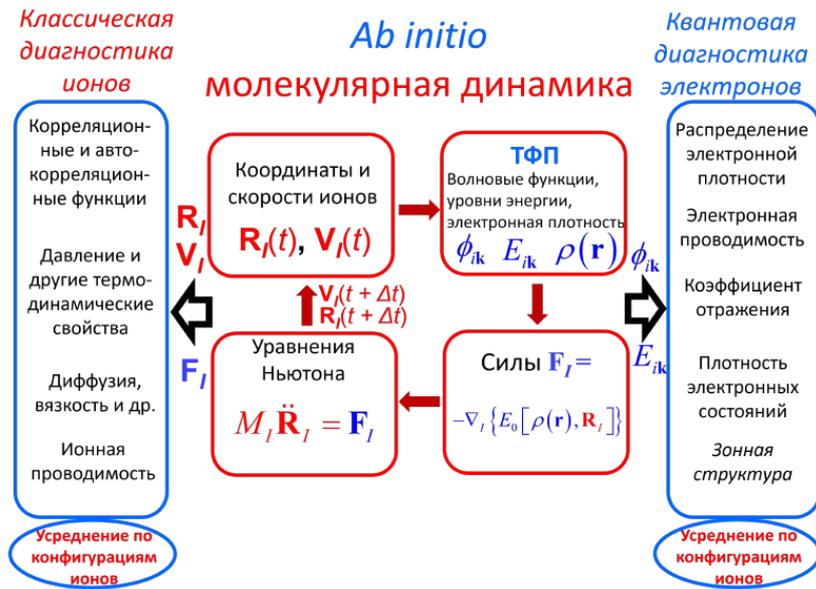


Рис. 1. Общая схема расчета в рамках квантового метода молекулярной динамики. Расчет зонной структуры (выделен курсивом) проводится для кристаллической решетки и не усредняется по времени в отличие от других параметров.

Расчеты проводятся для канонического ансамбля. Температура ионов регулируется посредством термостата Нозе–Хувера. Равная ей температура электронов задается как параметр распределения Ферми–Дирака, определяющего заселенность электронных уровней  $f_{ik}$ . Цикл продолжается до окончания заданного количества шагов по времени.

По координатам и скоростям ионов и силам на каждом шаге по времени для ионов находятся мгновенные значения корреляционных и автокорреляционных функций, давления, коэффициентов диффузии и вязкости, проводимости. Так как функционал энергии не содержит кинетическую энергию ионов, для определения полного давления вносится поправка в виде давления идеального газа ионной компоненты

$$P = (\rho_i / \mu) RT + P_{ext}, \quad (2)$$

где  $\rho_i$  – ионная плотность,  $\mu$  – молярная масса ионов,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура системы. Полученные результаты усредняются по набору равновесных ионных конфигураций, полученных

вдоль рассчитанной траектории. Колебания решетки кристалла усредняются по времени, после чего находится элементарная ячейка для полученной структуры. Для полученной решетки рассчитывается зонная структура. Таким образом, в отличие от других параметров, зонная структура не усредняется по конфигурациям, а находится для элементарной ячейки усредненной решетки. Поэтому на рис. 1 данный параметр выделен курсивом.

В разделе 2.2 представлена схема расчета оптических и электронных характеристик системы. При этом используется нелокальный функционал HSE [24], позволяющий более точно оценить ширину щели между связанными и свободными электронными состояниями.

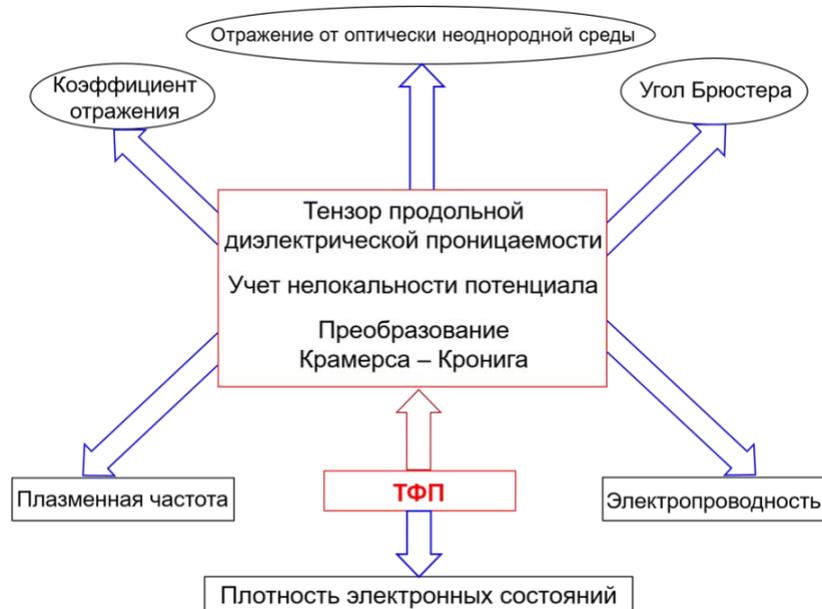


Рис. 2. Самосогласованный подход для расчета оптических и электронных свойств в рамках ТФП.

Оптические свойства определяются на основе расчета мнимой части ДП, для которой используется выражение для продольного тензора ДП в длинноволновом пределе [26]

$$\varepsilon_L^{(2)}(\omega) = \frac{1}{3} \cdot \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \frac{1}{|\mathbf{q}|^2} \sum_{i,j,\alpha,\mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} \cdot \left[ f(E_{i,\mathbf{k}}, T) - f(E_{j,\mathbf{k}+\mathbf{e}_{\alpha q}}, T) \right] \times \left| \langle u_{j,\mathbf{k}+\mathbf{e}_{\alpha q}} | u_{i,\mathbf{k}} \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_{j,\mathbf{k}+\mathbf{e}_{\alpha q}} - E_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega), \quad (3)$$

где  $\mathbf{q}$  – волновой вектор падающего излучения,  $\mathbf{e}_\alpha$  – единичный вектор, определяющий направление декартовой оси, соответствующей координате  $\alpha$ . Суммирование по индексу  $\alpha$ , умноженное на  $1/3$ , является усреднением по трём пространственным координатам.

Подход, предложенный для описания оптических и электронных свойств, представлен схематически на рис. 2. Основа подхода представлена в двух красных прямоугольниках. Мнимая часть ДП рассчитывается с использованием выражения (3), позволяющего корректно учитывать нелокальность используемого потенциала. Расчет действительной ДП, проводится посредством преобразования Крамерса–Кронига

$$\varepsilon^{(1)}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty d\omega' \frac{\varepsilon^{(2)}(\omega')\omega'}{(\omega')^2 - (\omega + i\eta)^2}, \quad (4)$$

где символ  $P$  обозначает нахождение интеграла в смысле главного значения (в пределе  $\eta \rightarrow 0$ ).

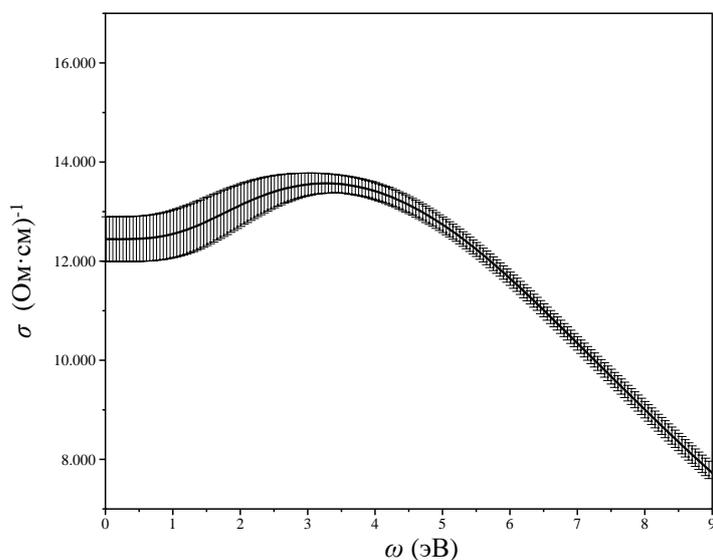


Рис. 3. Усредненная по ионным конфигурациям динамическая электропроводность флюида водорода при плотности  $1 \text{ г/см}^3$  и температуре  $1000 \text{ К}$ .

В пункте 2.2.1 приведено обсуждение метода расчета статической электропроводности в рамках ТФП. Влияние температурных эффектов на оптические свойства в рамках ТФП рассматривается в пункте 2.2.2. На рис. 3 представлена динамическая электропроводность  $\sigma(\omega)$  флюида водорода при температуре  $1000 \text{ К}$  и плотности  $1 \text{ г/см}^3$ , усредненная по 10 конфигурациям ионов. Для каждого значения частоты  $\omega$  рассчитано

значение дисперсии  $\Delta\sigma = \sqrt{\sigma^2 - \bar{\sigma}^2}$ , где верхняя черта обозначает усреднение значения по конфигурациям. Величина дисперсии связана с влиянием эффектов ионной температуры.

В пункте 2.2.3 приведен метод расчета плазменной частоты.

Более подробное описание теоретических основ расчета оптических свойств в рамках ТФП и учета влияния оптической неоднородности на коэффициент отражения представлено в главах 7 и 8 соответственно.

Методы, описанные в главе 2, использовались в работах [A1–A27].

В третьей главе рассматривается одно из приложений описанного ранее подхода для решения задачи о металлизации твердого водорода. Рассматривается механизм образования металлического кристаллического водорода, связанный с перекрытием зон проводимости и валентности, при котором кристалл водорода остается **молекулярным**. Представлены результаты расчета уравнения состояния, распределения электронной плотности и ПКФ в диапазоне  $P=302\text{--}626$  ГПа и температуре 100 К. Исследуется механизм проводимости на основе расчета зонной структуры и электропроводности. Рассматриваются две структуры с симметриями  $C2/c$  и  $Cmca$ .

В разделе 3.1 приведены параметры расчета в рамках КМД. Рассматривается область плотностей водорода от 1.14 до 1.56 г/см<sup>3</sup>. Количество частиц в расчетной ячейке, находящейся в периодических граничных условиях, 192. Начальная конфигурация является моноклинной с симметрией  $C2/c$  с 12 атомами водорода в элементарной ячейке. Параметры данной ячейки взяты из работы [27]. В зависимости от плотности частиц в расчетной ячейке траектории насчитывают от 10000 до 20000 шагов с шагом 0.5 фс, внутри которых выделяется от 1000 до 2000 конфигураций, по которым усредняются ПКФ. Расчеты проводятся для канонического ансамбля.

Решение системы уравнений Кона–Шема находится в базисе плоских волн с параметром обрезания  $E_{cut}$ , равным 1200 эВ. Число  $k$ -точек в зоне Бриллюэна выбиралось равным 27. Группы симметрии и элементарные

ячейки усредненных по времени структур определяются с использованием кода FINDSYM [28].

В разделе 3.2 представлены результаты расчета уравнения состояния и структуры кристаллического молекулярного водорода. Зависимость давления  $P$  от плотности  $\rho$  при температуре 100 К представлена на рис. 4. В диапазоне плотностей от 1.14 до 1.45 г/см<sup>3</sup> кристаллический молекулярный водород сохраняет моноклинную структуры C2/c (треугольники на рис. 4(a)). При значении плотности 1.47 г/см<sup>3</sup> происходит изменение структуры с моноклинной на ромбическую с группой симметрии Cmca с 4-мя атомами в элементарной ячейке (ромбы на рис. 4(a)). Следует заметить, что данный переход является структурным, так как происходит без скачка плотности.

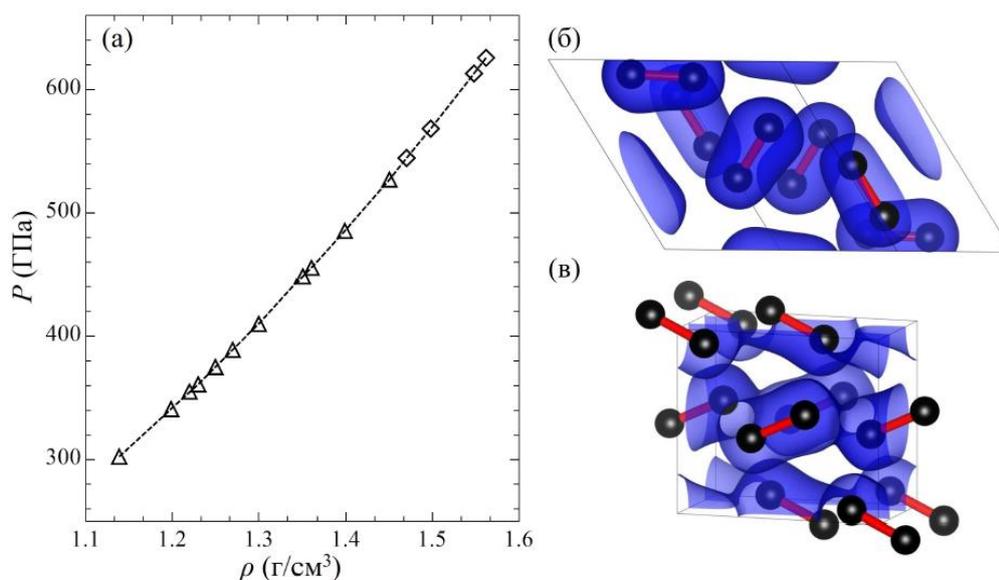


Рис. 4. (а) изотерма 100 К: треугольники соответствуют моноклинной структуре с симметрией C2/c, ромбы – ромбическая структура с симметрией Cmca. Пространственное расположение атомов водорода в элементарных ячейках структур C2/c (б) и Cmca (в). Синим изображена изоповерхность электронной плотности при значении  $0.8 \text{ \AA}^{-3}$ .

Пространственное расположение атомов водорода в элементарных ячейках с симметрией C2/c и Cmca-4 при значениях плотности 1.14 и 1.562 г/см<sup>3</sup> показано на рис. 4(б) и (в) соответственно. На молекулярный характер представленных структур указывает форма изоповерхности распределения электронной плотности, на рис. 4(б) и (в) соответствующая

значению  $0.8 \text{ \AA}^{-3}$ . При сжатии и переходе в структуру  $Cmca$  кристаллический водород остается молекулярным, при этом происходит увеличение значения электронной плотности в пространстве между молекулами и наблюдается перекрытие на уровне  $0.8 \text{ \AA}^{-3}$ , как это видно на рис. 4(в).

**В разделе 3.3** приведены результаты расчета зонной структуры  $C2/c$ . При сжатии до давления 361 ГПа происходит закрытие не прямой щели. Значение прямой щели при этом уменьшается до 2.5 эВ. Таким образом, в диапазоне давлений  $P=302-361$  ГПа кристаллический водород со структурой  $C2/c$  является непрямозонным полупроводником.

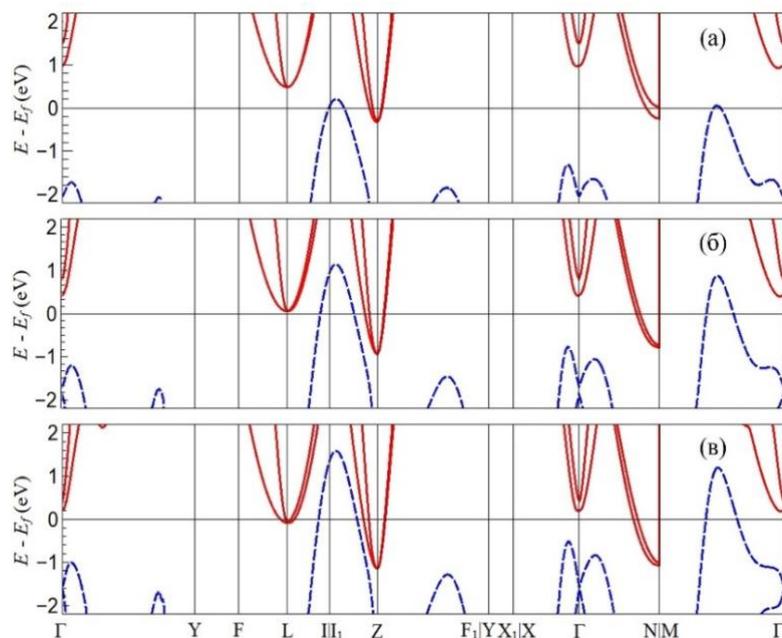


Рис. 5. Зонная структура при значениях давления (а) 389 ГПа, (б) 485 ГПа, (в) 527 ГПа. Красные сплошные линии соответствуют зоне проводимости, синие пунктирные линии – валентной зоне.

На рис. 5(а–в) представлены зонные структуры при давлениях 389, 485 и 527 ГПа соответственно. При сжатии до давлений выше 361 ГПа возникает перекрытие зоны проводимости и валентной зоны. При этом валентная зона становится частично незаполненной и за этот счёт зона проводимости оказывается частично заполненной. Как можно видеть из рис. 5(в) при возрастании давления до 527 ГПа величина перекрытия зон увеличивается до 2.7 эВ, величина прямой щели уменьшается до 0.654 эВ. Полученный профиль зонной структуры является характерным для полуметалла.

**В разделе 3.4** рассматривается зонная структура ромбической решетки  $Cmca-4$ . Как видно на рис. 6, в структуре  $Cmca-4$  при давлениях 544 и 626 ГПа возникает перекрытие валентной зоны и зоны проводимости, причем валентная зона оказывается частично незаполненной, а дно зоны проводимости – частично заполненным, так же как и в случае моноклинной структуры  $C2/c$  в диапазоне  $P=361–527$  ГПа. Однако в отличие от  $C2/c$ , в структуре  $Cmca$  происходит закрытие прямой щели. Таким образом, кристаллический молекулярный водород со структурой  $Cmca-4$  является металлом. Формирование металлического состояния связано с изменением структуры без скачка плотности на изотерме.

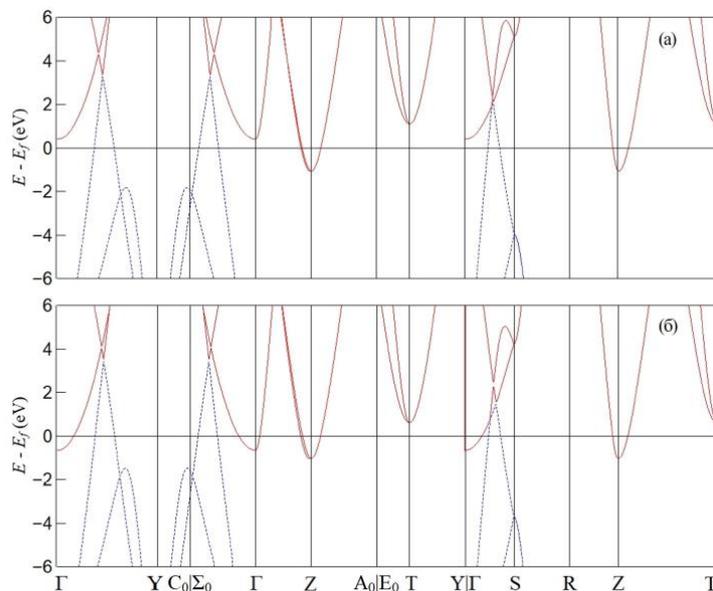


Рис. 6. Зонная структура при значениях давления (а) 544 ГПа, (б) 626 ГПа. Обозначения аналогичны представленным на рис. 5.

**В разделе 3.5** представлен анализ характера проводимости структур кристаллического водорода на основе зависимости прямой и непрямой щели от давления. Как видно на рис. 7, в диапазоне  $P=302–626$  ГПа можно выделить три области с различным типом проводимости. Моноклинная структура с симметрией  $C2/c$  при давлениях 302–361 ГПа является непрямозонным полупроводником. При давлениях выше 361 ГПа образуется полуметаллическое состояние структуры  $C2/c$ . При плотности  $1.47 \text{ г/см}^3$  и соответствующем давлении 544 ГПа происходит образование ромбической структуры с симметрией  $Cmca-4$  и закрытие прямой щели,

что указывает на металлический характер проводимости в диапазоне  $P=544-626$  ГПа. Полученное давление образования полуметаллического состояния структуры C2/c близко к экспериментально измеренному значению 350 ГПа [29].

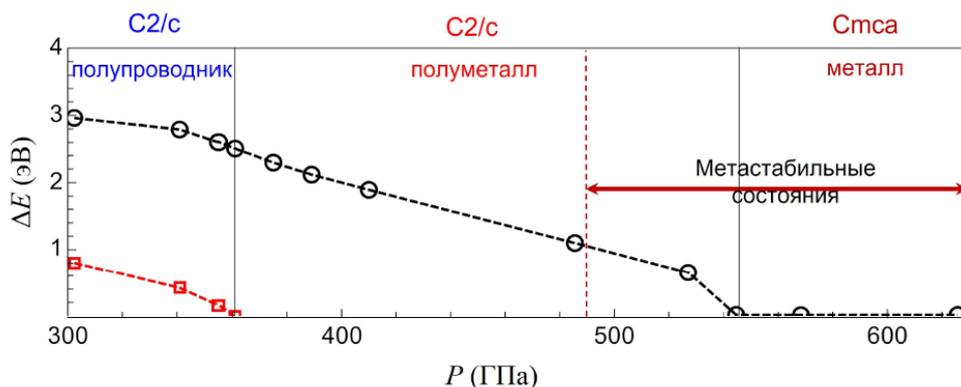


Рис. 7. Зависимость прямой (черные круги, соединенные пунктирной линией) и непрямой (красны квадраты, соединенные пунктирной линией) от давления. Черные вертикальные линии ограничивают области проводника, полуметалла и металла. Красная вертикальная пунктирная линия – граница области метастабильных состояний, согласно оценке [A3, A5].

**В разделе 3.6** приведены основные выводы к главе 3. Результаты третьей главы представлены в работе [A2].

**В четвертой главе** представлены результаты первопринципного моделирования образования атомарной фазы кристаллического водорода при высоких давлениях. **В разделе 4.1** приведено обсуждение результатов расчета изотермы 100 К кристаллического водорода (рис. 8). Квадраты, соединенные линией 1, соответствуют молекулярному кристаллическому водороду. Круги, соединенные линией 2, – немолекулярный твердый водород. Точки на линии 1 аналогичны данным, представленным рис. 4(а).

Как было показано в работах [A6, A10], при сжатии до плотности  $1.563 \text{ г/см}^3$  происходит распад молекул водорода, сопровождаемый увеличением электропроводности до значения  $85900 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ . Структура полученной атомарной фазы является ромбической с симметрией  $C222_1$ . При этом происходит резкое уменьшение давления от 625 ГПа до 607 ГПа, что может указывать на метастабильность молекулярной структуры Cmca-4 при плотности  $1.563 \text{ г/см}^3$  и возможный скачок плотности при переходе.

При расширении до плотности  $1.45 \text{ г/см}^3$  и давления до  $514 \text{ ГПа}$  наблюдается изменение симметрии структуры атомарной фазы водорода с ромбической  $C222_1$  на моноклинную  $P2_1/c$ , сопровождающееся скачком плотности  $\Delta\rho = 0.01 \text{ г/см}^3$ . Структура  $P2_1/c$  остается устойчивой при  $\rho < 1.41 \text{ г/см}^3$ .

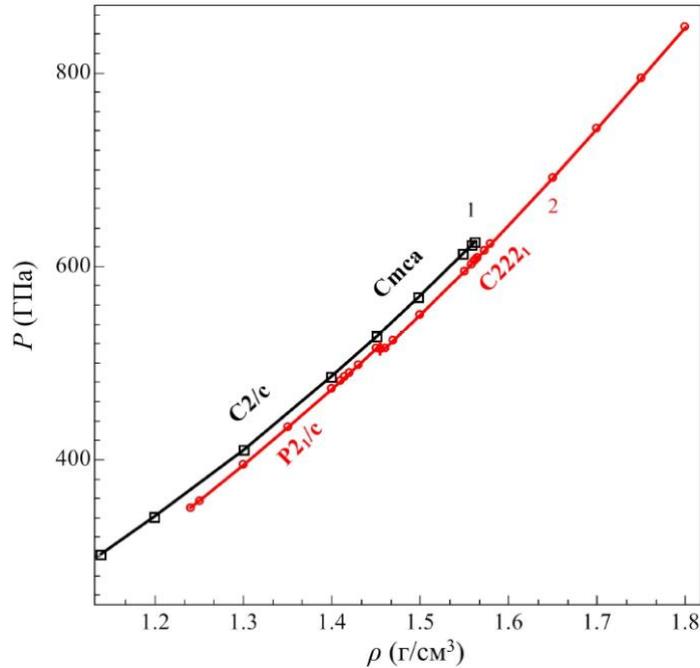


Рис. 8. Зависимость давления от плотности при  $T=100 \text{ К}$ : 1 – молекулярная фаза, 2 – атомарная фаза кристаллического водорода.

Получен гистерезис зависимости давления от плотности при температуре  $100 \text{ К}$  при сжатии и последующем растяжении в диапазоне давлений от  $350$  до  $625 \text{ ГПа}$ . Данный диапазон давлений может быть соотнесен с областью существования метастабильных состояний молекулярной и атомарной фазы кристаллического водорода. Величина области метастабильности  $\Delta P=275 \text{ ГПа}$ . Исходя из диапазона метастабильности, можно приблизительно оценить равновесное значение давления перехода из молекулярного в атомарное состояние как среднее значение  $P=487.5 \text{ ГПа}$ , что достаточно близко к экспериментальному значению  $495 \text{ ГПа}$  [30]. При такой оценке давления фазового равновесия на рис. 8 видно, что структура с симметрией  $P2_1/c$  полностью находится в области метастабильных состояний при понижении давления.

В разделе 4.2 рассматривается структура атомарной фазы кристаллического водорода. Характерное пространственное расположение атомов при плотности  $1.565 \text{ г/см}^3$  показано на рис. 9(а). Данная структура является ромбической с симметрией  $C222_1$ . При этом первый пик ПКФ смещается от расстояния  $0.74$  до  $0.92 \text{ \AA}$ , как видно на рис. 9(б). Первый пик ПКФ сохраняется на расстоянии  $0.92 \text{ \AA}$  при сжатии до плотности  $2.1 \text{ г/см}^3$ , начиная с которой данное характерное расстояние начинает совпадать со средним межатомным расстоянием.

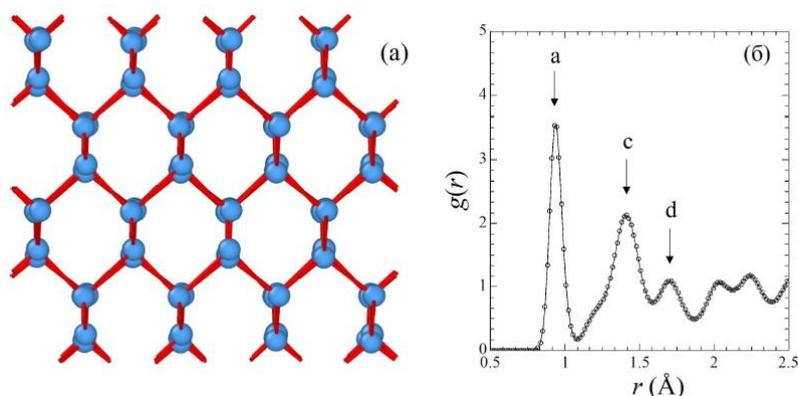


Рис. 9. Структура атомарного кристаллического водорода с симметрией  $C222_1$  при плотности  $1.57 \text{ г/см}^3$ : (а) пространственное расположение атомов, (б) ПКФ. Положение первых трех пиков ПКФ:  $a=0.92 \text{ \AA}$ ,  $c=1.41 \text{ \AA}$ ,  $d=1.72 \text{ \AA}$ .

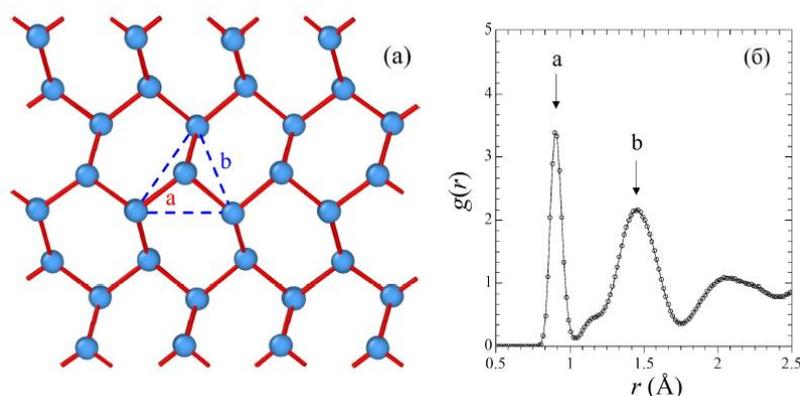


Рис. 10. Структура атомарного кристаллического водорода с симметрией  $P2_1/c$  при плотности  $1.45 \text{ г/см}^3$ : (а) пространственное расположение атомов, (б) ПКФ. Положение первых двух пиков ПКФ:  $a=0.92 \text{ \AA}$ ,  $b=1.46 \text{ \AA}$ .

При растяжении структуры, полученной при плотности  $1.565 \text{ г/см}^3$ , до  $\rho = 1.45 \text{ г/см}^3$  происходит образование моноклинной структуры с симметрией  $P2_1/c$ . Пространственное расположение атомов в данной

структуре и ПКФ показаны на рис. 10(а) и (б) соответственно. Положение первого пика ПКФ остается неизменным, как это видно на рис. 10(б).

**В разделе 4.3** приведены основные выводы к главе 4. Результаты опубликованы в работах [A3, A5, A6, A9, A10].

**В пятой главе** рассмотрены термодинамические, оптические и электронные свойства флюида водорода в области фазового перехода флюид-флюид, при котором происходит образование проводящей фазы. Представлен обзор экспериментальных работ (**раздел 5.1**) и результатов теоретических исследований, полученных в рамках первопринципных методов моделирования (**раздел 5.2**), связанных с наблюдением возникновения проводящего состояния разогретого плотного водорода и дейтерия.

**В разделе 5.3** рассмотрен механизм фазового перехода. В серии работ [A8, A11, A16, A17] обнаружено, что при фазовом переходе флюид-флюид в разогретом плотном водороде происходит ионизация молекул водорода  $H_2$  с образованием ионов или структур с межпротонными расстояниями как в молекулярных ионах  $H_2^+$  и  $H_3^+$ . Вывод сделан на основе анализа протон-протонных ПКФ, т.е. зафиксированы не сами ионы  $H_2^+$  и  $H_3^+$ , а максимумы разности ПКФ до фазового перехода и после на межпротонных расстояниях, характерных для этих ионов.

На рис. 11(а,б) представлены результаты расчета ПКФ для расстояний  $r < 2 \text{ \AA}$  для двух температур и набора плотностей. Максимальные значения  $g(d_{H_2})$  и близкие к нулевым значениям  $g(d_{H_2^+})$  и  $g(d_{H_3^+})$  означают, что разогретый плотный водород является молекулярной жидкостью до фазового перехода. Межатомное расстояние в молекуле водорода  $d_{H_2} = 0.74 \text{ \AA}$ . Межатомные расстояния в молекулярных ионах водорода  $H_2^+$  и  $H_3^+$  составляют  $d_{H_2^+} = 1.06 \text{ \AA}$  и  $d_{H_3^+} = 0.92 \text{ \AA}$ , соответственно. Значения  $g(d_{H_2})$  уменьшаются, а значения  $g(d_{H_2^+})$  и  $g(d_{H_3^+})$  резко возрастают в узком диапазоне плотностей, где происходит

фазовый переход. Это означает, что количество молекул  $\text{H}_2$  резко уменьшается при фазовом переходе и возникают структуры или кластеры с межпротонными расстояниями как у молекулярных ионов  $\text{H}_2^+$  и  $\text{H}_3^+$ .

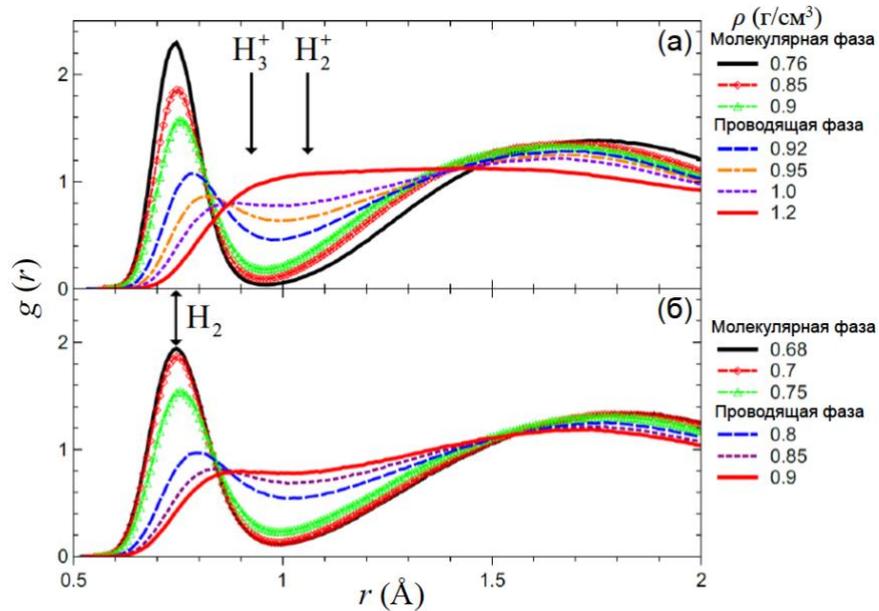


Рис. 11. Парные корреляционные функции разогретого плотного водорода при температурах 1000 К (а) и 1500 К (б) при различных значениях плотности. Здесь и на последующих рисунках линии проводятся через рассчитанные точки для наглядности. Стрелками отмечены расстояния между протонами в  $\text{H}_2$  ( $d_{\text{H}_2} = 0.74$  Å),  $\text{H}_2^+$  ( $d_{\text{H}_2^+} = 1.06$  Å) и  $\text{H}_3^+$  ( $d_{\text{H}_3^+} = 0.92$  Å).

Чтобы более наглядно показать, что именно данный эффект имеет место при фазовом переходе, предлагается следующая процедура. Пусть  $g_1(r)$  и  $g_2(r)$  соответствуют ПКФ, которые расположены наиболее близко по плотности к фазовому переходу до и после него. Результаты для функции  $\Delta g(r) = g_2(r) - g_1(r)$  при различных значениях температуры показаны на рис. 12. Функция  $\Delta g(r)$  близка к нулю при  $r > 2$  Å. Это подтверждает вывод о том, что дальний порядок не реагирует на фазовый переход.

Наиболее важным результатом рис. 12 является то, что функция  $\Delta g(r)$  имеет глубокий минимум при  $r = d_{\text{H}_2}$  и ярко выраженный максимум при  $r = d_{\text{H}_3^+}$ . Справа к максимуму примыкает удлиненное монотонно спадающее крыло, накрывающее своим концом расстояние  $r = d_{\text{H}_2^+}$ . Таким образом, в данном случае одновременно происходит два

процесса: резкое уменьшение концентрации молекул  $H_2$  (глубокий минимум при  $r = d_{H_2}$ ) и возникновение молекулярных ионов.

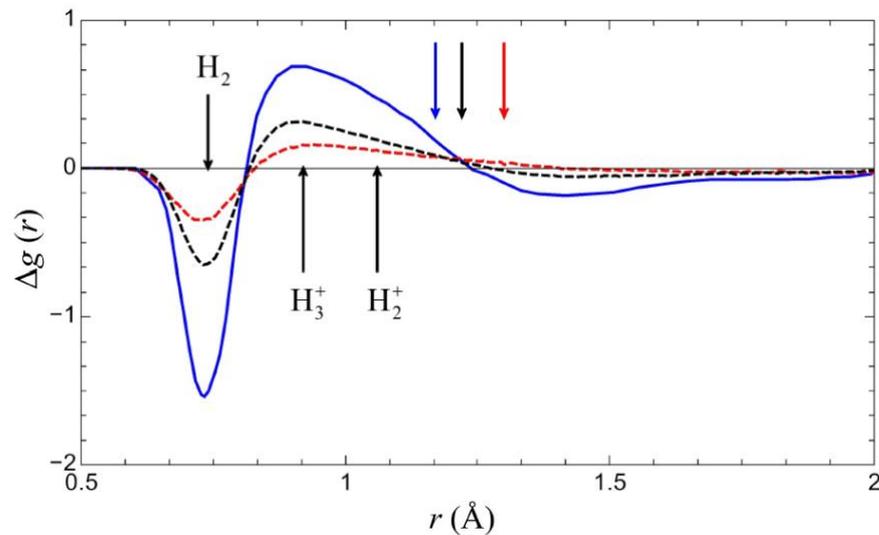
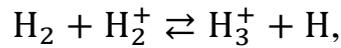


Рис. 12. Функции  $\Delta g(r)=g_2(r)-g_1(r)$  для температур 700 К,  $g_{1,06}(r)-g_{1,0}(r)$  (синяя сплошная линия); 1000 К,  $g_{0,92}(r)-g_{0,9}(r)$  (черная пунктирная линия); 1500 К,  $g_{0,77}(r)-g_{0,75}(r)$  (красная пунктирная линия). Нижние индексы показывают значения плотности, для которых взяты ПКФ для каждой температуры. Три цветные стрелки справа указывают на средние межатомные расстояния: цвет каждой стрелки соответствует рассматриваемой температуре.

Следует заметить, что механизм фазового перехода не может быть связан с простой диссоциацией молекул водорода с образованием атомов. В рамках механизма  $H_2 \rightarrow 2H$  должна происходить последующая ионизация атомов водорода с образованием протонов и свободных электронов, что могло бы объяснить рост электропроводности. Оценка суммарной энергии образования свободных электронов в таком двухстадийном процессе для случая разреженной плазмы дает величину необходимой энергии  $18.07 \text{ эВ} = 4.47 \text{ эВ} (H_2 \rightarrow 2H) + 13.6 \text{ эВ} (H \rightarrow H^+ + e)$ . А энергия образования свободных носителей заряда в процессе одностадийной ионизации молекул водорода  $H_2 \rightarrow H_2^+ + e$  меньше, чем в первом механизме, и составляет около  $15.5 \text{ эВ}$ . Таким образом, процесс возникновения свободных электронов в случае образования молекулярных ионов  $H_2^+$  энергетически более выгоден.

А вот то, что возникают ионы  $H_3^+$ , причём с таким ярким максимумом на зависимости  $\Delta g(r)$ , стало новым и неожиданным

эффектом, поскольку в химические модели этот ион не включался. Однако известно, что при частичной ионизации молекул водорода возможно образование протонного комплекса  $\text{H}_3^+$  в рамках обратимой реакции



которая является наиболее вероятной реакцией образования катионов  $\text{H}_3^+$  в разреженной плазме.

Пик ПКФ, соответствующий среднему расстоянию между протонами  $\overline{r}_1$ , являлся бы прямым свидетельством полной диссоциации молекул на атомы и протоны с образованием протон-электронной плазмы. Однако никаких признаков максимума  $g_2(r)$  на среднем межпротонном расстоянии на рис. 11 не наблюдается, а на рис. 12 величина  $\Delta g(r)$  на таких расстояниях близка к нулю. Однако такие особенности на ПКФ наблюдаются при плотностях, значительно больших и далеких от области фазового перехода.

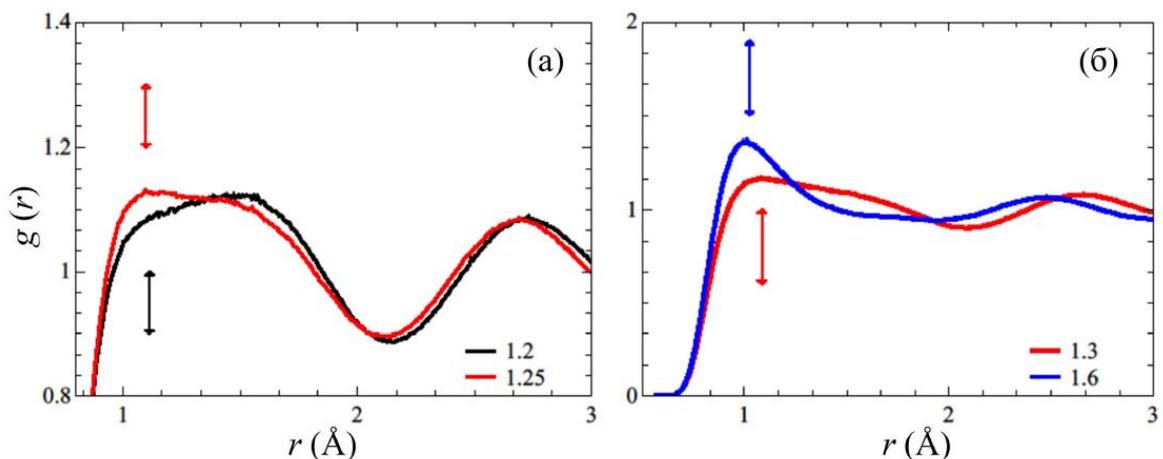


Рис. 13. ПКФ разогретого плотного водорода при температуре 1000 К при значениях плотности: 1.2 г/см<sup>3</sup> черная линия), 1.25 г/см<sup>3</sup> (красная линия) (а) и 1.3 г/см<sup>3</sup> (красная линия), 1.6 г/см<sup>3</sup> (синяя линия) (б). Средние расстояния между протонами обозначены стрелками соответствующего цвета.

С целью обнаружения этих особенностей расчеты ПКФ при  $T = 1000$  К были проведены для диапазона плотностей 1.2–1.8 г/см<sup>3</sup>, удаленного от области фазового перехода. Первый максимум ПКФ при плотности 1.2 г/см<sup>3</sup> не соответствует среднему расстоянию между протонами  $\overline{r}_1 = n^{-1/3}$  ( $n$  – плотность протонов), а первый максимум  $g(r)$

при  $\rho=1.25 \text{ г/см}^3$  точно совпадает со средним расстоянием между протонами, как видно на рис. 13(а).

Дальнейшее сжатие приводит к смещению первого пика в сторону меньших расстояний, что в точности соответствует уменьшению среднего расстояния между протонами с увеличением плотности, как показано для плотностей 1.3 и 1.6  $\text{г/см}^3$  на рис. 13(б). Следовательно, при плотности 1.25  $\text{г/см}^3$  и давлении 367 ГПа происходит полная диссоциация на атомы протонных комплексов водорода.

Таким образом, существует область плотностей от 0.92 до 1.25  $\text{г/см}^3$  при температуре 1000 К, которая характеризуется резким возрастанием электропроводности со сложным составом свободных протонов и протонных комплексов. Полученный результат согласуется с обнаруженной в экспериментах [6, 7] областью на фазовой диаграмме разогретого плотного водорода, промежуточной между молекулярным диэлектрическим и атомарным металлом.

**В разделе 5.4** приведены основные выводы к пятой главе. Результаты опубликованы в работах [A1, A8, A11, A13, A14, A16, A17, A22].

**В главе 6** описан метод получения метастабильных состояний при моделировании плотного разогретого водорода в рамках КМД и ТФП, представлены результаты расчета изотерм, а также ПКФ и электропроводности вдоль рассматриваемых изотерм, с учетом метастабильных состояний. Также рассматривается зависимость плазменной частоты от плотности водорода в области фазового перехода.

**В разделе 6.1** рассматривается метод получения метастабильных состояний на изотерме при сжатии. В рамках КМД метастабильные состояния при фазовом переходе разогретого плотного водорода в проводящее состояние были исследованы в работах [A7, A12].

Первую метастабильную точку можно получить, взяв координаты и скорости ионов из равновесного молекулярного состояния и уменьшив размер ячейки. (т.е. увеличив плотность). Конфигурацию новой точки, выведенной на равновесие, можно использовать как стартовую для

следующей. В работах [A7, A12] удалось получить метастабильные молекулярные ветви изотерм, последовательно увеличивая плотность на 0.5–2.0% и релаксируя каждую новую конфигурацию при постоянном объеме.

Для сохранения метастабильного молекулярного состояния необходимо проводить расчеты в микроканоническом ансамбле, т.е. при выключенном термостате. Термостат следует использовать для релаксации исходной конфигурации и выключать для расчета метастабильных состояний молекулярного флюида. Термостат действует как дополнительное возмущение, сокращающее время жизни метастабильных состояний.

Дрейф температуры незначителен для траектории с выключенным термостатом. Потеря метастабильности происходит, как правило, после изменения объема ячейки, поскольку это также является возмущением. В таком случае следует выбрать другую начальную конфигурацию. Возмущение также может вызвать изменение температуры. Эта проблема может быть решена включением термостата на короткое время (менее 0.5 пс) или также выбором другой начальной конфигурации. Водород все еще может оставаться метастабильным при включенном термостате, но с большей вероятностью потеряет метастабильность и перейдет в ионизованное атомарно-молекулярное состояние.

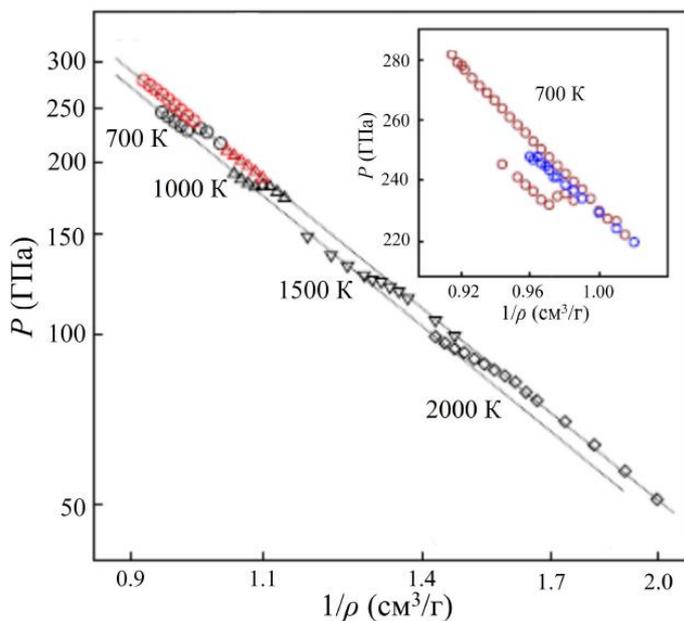


Рис. 14. Уравнение состояния разогретого плотного водорода в двойном логарифмическом масштабе. Метастабильные состояния выделены красным. На вставке показаны результаты расчета изотермы водорода при 700 К для разного числа частиц: 512 (красные кружки) и 1024 (синие кружки).

В разделе 6.2 представлены результаты расчета уравнения состояния флюида водорода с учетом метастабильных состояний.

Изотермы 700, 1000, 1500 и 2000 К представлены на рис. 14. Метастабильные ветви были получены при температурах 700 и 1000 К (выделены красным), на которых водород сохраняет молекулярную структуру при повышении плотности. Размер метастабильной области несколько зависит от количества частиц (вставка на рис. 14). Время жизни метастабильного состояния уменьшается с увеличением числа атомов, так как увеличение объема увеличивает вероятность появления центров зародышеобразования фаз с высокой плотностью.

Для того, чтобы прояснить природу фазового перехода во флюиде водорода, был проведен расчет зависимости статической электропроводности от удельного объема в области параметров фазового перехода. Результаты расчета представлены в разделе 6.3 вдоль трех изотерм 700, 1000 и 1500 К на рис. 15(а).

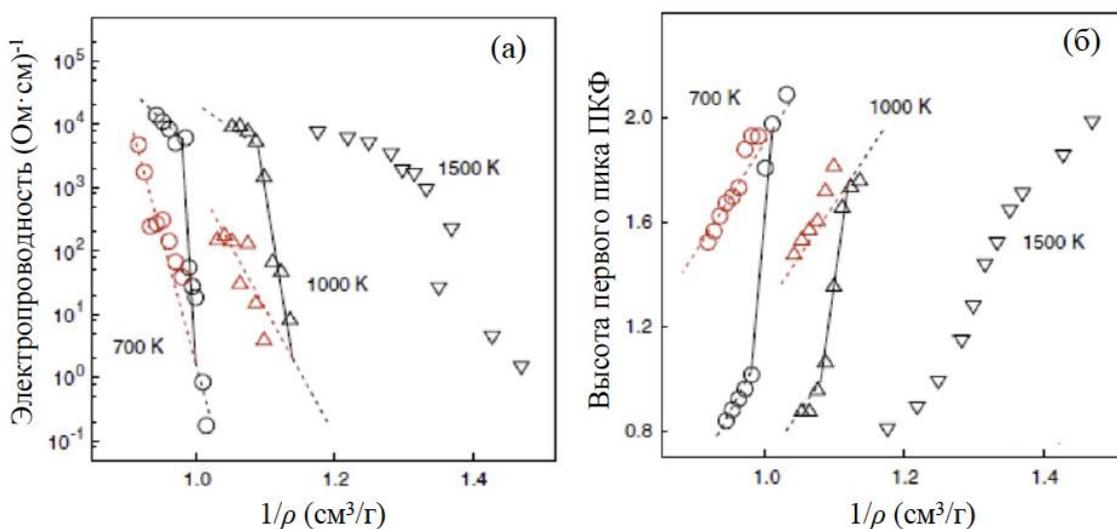


Рис. 15. Статическая электропроводность (а) и высота первых пиков ПКФ (б) вдоль изотерм. Метастабильные состояния выделены красным. Пунктирные линии проведены для наглядности через одну и ту же фазу. Сплошными линиями обозначено резкое возрастание в двухфазной области.

Резкое изменение проводимости в узком диапазоне плотностей коррелирует с уменьшением количества молекул водорода, на что указывает падение значения ПКФ в первом пике в том же диапазоне плотностей, как это можно видеть на рис. 15(б). При переходе в немоллекулярное состояние происходит резкий рост проводимости (более чем на четыре порядка) в узком диапазоне плотностей, что в совокупности с

изменением структуры, связанным, как было показано в главе 5, с образованием протонных кластеров с межатомным расстоянием, как в ионах, указывает на ионизационный механизм фазового перехода в разогретом плотном водороде.

Молекулярная структура водорода вдоль метастабильных ветвей также подтверждается формой ПКФ. Высота первых пиков ПКФ метастабильного водорода заметно больше, чем у равновесного ионизированного водорода той же плотности (рис. 15(б)).

В разделе 6.4 приведено обсуждение изменения плазменной частоты  $\omega_p$  при фазовом переходе. Результаты расчета при температуре 1500 К представлены на рис. 16. Видно, что при переходе разогретого плотного водорода в немоллекулярное состояние вместе с электропроводностью также резко возрастает плазменная частота, что указывает на увеличение концентрации свободных электронов. Таким образом, разогретый плотный водород при исследуемых параметрах плотности и температуры можно рассматривать как плазму.

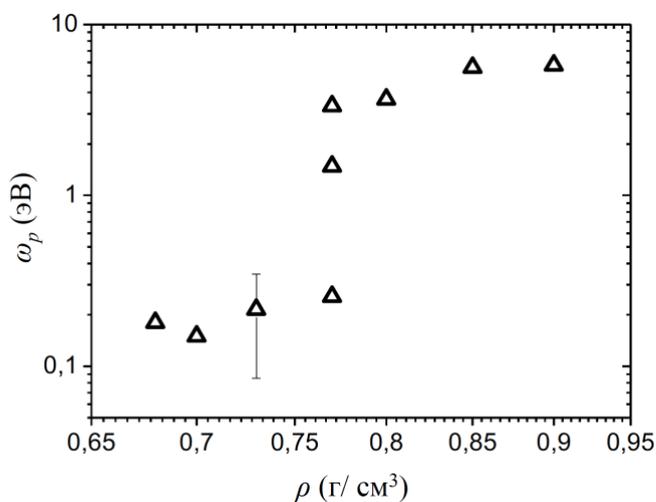


Рис. 16. Зависимость плазменной частоты от плотности водорода при температуре 1500 К. При плотности 0,73 г/см<sup>3</sup> обозначен диапазон изменений значений величины  $\omega_p$  при расчете для различных конфигураций.

Вид зависимости плазменной частоты от плотности является дополнительным указанием на ионизационный механизм фазового перехода.

В разделе 6.5 построена линия Видома для фазового перехода флюид–флюид в разогретом плотном водороде. Линия сосуществования фаз заканчивается в критической точке на фазовой диаграмме, и различные

параметры непрерывно изменяются за пределами двухфазной области. Однако параметры также могут иметь особенности в закритической области [31, 32]. Например, могут быть экстремумы вторых производных термодинамического потенциала Гиббса, таких как коэффициент сжимаемости, коэффициент теплового расширения, теплоемкость или другие функции [33–35].

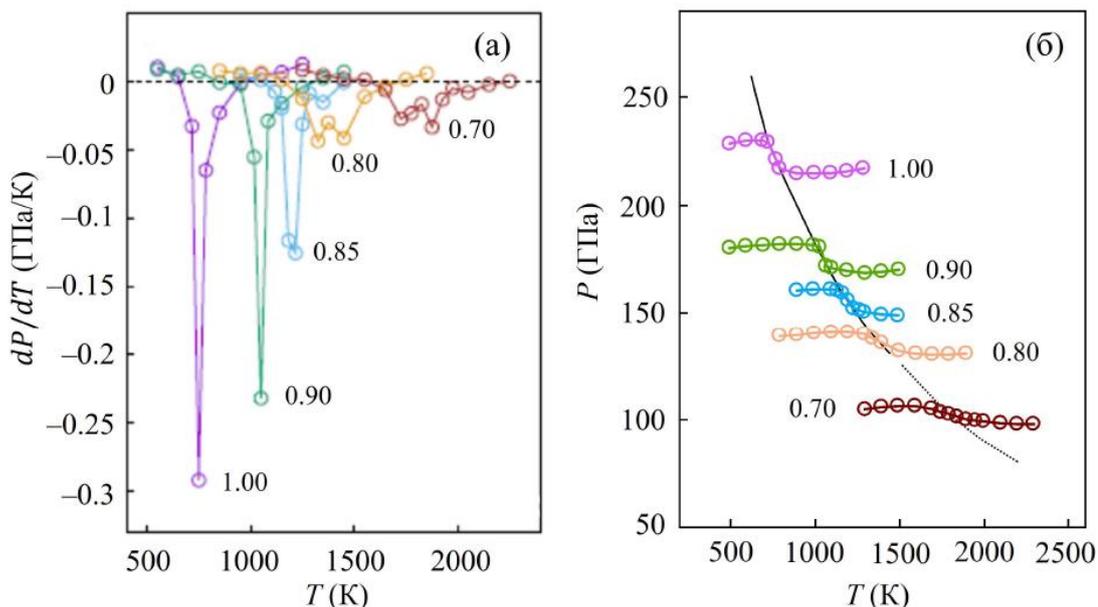


Рис. 17. Производные давления по температуре (а) и давления (б) вдоль изохор (плотности обозначены числами).

Расположение таких особенностей в плоскости  $P$ – $T$  начинается от критической точки, продолжает линию фазового равновесия и образует так называемую линию Видома. В целом линии Видома различаются в зависимости от параметра, и можно построить серию таких линий. В работах [A7, A12] рассматриваются минимумы производных давления по температуре (рис. 17(а)) вдоль изохор, а также линия фазового равновесия (рис. 17(б)). Рассчитанные изохоры выглядят как почти горизонтальные линии для каждой фазы в плоскости давление–температура. Это связано с тем, что давление слабо зависит от температуры.

Оценки критической температуры различаются в разных работах, даже когда используется один и тот же метод расчета, 1500 К [13] и 4000 К [A16, A17]. Результаты на рис. 17 не противоречат этому интервалу. Однако

точность подходов не позволяет определить значение критической температуры, поскольку неопределенная промежуточная область между правой (линия Видома) и левой (фазовое равновесие) частями кривой на рис. 17(б) является довольно растянутой. Точные параметры критической точки остаются неопределенными из-за небольших различий в давлениях на рис. 17(б) или удельных объемов на рис. 14 на большой области вдоль линии Видома и линии фазового равновесия вблизи критической точки.

**В разделе 6.6** представлен анализ результатов расчета изотерм водорода в рамках химической модели плазмы [36–40].

В серии работ [36, 37] использовалась простейшая химическая модель плазмы: (а) атомы – идеальный газ, (б) дальнедействующее эффективное кулоновское притяжение между зарядами берётся в приближении Дебая–Хюккеля, (в) короткодействующее квантовое отталкивание электронов от ионов учитывается в приближении второго вириального коэффициента Веденова–Ларкина. Соответствующее выражение для вклада в свободную энергию на единицу объема, отличного от идеального газа, имеет вид

$$\frac{\Delta F}{nk_B T} = -\frac{2}{3} \pi^{1/2} \gamma^{3/2} (1 - 0.075 \lambda \kappa), \quad (5)$$

где  $\gamma = e^2 n_e^{1/3} / k_B T$  – параметр неидеальности,  $n = n_e + n_i$  – суммарная концентрации зарядов (электронов и однократно заряженных ионов),  $\lambda$  – длина волны де Бройля электрона,  $\kappa^{-1}$  – дебаевский радиус. В данном случае плазменный фазовый переход (ПФП) является результатом конкуренции сил дальнедействующего эффективного кулоновского притяжения, короткодействующего эффективного квантового отталкивания электронов от ионов и температуры, аналогично уравнению Ван-дер-Ваальса. Вместе с тем ПФП также связан с резким ростом степени ионизации и, как следствие, электропроводности.

В работе [36] показано, что критерий термодинамической устойчивости  $(\partial P / \partial V)_T < 0$  можно свести к неравенству

$$(\partial n_a / \partial n_i)_T \geq 0, \quad (6)$$

где  $n_a$  – концентрация атомов. Полученный результат позволил исследовать термодинамическую устойчивость рассматриваемой системы по уравнению ионизационного равновесия (уравнению Саха). Помимо (6) получено дополнительное условие устойчивости

$$\left(\frac{\partial n_a}{\partial n_i}\right)_T < -1. \quad (7)$$

Совокупность условий (6) и (7) указывает на существование изолированного участка метастабильных состояний. Физический смысл возникновения изолированного участка метастабильных состояний связан с очень резким спадом  $n_a$  с ростом  $n_i$  на этом участке. При этом как Ван-дер-Ваальса, так и все остальные петли  $P(V)$  являются однозначными функциями в отличие от результата химической модели плазмы.

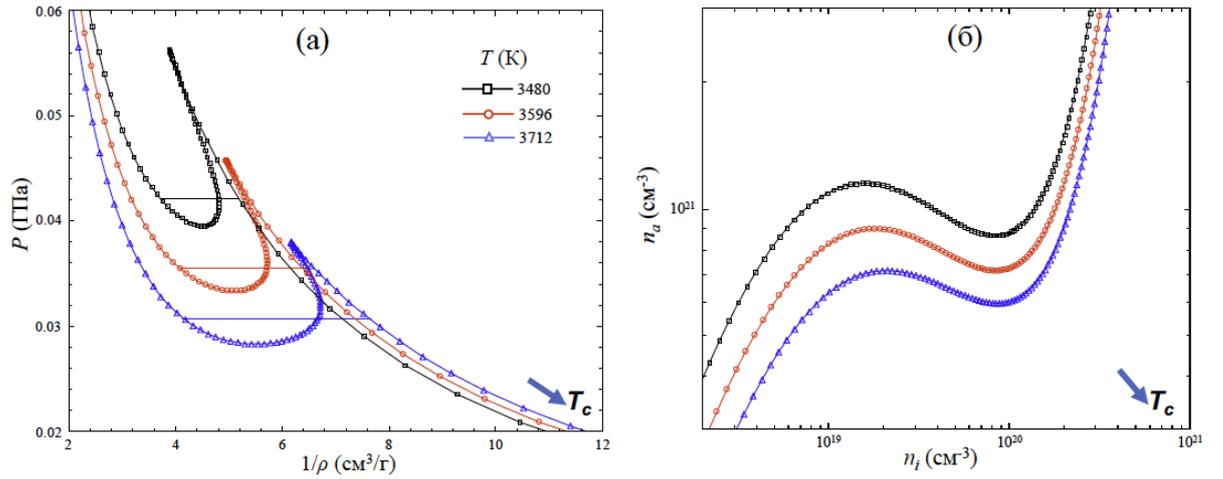


Рис. 18. Результаты расчетов в рамках модельной аппроксимации Паде (8) для трёх значений температуры: (а) уравнение состояния; (б) зависимость концентрации атомов от концентрации ионов. Стрелкой указано направление роста температуры при приближении к критической точке.

В методических целях рассмотрим простую модельную аппроксимацию Паде вида

$$\frac{\Delta F}{nkT} = -\frac{2}{3} \pi^{1/2} \gamma^{3/2} \frac{1 - \alpha C \lambda \kappa}{1 + \beta C \lambda \kappa} \quad (8)$$

где  $\alpha + \beta = 1$ ,  $C = 0.075$ . Для методических расчётов выбрано  $\alpha = 0.4$  (эффект трехзначности изотермы имеет место при  $\alpha < 0.5$ ).

Примеры результатов расчётов изотерм  $P(V)$  в рамках модели (8) представлены на рис. 18(а) для трёх значений температур. Видно, что

полученные зависимости подтверждают все особенности изотерм  $P(V)$ , о которых говорилось выше. На рис. 18(б) представлены зависимости концентрации атомов от концентрации ионов для модели (8). На рис. 18(а,б) также видно, что изолированный участок метастабильных состояний на изотерме возникает при выполнении условия (7).

Результаты химической модели плазмы (8), а также схожих подходов, использованных в работах [36–40], и данные, полученные в рамках КМД и ТФП, позволяют выделить три особенности изотерм  $P(V)$  зависимостей давления  $P$  от удельного объёма  $V$  разогретого плотного вещества. Этими особенностями являются:

1. перекрытие метастабильной ветви одной фазы с метастабильной и равновесной ветвью другой фазы в некотором диапазоне удельного объёма,
2. давление фазового перехода снижается при приближении к критической температуре, т.е. при увеличении температуры,
3. ввиду трёхзначности  $P(V)$  в некотором диапазоне удельного объёма существует изолированный участок метастабильных состояний (данная особенность наблюдается только в рамках химической модели плазмы).

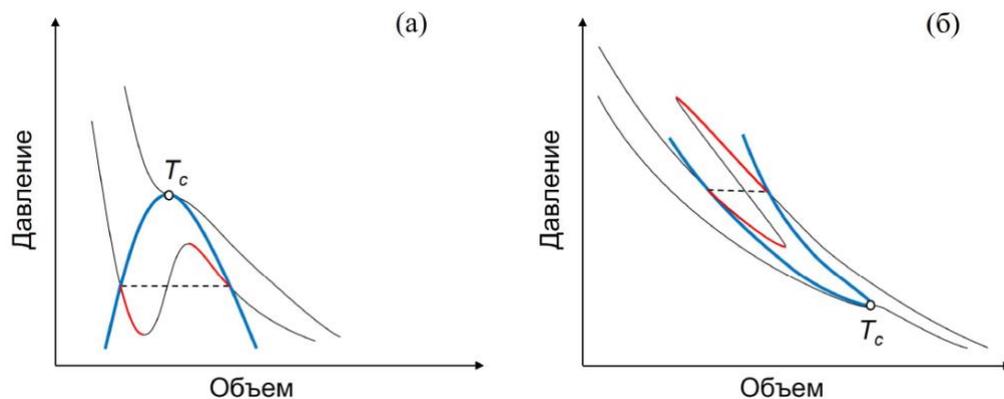


Рис. 19. Изотермы (черные линии) и бинодаль (синяя линия) для случаев газа Ван-дер-Ваальса (а) и флюида водорода (б). Красные сегменты — метастабильные состояния. Пунктирная линия — давление равновесия фаз. Показана критическая точка  $T_c$ .

Такие особенности резко отличают полученные  $P(V)$  от изотерм Ван-дер-Ваальса и других моделей. На рис. 19 схематично изображены изотермы и бинодаль для газа Ван-дер-Ваальса (а) и флюида водорода (б). Видно, что

линия сосуществования фаз во флюиде водорода выглядит как длинный, изогнутый и очень узкий «язык», который довольно сложно ограничить и определить положение критической точки  $T_c$ . Это объективный факт, который следует из своеобразия механизма ПФП.

Таким образом, общей особенностью для всех рассмотренных примеров является физическая природа переходов: наличие скачка ионизации или диссоциации (эти переходы различаются по наличию или отсутствию скачка электропроводности). Сопоставление результатов КМД и данных химической модели плазмы указывает на плазменную природу фазового перехода в разогретом плотном водороде, схожей с предположением [36].

**В разделе 6.7** представлены основные выводы к шестой главе. Результаты шестой главы опубликованы в работах [A1, A7, A12, A18].

**В седьмой главе** представлены основные выражения (а также их вывод) для расчета ДП, электропроводности, коэффициента отражения и плазменной частоты, использующиеся для расчета оптических свойств в рамках ТФП. Получены выражения для продольной и поперечной ДП. Найдены также мнимые и действительные ДП.

**В разделе 7.1** представлен квантовомеханический подход к расчету ДП. Получено выражение для зависимости тензора диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$  от частоты  $\omega$  и волнового вектора  $\mathbf{q}$  для системы электронов, находящейся под воздействием некоторого внешнего поля  $\mathbf{E}_{ext}$ , рассматриваемого как малое нестационарное возмущение. Движение частиц рассматривается в рамках одноэлектронной модели, где каждый электрон является независимой частицей, движущейся в поле заданного эффективного потенциала. Данные предположения соответствует приближению случайных фаз (RPA), в рамках которого получены выражения для тензора ДП.

**В разделе 7.2** рассматривается отклик системы заряженных частиц на внешнее нестационарное электрическое поле в рамках ТФП.

Выражение для расчета продольной ДП в приближении RPA имеет вид

$$\varepsilon(\omega) = \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|^2} \chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega). \quad (9)$$

Выражение для поляризуемости  $\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)$  системы невзаимодействующих электронов, находящихся в поле локального эффективного потенциала  $V_{eff}(\mathbf{r})$ , получено в работе [26].

В разделе 7.3 рассматривается влияние нелокальности потенциала на ДП. Формулы для расчета ДП, представленные ранее, были получены в приближении системы независимых электронов в поле локального эффективного потенциала  $V(\mathbf{r})$ . Согласно [41], выражение для мнимой части поперечной ДП в длинноволновом пределе для произвольного потенциала имеет вид

$$\varepsilon_T^{(2)}(\omega) = \frac{1}{3} \frac{4\pi^2 e^2}{\omega^2 \Omega} \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \sum_{n, n', \alpha, \mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} \cdot \left( f(E_{n, \mathbf{k}}) - f(E_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}}) \right) \cdot \left| \langle \psi_{n\mathbf{k}}^{(0)} | \hat{\mathbf{v}}_{\alpha} | \psi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \rangle \right|^2 \times \quad (10)$$

$$\times \delta(E_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{n\mathbf{k}} - \hbar\omega),$$

где  $\hat{\mathbf{v}}$  – оператор скорости. Оператор  $\hat{\mathbf{v}}$  можно выразить через коммутатор

$$\hat{\mathbf{v}} = d\mathbf{r} / dt = (i / \hbar) [H, \mathbf{r}] \quad (11)$$

Нелокальные потенциалы  $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  не являются диагональными, что приводит к тому, что их воздействие на волновые функции невозможно рассматривать как произведение, и необходимо вычислять интеграл

$$\langle \mathbf{r} | V | \psi \rangle = \int \langle \mathbf{r} | V | \mathbf{r}' \rangle \psi(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'.$$

Данное свойство приводит к тому, что оператор потенциала  $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  не коммутирует с оператором координаты  $\mathbf{r}$ . В таком случае операторы скорости и импульса различны и связаны соотношением [42]

$$\hat{\mathbf{v}} = \mathbf{p} / m + (i / \hbar) [V(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \mathbf{r}].$$

Представим оператор скорости в виде [42]

$$\hat{\mathbf{v}} = \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} [H, \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})] / \hbar |\mathbf{q}| \quad (12)$$

Подставляя (12) в (10), получаем выражение для зависимости мнимой части ДП от частоты при заданном значении температуры и конфигурации ионов для продольного тензора ДП

$$\varepsilon_L^{(2)}(\omega) = \frac{1}{3} \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \frac{1}{|\mathbf{q}|^2} \sum_{n, n', \alpha, \mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} \left( f(E_{n, \mathbf{k}}) - f(E_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}}) \right) \cdot \left| \langle u_{n', \mathbf{k}+\mathbf{e}_\alpha q} | u_{n, \mathbf{k}} \rangle \right|^2 \times \\ \times \delta(E_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{n, \mathbf{k}} - \hbar\omega),$$

которое, с учетом усреднения по направлениям, совпадает с формулой (9). Так как для получения (9) используется преобразование оператора скорости, а не импульса, то данное выражение применимо для любых потенциалов.

В разделе 7.4 получена формула Друде для проводимости, а также рассматривается правило сумм и связь ДП и проводимости с плазменной частотой. В случае применения численных методов для расчета ДП правило сумм может служить достаточно хорошим критерием для определения верхней границы интегрирования в преобразовании Крамерса–Кронига.

В разделе 7.5 рассматривается связь между ДП, коэффициентами преломления и отражения. Представлен вывод выражения

$$R = \frac{(1-n)^2 + \kappa^2}{(1+n)^2 + \kappa^2} = \frac{|\varepsilon| + 1 - \sqrt{2} \sqrt{\varepsilon^{(1)} + |\varepsilon|}}{|\varepsilon| + 1 + \sqrt{2} \sqrt{\varepsilon^{(1)} + |\varepsilon|}} = \\ = \frac{\sqrt{[\varepsilon^{(1)}]^2 + [\varepsilon^{(2)}]^2} + 1 - \sqrt{2} \sqrt{\varepsilon^{(1)} + \sqrt{[\varepsilon^{(1)}]^2 + [\varepsilon^{(2)}]^2}}}{\sqrt{[\varepsilon^{(1)}]^2 + [\varepsilon^{(2)}]^2} + 1 + \sqrt{2} \sqrt{\varepsilon^{(1)} + \sqrt{[\varepsilon^{(1)}]^2 + [\varepsilon^{(2)}]^2}}}. \quad (13)$$

Формула (13) явным образом показывает зависимость коэффициента отражения от компонентов ДП.

В восьмой главе исследованы электронные и оптические свойства плазмы ударно сжатого ксенона. В разделе 8.1 приведены результаты расчета электропроводности и плазменной частоты. Для электропроводности получено достаточно хорошее согласие с экспериментом. Результаты расчета плазменной частоты сопоставлены с

данными химической модели плазмы. В рамках подхода, используемого в данной работе, значения плазменной частоты напрямую связаны с полученной зависимостью коэффициента отражения и электропроводности от плотности.

В разделе 8.2 приведены результаты расчета коэффициента отражения с учетом пространственно уширенной границы между вакуумом и плазмой ксенона и их сравнение с экспериментом. В данной области с конечной шириной  $h$  возникает размытие прямоугольного профиля плотности, что приводит к плавному изменению ДП в зависимости от расстояния.

В общем случае метод расчета коэффициента отражения [43] основан на решении уравнения Гельмгольца

$$E''(z) + (4\pi^2 / \lambda^2) \varepsilon(z, \lambda) E(z) = 0 \quad (14)$$

где  $E(z)$  — комплексная амплитуда электрического поля с длиной волны  $\lambda$ ,  $\varepsilon(z, \lambda)$  — неоднородная ДП рассматриваемой среды,  $z$  — расстояние.

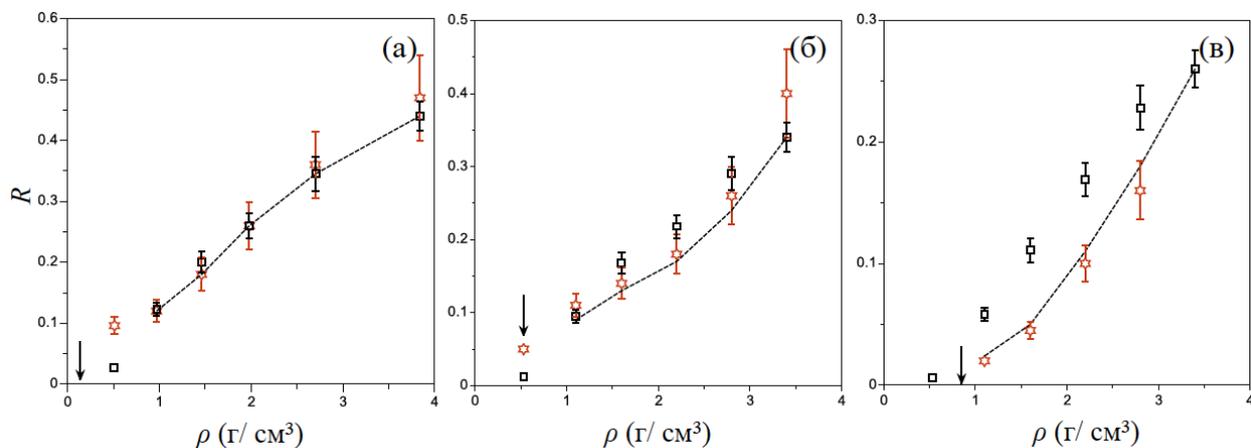


Рис. 20. Зависимость коэффициента отражения ксенона от плотности при длине волны: (а) 1064 нм, (б) 694 нм, (в) 532 нм. Звездочки – эксперимент; квадраты – ТФП без учета уширения фронта; пунктирная линия – ТФП с учетом уширения фронта.

На рис. 20 представлены результаты расчета в рамках ТФП зависимости коэффициента отражения от плотности для значений длины волны лазерного излучения 1064 нм (а), 694 нм (б) и 532 нм (в) и данные экспериментов [44, 45] (обозначены звездочками). Результаты расчета без учета уширения фронта [A26, A27] обозначены квадратами. Для длин волн

1064 и 694 нм результаты расчета находятся в согласии с экспериментом как по абсолютному значению, так и по зависимости от плотности в области  $\rho \geq 1 \text{ г/см}^3$ . Выпадает только одна точка при  $\rho = 0.5 \text{ г/см}^3$ . Для длины волны 532 нм теоретические значения коэффициента отражения несколько завышены в сравнении с экспериментальными. Однако относительная зависимость коэффициента отражения от плотности воспроизводится. На рис. 20 стрелками указаны значения плотности, при которой частота падающего излучения совпадает с плазменной частотой. Таким образом, расчет показал отсутствие отсечки на плазменной частоте.

Ширина фронта  $h$  является параметром уравнения (14). Оптическая неоднородность фронта в данном случае учитывается посредством линейной зависимости ДП от расстояния

$$\varepsilon(z, \lambda) = 1 + (\varepsilon(h, \lambda) - 1)(z/h) \quad (15)$$

Таким образом, можно выбрать такое значение параметра  $h$ , при котором рассчитанное значение коэффициента отражения будет совпадать с экспериментальным в пределах ошибки измерения. Полученные таким образом значения ширины фронта  $h$  для различных плотностей ксенона и длин волн падающего излучения представлены в таблице 1. Диапазон значений  $h$  определяется ошибкой измерения коэффициента отражения.

Таблица 1. Оценки ширины фронта ударной волны  $h$  (нм) при различных значениях плотности плазмы ксенона  $\rho$  и длины волны  $\lambda$

$\rho, \text{ г/см}^3$	0.97	1.46	1.98	2.7	3.84
$\lambda = 1064 \text{ нм}$	0–130	0–145	0–110	0–80	0–70
$\rho, \text{ г/см}^3$	1.1	1.6	2.2	2.8	3.4
$\lambda = 694 \text{ нм}$	0–135	60–145	40–112	0–110	0–25
$\lambda = 532 \text{ нм}$	130–180	130–175	96–120	75–115	–

Зависимости коэффициента отражения от плотности, рассчитанные с учетом неоднородности фронта, представлены на рис. 20 пунктирными линиями. При значении ширины волнового фронта около 100 нм улучшение

согласия с экспериментом для длины волны 532 нм не ухудшает согласия с экспериментом для длин волн 1064 нм и 694 нм. Значения  $h$  близки к теоретической оценке данного параметра, полученной в работе [44].

**В разделе 8.3** рассматривается отражение компонентов лазерного излучения в зависимости от угла падения. В данном случае необходимо отдельно рассматривать отражение падающей волны в зависимости от расположения компонент поля относительно плоскости падения. S-поляризованная волна соответствует компоненте электрического поля, перпендикулярной плотности падения. Компоненты поля параллельные плоскости падения определяют p-поляризованную часть излучения.

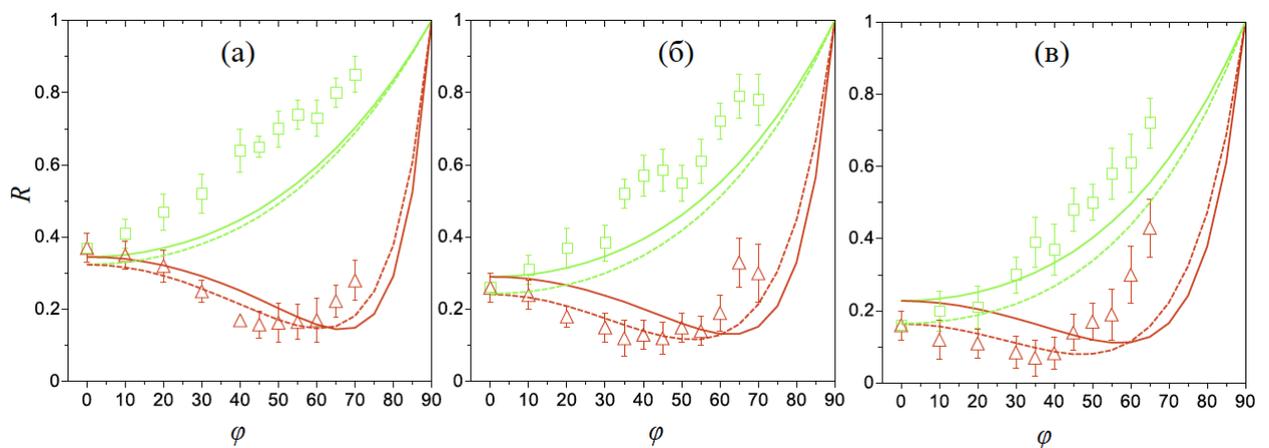


Рис. 21. Зависимости коэффициентов отражения плазмы ксенона:  $R_s$  (зеленый) и  $R_p$  (красный) от угла падения при различных значениях длин волн и плотности: (а) 1064 нм, 2.7 г/см<sup>3</sup>; (б) 694 нм, 2.8 г/см<sup>3</sup>; (в) 532 нм, 2.8 г/см<sup>3</sup>. Экспериментальные данные [46] изображены квадратами ( $R_s$ ) и кружками ( $R_p$ ). Сплошные линии соответствуют результатам, полученным без введения уширения волнового фронта. Штриховые линии – значения коэффициента отражения с учетом уширения фронта.

На рис. 21 представлены результаты расчета зависимости коэффициентов отражения  $R_s$  и  $R_p$  от угла падения  $\phi$  для различных значений длины волны лазерного излучения и плотности 1064 нм, 2.7 г/см<sup>3</sup> (а), 694 нм, 2.8 г/см<sup>3</sup> (б) и 532 нм, 2.8 г/см<sup>3</sup> (в) и данные экспериментов [46]. Экспериментальные данные обозначены треугольниками ( $R_p$ ) и квадратами ( $R_s$ ). Сплошные линии — результаты расчета коэффициентов отражения для однородного фронта. Штрихованные линии соответствуют результатам расчета с учетом ширины фронта.

**В разделе 8.3** приведены выводы к восьмой главе. Результаты опубликованы в работах [A19, A20, A25, A26, A27].

**В Заключение** приведены основные выводы к диссертации:

1. Предложен метод расчета в рамках ТФП и КМД термодинамических структурных, электронных и оптических свойств веществ при сверхвысоких давлениях. Уравнение состояния рассчитывается с учетом метастабильных состояний. Самосогласованность подхода основана на том, что рассматриваемые свойства определяются распределением электронной плотности. Кроме этого, подход позволяет получить из одного и того же выражения для ДП как плазменную частоту, так и коэффициенты отражения и электропроводность.

2. Молекулярный кристаллический водород имеет моноклинную структуру с симметрией  $C2/c$  при  $P=302-544$  ГПа. В диапазоне  $P=302-361$  ГПа является диэлектриком, при  $P=361-544$  ГПа – полуметаллом, Давление перехода в полуметаллическое состояние достаточно хорошо согласуется с экспериментом. Переход в полуметаллическое состояние происходит без изменения структуры и разрыва плотности на изотерме и, следовательно, не является фазовым.

3. В диапазоне давлений  $P=544-626$  ГПа молекулярный кристаллический водород имеет ромбическую структуру с симметрией  $Cmca$  с четырьмя атомами в элементарной ячейке и является металлом. Переход из полуметаллического в металлическое состояние происходит без скачка плотности на изотерме. Таким образом, такой переход является структурным, но не фазовым.

4. При сжатии молекулярного кристаллического водорода при температуре 100 К и плотности  $1.563$  г/см<sup>3</sup>, образуется атомарная решетка. Данный переход является фазовым переходом первого рода. Возникает ромбическая структура с симметрией  $C222_1$ , в первой координационной сфере которой пять протонов образуют квазитетраэдр. Четыре расстояния от центрального протона равны  $0.92$  Å, как в кластере  $H_3^+$ , которые не меняются

при сжатии до плотности  $2.1 \text{ г/см}^3$ . При образовании атомарного кристалла водорода резко возрастает электропроводность.

5. Обнаружен гистерезис зависимости давления от плотности при температуре  $100 \text{ К}$  в кристаллическом водороде. Наблюдается перекрытие ветвей изотермы молекулярной и атомарной фазы, соответствующее области существования метастабильных состояний. Величина данной области  $275 \text{ ГПа}$ . Показано, что атомарная решетка с симметрией  $P2_1/c$  существует в метастабильном состоянии при уменьшении давления до  $350 \text{ ГПа}$ .

6. При образовании проводящей фазы флюида водорода резко уменьшается количество молекул  $\text{H}_2$  и взамен возникают протонные комплексы с межатомными расстояниями, как в ионах  $\text{H}_2^+$  и  $\text{H}_3^+$ . Фазовый переход имеет электронную природу и связан с частичной ионизацией молекул  $\text{H}_2$ , что указывает на механизм ПФП. Изменение электронной структуры приводит и к структурным изменениям. Положение ПФП может быть соотнесено с границей полупроводник–диэлектрик. По аналогии с фазовыми переходами жидкость–жидкость образование структур с расстоянием, как в  $\text{H}_3^+$  в кристаллическом водороде, указывает на механизм ПФП.

7. Метастабильные состояния разогретого плотного водорода получены для изотерм  $700$  и  $1000 \text{ К}$ . Изотермы имеют своеобразную наклонную форму с сильным перекрытием равновесных и метастабильных ветвей. Обнаружено резкое возрастание электропроводности и плазменной частоты вдоль изотерм. Полученные результаты являются прямым указанием на плазменную природу фазового перехода в разогретом плотном водороде.

8. Рассчитаны зависимости плазменной частоты, электропроводности и коэффициента отражения от плотности плазмы ударно сжатого ксенона в диапазоне  $\rho = 0.5 - 3.84 \text{ г/см}^3$  при температурах около  $30000 \text{ К}$ . Достигнуто удовлетворительное согласие с экспериментом. Показано, что учет неоднородности фронта ударной волны улучшает согласие.

## Публикации автора по теме диссертации

- A1. Г. Э. Норман, И. М. Саитов. Плазменный фазовый переход // *УФН*. — 2021. — Т. 191, № 11. — С. 1153–1186.
- A2. Г. Э. Норман, И. М. Саитов. Полуметаллические состояния кристаллического молекулярного водорода при высоких давлениях // *Письма в ЖЭТФ*. — 2020. — Т. 111, № 3. — С. 175–180.
- A3. И. М. Саитов. Моделирование *ab initio* динамики образования метастабильного проводящего твердого водорода // *ЖЭТФ*. — 2020. — Т. 157, № 3. — С. 504–512.
- A4. R. A. Sartan, G. E. Norman, I. M. Saitov. Metastable states of fluid–fluid phase transition in warm dense hydrogen // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2019. — Vol. 1147, no. 1. — P. 012003.
- A5. И. М. Саитов. Метастабильный проводящий кристаллический водород при высоких давлениях // *Письма в ЖЭТФ*. — 2019. — Т. 110, № 3. — С. 184–189.
- A6. Г. Э. Норман, И. М. Саитов. Динамика изменения структуры кристаллического водорода при переходе в проводящее состояние при сжатии // *ДАН*. — 2019. — Т. 485, № 6. — С. 676–681.
- A7. G. E. Norman, I. M. Saitov, R. A. Sartan. Metastable molecular fluid hydrogen at high pressures // *Contrib. Plasma Phys.* — 2019. — Vol. 59, no. 6. — P. e201800173.
- A8. G. E. Norman, I. M. Saitov. Plasma phase transition (by the fiftieth anniversary of the prediction) // *Contrib. Plasma Phys.* — 2019. — Vol. 59, no. 6. — P. e201800182.
- A9. G. E. Norman, I. M. Saitov. Mechanism of the transition of solid hydrogen to the conducting state at high pressures // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2019. — Vol. 1147, no. 1. — P. 012002.
- A10. Г. Э. Норман, И. М. Саитов. Механизм перехода твердого водорода в проводящее состояние при высоких давлениях // *ДАН*. — 2018. — Т. 481, № 3. — С. 250–253.
- A11. G. E. Norman, I. M. Saitov. Plasma phase transition in warm dense hydrogen // *Contrib. Plasma Phys.* — 2018. — Vol. 58, no. 2-3. — Pp. 122–127.
- A12. Г. Э. Норман, И. М. Саитов, Р. А. Сартан. Метастабильные состояния разогретого плотного водорода // *ДАН*. — 2018. — Т. 481, № 4. — С. 371–374.
- A13. G. E. Norman, I. M. Saitov. Molecules ionization at phase transition in warm dense hydrogen // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2018. — Vol. 946, no. 1. — P. 012121.
- A14. G. E. Norman, I. M. Saitov. Critical point and mechanism of the phase transition in warm dense hydrogen // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2018. — Vol. 946, no. 1. — P. 012122.
- A15. G. E. Norman, I. M. Saitov, R. A. Sartan. Structures of liquid selenium at high pressures // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2018. — Vol. 946, no. 1. — P. 012101.

- A16. Г. Э. Норман, И. М. Саитов. Ионизация молекул при фазовом переходе флюид-флюид в разогретом плотном водороде // *ДАН*. — 2017. — Т. 474, № 5. — С. 553–557.
- A17. Г. Э. Норман, И. М. Саитов. Критическая точка и механизм фазового перехода флюид-флюид в разогретом плотном водороде // *ДАН*. — 2017. — Т. 474, № 6. — С. 687–691.
- A18. G. E. Norman, I. M. Saitov, R. A. Sartan. Metastable states of warm dense hydrogen // *Interfacial Phenomena and Heat Transfer*. — 2017. — Vol. 5, no. 3. — Pp. 165–171.
- A19. G. E. Norman, I. M. Saitov. Brewster angle and reflectivity of optically nonuniform dense plasmas // *Phys. Rev. E* — 2016. — Vol. 94, no. 4. — P. 043202.
- A20. G. E. Norman, I. M. Saitov. Influence of optical non-uniformity on the reflectance of dense plasmas // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2016. — Vol. 774, no. 1. — P. 012142.
- A21. G. E. Norman, I. M. Saitov. Fluid-fluid-solid triple point on melting curves at high temperatures // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2016. — Vol. 774, no. 1. — P. 012015.
- A22. I. M. Saitov. Density functional theory for dielectric properties of warm dense matter // *Mol. Phys.* — 2016. — Vol. 114, no. 3–4. — Pp. 446–452.
- A23. A. V. Lankin, G. E. Norman, I. M. Saitov. One-electron model of the high-frequency dielectric function of dense plasmas // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2015. — Vol. 653, no. 1. — P. 012112.
- A24. G. E. Norman, I. M. Saitov, V. V. Stegailov. Plasma-Plasma and Liquid-Liquid First-Order Phase Transitions // *Contrib. Plasma Phys.* — 2015. — Vol. 55. — Pp. 215–221.
- A25. G. E. Norman, I. M. Saitov. Brewster angle of shock-compressed xenon plasmas // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2015. — Vol. 653, no. 1. — P. 012111.
- A26. Г. Э. Норман, И. М. Саитов, В. В. Стегайлов. Расчет коэффициента отражения ударно-сжатого ксенона из первых принципов // *ЖЭТФ*. — 2015. — Т. 147, № 5. — С. 1032–1044.
- A27. G. Norman, I. Saitov, V. Stegailov, P. Zhilyaev. Ab initio calculation of shocked xenon reflectivity // *Phys. Rev. E*. — 2015. — Vol. 91, no. 2. — P. 023105.

### Список литературы

1. V. E. Fortov, R. I. Ilkaev, V. A. Arinin, V. V. Burtzev, V. A. Golubev, I. L. Iosilevskiy, V. V. Khrustalev, A. L. Mikhailov, M. A. Mochalov et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 99, no. 18. — P. 185001.
2. V. Dzyabura, M. Zaghou, I. F. Silvera // *Proc. Nat. Acad. Sci.* — 2013. — Vol. 110, no. 20. — Pp. 8040–8044.
3. M. Zaghou, A. Salamat, I. F. Silvera // *Phys. Rev. B*. — 2016. — Vol. 93, no. 15. — P. 155128.
4. K. Ohta, K. Ichimaru, M. Einaga, S. Kawaguchi, K. Shimizu, T. Matsuoka, N. Hirao, Y. Ohishi // *Sci. Rep.* — 2015. — Vol. 5. — P. 16560.
5. А. Н. Утюж, А. В. Мухеенков // *УФН*. — 2017. — Т. 187, № 9. — С. 953–970.
6. M. D. Knudson, M. P. Desjarlais, A. Becker, R. W. Lemke, K. R. Cochrane, M. E. Savage, D. E. Bliss, T. R. Mattsson, R. Redmer // *Science*. — 2015. — Vol. 348, no. 6242. — Pp. 1455–1460.

7. P. M. Celliers, M. Millot, S. Brygoo, S. R. McWilliams, D. E. Fratanduono, J. R. Rygg, A. F. Goncharov, P. Loubeyre, J. H. Eggert et al. // *Science*. — 2018. — Vol. 361, no. 6403. — Pp. 677–682.
8. S. Scandolo // *Proc. Nat. Acad. Sci.* — 2003. — Vol. 100, no. 6. — Pp. 3051–3053.
9. St. A. Bonev, E. Schwegler, T. Ogitsu, G. Galli // *Nature*. — 2004. — Vol. 431, no. 7009. — Pp. 669–672.
10. A. V. Titov, N. S. Mosyagin, A. N. Petrov, T. A. Isaev // *Int. J. Quantum Chem.* — 2005. — Vol. 104, no. 2. — Pp. 223–239.
11. M. Ruggenthaler, S. V. Popruzhenko, D. Bauer // *Phys. Rev. A*. — 2008. — Vol. 78. — P. 033413.
12. S. V. Popruzhenko, G. G. Paulus, D. Bauer // *Phys. Rev. A*. — 2008. — Vol. 77. — P. 053409.
13. W. Lorenzen, B. Holst, R. Redmer // *Phys. Rev. B*. — 2010. — Vol. 82, no. 19. — P. 195107.
14. M. French, A. Becker, W. Lorenzen, N. Nettelmann, M. Bethkenhagen, J. Wicht, R. Redmer // *Astrophys. J.* — 2012. — Vol. 202. — P. 5.
15. M. E. Povarnitsyn, D. V. Knyazev, P. R. Levashov // *Contrib. Plasma Phys.* — 2012. — Vol. 52, no. 2. — Pp. 145–148.
16. A. B. Лукоянов, А. О. Шориков, В. И. Анисимов, В. В. Дремов // *Письма в ЖЭТФ*. — 2012. — Т. 96, № 7. — С. 499–503.
17. V. I. Anisimov, V. V. Dremov, M. A. Korotin, G. N. Rykovanov, V. V. Ustinov // *The Physics of Metals and Metallography*. — 2013. — Vol. 114. — Pp. 1087–1122.
18. M. A. Morales, J. M. McMahon, C. Pierleoni, D. M. Ceperley // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — Vol. 110. — P. 065702.
19. A. V. Titov, Yu. V. Lomachuk, L. V. Skripnikov // *Phys. Rev. A*. — 2014. — Vol. 90. — P. 052522.
20. V. V. Dremov, A. A. Rykounov, F. A. Sapozhnikov, A. V. Karavaev, S. V. Yakovlev, G. V. Ionov, M. V. Ryzhkov // *J. Appl. Phys.* — 2015. — Vol. 118, no. 3. — P. 035901.
21. M. Preising, R. Redmer // *Phys. Rev. B*. — 2020. — Vol. 102, no. 22. — P. 224107.
22. G. Kresse, J. Hafner // *Phys. Rev. B*. — 1993. — Vol. 47. — Pp. 558–561.
23. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 77. — Pp. 3865–3868.
24. J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof // *J. Chem. Phys.* — 2003. — Vol. 118, no. 18. — Pp. 8207–8215.
25. H. J. Monkhorst, J. D. Pack // *Phys. Rev. B*. — 1976. — Vol. 13. — Pp. 5188–5192.
26. H. Ehrenreich, M. H. Cohen // *Phys. Rev.* — 1959. — Vol. 115. — Pp. 786–790.
27. C. J. Pickard, R. J. Needs // *Nat. Phys.* — 2007. — Vol. 3. — Pp. 473–476.
28. H. T. Stokes, D. M. Hatch // *J. Appl. Crystallogr.* — 2005. — Vol. 38, no. 1. — Pp. 237–238.
29. M. I. Eremets, A. P. Drozdov, P. P. Kong, H. Wang // *Nat. Phys.* — 2019. — Vol. 15, no. 12. — Pp. 1246–1249.
30. R. P. Dias, I. F. Silvera // *Science*. — 2017. — Vol. 355, no. 6326. — Pp. 715–718.
31. R. E. Ryltsev, N. M. Chtchelkatchev // *Phys. Rev. E*. — 2013. — Vol. 88. — P. 052101.
32. R. E. Ryltsev, N. M. Chtchelkatchev // *J. Chem. Phys.* — 2014. — Vol. 141, no. 12. — P. 124509.
33. V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok // *J. Phys. Chem. B*. — 2011. — Vol. 115, no. 48. — Pp. 14112–14115.
34. V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, K. Trachenko // *Phys. Rev. E*. — 2012. — Vol. 85. — P. 031203.
35. V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, E. E. Tareyeva, E. N. Tsiok // *Phys. Rev. E*. — 2014. — Vol. 89. — P. 042136.
36. Г. Э. Норман, А. Н. Старостин // *ТБТ*. — 1968. — Т. 6, № 3. — С. 410–415.

37. Л. М. Биберман, Г. Э. Норман // *ТВТ*. — 1969. — Т. 7, № 5. — С. 822–831.
38. А. Н. Старостин, В. К. Грязнов, А. В. Филиппов // *Письма в ЖЭТФ*. — 2016. — Т. 104, № 10. — С. 708–713.
39. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин // *ЖЭТФ*. — 2014. — Т. 146, № 3. — С. 518–524.
40. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин // *ЖЭТФ*. — 2022. — Т. 161, № 2. — С. 238–244.
41. R. Del Sole, R. Girlanda // *Phys. Rev. B*. — 1993. — Vol. 48. — Pp. 11789–11795.
42. A. Starace // *Phys. Rev. A*. — 1971. — Vol. 3, no. 4. — Pp. 1242–1245.
43. H. Reinholz, G. Röpke, A. Wierling, V. Mintsev, V. Gryaznov // *Contrib. Plasma Phys.* — 2003. — Vol. 43. — Pp. 3–10.
44. V. B. Mintsev, Yu. B. Zaporozhets // *Contrib. Plasma Phys.* — 1989. — Vol. 29. — Pp. 493–501.
45. Y. Zaporozhets, V. Mintsev, V. Gryaznov, V. Fortov, H. Reinholz, T. Raitza, G. Röpke // *J. Phys. A: Math. Gen.* — 2006. — Vol. 39. — Pp. 4329–4333.
46. Y. B. Zaporozhets, V. B. Mintsev, V. K. Gryaznov, H. Reinholz, G. Röpke, Y. A. Omarbakiyeva, V. E. Fortov // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2015. — Vol. 653, no. 1. — P. 012110.