

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора физико-математических наук Титова Анатолия Владимировича на диссертационную работу Саитова Ильнура Миннигазыевича **«Образование проводящего состояния кристаллического и разогретого плотного водорода при сверхвысоких давлениях; первопринципное исследование»**, представленную на соискание научной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.3. – «Теоретическая физика»

Исследование, выполненное Саитовым И. М. в рамках диссертационной работы, направлено на развитие метода квантовой молекулярной динамики (КМД) с последующим его использованием при анализе экстремальных состояний вещества. В рамках унифицированного подхода рассматриваются различные характеристики, такие как уравнение состояния, пространственная структура, оптические и электронные свойства. Метод КМД применяется для изучения разнообразных материалов, включая кристаллический и разогретый плотный водород, а также плотную плазму ксенона.

Актуальность работы связана с тем, что свойства экстремальных состояний вещества ещё слабо изучены. Сведений подчас просто нет, но даже там, где они имеются, результаты разных авторов зачастую противоречат друг другу, причем как теоретические, так и экспериментальные. Особый интерес в этой новой области представляют такие процессы, как фазовые переходы. Не является исключением и водород – простейший химический элемент, данные для которого при высоких давлениях также весьма противоречивы.

Научная новизна предложенной работы проявляется в нескольких ключевых аспектах. В работе предложен метод, позволяющий самосогласованно описывать оптические и электронные свойства разогретого плотного вещества в рамках КМД. В рамках такого подхода впервые учитывается влияние пространственной неоднородности переходного слоя на границе вещества на оптические свойства.

В рамках предложенного подхода показано, что переход диэлектрического молекулярного кристаллического водорода в металлическое состояние происходит через образование полуметалла. Впервые в рамках используемого подхода исследована динамика перехода молекулярного кристаллического водорода в атомарную фазу при сжатии. В рамках метода КМД впервые продемонстрирована возможность существования метастабильного атомарного кристаллического водорода при понижении давления.

Показано, что переход молекулярного флюида водорода в проводящее состояние является фазовым переходом первого рода, при котором имеет место как ионизация, так и изменение структуры. Предложен метод получения метастабильных состояний разогретого плотного водорода в рамках КМД и получена метастабильная ветвь изотермы молекулярного флюида водорода.

Показано, что использование выражения для продольного тензора диэлектрической проницаемости (ДП) вместо формулы Кубо-Гринвуда, заметно улучшает согласие результатов расчета с экспериментом. Данное расхождение возникает в силу неточности формулы Кубо-Гринвуда при описании систем с нелокальным потенциалом взаимодействия. Учет влияния оптической неоднородности фронта ударной волны дополнительно улучшает согласие с экспериментом.

Практическая значимость работы проявляется в ее вкладе в понимание свойств экстремальных состояний вещества, играющих ключевую роль в структуре, эволюции и светимости звезд и планет. Для моделирования данных астрофизических объектов необходим точный расчет уравнения состояния в виде зависимости давления от температуры, плотности и состава. Знание термодинамических и оптических свойств разогретого плотного вещества также необходимо для разработки и расчетов параметров импульсного управляемого термоядерного синтеза, взаимодействия мощных лазерных и релятивистских электронных пучков с металлическими мишенями.

Результаты расчета, представленные в диссертации, верифицированы в работе при анализе на их сходимость по параметрам используемой модели. Уравнение состояния и электронные свойства, такие как плазменная частота и электропроводность, определяются распределением электронной плотности, что указывает на их согласованность. Результаты численного моделирования оптических и электронных свойств водорода и плазмы ксенона достаточно хорошо согласуются с данными эксперимента, что также подтверждает их надежность. Таким образом, приведенные выше аргументы обуславливают **достоверность** представленных в диссертационной работе результатов.

Структура и общее содержание диссертационной работы

Диссертация Саитова И.М. по содержанию и структуре отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени доктора наук. Работа изложена на 210 страницах, включает в себя 48 рисунков, 3 таблицы и состоит из восьми оригинальных глав, заключения и библиографии из 247 наименований.

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

Первая глава содержит краткое введение в теорию функционала плотности: рассматриваются уравнения Кона-Шэма, представлен краткий обзор используемых обменно-корреляционных функционалов, рассматривается метод потенциала спроектированных присоединенных волн, описан метод расчета сил и тензора напряжений.

Во второй главе представлена общая схема расчетов в рамках метода КМД. Особое внимание уделено расчету оптических и электронных свойств таких как ДП, коэффициент отражения, электропроводность и плазменная частота в рамках самосогласованного подхода. Обсуждается метод расчета статической проводимости. Описанный подход первоначально применяется для решения задачи о металлизации твердого водорода в третьей и четвертой главах.

В третьей главе рассматривается механизм образования металлического водорода, связанный с перекрытием зон проводимости и валентности, при котором кристалл водорода остается молекулярным. Представлены результаты расчета уравнения состояния, распределения электронной плотности и парной корреляционной функции протонов в диапазоне давлений от 302 до 626 ГПа и температуре 100° К. Исследуется механизм проводимости на основе расчета зонной структуры и электропроводности. Рассматриваются две структуры молекулярного кристаллического водорода с симметриями $C2/c$ и $Cmca$. В диапазоне $P=302-626$ ГПа выделяются 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 с симметрией $C2/c$. Отмечено, что данный результат достаточно хорошо согласуется с экспериментом, где образование полуметалла наблюдается при давлении 350 ГПа. При 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.

В четвертой главе автором исследуется атомарная фаза кристаллического водорода. Получен гистерезис зависимости давления от плотности при температуре 100 К при сжатии и последующем растяжении в диапазоне давлений от 350 до 625 ГПа. Данный диапазон может быть соотнесен с областью существования метастабильных состояний молекулярной и атомарной фазы кристаллического водорода. Величина области метастабильности $\Delta P=275$ ГПа. Исходя из положения и величины метастабильной области, автором получена оценка давления фазового равновесия при переходе из молекулярного в атомарное состояние $P=487.5$ ГПа, что достаточно близко к экспериментальному значению 495 ГПа, при котором наблюдается металлизация водорода с образованием атомарной решетки. Полученная оценка также указывает на то, что атомарная структура $P2_1/c$ полностью находится в области метастабильных состояний.

В пятой и шестой главах рассматривается приложение описанного во второй главе подхода для описания фазового перехода в проводящее состояние флюида водорода.

В главе 5 приведен обзор экспериментальных и теоретических работ, связанных с наблюдением возникновения проводящего состояния флюида водорода и дейтерия. Этот обзор на сегодняшний день достаточно полно отражает состояние исследований по рассматриваемой тематике.

Далее автор исследует механизм фазового перехода. Показано, 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^+ . На основе анализа протон-протонных парных корреляционных функций (ПКФ) сделан вывод о том, что 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. При этом механизм фазового перехода не может быть связан с диссоциацией молекул водорода на атомы, поскольку отсутствует пик ПКФ на «среднем» межатомном расстоянии ($\sim n^{-1/3}$). В работе показано, что атомарный флюид водорода возникает при гораздо больших давлениях, и его образование происходит без разрыва плотности на изотерме.

Результаты, полученные автором в пятой главе, указывают на существование области параметров, которая характеризуется сложным составом свободных протонов и протонных комплексов и где при этом резко возрастает проводимость. Это согласуется с обнаруженной в экспериментах областью на фазовой диаграмме флюида водорода, промежуточной между молекулярным диэлектриком и атомарным металлом.

В главе 6 описан метод получения метастабильных состояний разогретого водорода в рамках КМД. Метастабильные ветви на изотермах получены для температур 700° и 1000° К, на которых водород сохраняет молекулярную структуру при повышении плотности. Показано, что при переходе в немолекулярное состояние происходит резкий рост проводимости в узком диапазоне плотностей, что в совокупности с изменением структуры рассмотренным ранее в **главе 5**, указывает на ионизационный механизм

фазового перехода в разогретом плотном водороде. Приведены результаты расчета линии Видома.

Уравнение состояние флюида водорода, полученное в рамках метода КМД, сопоставлено с данными различных химических моделей плазмы. Показано, что общей особенностью для всех рассмотренных примеров является физическая природа переходов – наличие скачка ионизации или диссоциации, а сами 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.

Седьмая глава посвящена краткому выводу основных формул расчета ДП и коэффициента отражения, в том числе получены формулы для расчета продольной и поперечной компонент тензора ДП.

В восьмой главе исследуются оптические и электронные свойства плазмы ксенона. Для электропроводности получено достаточно хорошее согласие с экспериментом. Результаты расчета плазменной частоты сопоставлены с данными химической модели плазмы. В рамках используемого автором подхода значения плазменной частоты напрямую связаны с полученной зависимостью коэффициента отражения и электропроводности от плотности. Приведены результаты расчета коэффициента отражения с учетом пространственно уширенной границы между вакуумом и плазмой ксенона в сравнении с экспериментом и показано, что такое предположение улучшает согласие с экспериментом.

В заключении сформулированы выводы к работе.

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

Основные результаты в диссертационной работе получены для кристаллического и разогретого плотного водорода, плазмы ксенона:

Кристаллический водород: исследован механизм образования металлического состояния кристаллического молекулярного водорода: показано, что переход из полуметаллического в металлическое состояние происходит без скачка плотности на изотерме. При сжатии до плотности 1.563 г/см^3 , наблюдается образование атомарная решетка, при этом возникает структура с симметрией $C222_1$, в первой координационной сфере каждый атом имеет четыре соседа с ближайшим расстоянием равным $0.92 \text{ \AA}$, как в кластере H_3^+ , которые не меняются при сжатии до плотности 2.1 г/см^3 . При образовании атомарного кристалла водорода резко возрастает электропроводность и возникает скачок плотности на изотерме. Обнаружен гистерезис зависимости давления от плотности при температуре 100° К . Наблюдается перекрытие ветвей изотермы молекулярной и атомарной фазы, соответствующее области существования метастабильных состояний. Величина данной области 275 ГПа . Показано, что атомарная решетка водорода с симметрией $P2_1/c$ существует в метастабильном состоянии при уменьшении давления до 350 ГПа .

Разогретый плотный водород: исследован механизм образования проводящей

фазы флюида водорода. Фазовый переход имеет электронную природу и связан с частичной ионизацией молекул H_2 , что указывает на механизм плазменного фазового перехода (ПФП). Положение ПФП может быть соотнесено с границей полупроводник–диэлектрик. Метастабильные состояния разогретого плотного водорода получены для изотерм 700° и 1000° 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 механизм ПФП.

Плазма ксенона: получены зависимости плазменной частоты, электропроводности и коэффициента отражения от плотности плазмы ударно сжатого ксенона при температурах около 30000° К. Достигнуто удовлетворительное согласие с экспериментом. Показано, что учет неоднородности фронта ударной волны улучшает это согласие.

К материалам, изложенным в диссертационной работе, у меня есть следующие **замечания и вопросы:**

1. Все расчеты, выполненные в рамках теории функционала плотности (ТФП), используют обменно-корреляционный функционалы в приближении ограниченного варианта метода Кона-Шэма. Причем, насколько я понимаю, данный метод применялся и для учета электронно-возбужденных состояний в модели плотного водорода, для которых бывает важным учет как нелокальных (обменных) поправок ТФП (т.е. использование гибридных функционалов), так и применение неограниченного варианта ТФП. Хотя трудоемкость использования таких вариантов ТФП может быть неприемлемой в расчетах модели плотного водорода, но оценка применимости используемого в диссертации варианта ТФП мне представляется важной. Делались ли такие оценки в расчетах модели плотного водорода?

2. Известно, что ТФП некорректно работает для одноэлектронного атома водорода из-за наличия в нем самодействия. Исследовался ли уровень ошибок используемого обменно-корреляционного функционала ТФП при его применении к модели плотного водорода?

3. В работе показано, что при использовании выражения для продольного тензора диэлектрической проницаемости (ДП) вместо формулы Кубо-Гринвуда, заметно улучшается согласие результатов расчета с экспериментом, поскольку эта формулы некорректны при описании систем с нелокальным потенциалом взаимодействия. Однако остается неясным физический смысл влияния нелокальности потенциала на улучшение согласия используемой модели с экспериментальными данными. Может ли диссертант пояснить механизм влияния нелокальности потенциала на полученные результаты?

В целом эти замечания не снижают ценности работы, позволяя положительно оценить представленную к защите работу и квалификацию диссертанта. Научные положения, выносимые на защиту, обоснованы и достоверны. Содержание диссертации полностью отражено в опубликованных работах. Автореферат полностью отражает основное содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа «Образование проводящего состояния кристаллического и разогретого плотного водорода при сверхвысоких давлениях; первопринципное исследование» является законченной научно-квалификационной работой и полностью

соответствует всем критериям, установленным п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор Саитов Ильнур Миннигазыевич заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.3. – «Теоретическая физика».

Официальный оппонент,
доктор физико-математических наук,
руководитель Отделения перспективных разработок Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,
Адрес места работы: 188300, Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1, НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ
<http://www.qchem.pnpi.ru>

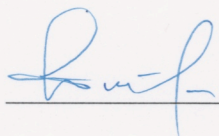
Контактные данные:

Электронная почта: titov_av@pnpi.nrcki.ru

Телефон: +7 (81371) 310-55

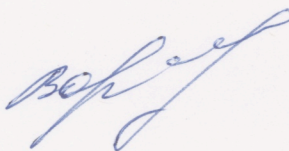
Дата

23. 11. 2023



/Титов Анатолий Владимирович/

подпись русск
Титова А.В
закверено



Ученый секретарь
Воробьев С.И.

