

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора физико-математических наук Дремова Владимира 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»

Диссертационная работа Саитова И. М. посвящена исследованию плотных состояний водорода методом квантовой молекулярной динамики, а также собственно развитию метода квантовой молекулярной динамики и его применению к исследованиям экстремальных состояний вещества при высоких давлениях и температурах. В работе в рамках единого подхода исследуются термодинамические и структурные свойства, электропроводность, коэффициент отражения, электронная структура.

**Актуальность работы** определяется необходимостью получения надежных данных о термодинамических, структурных, электрических и оптических свойствах веществ при высоких давлениях и температурах. Такие данные представляют интерес как с точки зрения фундаментальной науки, например, астрофизики для развития теории строения и эволюции звезд и планет, так и с точки зрения практики – изотопы водорода являются основным объектом исследований в рамках работ по осуществлению управляемого термоядерного синтеза. Востребованность теоретических работ определяется также трудностью экспериментального достижения экстремальных состояний в широком диапазоне плотностей и температур, а также трудностями экспериментальной диагностики таких состояний, следствием чего является большой разброс экспериментальных данных и их противоречивый характер.

**Научная новизна работы.** В рамках КМД исследована динамика перехода диэлектрического молекулярного кристаллического водорода в металлическое состояние при сжатии. Показано, что данный переход происходит через образование промежуточного полуметаллического состояния. Исследована динамика перехода молекулярного кристаллического водорода в атомарную фазу при сжатии. Проведена оценка границ существования метастабильных состояний атомарного кристаллического водорода.

Предложен механизм фазового перехода флюид-флюид в разогретом плотном водороде на основе анализа результатов расчетов термодинамических свойств, парной корреляционной функции (ПКФ) и электропроводности. Показано, что природа фазового перехода сочетает ионизацию и изменение структуры. Предложен метод получения метастабильных состояний разогретого плотного водорода в рамках КМД и получена метастабильная ветвь изотермы молекулярного флюида водорода.

Предложен метод, позволяющий самосогласованно описывать оптические и электронные свойства разогретого плотного вещества в рамках теории функционала плотности и квантовой молекулярной динамики. Показана необходимость учета пространственной неоднородности переходного слоя с конечной шириной на фронте ударной волны на оптические свойства и исследовано влияние оптической неоднородности на отражательную способность плазмы ударно сжатого ксенона. Вместо формулы Кубо-Гринвуда используется выражение для продольного тензора ДП, что приводит к заметному улучшению согласия с экспериментальными данными при разумных значениях ширины фронта ударной волны.

**Практическая ценность работы** обусловлена необходимостью построения уравнений состояния и моделей веществ, в частности водорода и его изотопов, для теоретических исследований экстремальных условиях, соответствующих недрам звезд и планет, для теоретических и экспериментальных исследований состояний, реализующихся при нагружении веществ в мощных лазерных и электрофизических установках в интересах осуществления управляемого термоядерного синтеза и фундаментальных исследований в области физики плазмы. Результаты работы также представляют практический интерес для Российских Федеральных Ядерных Центров для оценки свойств водорода и его изотопов в интенсивных взрывных процессах, уточнения широкодиапазонных уравнений состояния и разработки методов диагностики быстропротекающих процессов.

**Достоверность полученных результатов.** Расчеты методом ТФП и квантовой молекулярной динамики проводились с использованием современного программного пакета VASP, являющегося одним из основных программных пакетов для подобного рода расчетов, используемых в мире. Результаты расчетов исследованы на сходимость по параметрам используемых моделей, что свидетельствует об их достоверности и отсутствии ошибок при постановке расчетов. Электронные свойства, такие как плазменная частота и электропроводность, и уравнение состояния определяются распределением электронной плотности, что определяет их согласованность. Результаты моделирования структурных, оптических и электронных свойств водорода и плазмы ксенона, достаточно хорошо согласуются с данными экспериментов.

#### **Структура и общее содержание диссертационной работы**

Диссертация Саитова И. М. по содержанию, структуре и манере изложения отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени доктора наук. Работа изложена на 210 страницах, состоит из введения, восьми глав, заключения и списка литературы из 247 наименований, содержит 48 рисунков, 3 таблицы.

**Во Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и научная новизна проведенных исследований, показана научная и практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту положения.

**Первая глава** содержит краткое введение в ТФП: рассматриваются уравнения Кона-Шэма, представлен краткий обзор используемых обменно-корреляционных функционалов, рассматривается метод потенциала спроектированных присоединенных волн, псевдопотенциальное приближение, 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 диэлектрическая проницаемость (ДП), коэффициент отражения, электропроводность и плазменная частота в рамках самосогласованного подхода. Отдельно обсуждается метод расчета статической электропроводности и учет влияния эффектов температуры.

**В третьей главе и четвертой главах** рассматривается одно из приложений описанного ранее подхода для решения задачи о металлизации твердого водорода.

В главе 3 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  $Cmca$ . Показано, что 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  $C2/c$ . Отметим здесь, что данный результат, в принципе, согласуется с экспериментом, где образование полуметалла наблюдалось при давлении 350 ГПа. При повышении давления до 544 ГПа происходит образование ромбической структуры с симметрией  $Cmca-4$  и закрытие прямой щели, что указывает на металлический характер проводимости при давлении  $P>544$  ГПа.

В четвертой главе рассматривается атомарная фаза кристаллического водорода. Результаты расчетов показали наличие гистерезиса в зависимости давления от плотности при температуре 100 К при сжатии и последующем растяжении в диапазоне давлений от 350 до 625 ГПа. В данном диапазоне происходит перекрытие областей метастабильных состояний молекулярной и атомарной фазы кристаллического водорода. Проведена оценка области метастабильности  $\Delta P=275$  ГПа. Дана оценка равновесного значения давления перехода из молекулярного в атомарное состояние  $P=487.5$  ГПа, что достаточно близко к экспериментальному значению 495 ГПа.

В пятой главе рассмотрены термодинамические и структурные свойства флюида водорода при образовании проводящей фазы. Приведен обзор экспериментальных и теоретических работ, связанных с наблюдением возникновения проводящего состояния разогретого плотного водорода и дейтерия, который в целом отражает современное состояние исследований по рассматриваемой тематике.

В рамках метода КМД автором исследуется механизм фазового перехода. Показано, что при фазовом переходе флюид–флюид в разогретом плотном водороде происходит ионизация молекул водорода  $H_2$  с образованием ионов и структур с параметрами молекулярных ионов  $H_2^+$  и  $H_3^+$ . Показано, что механизм фазового перехода не может быть связан с простой диссоциацией молекул водорода с образованием атомов, поскольку отсутствует пик ПКФ на среднем межатомном расстоянии при образовании проводящей фазы. Сделан вывод о том, что атомарный флюид водорода возникает при больших давлениях и его образование не связано с фазовым переходом первого рода. Результаты, полученные автором в главе 5, указывают на существование области плотностей от 0.92 до 1.25 г/см<sup>3</sup> при температуре 1000 К, которая характеризуется резким возрастанием электропроводности со сложным составом свободных протонов и протонных комплексов. Этот результат согласуется с экспериментальными данными о существовании промежуточной области на фазовой диаграмме разогретого плотного водорода между молекулярным диэлектрическим и атомарным металлом.

В шестой главе описан метод получения метастабильных состояний при моделировании плотного разогретого водорода в рамках КМД, и приведены результаты расчета изотерм, а также ПКФ и электропроводности вдоль рассматриваемых изотерм, с учетом метастабильных состояний. Показано, что при переходе в немолекулярное состояние происходит резкий рост проводимости в узком диапазоне плотностей, что в совокупности с анализом изменения структуры, рассмотренным ранее в главе 5, указывает на ионизационный механизм фазового перехода. Приведены результаты расчета линии Видома. Результаты расчета уравнения состояния сопоставлены с данным различных химических моделей плазмы. Сравнение результатов КМД и данных химических моделей

плазмы свидетельствуют о плазменной природе фазового перехода в разогретом плотном водороде.

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

**В восьмой главе** рассмотрены оптические и электронные свойства плазмы ксенона. Для электропроводности получено хорошее согласие с экспериментом. Результаты расчета плазменной частоты сопоставлены с данными химической модели плазмы. В рамках подхода, используемого автором, 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 и их сравнение с результатами ударно-волновых экспериментов и показано, что учет уширения улучшает согласие с экспериментом. Также рассматриваются вопросы отражения лазерного излучения в зависимости от угла падения.

**В заключении** сформулированы выводы к работе.

Таким образом, к основным результатам работы можно отнести следующее. Исследована последовательность структурных и электронных состояний при сжатии кристаллического водорода при  $T=100\text{K}$ : молекулярный кристалл водорода имеет моноклинную структуру с симметрией  $C2/c$  при  $P=302\text{--}544\text{ ГПа}$ ; в диапазоне  $P=302\text{--}361\text{ ГПа}$  является диэлектриком, при  $P=361\text{--}544\text{ ГПа}$  – полуметаллом; в диапазоне давлений от 544 до 626 ГПа молекулярный кристаллический водород имеет структуру с симметрией  $Cmca$  и является металлом. Переход из полуметаллического в металлическое состояние происходит без скачка плотности на изотерме.

При дальнейшем сжатии молекулярного кристаллического водорода при температуре 100 К, плотности  $>1.563\text{ г/см}^3$  и давлении  $>626\text{ ГПа}$  образуется атомарная решетка с симметрией  $C222_1$ . Переход является фазовым переходом первого рода, при котором также резко возрастает электропроводность. Обнаружен гистерезис зависимости давления от плотности при температуре 100 К с перекрытием ветвей изотерм молекулярной и атомарной фазы в диапазоне 275 ГПа. Атомарная решетка водорода с изменением симметрии с  $C222_1$  на  $P2_1/c$  существует в метастабильном состоянии при уменьшении давления до 350 ГПа.

Исследован механизм образования проводящей фазы флюида водорода. Показано, что при образовании проводящей фазы флюида водорода резко уменьшается количество молекул  $\text{H}_2$ , возникают протонные комплексы с межатомными расстояниями, как в ионах  $\text{H}_2^+$  и  $\text{H}_3^+$ . Фазовый переход связан с частичной ионизацией молекул  $\text{H}_2$ , что указывает на механизм плазменного фазового перехода (ПФП).

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 плазменную природу фазового перехода.

Предложен метод расчета коэффициента отражения, основанный на решении уравнения Гельмгольца для амплитуды поля с учетом пространственной зависимости

диэлектрической проницаемости в переходном слое между вакуумом и плазмой. В рамках данного подхода с учетом неоднородности фронта ударной волны получено хорошее согласие с экспериментальными данными по коэффициенту отражения плазмы ксенона практически во всем исследованном диапазоне нагрузений.

В целом работа оставляет хорошее впечатление, но по содержанию диссертации, тем не менее, имеется ряд замечаний:

1. Общее замечание касается стиля - можно отметить некоторую небрежность в изложении материала. Так, при описании экспериментов не всегда четко описана их постановка: начальное состояние, тип нагружения и т.д. Например, на стр. 7 не описано начальное состояние дейтерия, на стр. 54, говоря о предположении Вигнера и Хантингтона о диссоциации молекул водорода, автор не указывает при каких условиях это происходит в кристаллическом водороде. То же относится к началу раздела 5.1.1 - какое начальное состояние, что сжимали девятикратно? В ряде случаев, обсуждение проблемного вопроса предшествует собственно постановке проблемы. Так, при обсуждении учета нелокальности потенциала при расчете диэлектрической проницаемости в разделе 7.3, о причинах возникновения нелокальности следовало сказать в самом начале.
2. На стр. 13 говорится об использовании псевдопотенциального подхода. Возникает вопрос о необходимости этого подхода для водорода.
3. На стр. 22 утверждение «...точная электронная плотность может быть заменена на плотность свободных невзаимодействующих электронов..» не корректно, так как электроны являются невзаимодействующими, но не свободными, а находятся в поле ионов.
4. При моделировании водорода методом КМД при температуре 100К необходимо обосновать возможность рассмотрения атомов водорода как классических частиц, так как длина волны де Бройля при такой температуре  $\sim 2.5$  ангстрем.
5. На стр. 58, говоря о сходимости по числу k-точек, необходимо указать количественно уровень сходимости.
6. На стр. 60, утверждение об отсутствии скачка плотности должно сопровождаться оценкой погрешности расчета (на рис.3.1а отсутствуют доверительные интервалы).
7. В разделе 3.4 явно не хватает графика с зависимостью проводимости от давления.
8. В подписи к рисунку 3.10 пропущено слово «щели».
9. При обсуждении границ метастабильности в Гл.4 необходимо было бы отметить, что количественные оценки границ справедливы лишь для конкретной постановки (количество частиц и время моделирования).
10. На стр. 79 оценка равновесного давления перехода из молекулярного в атомарное состояние не обоснована. Почему ветви метастабильных состояний должны быть симметричны относительно равновесного давления? Проведение расчетов с другим количеством частиц могло бы дать ответ на этот вопрос.
11. На стр. 87 фраза «...измерение электропроводности ударно-сжатого водорода вдоль изобар 135 и 180 ГПа...» должна быть скорректирована – ударно сжимать вдоль изобар нельзя. Скорее всего автор имеет в виду что-то другое.
12. На стр. 87 при обсуждении работы [157] присутствует неточность в приведенных

числах. Сначала говорится о температуре 5500К при давлении 150ГПа, а затем о том, что при температуре 6800К и давлении 150 ГПа водород оптически прозрачен.

13. В разделе 5.4, стр. 115 упоминается о расчетах электропроводности плотного разогретого водорода, однако такие данные в Гл.5 отсутствуют.

14. На стр. 145 Гамильтониан записан не для системы электронов, а для одного электрона во внешнем поле.

Приведенные замечания не являются критическими и позволяют в целом положительно оценить представленную к защите работу. Положения, выносимые на защиту четко сформулированы и обоснованы. Все представленные в диссертации материалы опубликованы в 27 статьях в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертационная работа «Образование проводящего состояния кристаллического и разогретого плотного водорода при сверхвысоких давлениях; первопринципное исследование» является законченной научно-квалификационной работой, в которой предложено решение важной научной проблемы, и 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,

заместитель начальника отделения Теоретической физики и прикладной математики  
Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина», 456770, Челябинская область, г. Снежинск, ул. Васильева, 13

тел.: +7 (35146) 54730

e-mail: v.v.dryomov@vniitf.ru

Дата: 23 ноября 2023 года

 /Дремов Владимир Владимирович

Подпись Дремова В.В. заверяю

ученый секретарь  
НТС РФЯЦ-ВНИИТФ

 /Ногин Владимир Николаевич

