

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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, проведенное И.М. Саитовым в рамках диссертационной работы, направлено на развитие метода квантовой молекулярной динамики (КМД) и его применение для анализа свойств экстремального состояния вещества. В пределах унифицированного подхода рассматриваются различные характеристики, включая уравнение состояния, пространственная структура, оптические и электронные свойства. Метод КМД применен для исследования кристаллического и разогретого плотного водорода, а также плотной плазмы ксенона.

Актуальность исследования обусловлена недостаточным пониманием свойств экстремальных состояний вещества. Действительно, как экспериментальные, так и теоретические данные о свойствах вещества при высоких плотностях энергии могут быть крайне противоречивы в силу объективных сложностей проведения исследований в данной области термодинамических параметров. Особый интерес в этой новой области науки представляют процессы фазовых переходов. Важным объектом исследования является водород, поскольку проблема его металлизации является важнейшей и сложнейшей задачей физики экстремальных состояний вещества. Несмотря на многолетние исследования в данной области, данные о структуре и фазовых превращениях в водороде весьма противоречивы.

Научная новизна работы. Предложен метод, позволяющий самосогласованно описывать оптические и электронные свойства разогретого плотного вещества в рамках КМД. Учитывается влияние пространственной неоднородности переходного слоя на границе вещества на оптические свойства. Показано, что металлизация молекулярного кристалла водорода происходит через образование промежуточного полуметаллического состояния. Исследована динамика образования атомарной фазы твердого водорода при сжатии. Показано, что атомарный твердый водород может существовать в метастабильном состоянии при понижении давления. Предложен механизм фазового перехода флюид-флюид в разогретом плотном водороде. Показано, что природа фазового перехода сочетает ионизацию и изменение структуры. Численно исследованы метастабильные состояния разогретого плотного водорода в рамках КМД, в частности, вычислена метастабильная ветвь изотермы молекулярного флюида водорода. В рамках предложенного метода исследовано влияние оптической неоднородности на отражательную способность плазмы ударно сжатого ксенона. Показано, что использование выражения для продольного тензора ДП вместо формулы Кубо-Гринвуда приводит к заметному улучшению согласия с экспериментом.

Практическая значимость работы проявляется в ее вкладе в понимание свойств водорода в области перехода в металлическое состояние. Кроме того, знание термодинамических и оптических свойств разогретого плотного вещества также необходимо для разработки и расчетов параметров импульсного управляемого термоядерного синтеза. Практическое значение данных «сверхзадач» трудно переоценить,

поэтому любое новое знание, приближающее нас к их решению, имеет большую ценность.

Фундаментальная значимость работы определяется вкладом в понимание свойств экстремальных состояний вещества, которые во многом определяют структуру, эволюцию и светимость звезд и планет. Для моделирования таких астрофизических объектов необходимо точно рассчитывать уравнение состояния в виде зависимости давления от температуры, плотности и состава.

Достоверность полученных 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.

Структура и общее содержание диссертационной работы

Исследование Саитова И.М., изложенное на 210 страницах включая 48 рисунков и 3 таблицы, содержит восемь оригинальных глав, заключение и библиографию из 247 источников. Рассматриваемая диссертация по своему содержанию и структуре полностью отвечает критериям научно-квалификационной работы на соискание ученой степени доктора наук.

Во введении рассмотрена актуальность рассматриваемых в диссертационной работе научных проблем, определена цель и научная новизна исследований. Проанализирована научная и практическая значимость полученных результатов, а также представлены основные научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит введение в теорию функционала плотности: представлен краткий обзор используемых обменно-корреляционных функционалов, описан метод расчета сил и тензора напряжений в рамках метода потенциала спроектированных присоединенных волн.

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 главе приведен обзор экспериментальных и теоретических работ, связанных с наблюдением возникновения проводящего состояния флюида водорода и дейтерия, достаточно полно отражающий состояние исследований по рассматриваемой тематике. Основная часть данной главы посвящена исследованию механизма фазового перехода во флюиде водорода в рамках подхода КМД. 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. 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 шестой главе описан метод получения метастабильных состояний разогретого водорода в рамках подхода КМД. Метастабильные ветви на изотермах получены для температур 700 и 1000 К, вдоль которых водород сохраняет молекулярную структуру при повышении плотности. Показано, что при переходе в немоллекулярное состояние происходит резкий рост проводимости в узком диапазоне плотностей, что в совокупности с изменением структуры указывает на ионизационный механизм фазового перехода во флюиде водорода. Приведены результаты расчета линии Видома. Уравнение состояния, полученное в рамках КМД, сопоставлено с данными различных химических моделей плазмы. Показано, что общей особенностью для всех рассмотренных подходов является физическая природа переходов: наличие скачка степени ионизации или диссоциации, а сами эти переходы различаются по наличию или отсутствию скачка электропроводности.

Сопоставление результатов КМД и данных химической модели указывает на механизм ПФП при образовании проводящей фазы флюида водорода.

В седьмой главе представлены основные выражения (а также их вывод) для расчета ДП, электропроводности, коэффициента отражения и плазменной частоты, используемые для расчета оптических свойств. Получены выражения для продольной и поперечной ДП. Найдены также мнимые и действительные 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 в сравнении с экспериментом и показано, что такое предположение улучшает согласие с экспериментом.

В заключении приведены основные выводы к работе.

Основные результаты, представленные в работе, получены для твердого и разогретого плотного водорода, а также плазмы ксенона:

1. Исследован механизм образования металлического состояния **кристаллического молекулярного водорода**. Показано, что переход из полуметаллического в металлическое состояние происходит без скачка плотности на изотерме. При плотности 1.563 г/см^3 , наблюдается образование атомарной решетки, 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 молекулярном кластере H_3^+ . Данное расстояние не меняется при сжатии до плотности 2.1 г/см^3 . При образовании атомарного кристалла резко возрастает электропроводность и возникает скачок плотности на изотерме. Обнаружен гистерезис зависимости давления от плотности. Наблюдается перекрытие ветвей изотермы молекулярной и атомарной фазы, соответствующее области существования метастабильных состояний. Величина данной области 275 ГПа . Показано, что атомарная решетка с симметрией $P2_1/c$ существует в метастабильном состоянии при понижении давления до 350 ГПа .
2. 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 на изотермах 700 и 1000 К , которые 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.
3. 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, возникает ряд вопросов и замечаний:

1. Основным методом исследования в работе служит квантовая молекулярная динамика (КМД), используемая в традиционной формулировке, когда движение ионов подчиняется законам классической механики, а силы взаимодействия между ними определяются на основе расчета электронной структуры. Однако при изучении динамики протонов могут оказаться существенными квантовые эффекты, например туннелирование. Корректное описание таких эффектов требует применения специальных методов, например, PIMD (Path Integral Molecular Dynamics). Имеются ли убедительные аргументы в пользу корректности применения КМД к рассматриваемым задачам?
2. При исследовании молекулярного кристаллического водорода при высоких давлениях рассматривается моноклинная решетка с симметрией $C2/c$, которая была предложена в работе [C. J. Pickard, R. J. Needs. Nat. Phys. 3. 473–476 (2007)] как наиболее вероятная фаза при давлениях свыше 200 ГПа. Однако в цитируемой работе для поиска стабильных структур был использован метод случайного поиска, который менее точен чем современные методы, основанные, например, на эволюционных алгоритмах. Существуют ли независимые экспериментальные или теоретические данные, подтверждающие стабильность данной структуры?
3. На стр. 107 при обсуждении структуры флюида используется термин «дальний порядок», хотя речь идет о свойствах парной корреляционной функции в пределах 8 ангстрем. В данном случае следует придерживаться общепринятой терминологии и говорить о мезоскопическом или локальном упорядочении.
4. Одним из основных результатов работы является вывод о том, что фазовый переход флюид-флюид в разогретом плотном водороде связан с локальной частичной ионизацией молекул H_2 и сопровождается образованием молекулярных ионов H_2^+ и H_3^+ . Данный вывод делается исключительно на анализе радиальной функции распределения. Использование также и других методов структурного анализа, таких как функции углового распределения, параметры ориентационного порядка и др., могло бы дать больше информации о происходящих в системе структурных изменениях.
5. Для корректного описания фазовых превращений может понадобиться атомистическое моделирование на пространственно-временных масштабах, превышающих возможности первопринципной молекулярной динамики. В последние годы данная проблема эффективно решается с помощью т.н. потенциалов машинного обучения, позволяющих достигать первопринципной точности вычислений при на порядки меньших вычислительных затратах. Такие потенциалы были построены и успешно применены и для моделирования водорода (см., например, [A. Tirelli et al. Phys. Rev. B 106, L041105 (2022); H. Zong et al., Nature Commun., 11(1), 5014 (2020)]. В тексте диссертации следовало бы, как минимум, обсудить полученные в данных работах результаты в контексте результатов, полученных автором.

В целом приведенные замечания не снижают ценности работы, позволяя в общем 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 Сайтов Ильнур Миннигазыевич заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.3. – «Теоретическая физика».

Официальный оппонент,

доктор физико-математических наук,

ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией неупорядоченных систем, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН), 620016, Екатеринбург, Амундсена, 101

Контактные данные:

Электронная почта: ryltsev@mail.com

Телефон: +7(961) 767-65-96, +7(343) 232-90-02

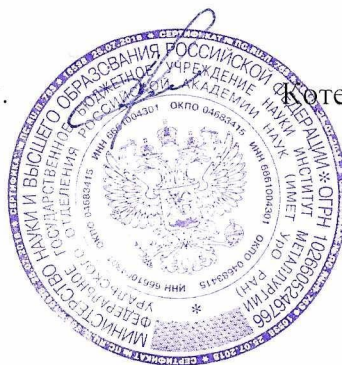
01.12.2023



Рыльцев Роман Евгеньевич

Подпись Рыльцева Р.Е. заверяю:

Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН, к.х.н.



Ротенков Павел Валерьевич