



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИФВД им. Л.Ф. Верещагина РАН

академик РАН

В.В. Бражкин

12 ноября 2023 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации, Федерального государственного учреждения науки Институт  
физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН

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»

Диссертация Саитова Ильнура Миннигазыевича посвящена развитию метода  
квантовой молекулярной динамики и 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 для изучения таких различных веществ как  
кристаллический и разогретый плотный водород и плотная плазма ксенона.

**Актуальность работы** связана с 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 теоретические данные. Противоречат друг другу некоторые  
экспериментальные данные. Нет согласия 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.

**Научная новизна работы.** Предложен метод, позволяющий самосогласованно  
описывать оптические и электронные свойства разогретого плотного вещества в рамках  
теории функционала плотности (ТФП) и квантовой молекулярной динамики (КМД).  
Учитывается влияние пространственной неоднородности переходного слоя (с конечной  
шириной) на границе вещества на оптические свойства.

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. Показано существование метастабильных состояний атомарного  
кристаллического водорода.

Предложен механизм фазового перехода флюид-флюид в разогретом плотном

водороде на основе анализа результатов расчета уравнения состояния, 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.

Исследовано влияние оптической неоднородности на отражательную способность плазмы ударно сжатого ксенона. Используется выражение для продольного тензора диэлектрической проницаемости (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.

**Практическая ценность работы** 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.

**Достоверность полученных результатов.** Результаты расчета исследованы на сходимость по параметрам используемой модели, что обуславливает их достоверность. Электронные свойства, такие как плазменная частота и электропроводность, а также уравнение состояния 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 дополнительно определяет их достоверность.

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

Диссертация Саитова Ильнура Миннигазыевича по содержанию и структуре отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени доктора наук. Работа, изложенная 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, 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 квантовой молекулярной динамики (КМД) и теории функционала плотности (ТФП). Особое внимание уделено расчету оптических и электронных свойств таких как диэлектрическая проницаемость, коэффициент отражения, электропроводность и плазменная частота в рамках самосогласованного подхода. Отдельно обсуждается метод расчета статической электропроводности и учет влияния эффектов температуры на данную величину.

**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 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  $Cmca$ . Представлен анализ характера проводимости структур кристаллического водорода на основе зависимости прямой и не прямой щели от давления. 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 г/см<sup>3</sup> 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.

**В четвертой главе** представлены результаты первопринципного моделирования образования атомарной фазы кристаллического водорода при высоких давлениях. 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 диапазона метастабильности, можно приблизительно оценить равновесное значение давления перехода из молекулярного в атомарное состояние как среднее значение 487.5 ГПа, что достаточно близко к экспериментальному значению 495 ГПа. При такой оценке давления фазового равновесия структура  $P2_1/c$  полностью находится в области метастабильных состояний.

**В пятой главе** рассмотрены термодинамические, оптические и электронные свойств флюида водорода в области фазового перехода флюид-флюид, при котором происходит образование проводящей фазы. Представлен обзор экспериментальных и теоретических исследований, связанных с наблюдением возникновения проводящего состояния разогретого плотного водорода и дейтерия. Рассматривается 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  $H_3^+$ . Вывод сделан на основе анализа протон-протонных парных корреляционных функций (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. 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. Атомарное состояние проводящего флюида водорода возникает при заметно больших давлениях, и его образование не связано с фазовым переходом первого рода. Результаты, приведенные 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 и сложным составом свободных протонов и протонных комплексов. Полученный результат согласуется с обнаруженной в экспериментах областью на фазовой диаграмме разогретого плотного водорода, промежуточной между молекулярным диэлектрическим и атомарным металлом.

**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. Метастабильные ветви на изотермах получены для температур 700 и 1000 К, на которых водород сохраняет молекулярную структуру при повышении плотности. При переходе в немолекулярное состояние происходит резкий рост проводимости (более чем на четыре порядка) в узком диапазоне плотностей, что в совокупности с изменением структуры, связанным с образованием протонных кластеров с межатомным расстоянием, как в ионах водорода, указывает на ионизационный механизм фазового перехода в разогретом плотном водороде. При переходе разогретого плотного водорода в немолекулярное состояние вместе с электропроводностью также резко возрастает плазменная частота, что указывает на увеличение концентрации свободных электронов. Приведены результаты расчета линии Видома. Результаты расчета уравнения состояния флюида водорода сопоставлены с данными различных химических моделей плазмы. Показано, что 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.

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

**В восьмой главе** исследованы электронные и оптические свойства плазмы ударно сжатого ксенона. 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. Приведены результаты расчета

коэффициента отражения с учетом пространственно уширенной границы между вакуумом и плазмой ксенона и их сравнение с экспериментом. Также рассматривается отражение компонентов лазерного излучения в зависимости от угла падения.

**В заключении** сформулированы основные результаты работы.

К **основным результатам**, полученным автором, и имеющим несомненную научную значимость, следует отнести:

1. Механизм образования металлического состояния кристаллического водорода. Молекулярный кристаллический водород имеет моноклинную структуру с симметрией  $C2/c$  при  $P=302-544$  ГПа. В диапазоне  $P=302-361$  ГПа водород является диэлектриком, при  $P=361-544$  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 сжатии молекулярного кристаллического водорода при температуре 100 К и плотности  $1.563 \text{ г/см}^3$  образуется атомарная решетка. Такой переход является фазовым переходом первого рода. Возникает структура с симметрией  $C222_1$ , в первой координационной сфере которой пять протонов образуют квазитетраэдр. Четыре расстояния от центрального протона равны  $0.92 \text{ \AA}$ , как в кластере  $H_3^+$ , и не меняются при сжатии до плотности  $2.1 \text{ г/см}^3$ . При образовании атомарного кристалла водорода резко возрастает электропроводность. 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 с симметрией  $P2_1/c$  существует в метастабильном состоянии при уменьшении давления до 350 ГПа.

2. Механизм образования проводящей фазы флюида водорода. При образовании проводящей фазы флюида водорода резко уменьшается количество молекул  $H_2$  и взамен возникают протонные комплексы с межатомными расстояниями, как в ионах  $H_2^+$  и  $H_3^+$ . Фазовый переход имеет электронную природу и связан с частичной ионизацией молекул  $H_2$ , что указывает на механизм плазменного фазового перехода (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  $H_3^+$  в кристаллическом водороде, указывает на механизм 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 в разогретом плотном водороде.

К материалу, изложенному в диссертации и автореферате, имеется ряд **замечаний**.

1. В диссертации представлены 8 пунктов, в которых описаны результаты, которые, по мнению автора, являются новыми. Вместе с тем в этом разделе отсутствует сравнение с результатами, полученными другими авторами в данном направлении, которое необходимо для более точного понимания новизны результатов.

2. Хорошо известно, что области существования метастабильных состояний, получаемые в результате моделирования фазовых переходов, существенно зависят от

числа используемых в моделировании частиц. Хотелось бы, чтобы автор более подробно остановился на этом вопросе.

3. Следует более подробно объяснить, какие функционалы в рамках теории функционала плотности использовались в расчетах и почему были выбраны именно эти функционалы.

4. Обнаруженный в водороде фазовый переход флюид-флюид и сопутствующий фазовый переход в кристалле имеют общие черты с известными переходами жидкость-жидкость, наблюдаемыми, например, в фосфоре и сере. Следует пояснить сходство и отличие описанного в диссертации перехода с данными переходами.

5. Приведенные в Главе 8 результаты по расчету коэффициента отражения плазмы ксенона и соответствующее сравнение с экспериментом интересны, но выпадают из основной тематики работы и являются, видимо, избыточными.

Указанные замечания не являются критическими, позволяя в целом положительно оценить представленную к защите работу и квалификацию диссертанта. Научные положения, выносимые на защиту, хорошо обоснованы и достоверны. Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

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

Диссертация была обсуждена и одобрена на заседании Общеинститутского семинара ИФВД РАН 9 октября 2023 года.

С учетом всего вышесказанного считаем, что 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 Миннигазиевич заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.3. – «Теоретическая физика».

Отзыв составил:

Главный научный сотрудник

Лаборатории фазовых переходов в сильно коррелированных и неупорядоченных системах

Д.ф.-м.н.

Рыжов Валентин Николаевич

108840, г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе, стр. 14, тел.: +7(495)851-00-13,  
[ryzhov@hppi.troitsk.ru](mailto:ryzhov@hppi.troitsk.ru)

Подпись Рыжова Валентина Николаевича заверяю.

Ученый секретарь ИФВД РАН

К.ф.-м.н.



Валянская Татьяна Валентиновна

108840, г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе, стр. 14, +7(495)851-00-16,  
[tval@hppi.troitsk.ru](mailto:tval@hppi.troitsk.ru)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук (108840, г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе, стр. 14, тел.: +7(495)851-05-82, сайт: <http://www.hppi.troitsk.ru>, e-mail: [hpp@hppi.troitsk.ru](mailto:hpp@hppi.troitsk.ru))